

УДК 541.64:547.128¹

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ОРГАНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛЕСЕСКВИОКСАНОВ

© 2023 г. Н. С. Бредов^{а,*}, В. В. Киреев^а, В. А. Поляков^а, И. Б. Сокольская^б, А. С. Есин^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^бГосударственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

*e-mail: koljabs@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Рассмотрены современные исследования в области синтеза органофункциональных олигосилсесквиоксанов. Показаны взаимосвязи состава и строения олигомерных органофункциональных оксидов кремния с условиями их образования при гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации органофункциональных оксидов кремния, содержащих в соединенных с атомами кремния органических радикалах различные функциональные группы – метакриловые, аминопропильные, карбоксильные, цикло-трифосфазеновые и другие. Проведен сравнительный анализ подходов к синтезу органофункциональных не полностью конденсированных олигосилсесквиоксанов.

DOI: 10.31857/S2308114723700358, EDN: YEFWCF

ВВЕДЕНИЕ

Исследования олигосилсесквиоксанов (ОССО) в значительной степени направлены на синтез полностью конденсированных ОССО, в частности со структурами $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$, $[\text{RSiO}_{1.5}]_{10}$ и другими, где R – органический радикал [1–6]. Олигосилсесквиоксаны весьма привлекательны с точки зрения их применения в качестве наноупаковки, так как обладают высокой оптической прозрачностью, термической стабильностью, огнестойкостью и прочими ценными свойствами [7]. Последние определяются в большей степени химической структурой неорганического ядра, а также возможностью варьирования природы и числа функциональных групп в связанных с атомами кремния органических радикалах [8].

Полностью конденсированные ОССО посредством химического связывания с участием функциональных групп могут быть с успехом использованы для модификации ненасыщенных полиэфиров, полиамидов, полиуретанов, полиметакрилатов, полиакрилатов натрия, бутадienstирольных сополимеров, эпоксидных смол и углеродных волокон [9–19]. В молекулах ОССО функциональными группами в связанных с атомами кремния органических радикалах наиболее часто выступают метакриловые [20], аминопропильные [9, 14], *n*-аминофенильные [11], моноамидные [18], меркаптопропильные [21],

эпоксидные [17], нефункциональными заместителями служат метильные [12], фенильные [22, 23], изобутильные [10, 12] и циклопентильные группы [22]. Ряд исследователей отмечает высокую степень кристалличности полностью конденсированных ОССО за счет симметричности их структуры, которая способствует их агрегированию в полимерной матрице и хрупкости конечного материала [24].

В связи с этим, вызывают интерес не полностью конденсированные ОССО с остаточными силанольными группами. Такие ОССО могут быть использованы как компоненты эмульсий для придания гидрофобности, как добавки при переработке полиэфирэфиркетонов и полифениленсульфидов [20, 23], а также при получении оптически прозрачных композитных пленок [25]. Не полностью конденсированные ОССО целесообразно применять для модификации отверждаемых композиций, наполненных силикатными частицами или стекловолокном. При взаимодействии силанольных групп в не полностью конденсированных ОССО с силанольными группами на поверхности частиц наполнителя происходит химическое связывание полимерной матрицы и наполнителя с образованием силоксановых связей, приводящих к значительному повышению физико-механических характеристик композита.

Широко изучают влияние ОССО на свойства стоматологических материалов, интерес к которым сохраняется на стабильно высоком уровне [26–30]. Так, авторы работы [30] для получения стоматологического композита с пониженными показателями полимеризационной усадки использовали монофункциональный метакрилат-содержащий ОССО, однако механические свойства оказались неудовлетворительными. В работах [26, 31] было показано, что механическую прочность композита можно существенно улучшить введением полифункциональных метакрилат-содержащих ОССО в состав пломбирочной композиции для отверждения. Добавки полифункциональных ОССО в связующее перед отверждением оказывают значительное влияние на степень сшивки образующихся трехмерных полимеров, в которых силсесквиоксанные фрагменты являются упрочняющими элементами полимерной матрицы.

Примечательным является факт улучшения физико-химических свойств при введении функциональных ОССО в полиэфирэфиркетоны, полифениленсульфид, полистирол и полиметилметакрилат без химического связывания с матрицей полимера [21–23]. В этих случаях ОССО играет роль нанонаполнителя, улучшающего совместимость композиции и термостойкость композита [12, 21, 22], или действующего как нуклеирующий агент, снижающий вязкость расплава при переработке полимеров [23].

Применение клеткоподобных силсесквиоксанных структур в качестве “строительных блоков” для получения пористых гибридных органико-неорганических материалов, катализаторов, функциональных поверхностей, поверхностно-активных веществ рассмотрено в обзорной статье [32].

В работах [33, 34] описано использование ОССО в биомедицине для доставки лекарств. Функциональными группами у атомов кремния в данном случае наиболее часто выступают хлоридаммонийпропильные, аминопропильные, азидопротильные, малеимидные и винильные [35–41], которые модифицируют до меркаптоэтильных и других. Также были получены гибридные гидрогели на основе сшитого метакрилатированного желатина и метакрилатсодержащего ОССО с высокими механическими свойствами, хорошими показателями скорости биодеградации и остеокондуктивности [42]. Амфифильные сополимеры на основе (метакрилоксипропил)гептаэтил-силсесквиоксана и метакрилоилфосфорил-холина используют для быстрорастворимой твердотельной дисперсии паклитаксела — эффективного гидрофобного цитостатического противоракового препарата [43]. Здесь на скорость растворения оказывает влияние образование гидрофобных мицеллообразных доменов между паклитакселем

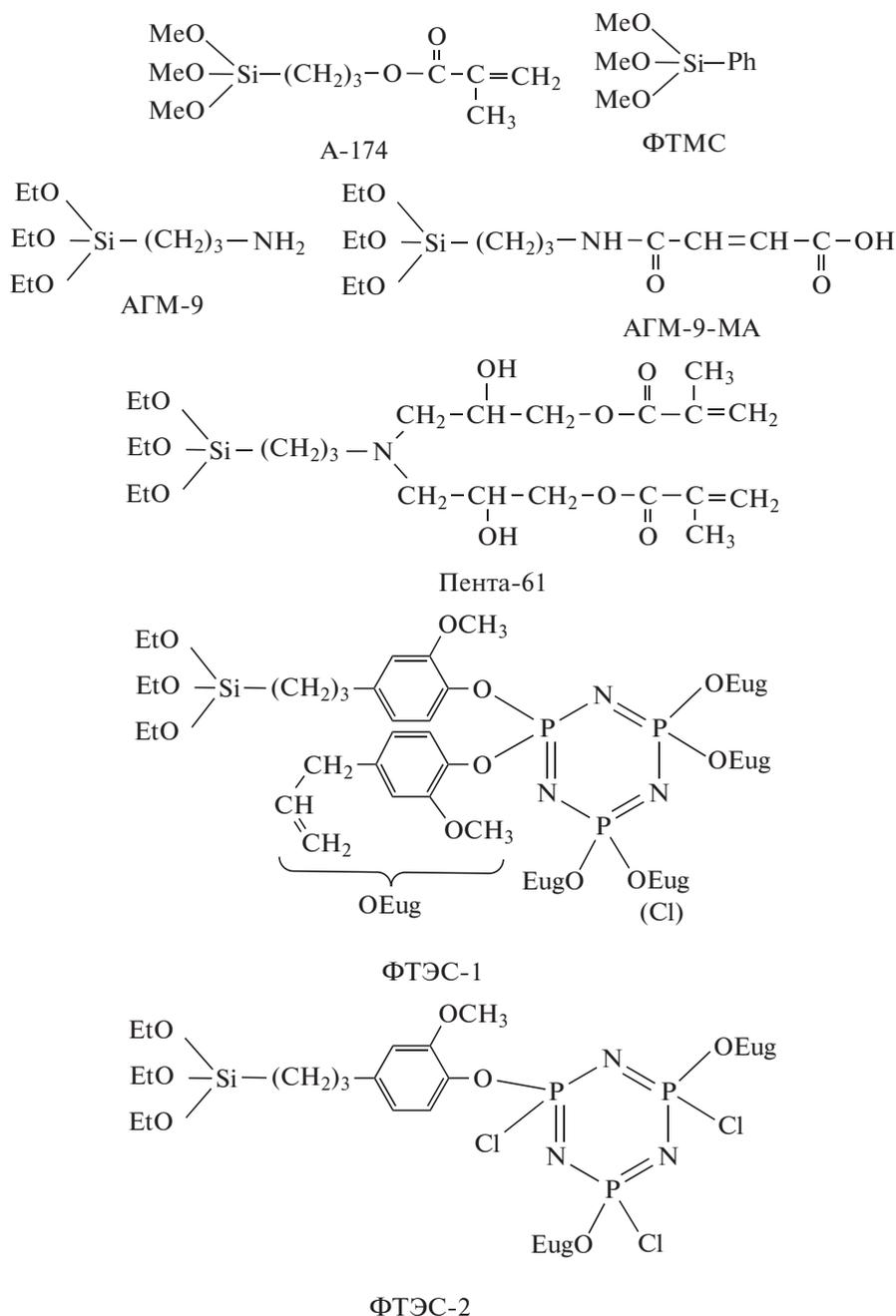
и гептаэтилсилсесквиоксанными фрагментами боковых заместителей амфифильного сополимера.

