

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**МЕТОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ И
ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ
СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ**

1.4.7. – Высокмолекулярные соединения

Автор: Крижановский Илья Николаевич
Научный руководитель: к.х.н. Темников Максим Николаевич

Москва 2024

Оглавление

Оглавление.....	2
1. Введение.....	3
2. Основные результаты	6
2.1. Гидротиилирование гидридсодержащих кремнийорганических субстратов	6
2.2. Гидросилилирование серосодержащих кремнийорганических субстратов	9
2.3. Применение разработанного метода.....	14
3. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	22

1. Введение

В современном материаловедении можно выделить два общих подхода к управлению свойствами материалов. Первый подход – композиционный, он заключается в использовании готовой полимерной матрицы и добавок (наполнители, пластификаторы и так далее) обеспечивающих требуемые свойства.

В рамках второго подхода, осуществляют направленный синтез сложной полимерной матрицы с прогнозируемыми свойствами. Три необходимые составляющие такого подхода: высокий уровень развития методов анализа, глубоко исследованные взаимосвязи структура-свойства и, разумеется, набор методов синтеза макромолекул различного строения состава и функциональности.

Кремнийорганическая химия предоставляет очень широкие возможности по управлению архитектурой и функциональностью как низко- так и высокомолекулярных соединений. В зависимости от реагентов и условий синтеза, можно получать разные функциональные соединения, такие как силаны, линейные и разветвлённые полимеры, наногели, стереорегулярные циклы, дендримеры и так далее. Наиболее доступные функциональные фрагменты в таких субстратах это винил и гидрид при кремнии (Рисунок 1).

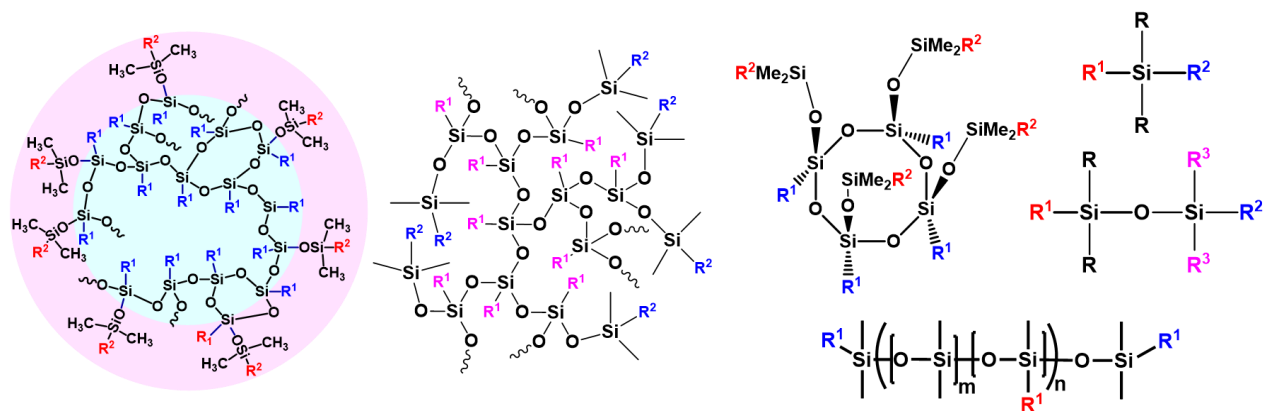


Рисунок 1. Примеры архитектур кремнийорганических субстратов, содержащих разные функциональные группы.

Возможность совмещения разных функциональных групп в рамках одного субстрата обуславливает высокий интерес к разработке методов селективной последовательной модификации. Анализ литературы показывает, что в современной химии кремнийорганических мономеров и полимеров чаще всего применяют реакции радикального гидротииолирования и каталитического гидросилилирования.

Таким образом, вполне логичным кажется последовательное гидротииолирование и гидросилилирование кремнийорганического субстрата, содержащего одновременно винил и гидрид при кремнии (Рисунок 2).

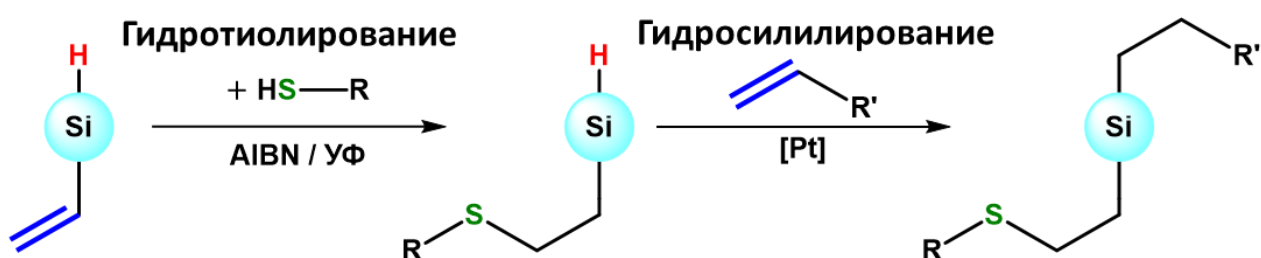


Рисунок 2. Предлагаемый способ двухступенчатой модификации полифункциональных кремнийорганических соединений.

Обе реакции идут с очень высокими выходами и селективностями, идут в мягких условиях и являются атом-экономичными. Но таких работ практически нет, так как считается, что сера (в том числе в виде сульфидов) отравляет многие металлокомплексные катализаторы. Тиолы, например, связывают металлы в прочные, полимерные, нерастворимые комплексы. Работ по гидросилилированию серосодержащих соединений или в их присутствии очень мало и практически во всех используются большие загрузки достаточно сложных катализаторов.

В единственном примере реализации такой последовательности реакций. На первой стадии силоксановый субстрат модифицировали по реакции гидротииолирования, а на второй – сшивали полученный полимер по реакции гидросилилирования. В результате получали твёрдый оптический материал, показатель преломления которого можно настраивать за счёт изменения количества вводимого модификатора (Рисунок 3).

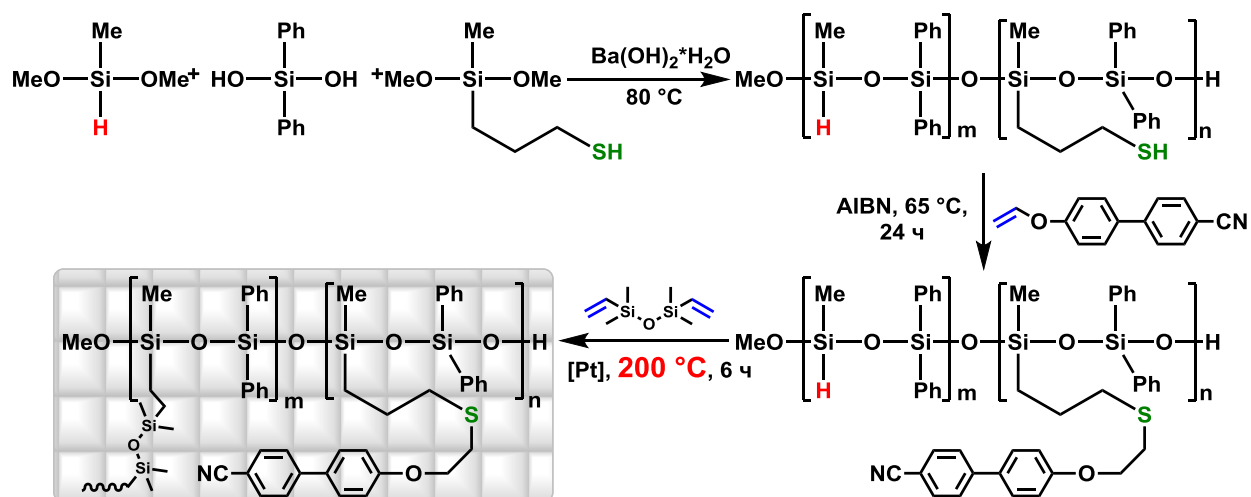


Рисунок 3. Единственный пример реализации предложенной последовательности реакций.

К сожалению, в этой работе достаточно слабо описаны продукты реакций и использованы очень жёсткие условия гидросилилирования, что не позволяет сделать однозначного вывода о перспективах и химии данного подхода.

Цель данной работы – разработка универсального метода синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений различной архитектуры, основанного на последовательном применении реакций гидротитирования и гидросилилирования.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Оработать последовательное применение реакций гидротитирования и гидросилилирования на индивидуальных кремнийорганических соединениях (органосиланах, органодисилоксанах и стереорегулярных органоциклоксилсесквиоксанах), содержащих функциональные группы Si-Vin и Si-H.

2. Применить отработанную методику для синтеза звёздообразного полимера, содержащего функциональные группы;

3. Применить отработанную методику для модификации гидридсодержащего полидиметилсилоксана с концевыми Si-Vin-группами;

4. Провести оценку перспектив и возможностей разработанного метода для практического синтеза новых кремнийорганических высокомолекулярных соединений (ВМС).

2. Основные результаты

2.1. Гидротиолирование гидридсодержащих кремнийорганических субстратов

Для решения поставленных задач, на первом этапе исследования необходимо проверить, сохраняется ли Si-H-группа в условиях гидротиолирования. Результаты, полученные для модельной реакции винилдиметилсилана с фенилтиолом, проведённой как в условиях фотоинициирования (УФ 365 нм), так и в условиях термического инициирования при 85 °С в присутствии AIBN, показали полное сохранение Si-H-группы. При проведении радикального гидротиолирования в условиях фотоинициирования ультрафиолетовым излучением без фотоинициаторов и термического инициирования азо-бис-изо-бутиронитрилом гидрид при кремнии не затрагивается.

Далее мы синтезировали ряд силанов и дисилоксанов, содержащих Si-H- и сульфидные группы, используя тиолы различной природы: гидрофильные, гидрофобные и функциональные (Рисунок 4).