Таким образом, функциональные ОССО значительно улучшают физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов, применяемых, главным образом, в области медицины и стоматологии, являясь ключевыми компонентами композиции, способствующими образованию полимерной матрицы с необходимыми свойствами. Ниже рассмотрены разработанные в последние два десятилетия подходы к синтезу функциональных олигосилсесквиоксанов. Известно, что основным методом синтеза ОССО является гидролитическая поликонденсация (ГПК) функциональных триалкоксисиланов. Однако интерес представляют и иные процессы — ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК) алкоксисиланов [44–46] или гидролитическая поликонденсация в активной среде [47–53].

Основное внимание уделено обнаружению зависимостей состава и строения функциональных ОССО от условий проведения процессов поликонденсации, природы функциональных групп в органических радикалах у атома кремния (метакриловых, карбоксильных с мономалеамидными фрагментами, циклотрифосфазеновых, аминоксильных) и других факторов. Целостное понимание влияния указанных параметров на процессы ГПК, АГПК и ГПК в активной среде, 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.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Для получения модификаторов связующих полимерных композиций исходными алкоксисиланами служили 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (**A-174**) [45, 54–60], фенилтриметоксисилан (**ФТМС**) [45, 56, 61], *N,N*-бис-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропилтриэтоксисилан (**Пента-61**) [62], 3-аминопропилтриэтоксисилан (**АГМ-9**) [59–61], 3-мономалеамидопропилтриэтоксисилан (**АГМ-9-МА**) [60], а также фосфазенсодержащие триэтоксисиланы (**ФТЭС-1** и **ФТЭС-2**) [54]. **ФТЭС-1** представлял собой продукт реакции гидросилилирования [63, 64] триэтоксисиланом смеси 78 мас. % пента- и 22 мас. % *гексаксисилан*-(4-аллил-2-метокси-фенокси)циклотрифосфазенов [54]; **ФТЭС-2** — гидросилилированный тем же гидридсиланом *трис*-(4-аллил-2-метокси-фенокси)трихлорциклотрифосфазен [54]:



Состав и структура ОССО на основе указанных алкоксисиланов, определена с помощью современных методов физико-химического анализа спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si , ЯМР ^{31}P в различных режимах съемки, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF, ГПХ и других. Ниже приведены только наиболее важные, по мнению авторов, данные анализа состава и строения представленных ОССО.

Гидролитической поликонденсацией наиболее изученного в литературе функционального А 174 в присутствии щелочных (KOH , NMe_4OH и NBu_4F [65–68]) или кислотных (CH_3COOH , HCl ,

HF и $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$) катализаторов, а также добавок некоторых солей (ZnCl_2 , KF и NH_4F) с количественным выходом [58] можно получить соответствующие функциональные олигосилсесквиоксаны с $M_n = (1.4\text{--}2.7) \times 10^3$, $M_w = (1.5\text{--}3.5) \times 10^3$ с помощью метода ГПХ (схема 1). Гомогенность реакционных смесей достигалась с использованием в качестве растворителей ацетона, тетрагидрофурана, диоксана или низших спиртов. Однако выход сесквиоксанов в случае применения щелочных катализаторов, как правило, снижен (58–72%) по сравнению с кислотными (76–98%) [62]. Необходимо

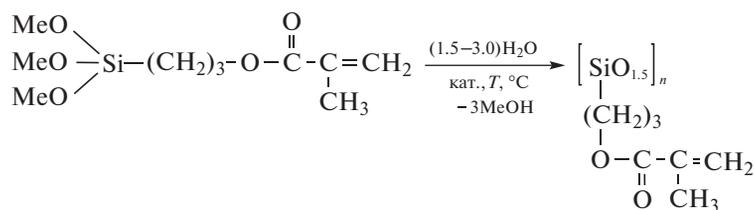


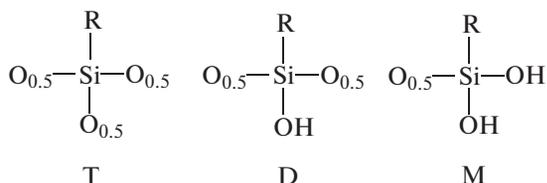
Схема 1.

также отметить протекание побочной реакции гидролиза сложноэфирной группы в случае щелочного катализа [65] (схема 1).

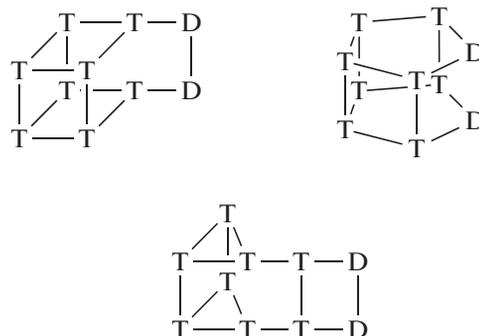
Здесь и далее при написании формул образующихся продуктов в уравнениях реакций для упрощения понимания показаны только основные полностью конденсированные звенья. Детальный анализ продуктов представлен в тексте, следующим за уравнением реакции.

Получить с помощью метода ГПК А-174 индивидуальные соединения клеткоподобных силсесквиоксанов T_8 , T_{10} , T_{12} не удается. Для их синтеза необходимы реакции нуклеофильного замещения предварительно полученных хлорпропил- T_8 , T_{10} , T_{12} силсесквиоксанов под действием метакрилата натрия [69, 70]. *Октакис*-(3-метакрилоксипропил)октасилсесквиоксан – это бесцветные кристаллы с температурой плавления 66.7–67.2°C, в то время как T_{10} и T_{12} являются бесцветными вязкими жидкостями при комнатной температуре [70].

Строение и состав олигомерных ОССО в достаточной степени легко анализировать по данным спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Спектры ЯМР ^{29}Si олигомеров, синтезированных в присутствии КОН, практически аналогичны полученным в присутствии HCl и ZnCl_2 . Для упрощения написания формул использованы условные обозначения кремнийсодержащих звеньев:



Комплексный анализ данных спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si , масс-спектрометрии MALDI-TOF и остаточного содержания групп Si–OH (в звеньях D и M) в олигосилсесквиоксанах показал образование клеткоподобных структур следующего строения [62, 65]:



В спектрах ЯМР ^{29}Si сигналы T-звеньев присутствуют в двух областях δ_{Si} : от –54 до –58 м.д. (напряженные циклические T_3 -звенья в клеткоподобных структурах, $T_{\text{напр}}$) и от –64 до –68 м.д. (ненапряженные $T_3\text{D}$ -, T_4 -, $T_4\text{D}$ -циклы и т.д., $T_{\text{ненапр}}$). Как правило, мольное содержание T-звеньев в напряженных структурах олигомеров составляет до 30%. Обращает на себя внимание некоторое несоответствие в отнесении сигналов в спектрах ЯМР ^{29}Si для $T_{\text{ненапр}}$ -, $T_{\text{напр}}$ - и D-звеньев, вызванное частичным перекрытием сигналов $T_{\text{напр}}$ - и D-звеньев в области от –54 до –61 м.д. для атомов кремния с алифатическими заместителями. Присутствующий в данной области уширенный сигнал в спектрах ЯМР ^{29}Si силсесквиоксановых олигомеров часто относят к D-звеньям [71–75], что может быть ошибочно из-за наличия сигналов $T_{\text{напр}}$ -звеньев в той же области.