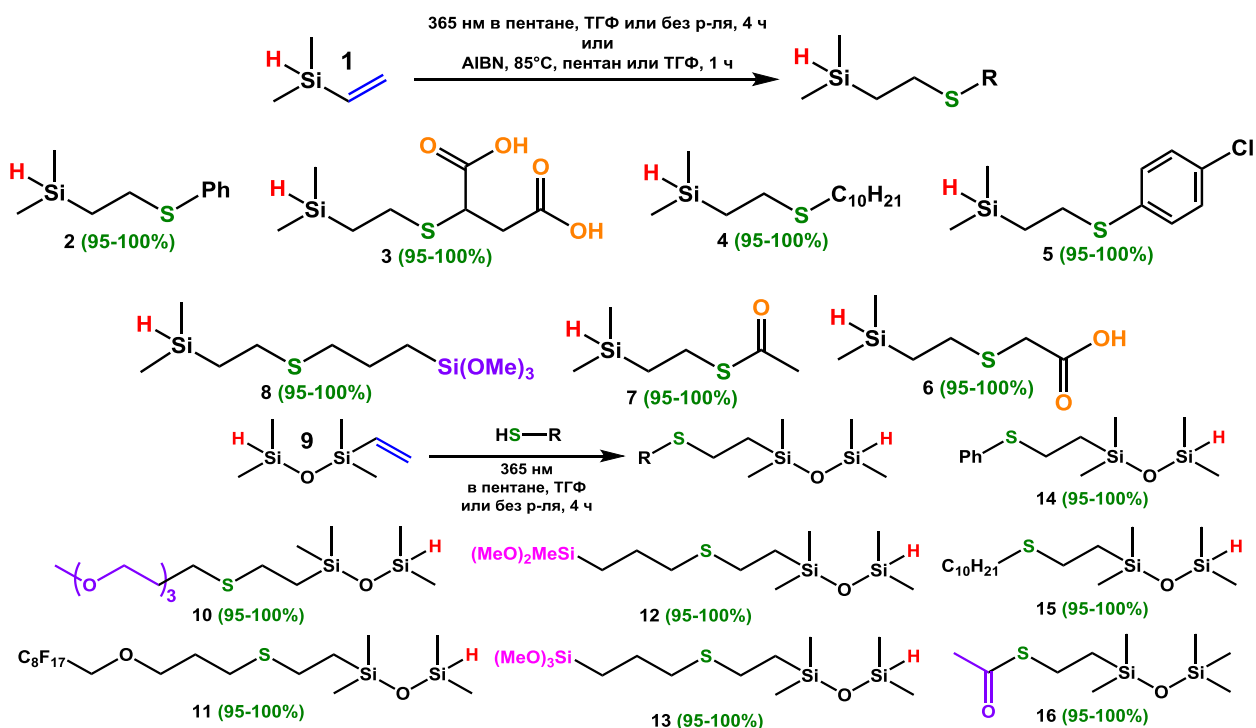


Рисунок 4. Гидротиолирование силана и дисилоксанов.

Особенно интересными для кремнийорганической химии являются соединения с алкокси-группами, которые открывают возможность дальнейшего получения связей кремний-кислород-кремний и кремний-кислород-металл. Все реакции шли с хорошими выходами и в достаточно мягких условиях. При использовании малоактивных тиолов без электроноакцепторных заместителей (например, алкилтиолов), необходимо использовать бескислородную среду, что связано с протеканием побочной реакции тиолов с кислородом, которая приводит к образованию дисульфидов.

Следующий шаг – гидротиолирование стереорегулярного силсесквиоксанового цикла (Рисунок 5).

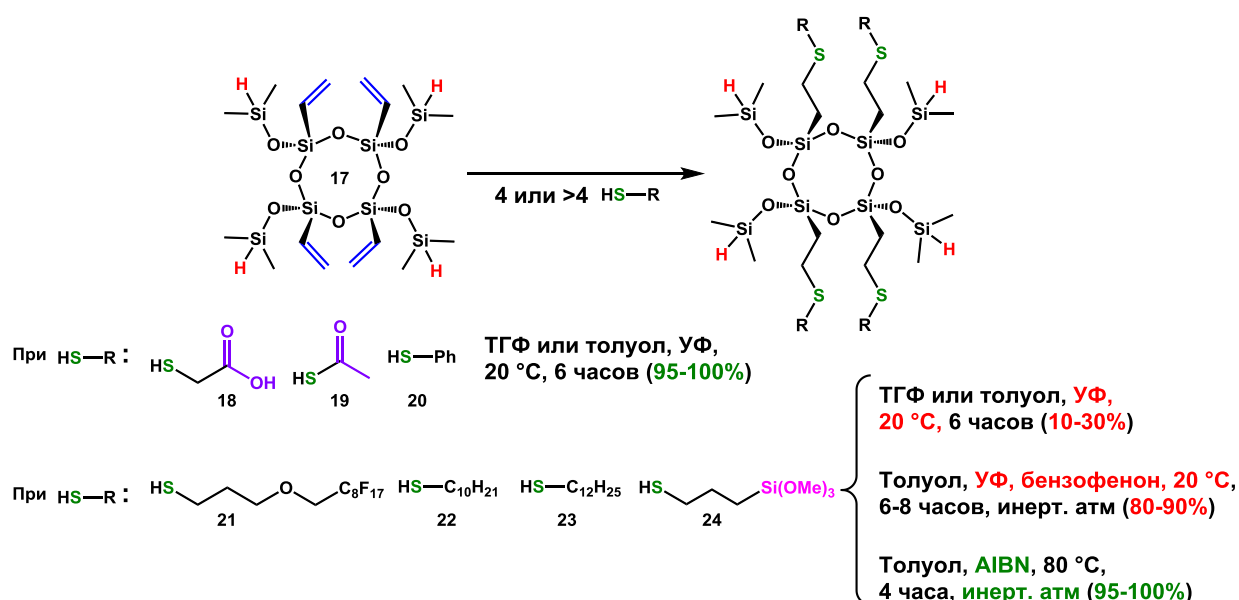


Рисунок 5. Гидротиолирование полифункционального стереорегулярного цикла.

Полифункциональность и необходимость сохранения стереорегулярности делают его наиболее сложным модельным объектом. Реакция идёт при эквимольных соотношениях реагентов, но для повышения скорости реакции желателен избыток тиола. Это особенно актуально для менее активных алкил-тиолов, реакции с которыми идут до высоких конверсий только при нагревании в присутствии АИБН. В условиях фотоиницирования реакция протекает только при использовании фотосенсибилизаторов, использование которых в количествах более 0.1 масс % приводит к образованию значительного количества (5-20%) высокомолекулярных побочных продуктов.

Гидротиолирование наименее активных полимерных субстратов демонстрирует аналогичную зависимость условий реакции от используемого тиола. Для активного фенилтиола – достаточно фотоиницирования, в то время как для алкильных необходим АИБН, большой избыток тиола и увеличенное время реакции. При фотоиницировании в присутствии фотосенсибилизаторов также протекают побочные реакции, в результате которых реакционная масса превращается в гель (Рисунок 6).

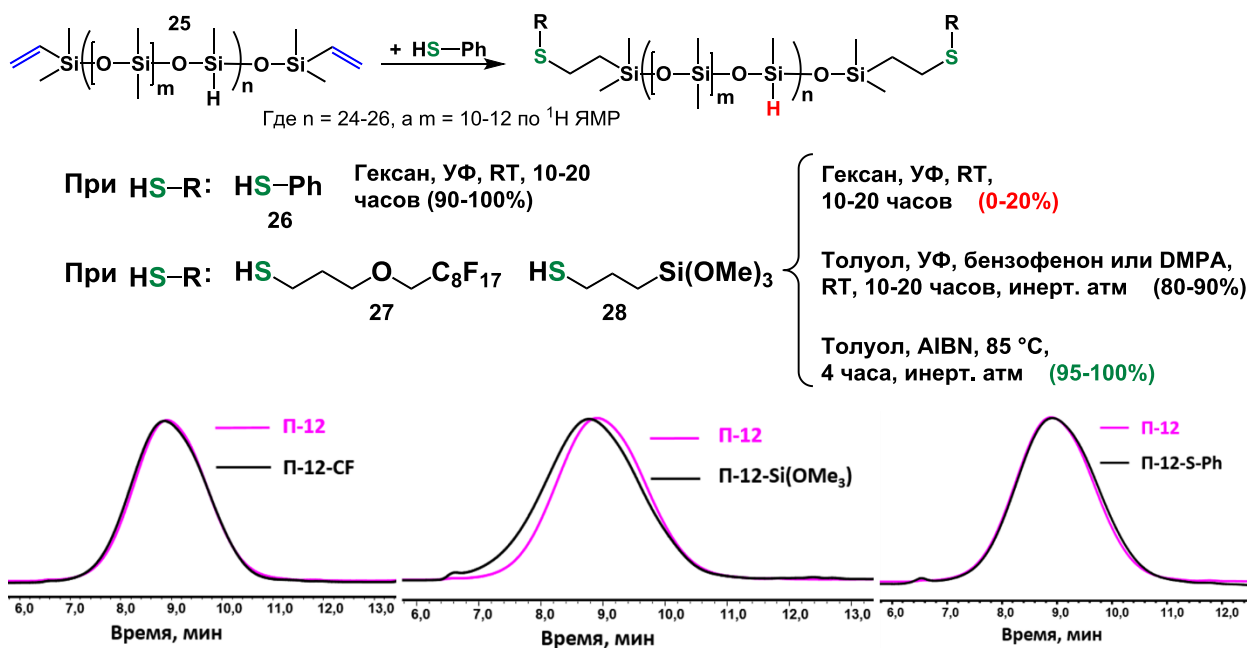


Рисунок 6. Гидротииолирование полимерного субстрата и кривые ГПХ субстрата и продуктов реакции

Данные ГПХ, полученные для субстрата и продуктов показали сохранение молекулярно-массовых характеристик полимера, что говорит об отсутствии побочных реакций.

Таким образом, реакция гидротииолирования различных субстратов с Si-H группами в выбранных нами условиях протекает с высокими выходами.

2.2. Гидросилилирование серосодержащих кремнийорганических субстратов

В качестве первого модельного субстрата для реакции гидросилилирования серосодержащих соединений был выбран продукт гидротииолирования винилдиметилсилана фенилтиолом. Но оказалось, что гидросилилирование данного соединения не протекает. Для исследования причины, были получены аналогичные субстраты с другим расстоянием между кремнием и серой. Оказалось, что при длине спейсера 1 атом углерода скорость гидросилилирования очень высокая, 2 атома – реакция не идёт, 3 атома – идёт, но очень медленно и при больших загрузках катализатора. При дальнейшем увеличении расстояния между атомами кремния и серы (дисилоксан) реакция снова протекает достаточно быстро, в мягких условиях и с высоким выходом (Рисунок 7).