Выделенные в чистом виде силсесквиоксаны T_6 , содержащие напряженные T_3 -звенья, имеют химический сдвиг в области от –54 до –56 м.д.: –54.16 м.д. (CDCl_3) *гексакис*-(изопропил)гексасилсесквиоксан [76] (в этой же работе для *октакис*-(изопропил)октасилсесквиоксана T_8 –66.26 м.д. (CDCl_3)); –55.0 м.д. (ТГФ- d_8) [77], –54.3 м.д. (C_6D_6) *гексакис*-(*трет*-бутил)гексасилсесквиоксан [78]; –55.1 м.д. (C_6D_6) *гексакис*-(1,1,2-триметилпропил)гексасилсесквиоксан [78]; –56.3 м.д. (DMCO-d_6) *гекса*-(циклопентил)гексасилсесквиоксан [79].

Структуры олигосилсесквиоксанов T_6 в указанных выше работах подтверждены также данными рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, продукты ГПК А-174, полученные в присутствии КОН или кислотных ката-

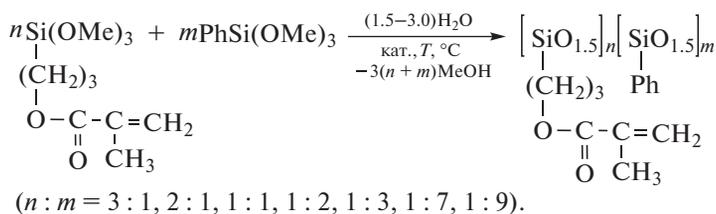
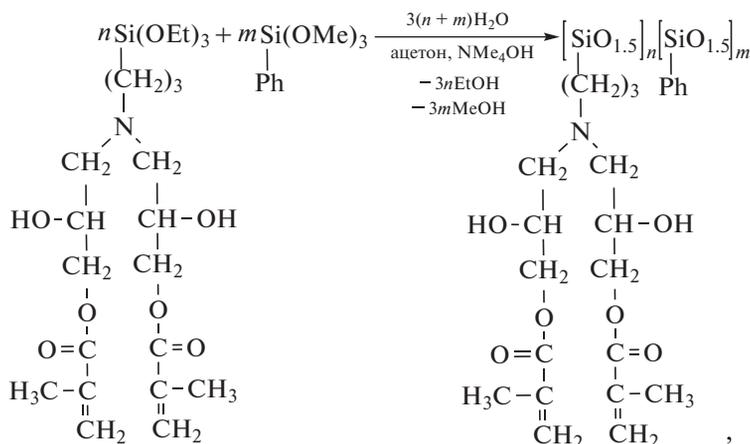


Схема 2.



где $n : m = 1 : 0, 1 : 1, 1 : 4, 1 : 9$.

Схема 3.

лизаторов (CH_3COOH , HCl , HF), представляют собой смеси олигомеров общей формулы T_nD_m , в которых полностью конденсированные T_6 , T_8 , T_{10} , T_{12} -структуры присутствуют в незначительном количестве [62, 65]. Звенья D и T могут входить в состав молекул олигомера в различных сочетаниях. Присутствие молекул с остаточными группами Si-OH было определено по результатам сравнения масс-спектров MALDI-TOF образцов олигомеров и их триметилсилильных производных [65]. Смещение соответствующих пиков в масс-спектре MALDI-TOF на значения, кратные 72, соответственно указывает на образование моно- ($\Delta m/z = 72$), ди- ($\Delta m/z = 144$) и других триметилсилильных производных.

ГПК ФТМС приводит к образованию олигосилескквиоксановых смол с различным содержанием звеньев T и D в зависимости от условий проведения процесса. В работе [80] показана возможность контроля проведения процесса с образованием промежуточного тетрагидроксидифенилдисилоксана, превращениями которого в зависимости от его концентрации в растворителе были представлены лестничные и клеткоподобные T_{12} -силескквиоксановые структуры. В присутствии NBU_4OH в смеси толуола и диэтилового эфира может быть получен кубический Ph- T_8 с

выходом 70 мас. % [81]. В патенте [82] описан метод получения олигосилескквиоксанов с различными функциональными группами гидролитической поликонденсацией соответствующих алкоксилианов в среде тетрагидрофурана, особенностью которого является проведение процесса при температуре 5°C и ниже. При осуществлении совместной ГПК А-174 и ФТМС показано (схема 2), что природа растворителя (диоксан, ТГФ или ацетон) мало влияет на молекулярные массы образующихся олигомеров ($m/z = 950-2000$ (MALDI-TOF)) [62].

ГПК разветвленного силана Пента-61, а также его совместная ГПК с ФТМС (схема 3) приводили к образованию лишь частично растворимых олигосилескквиоксанов, что, вероятно, связано с протеканием побочного процесса полимеризации метакриловых групп в присутствии триалкиламиносодержащего фрагмента [62]. Анализ спектров ЯМР ^{29}Si растворимой фракции показал ожидаемую картину с высоким содержанием T-фрагментов (более 90 мол. %).

Интересным объектом изучения являются гибридные системы на основе фосфазеновых и кремнийорганических полимеров [83]. Фосфазеновые соединения, применяемые в медицине, в зависимости от природы органических замести-

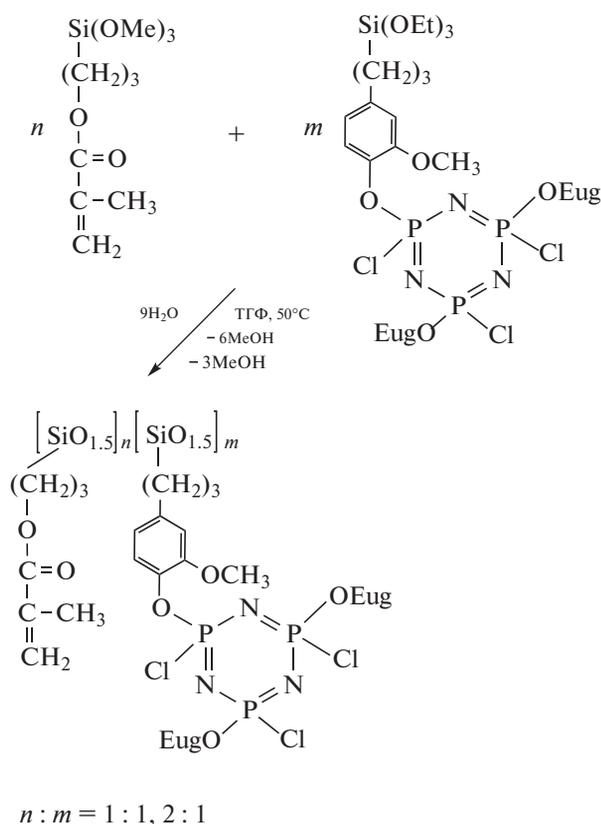
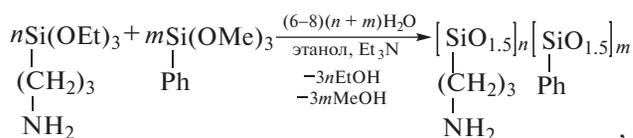


Схема 5.

ной HCl при проведении процесса в течение шести недель при 25°C с выходом до 30% [91, 92].

Полученный T₈-продукт нестабилен и должен храниться в растворе метанола при -35°C, либо должен быть получен непосредственно перед использованием. Тем не менее имеется значительное число публикаций, где используют стабильный октааминопропилактасилсесквиоксан или его солевые формы [18, 19, 93–95]. Было найдено [61], что для стабильных не полностью конденсированных аминопропильных ОССО оптимальными условиями для ГПК АГМ-9 может считаться проведение процесса в среде этанола в присутствии триэтиламина при 85°C в течение 50 ч (n : m = 1 : 0; схема 6). В указанных условиях в процессе ГПК происходило выпадение олигомера из раствора в виде белого растворимого в воде порошка.