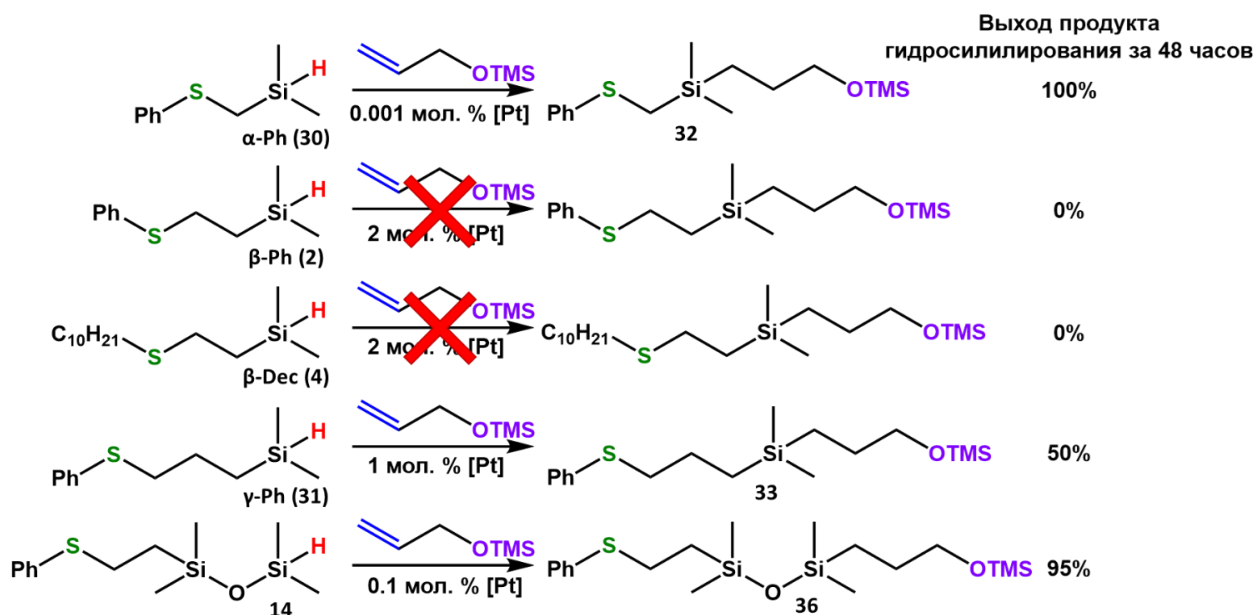


Рисунок 7. Гидросилилирование ряда соединений с различным расположением Si-H и S.

Чтобы выяснить природу обнаруженного ряда активности силанов, уважаемые коллеги из лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН провели квантовохимические расчёты различных элементарных реакций и структур (Рисунок 8).

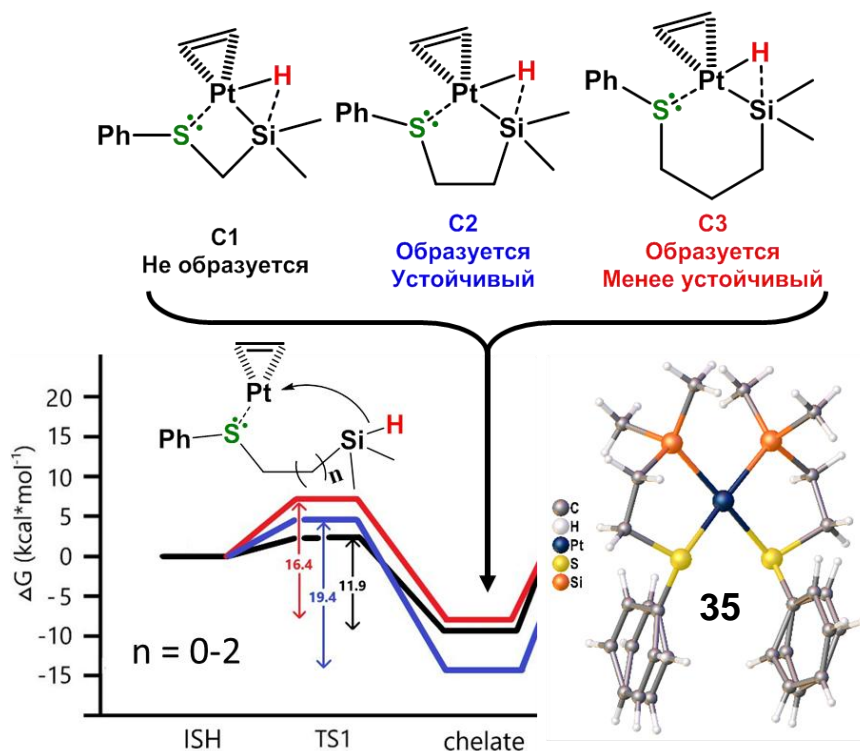


Рисунок 8. Сравнение стабильности модельных промежуточных комплексов и структура одного из выделенных кристаллов.

Проведённые расчёты позволили сравнить между собой прочность связывания серосодержащих силанов с различной длиной углеродного спейсера и атома платины. Полученные результаты показывают, что именно прекурсор с двумя атомами углерода обладает самой оптимальной геометрией для образования стабильного хелатного комплекса. Соответствующие комплексы, в которых атом платины хелатирован сразу двумя такими силанами были получены на основе двух разных платиновых катализаторов. Они были выделены и описаны методами масспектрометрии, ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, серосодержащие производные дисилоксана являются более подходящими (по сравнению с серосодержащими силанами) модельными соединениями для реакции гидросилилирования (Рисунок 9).