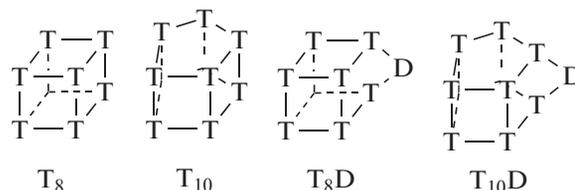
В случае совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС наличие или отсутствие гетерофазы зависело от мольного соотношения исходных алкоксисиланов. При мольных соотношениях АГМ-9 и ФТМС от 1 : 0 до 1 : 3 (высокое содержание аминогрупп) реакционная смесь оставалась гомогенной, в то время как при соотношениях 1 : 5–1 : 10 из реакционной смеси выпадал белый осадок. В работе [96] выпадение осадка ОССО из раство-



где n : m = 1 : 0, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7, 1 : 10, 0 : 1.

Схема 6.

ра этанола в синтезе по схожей методике происходило при ГПК для мольного соотношения АГМ-9 : ФТМС = 1 : 4. Отметим также, что найденное содержание аминогрупп (данные анализа спектроскопии ЯМР ¹H и аминного числа) в продуктах совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС после очистки было несколько ниже рассчитанного, что согласуется с данными работы [97]. По совокупным оценкам ЯМР ¹H, ЯМР ²⁹Si, ИК-спектроскопии и масс-спектров MALDI-TOF в продуктах совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС преобладают полностью конденсированные олигосилсесквиоксанные структуры T₈–T₁₀, а также соединения с низким содержанием D-звеньев (T₈D, T₁₀D, T₁₂D и т.д.):



Для модификации полимерных акриловых композиций представляет интерес использование продуктов совместной ГПК АГМ-9 и А-174, аминогруппы в которых могут быть задействованы для дальнейших химических превращений. Однако в работах [98, 99] было установлено, что при наличии в системе аминных и метакриловых групп между ними может протекать реакция аза-присоединения по Михаэлю. Также известны публикации, в которых этого взаимодействия не происходило вследствие высокоселективных конкурентных реакций аминогрупп с акриловыми в случае amino-акрилат-метакрилатных смесей и с эпоксидными при смешении аминоорганиотриалкоксисилана с глицидилметакрилатом [100–103].

При проведении совместной ГПК АГМ-9 и А-174 (схема 7) было обнаружено участие аминопропильных и метакриловых групп в реакциях аза-присоединения по Михаэлю в условиях поликонденсационного процесса [59] (схема 8).

Анализ спектров ЯМР ¹H продуктов совместной ГПК АГМ-9 и А-174 также указывал на протекание побочных процессов гидролиза (схема 9) и алкоголиза этанолом (схема 10) сложноэфирных групп.

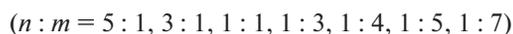
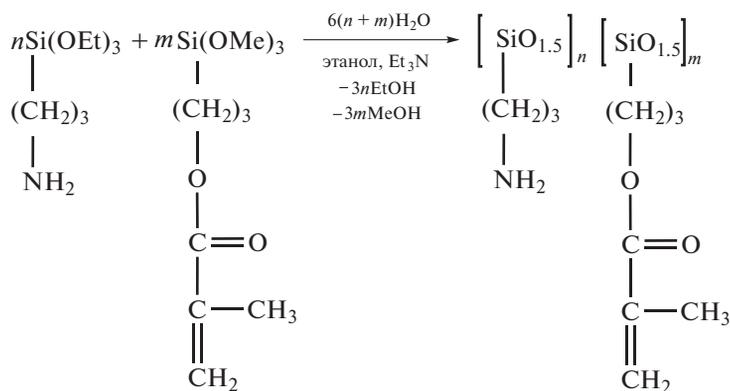


Схема 7.

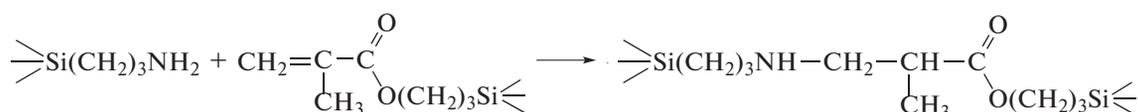


Схема 8.

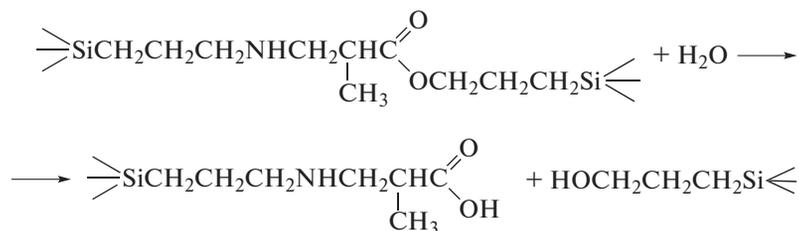


Схема 9.

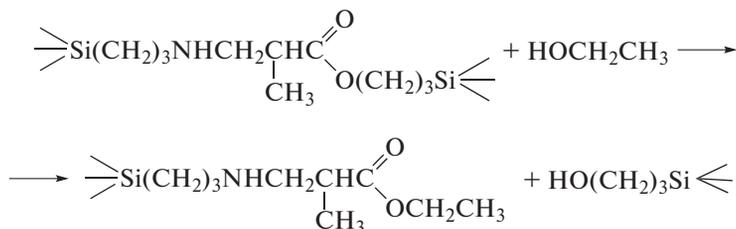


Схема 10.

Растворимость и стабильность продуктов совместной ГПК АГМ-9 и А-174 зависела от мольного соотношения исходных алкоксисиланов. Продукты, полученные при мольных соотношениях АГМ-9 : А-174 = 5 : 1 и 3 : 1, водорастворимы и не склонны к гелеобразованию в массе, в водных растворах и растворах ДМФА и ДМСО.

Синтезированный при мольном соотношении АГМ-9 : А-174 = 3 : 1 олигомер представлял собой смесь ~2 мол. % органосилантриола и силоксанового олигомера формулы $\text{M}_{0.07}\text{D}_{0.25}\text{T}_{0.66}$, в которой заместителями у атомов кремния выступают одно-, двух- и трехвалентные фрагменты:

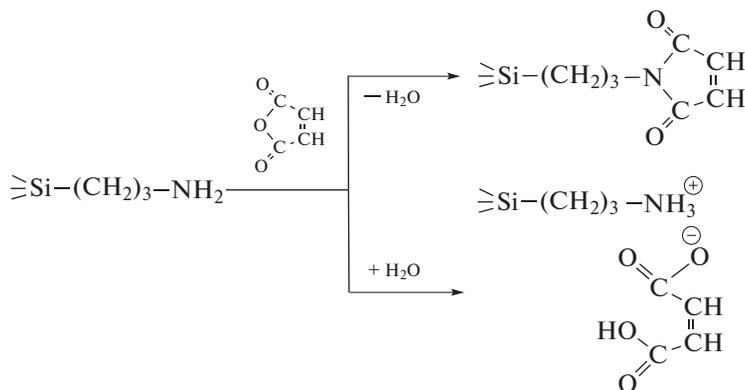


Схема 12.

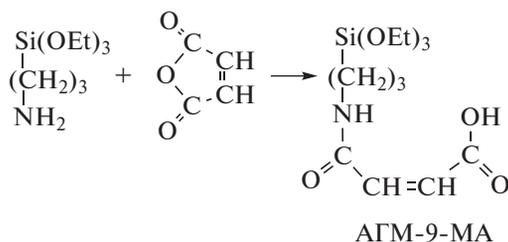


Схема 13.

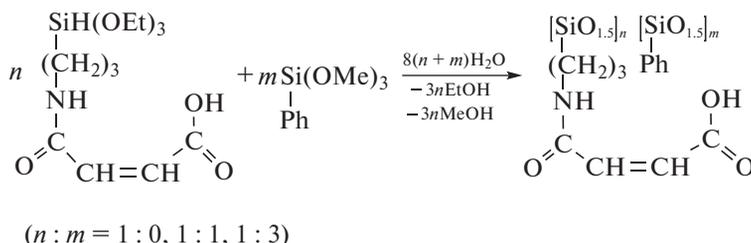
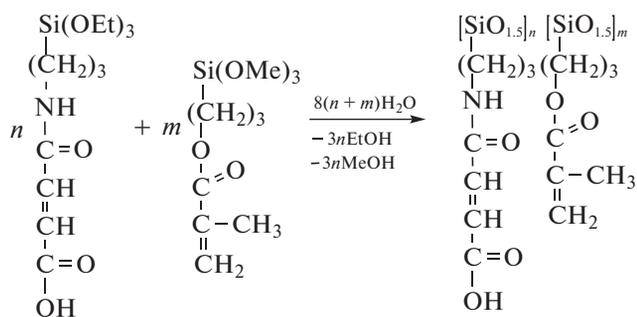


Схема 14.