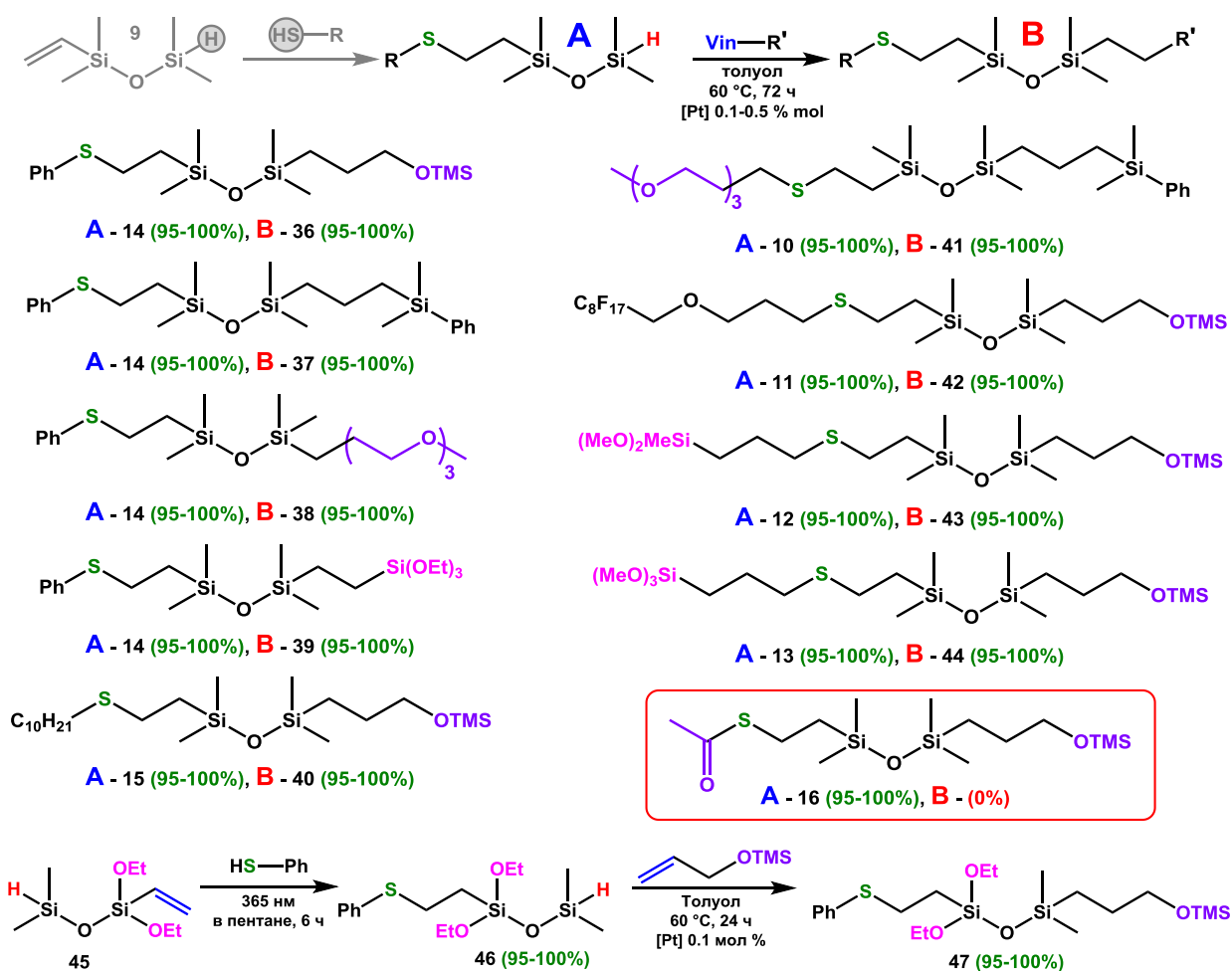


Рисунок 9. Гидросилилирование серосодержащих дисилоксанов.

Практически все полученные нами соединения хорошо реагировали в условиях гидросилилирования. Единственным исключением оказался

продукт реакции с тиоуксусной кислотой. Вероятная причина, также может быть связана с образованием стабильных комплексов платины с тиоацетильным фрагментом, однако детального исследования причины проведено не было. Для других тиопроизводных и разных олефинов заметных отличий в реакционной способности обнаружено не было.

С тиопроизводными тетрацикросилсесквиоксана, реакции также идут с высокими выходами, в отдельных случаях наблюдалось образование незначительного количества высокомолекулярных побочных продуктов (Рисунок 10).