где $n : m = 1 : 1, 1 : 3$.

Схема 15.

Поэтому целесообразным для синтеза мономалеамидсодержащих силесквиоксанов является предварительное проведение реакции малеинового ангидрида (МА) с АГМ-9 и дальнейшее осуществление ГПК уже с полученным производ-

ным АГМ-9-МА. Взаимодействие МА и АГМ-9 проводилось при постепенном смешении реагентов в массе или растворе хлороформа при комнатной температуре в течение 1 ч по методике [110, 111] в соответствии со схемой (схема 13).

Выход целевого АГМ-9-МА составлял не менее 97%. Целевые мономалеамидсодержащие силесквиоксаны получали ГПК АГМ-9-МА или его смесей с ФТМС (схема 14), или А-174 (схема 15) в среде ацетона при 25°C в течение 7 суток.

Реакции аза-присоединения по Михаэлю в случае согидролиза с А-174 при указанных условиях ГПК не наблюдалось. Полученные олигомеры были растворимы только в диметилсульфоксиде. Вместе с тем выдержка при температуре 100°C и использовании воды в качестве реакционной среды или 78°C в случае этанола приводила к образованию побочных продуктов с малеимидными (вода) и этилмалеатными (этанол) группами.

**АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЛКОКСИСИЛАНОВ
ИЛИ ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ**

Гидролитическую поликонденсацию алкоксисиланов в активной среде, в частности в избытке уксусной кислоты, выполняющей функции реагента и растворителя, позиционируют как универсальный бесхлорный метод получения полиорганосилоксанов, позволяющий контролировать гомогенность процесса, в свою очередь обусловленную особенностями кинетики отдельных фаз каскадного поликонденсационного процесса [47, 112–114]. Данный метод не требует дополнительного введения воды, растворителей или катализаторов, в то время как вода, необходимая для гидролиза ацетоксисилановых производных, образуется в результате этерификации выделяющегося спирта с уксусной кислотой и расходуется в течение всего процесса. Преимущества этого метода синтеза разветвленных, циклолинейных или полициклических структур очевидны, хотя селективное получение циклических или линейных полиорганосилоксанов описано в основном для диметил- [47, 51] и метилфенилдиалкоксисиланов [48]. Концепция ГПК в активной среде активно разрабатывается в последние годы А.М. Музафаровым с сотрудниками [115]. Несмотря на то что ГПК в активной среде представлена как универсальный метод, в работах в качестве исходных реагентов использованы, главным образом, диалкоксисиланы с метильными или фенильными заместителями [47, 51, 112] и ограниченное число триалкокси- [52, 53, 116] и тетраалкоксисиланов [49, 117], очевидно являющихся более сложными объектами. Использование более разветвленных заместителей у атома кремния, например метакрилоксипропильных или других, не упоминается; это, очевидно, вызвано жесткими условиями процесса в активной среде, когда реакционную смесь высококипяты в течение 1–3 суток при достаточно высокой температуре (117°C). В таких условиях происходят про-

цессы полимеризации метакриловых групп, а также иные побочные реакции.

В работах [44, 46] изучен ацидолиз или ГПК в активной среде без избытка уксусной кислоты. ГПК в активной среде можно рассматривать как частный случай процесса ацидогидролитической поликонденсации или наоборот. Формально механизмы процессов, которые представляют авторы работ по ГПК в активной среде и АГПК, практически идентичны. Однако в случае АГПК, время процесса сокращено до 5–10 ч, а температура реакционной смеси не превышает 95°C (достигается только в конце синтеза). Это позволяет успешно работать в процессе АГПК с разветвленными, в частности метакрилоксипропильными [45], группами у атома кремния. АГПК можно проводить и в среде мономеров [55, 56], получая таким образом модифицированную ОССО композицию с улучшенными физико-химическими характеристиками отвержденного материала на ее основе.

Состав выделяемых при АГПК побочных продуктов меняется в зависимости от мольного соотношения силана и карбоновой (в данном случае уксусной) кислоты (схема 16).

Видно, что в случае недостатка уксусной кислоты ($\text{RSi}(\text{OMe})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1$) при АГПК могут быть получены только силоксаны с остаточными метоксигруппами. При мольном соотношении ($\text{RSi}(\text{OMe})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : (1.5-3.0)$) или в избытке уксусной кислоты (ГПК в активной среде) образуются целевые силесквиоксаны. При ГПК в активной среде побочными продуктами являются соответственно метилацетат и вода аналогично АГПК $\text{RSi}(\text{OMe})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 3$.

При гидролизе дифункциональных силанов состав образующихся побочных продуктов также варьируется в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов (схема 17).

При попытке синтеза силесквиоксана реакцией А-174 в условиях активной среды (т.е. в избытке CH_3COOH , 95°C, 10 ч) конверсия групп $\text{Si}-\text{OH}$ не превышала 26%, в то время как содер-

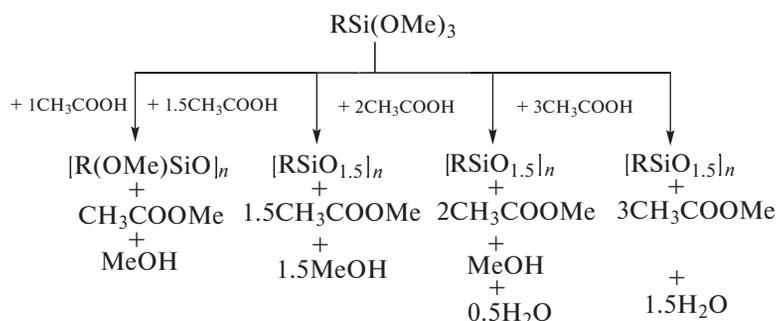


Схема 16.

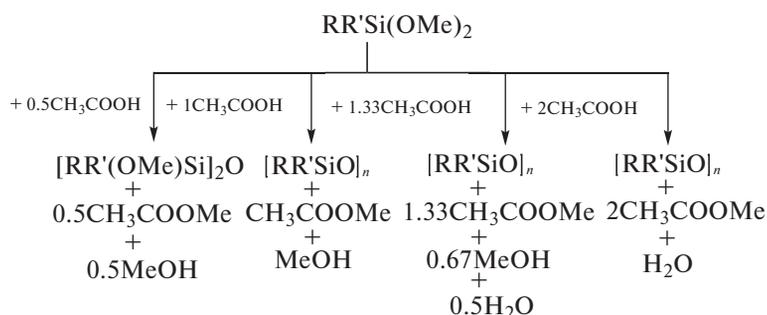


Схема 17.

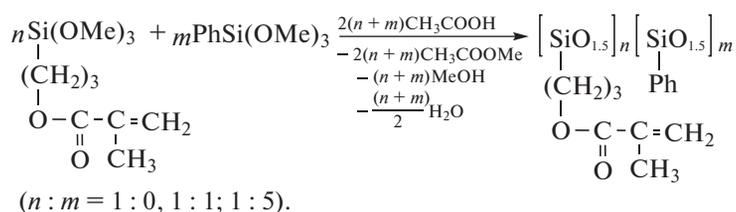


Схема 18.

жание метакриловых групп было существенно ниже расчетного вследствие их возможной полимеризации даже в присутствии гидрохинона [118].

В работе [45] метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны были получены АГПК А-174 и его смесей с ФТМС в присутствии каталитического количества HCl и температуре 95°C (схема 18).

Структуры синтезированных продуктов близки к структурам продуктов совместной ГПК А-174 и ФТМС с мольным содержанием Т-звеньев выше 90%. Таким образом, получение метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов методом АГПК при сравнении с ГПК и ГПК в активной среде является предпочтительным, так как позволяет избежать использования растворителей и сократить время реакции.

Отметим также возможность проведения АГПК метакрилатсодержащих силанов в среде метакриловых мономеров (метилметакрилат, смеси бисфенолдиглицидилметакрилата с диметакрилатом триэтиленгликоля и т.д.) по той же схеме [55]. В этих условиях молекулярные массы образующихся олигомеров составляли $(0.7-4.0) \times 10^3$ (MALDI-TOF), т.е. в целом соответствовали продуктам АГПК в присутствии уксусной кислоты. Отличием является более высокое содержание молекулярной фракции с $m/z = 700-1200$ и преобладание продуктов с высоким содержанием D-звеньев: D₄, T₂D₃, T₄D₃, T₆D₅, T₈D₅, T₆D₈ и другие. Несмотря на это, в смеси присутствовали и полностью конденсированные силсесквиоксаны T₆, T₈, T₁₀, T₁₂ [55, 56]. Также по схеме 18 были полу-

чены метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны в присутствии смеси 2,2-бис-[n-(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)фенил]пропана (бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) (60 : 40 мас.%). Содержание олигосилсесквиоксанов в смеси бис-ГМА и ТГМ-3 после проведения реакции и отделения побочных продуктов составило 70–72%.

В работе [119] АГПК А-174 в среде 2,2-бис-[4-(2-метакрилоксиэтокси)фенил]пропана и 1,6-бис-(метакрилокси-2-этокси-карбониламино)-2,4,4-триметилгексана под действием муравьиной кислоты приводила к образованию не полностью конденсированных ОССО с молекулярными массами до 2.5×10^3 (MALDI-TOF).

Ограничением метода АГПК считается возрастание вязкости реакционной системы до критических значений, при которых будет практически отсутствовать диффузия функциональных групп в зону реакции. Если синтезируемый олиго- или полисилсесквиоксан представляет собой продукт, близкий по агрегатному состоянию к твердому, то получение его методом АГПК соответствующего алкоксисилана нецелесообразно вследствие очевидной низкой конверсии функциональных групп. Еще одним фактором является высокая вероятность образования нерастворимого трехмерного геля при АГПК алкоксисиланов с небольшими по объему заместителями у атома кремния, например метильными. Кроме того, необходимо учитывать возможность протекания побочных химических превращений по

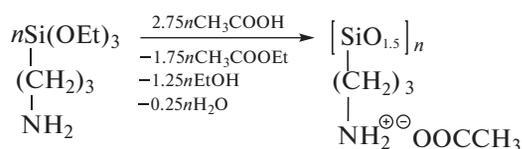


Схема 19.

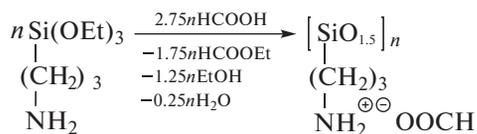


Схема 20.

функциональным группам под действием уксусной кислоты.

Ацидогидролитическая поликонденсация АГМ-9 в присутствии уксусной или муравьиной кислот теоретически должна была приводить к образованию силсесквиоксанов с ацетатно-аммонийными и формиатно-аммонийными группами соответственно (схемы 19, 20).

Однако в случае уксусной кислоты даже гидролиз этоксигрупп протекал незначительно, в то время как в реакциях аминогрупп с уксусной и муравьиной кислотами происходила конденсация с образованием ацетамидных или формиамидных фрагментов (схема 21).

Образование амидных группировок очевидно связано с недостаточной полярностью реакционной смеси для формирования аммонийных со-

лей. В случае полярных реакционных смесей при избытке воды по отношению к аминопропилтриэтоксисилану в присутствии даже сильных кислот (трифторуксусной, трифторметансульфокислоты) образования амидных групп не происходит [120, 121].

Метод АГПК с успехом может быть использован для синтеза силсесквиоксан-силоксановых олигомеров. В работе [57] метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксаны были получены совместной АГПК А-174 с диметилдиэтоксисиланом (ДМДЭС), диметилдиметоксисиланом (ДМДМС) или метилфенилдиметоксисиланом (МФДМС) под действием уксусной кислоты с выходом 80–85% (схема 22, 23).

Кривые ГПХ олигомеров имели унимодальный характер, при этом $M_n = (1.7-4.6) \times 10^3$, $M_w = (4.4-20.5) \times 10^3$. Анализ спектров ЯМР ^{29}Si продуктов согидролиза позволяет оценить возможность чередования силсесквиоксановых Т-звеньев и диорганосилоксановых D'-звеньев по отношению интегральных интенсивностей химических сдвигов соответствующих триад D'D'T и D'D'D'. Сигналы атомов кремния в центральном диметилсилоксановом звене D' в D'D'T-триаде присутствуют в области -18 м.д., в то время как для D'D'D'-триады сигналы сдвинуты в область сильного поля $\delta_{\text{Si}} = -22$ м.д. Для метилфенилсилоксановых звеньев характерна схожая картина: $\delta_{\text{Si}} = -32$ м.д. (D'D'T-триада), $\delta_{\text{Si}} = -34$ м.д. (D'D'D'-триада). Анализ области химических сдвигов, отвечающих силсесквиоксановым Т-звеньям, позволяет выявить снижение содержания напряженных T₃-циклов ($\delta_{\text{Si}} =$ от -55 до

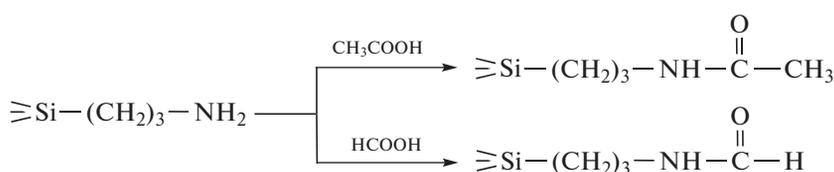
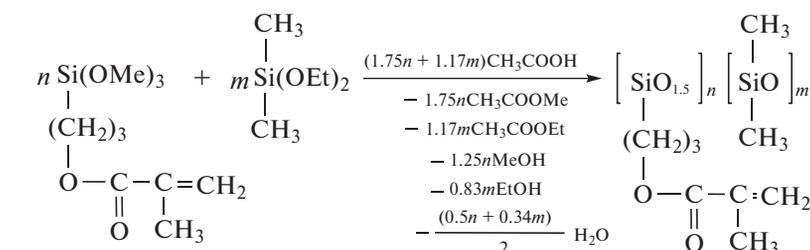
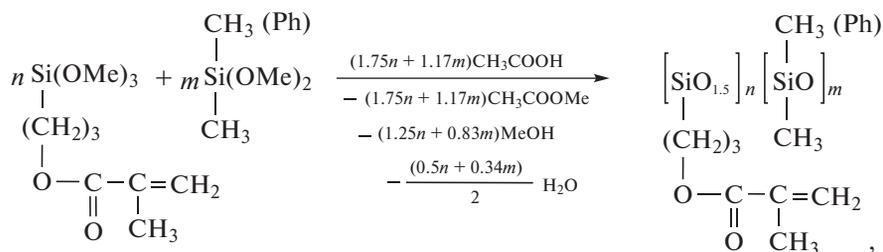


Схема 21.



($n : m = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$).

Схема 22.



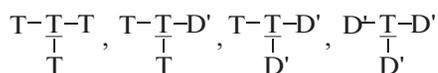
где $n : m = 1 : 3, 1 : 1$ (сомономер МФДМС), $3 : 1$ (сомономер ДМДМС).

Схема 23.

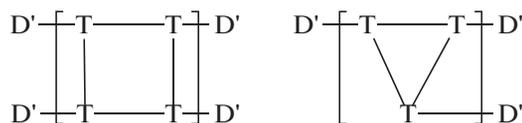
–59 м.д.) по отношению к ненапряженным T_n ($\delta_{\text{Si}} = \text{от } -64 \text{ до } -70 \text{ м.д.}$).

Данные по структурному составу некоторых продуктов совместной ацидогидролитической поликонденсации А-174 и диорганодиалкоксисиланов представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что полученные силсесквиоксан-силоксановых олигомеры, несмотря на унимодальный характер кривых ГПХ, содержат в значительной степени блоки T_n и D'_n . Так, изменение мольного соотношения сомономеров А-174 к ДМДМС с 3 : 1 до 1 : 3 в реакциях ацидогидролитической поликонденсации влечет за собой снижение содержания T_3 -циклов с 25 до 3 мол. %.