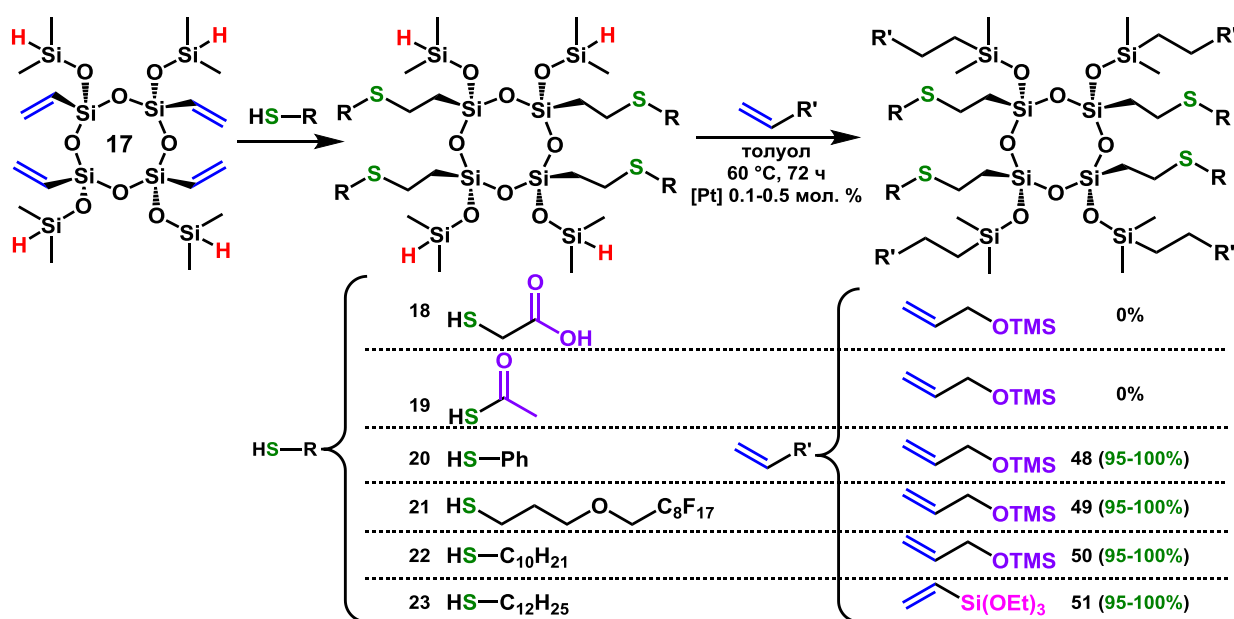


Рисунок 10. Гидросилилирование серосодержащих тетрацикросилсесквиоксанов.

Силсесквиоксановые циклы имеют несколько более низкую реакционную способность по сравнению с дисилоксанами, из-за чего реакции в среднем идут немного дольше и более требовательны к отсутствию в реакционной среде кислорода и воды. Данные ЯМР, ГПХ и МАЛДИ масспектрометрии подтверждают сохранение структуры циклов при проведении последовательных реакций.

Перейдём к гидросилилированию полимеров (Рисунок 11).

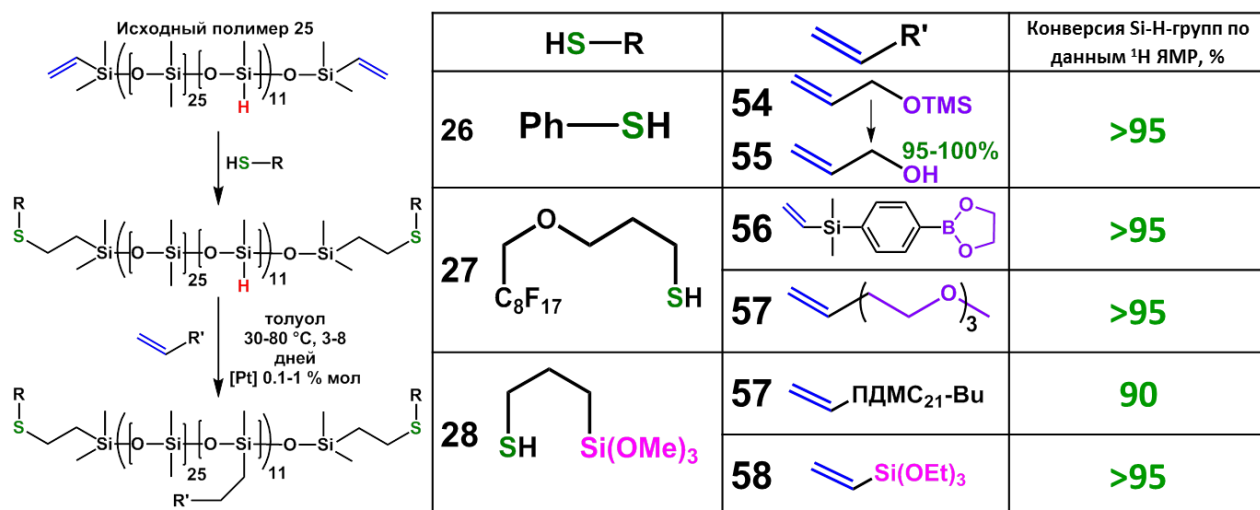


Рисунок 11. Последовательная модификация полимеров.

Совмещение силоксана с распределёнными по цепи гидродами и различных модификаторов позволяет менять природу полимера. Например, модификация цепи аллиловым спиртом или ПЭГ с аллильной группой позволяет увеличить его полярность, бороновый модификатор многократно усиливает межцепные взаимодействия, а алкокси-группы могут быть использованы для создания полимерных сеток различной частоты. Реакция гидросилилирования полимерных субстратов протекает достаточно медленно, но с хорошим выходом и практически без образования побочных продуктов, что подтверждается данными ЯМР и ГПХ. Исследование полимеров, полученных на разных стадиях двухступенчатой модификации методом ТГА на воздухе и в аргоне показало, что модификация либо не изменяет (**26-28**, **54**, **56**, **58**), либо понижает (**55**, **57**) термостабильность ($T_d^{5\%}$) по сравнению с исходным полимером (Таблица 1). Наибольшая масса остатка после деструкции была получена для полимера **58**.

Таблица 1. Термические свойства полимеров 25-28 и 54-58.

№ полимера	T _{ст} (°C)	T _{хк} (°C)	T _{пл} (°C)	ΔH _{хк} (Дж/г)	ΔH _{пл} (Дж/г)	T _d ^{5%} (°C)		Остаток после деструкции, %	
						(Возд.)	(Ar)	(Возд.)	(Ar)
25	-127	-	-51	-	3,24	379	402	32	0
26	-125	-	-52	-	2,29	359	336	22	0
27	-127	-92	-53	14,88	11,54	355	360	35	0
28	-129	-88	-55	28,05	27,23	392	413	31	0
54	-120	-	-	-	-	352	318	23	0
55	-123	-	-	-	-	290	281	20	5
56	-117	-	-	-	-	331	346	37	4
57	-125	-	-	-	-	301	353	32	0
58	-122	-	-	-	-	380	386	47	26

Методом ДСК было установлено, что все образцы переходят в стеклообразное состояние при температурах от -117 до -129 °C (характерных для линейных ПДМС), при этом способность к кристаллизации подавляется у всех образцов, прошедших обе стадии модификации (54-58 в Таблица 1). Это о том, что выбранная доля модифицированных звеньев (1/25 – 4 мол. %) достаточна для подавления кристаллизации ПДМС цепей (Таблица 1).