Исходя из мольного содержания D' -звеньев в триадах, напряженных и ненапряженных T -звеньев в олигомерах, в свою очередь, может быть рассчитано мольное содержание T -звеньев во фрагментах



Наименьшая длина T_n и D'_n блоков прослеживается в продукте ацидогидролитической поликонденсации А-174: МФДМС в мольном соотношении 1 : 3. В этом случае наиболее вероятностными силсесквиоксановыми блоками будут



в то время как среднее число D' -звеньев в силоксановых блоках соответствует четырем – $T-D'D'D'-T$. Продукты АГПК А-174 с ДМДМС и ДМДЭС (мольное соотношение 1 : 3) содержат шесть–семь D' -звеньев в силоксановых блоках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ последних работ в области синтеза органофункциональных олигосилсесквиоксанов показал, что в процессах гидролитической, ацидогидролитической и совместной поликонденсации органотриалкоксисиланов образуются преимущественно не полностью конденсированные функциональные олигомеры с метакриловыми,

Таблица 1. Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры

Сомономер	Мольное соотношение А-174 : сомономер : уксусная кислота	Содержание звеньев в структурных фрагментах, мол. %								
		D' в цикло-силоксанах	D' in triads			D	T			
			T _{D'} T	D'D'T	D'D'D'		T _{напр}	T- T T	T- T-D' T	T- T-D' D'
ДМДЭС	1 : 1 : 2.91	2	2	22	21	3	13	30	17	–
	1 : 2 : 4.07	3	1	21	39	–	4	12	22	1
	1 : 3 : 5.23	3	1	21	48	–	3	6	21	–
МФДМС	1 : 1 : 2.91	4	1	27	16	–	26	24	24	2
	1 : 3 : 5.23	6	1	36	30	–	11	–	9	14
ДМДМС	1 : 1 : 2.91	2	1	20	23	2	15	23	24	–
	1 : 3 : 5.23	3	1	22	41	–	3	7	20	2
	3 : 1 : 5.23	2	3	8	9	4	25	42	23	–

аминопропильными, циклотрифосфазеновыми и карбоксильными группами в органических заместителях у атомов кремния.

Показана возможность получения олигосилсесквиоксанов, растворимых только в воде или только в органических растворителях, путем изменения соотношения исходных органофункциональных триалкоксисиланов в составе реакционной смеси.

Установлено, что образование ОССО методом ацидогидролитической поликонденсации алкоксисиланов протекает с более высокой скоростью по сравнению с методом гидролитической поликонденсации триалкоксисиланов. В процессе синтеза органофункциональных ОССО необходимо избегать протекания побочных реакций, обнаруженных некоторыми авторами при неоптимальных условиях синтеза, при которых происходит присоединение по Михаэлю, гидролиз и алкоголиз сложноэфирных групп в органических заместителях у атомов кремния.

Приведенные в обзоре данные демонстрируют возможность регулирования состава и строения функциональных олигосилсесквиоксанов и, как следствие, свойств целевых олигомеров, что, в свою очередь, открывает новые перспективы их практического использования при создании полимерных композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dudzic B., Zak P., Marciniak B. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 504.
2. Bassindale A.R., Pourny M., Taylor P.G., Hursthouse M.B., Light M.E. // *Angew. Chem.* 2003. V. 115. № 30. P. 3612.
3. Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G. // *Thermochim. Acta*. 2006. V. 440. № 1. P. 36.
4. Hurkes N., Bruhn C., Belaj F., Pietschnig R. // *Organometallics*. 2014. V. 33. № 24. P. 7299.
5. Chimjarn S., Kunthom R., Chancharone P., Sodkhomkhum R., Sangritrutnugul P., Ervithayasuporn V. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 3. V. 916.
6. Unno M., Suto A., Matsumoto T. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 4. P. 289.
7. Zhang W., Camino G., Yang R. // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 67. P. 77.
8. Mori H. // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. V. 2012. Art. ID 173624.
9. Oleksy M., Galina H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 20. P. 6713.
10. Bandyopadhyay P., Banerjee S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 47. P. 18273.
11. Liu H., Zheng S. // *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V. 26. № 3. P. 196.
12. Han Z., Xi Y., Kwon Y. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. № 2. P. 1928.
13. Abbasi M.R., Karimi M., Atai M. // *Dent. Mater.* 2021. V. 37. № 8. P. 1283.
14. Lian X., Shi D., Ma J., Cai X., Gu Z. // *Chin. Chem. Lett.* 2018. V. 29. № 3. P. 501.
15. Acar S.B., Tasdelen M.A., Karaagac B. // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. № 7. P. 697.
16. Liu L., Zhang W., Yang R. // *Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31. № 9. P. 2058.
17. Zhao F., Huang Y. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 11. P. 3695.
18. Zhang C., Wu G., Jiang H. // *Compos. A*. 2018. V. 109. P. 555.
19. Wu G., Chen L., Liu L. // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. № 2. P. 1057.
20. Xu W., Hao L., An Q., Wang X. // *J. Polym. Res.* 2015. V. 22. № 2. P. 20.
21. Li L., Feng S., Liu H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 74. P. 39132.
22. Blanco I., Abate L., Bottino F.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 112. № 1. P. 421.
23. Knauer K.M., Brust G., Carr M., Cardona R.J., Lichtenhan J.D., Morgan S.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 7. P. 44462.
24. Yuasa S., Sato Y., Imoto H., Naka K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. № 12. P. 46033.
25. Igarashi A., Ueda Y., Katoh R., Imoto H., Naka K. // *J. Polym. Sci.* 2021. V. 59. № 2. P. 131.
26. Wu X., Sun Y., Xie W., Liu Y., Song X. // *Dent. Mater.* 2010. V. 26. № 5. P. 456.
27. Burujeny S.B., Yeganeh H., Atai M., Gholami H., Sorayya M. // *Dent. Mater.* 2017. V. 33. № 1. P. 119.
28. Zelmer C., Wang D.K., Keen I., Hill D.J.T., Symons A.L., Walsh L.J., Rasoul F. // *Dent. Mater.* 2016. V. 32. № 4. P. e82.
29. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry (sec. ed.)* / Eds by S. Karthikeyan, A. Waqar. Amsterdam: Elsevier, 2018.
30. Canellas T.A.T., de Almeida Neves A., dos Santos I.K.B., de Rezende A.R.P., Fellows C.E., da Silva E.M. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 90. P. 566.
31. Pramudya I., Rico C.G., Lee C., Chung H. // *Biomacromolecules*. 2016. V. 17. № 12. P. 3853.
32. Du Y., Liu H. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 17. P. 5396.
33. Loman-Cortes P., Binte Huq T., Vivero-Escoto J.L. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 21. P. 6453.
34. Ghanbari H., Cousins B.G., Seifalian A.M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2011. V. 32. № 14. P. 1032.
35. Naderi N., Madani S.Y., Mosahebi A., Seifalian A.M. // *Nano Reviews*. 2015. V. 6. № 1. P. 28297.
36. Feher J.F., Wyndham D.K., Soulivong D., Nguyen F. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 9. P. 1491.
37. Fabritz S., Heyl D., Bagutski V., Empting M., Rikowski E., Frauendorf H., Balog I., Fessner W.-D., Schneider J.J., Jorg J., Avrutina O., Kolmar H. *Towards* // *Org. Biomol. Chem.* 2010. V. 8. № 9. P. 2212.
38. Heyl D., Rikowski E., Hoffmann R.C., Schneider J.J., Fessner W.-D. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 19. P. 5544.

39. Kim Y.-J., Lee H.-I., Kim J.-K., Kim C.-H., Kim Y.-J. // *Colloids Surf. B*. 2020. V. 189. P. 110829.
40. Wang K., Peng H., Thurecht K.J., Whittaker A.K. // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. P. 2262.
41. Strauch H., Engelmann J., Scheffler K., Mayer H.A. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 38. P. 15104.
42. Chen M., Zhang Y., Xie Q., Zhang W., Pan X., Gu P., Zhou H., Gao Y., Walther A., Fan X. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5. № 9. P. 4612.
43. Chatterjee S., Ooya T. // *Materials*. 2019. V. 12. № 7. P. 1058.
44. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Ivanova V.L., Kovyazin V.A., Sokol'skaya I.B., Khazanov I.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. № 1. P. 66.
45. Bredov N.S., Shporta E.Yu., Liu Y., Kireev V.V., Borisov R.S., Gorlov M.V., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 7–8. P. 472.
46. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasimov K.L., Bilichenko Yu.V. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 1. P. 9.
47. Kalinina A., Strizhiver N., Vasilenko N., Perov N., Demchenko N., Muzafarov A. // *Silicon*. 2015. V. 7. № 2. P. 95.
48. Bychkova A.A., Soskov F.V., Demchenko A.I., Storozhenko P.A., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 11. P. 2384.
49. Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 1768.
50. Drozdov F.V., Krapivko A.L., Cherkaev G.V., Gervits L.L., Yashutulov N.A., Kalinina A.A., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 921. P. 121398.
51. Kalinina A.A., Talalaeva E.V., Demchenko A.I., Vasilenko N.G., Molodtsova Yu.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. № 4. P. 1013.
52. Soldatov M.A., Sheremetyeva N.A., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *Silicon* 2015. V. 7. № 2. P. 211.
53. Shkinev P., Evdokimova A., Drozdov F.V., Gervits L.L., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 948. P. 121910.
54. Bredov N.S., Shporta E.Yu., Gorlov M.V., Kireev V.V., Filatov S.N., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 5. P. 444.
55. Bredov N.S., Soan L.P., Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Gorlov M.V., Esin A.S., Bekmukhamedova S.R., Polyakov V.A. // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 3. P. 240.
56. Bredov N.S., Soan L.P., Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Klyukin B.V., Chuev V.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 4. P. 595.
57. Bredov N.S., Bykovskaya A.A., Van Tuan N., Kireev V.V., Tupikov A.S., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 3. P. 182.
58. Kireev V.V., Posokhova V.F., Sokol'skaya I.B., Chuev V.P., Dyatlov V.A., Filatov S.N. // *Polymer Science B*. 2008. V. 50. № 3–4. P. 101.
59. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 4. P. 341.
60. Нгуен В.Т. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021.
61. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 4. P. 350.
62. Бредов Н.С. Дис. ...канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
63. van De Grampel J.C., Jekel A.P., Puyenbroek R., Arling T.J., Faber M.C., Franssen W., Meetsma A., Wübbels J.H. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1993. V. 76. № 1–4. P. 215.
64. Kireev V.V., Bredov N.S., Prudskov B.M., Mu J., Borisov R.S., Sokol'skaya I.B., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 1–2. P. 64.
65. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovkov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V. // *Eur. J. Mass. Spectrom.* 2009. V. 15. № 2. P. 231.
66. Cai H., Zhang X., Xu K., Liu H., Su J., Liu X., Fu Y., Chen M. // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. № 4. P. 765.
67. Peng J., Xu K., Cai H., Wu J., Lin W., Yu Z., Chen M. // *RSC Adv*. 2014. V. 4. № 14. P. 7124.
68. Oben D.T. PhD Thesis. Milton Keynes (UK): The Open University, 2016.
69. Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B. // *Synthesis*. 2009. V. 2009. № 12. P. 2019.
70. Ervithayasuporn V., Chimjarn S. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13108.
71. Nishiyama N., Horie K., Asakura T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. № 4. P. 1619.
72. Smith K.A. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 10. P. 2514.
73. Abe Y., Gunji T. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. P. 29. № 3. P. 149.
74. Brochier Salon M.-C., Bardet M., Belgacem M.N. // *Silicon Chem.* 2008. V. 3. № 6. P. 335.
75. Hoebbel D., Engelhardt G., Samoson A., Ujszaszy K., Smolin Yu.I. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 552. № 9. P. 236.
76. Unno M., Suto A., Takada K., Matsumoto H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. V. 73. № 1. P. 215.
77. Spirk S., Nieger M., Belaj F., Pietschnig R. // *Dalton Trans.* 2009. № 1. P. 163.
78. Unno M., Alias S.B., Saito H., Matsumoto H. // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 9. P. 2413.
79. Kahr J., Belaj F., Pietschnig R. // *Inorganics*. 2017. V. 5. № 4. P. 66.
80. Choi S.-S., Lee A.S., Hwang S.S., Baek K.-Y. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 17. P. 6063.
81. Abe Y., Gunji A., Arimitsu K. Pat. 2007015991AJP. 2007.
82. Song Y.L., Choi J.Y., Lee M.H. Pat. 10501583B2 USA, 2019.
83. Allcock H.R. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 5. P. 1856.
84. Allcock H.R., Morozowich N.L. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. № 3. P. 578.
85. Khan R.U., Wang L., Yu H., Zain-ul-Abdin, Akram M., Wu J., Haroon M., Ullah R.S., Deng Z., Xia X. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 2. P. 109.
86. Allcock H.R., Coggio W.D. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 6. P. 1626.

87. Tong C., Tian Z., Chen C., Li Z., Modzelewski T., Allcock H.R. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 4. P. 1313.
88. Allcock H.R., Prange R. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 20. P. 6858.
89. Cassagneau T., Jones D.J., Rozjere J. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 8678.
90. Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Cassagneau T., Jones J., Rozjere J. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 1758.
91. Feher F.J., Wyndham K.D. // *Chem. Commun.* 1998. № 3. P. 323.
92. Gravel M.-C., Zhang C., Dinderman M., Laine R.M. // *Appl. Organometal. Chem.* 1999. V. 13. № 4. P. 329.
93. Yanagie M., Kaneko Y. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. № 17. P. 2302.
94. Matsumoto T., Kaneko Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2019. V. 92. № 6. P. 1060.
95. Matsumoto T., Kaneko Y. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 95. № 3. P. 670.
96. Kummari S.V.K.R., Kummara M.R., Palem R.R., Nagellea S.R., Shchipunov Y., Ha C.-S. // *Polym. Int.* 2015. V. 64. № 2. P. 293.
97. Liu S., Lang X., Ye H., Zhang S., Zhao J. // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. № 5. P. 996.
98. John L., Janeta M., Rajczakowska M., Ejjler J., Lydzba D., Szafert S. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 70. P. 66037.
99. John L., Janeta M., Szafert S. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 1. P. 39.
100. Konuray A.O., Fernandez-Francos X., Serra A., Ramis X. // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 84. P. 256.
101. Gomez M.L., Fasce D.P., Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Kaniz Fatema M., Nonami H. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 17. P. 3648.
102. Muh E., Marquardt J., Klee J.E., Frey H., Mulhaupt R. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 17. P. 5778.
103. Moszner N., Volkel T., von Clausbruch S.C., Geiter E., Batliner N., Rheinberger V. // *Macromol. Mater. Eng.* 2002. V. 287. № 5. P. 339.
104. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 5. P. 866.
105. Diaz-Garcia D., Ardiles P., Prashar S., Rodriguez-Dieguez A., Paez P., Gomez-Ruiz S. // *Pharmaceutics*. 2019. V. 11. № 1. P. 30.
106. Jiang Z., Yuan L., Liang G., Gu A. // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 121. P. 30.
107. Schafer S., Kickelbick G. // *Polymer*. 2015. V. 69. P. 357.
108. Proupin-Perez M., Cosstick R., Liz-Marzan L.M., Salgueirino-Maceira V., Brust M. // *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*. 2005. V. 24. № 5–7. P. 1075.
109. Lu G.T., Huang Y. // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 2305.
110. Kovyazin V.A., Nikitin A.V., Kopylov V.M., Sokol'skaya I.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. № 7. P. 1072.
111. Kovyazin V.A., Nikitin A.V., Kopylov V.M., Sokol'skaya I.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 1. P. 47.
112. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatari-nova E.A., Muzafarov A.M. // *Dokl. Chem.* 2009. V. 424. № 1. P. 15.
113. Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., D'yakov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononovich Y.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Y.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 5. P. 393.
114. Muzafarov A.M., Bystrova A.V., Vasilenko N.G., Ignat'eva G.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 635.
115. Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 4. P. 275.
116. Soldatov M.A., Sheremet'eva N.A., Kalinina A.A., Demchenko N.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. № 1. P. 267.
117. Borisov K.M., Kalinina A.A., Bokova E.S., Ilyina M.N., Cherkaev G.V., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Bystrova A.V., Moeller M., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 2. P. 164.
118. Шнопта Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
119. Asmussen S.V., Giudicessi S.L., Erra-Balsells R., Vallo C.I. // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. № 9. P. 1815.
120. Imai K., Kaneko Y. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 7. P. 4133.
121. Kaneko Y., Shoiriki M., Mizumo T. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 29. P. 14475.