2.3. Применение разработанного метода

В данном разделе обсуждается исследование свойств соединений, полученных с помощью разработанного метода.

Пример синтеза по разработанной методике высокоупорядоченных модельных объектов для исследования зависимостей структура-свойства представлен на (Рисунок 12).

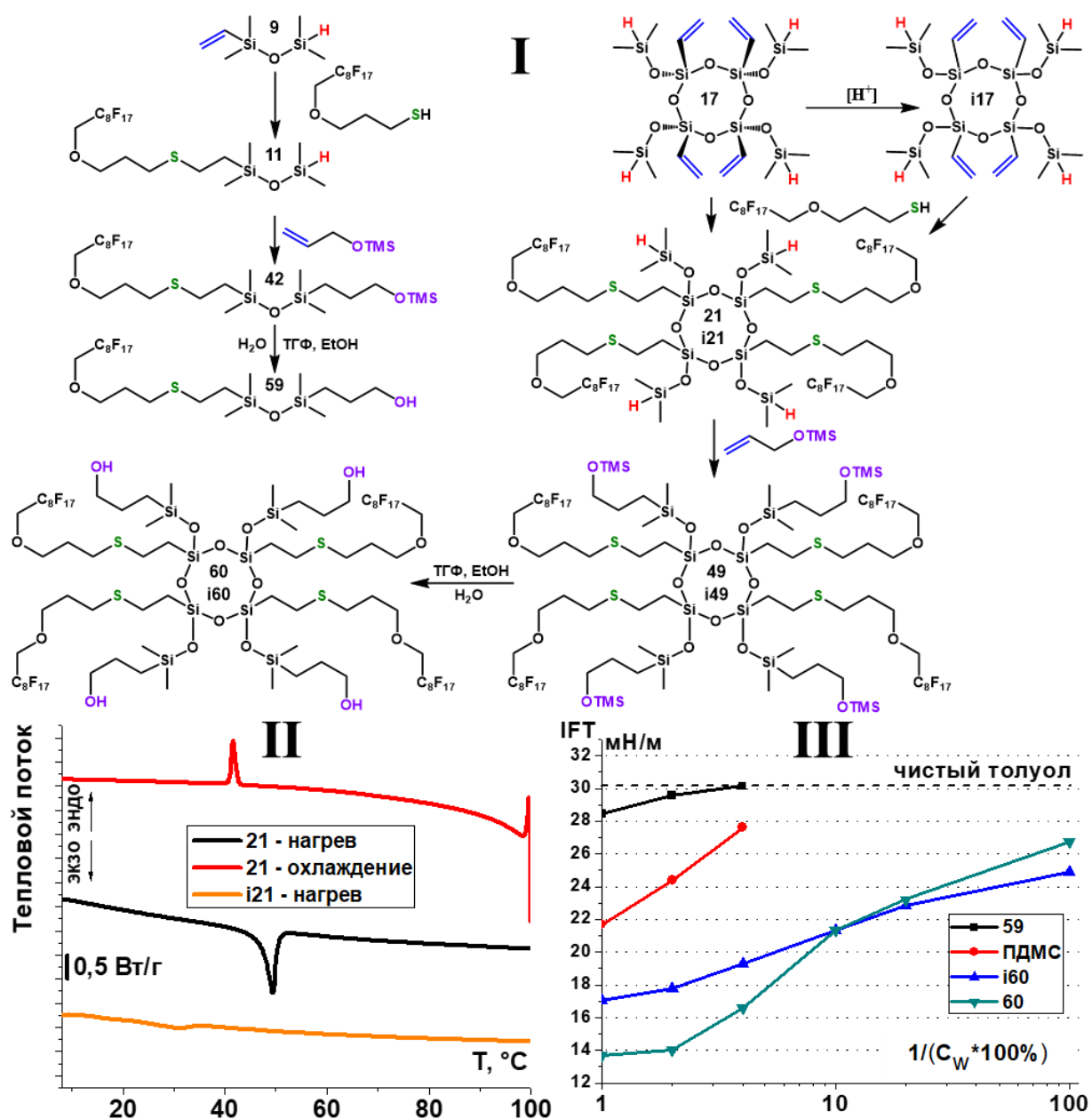


Рисунок 12. Синтез (I) и исследование свойств (II и III) соединений 11, 21, i21, 59, 60 и i60. ПДМС марки НЕО-60 был использован в качестве образца сравнения.

Стереорегулярный цикл с перфторированными заместителями и гидридами является твёрдым кристаллическим веществом с температурой плавления около 50°C. То же самое вещество, но в виде набора изомеров представляет собой аморфную массу, в то время как соответствующий дисилоксан является жидкостью. Превращение этих прекурсоров в поверхностно активные вещества позволяет проследить влияние предорганизации и стереорегулярности на поверхностные свойства

соединений с одинаковыми фрагментами. Например, в данном случае, при идентичной природе ПАВ и равных массовых концентрациях видно значительное различие в способности понижать поверхностное натяжение на границе вода толуол, что говорит о наличии трансляционной энтропии.

Звездообразный полимер с алкокси-группами в ядре на основе силсесквиоксанового тетрацикла был получен в двух вариантах – в виде стереорегулярного соединения и в виде набора изомеров (Рисунок 13).

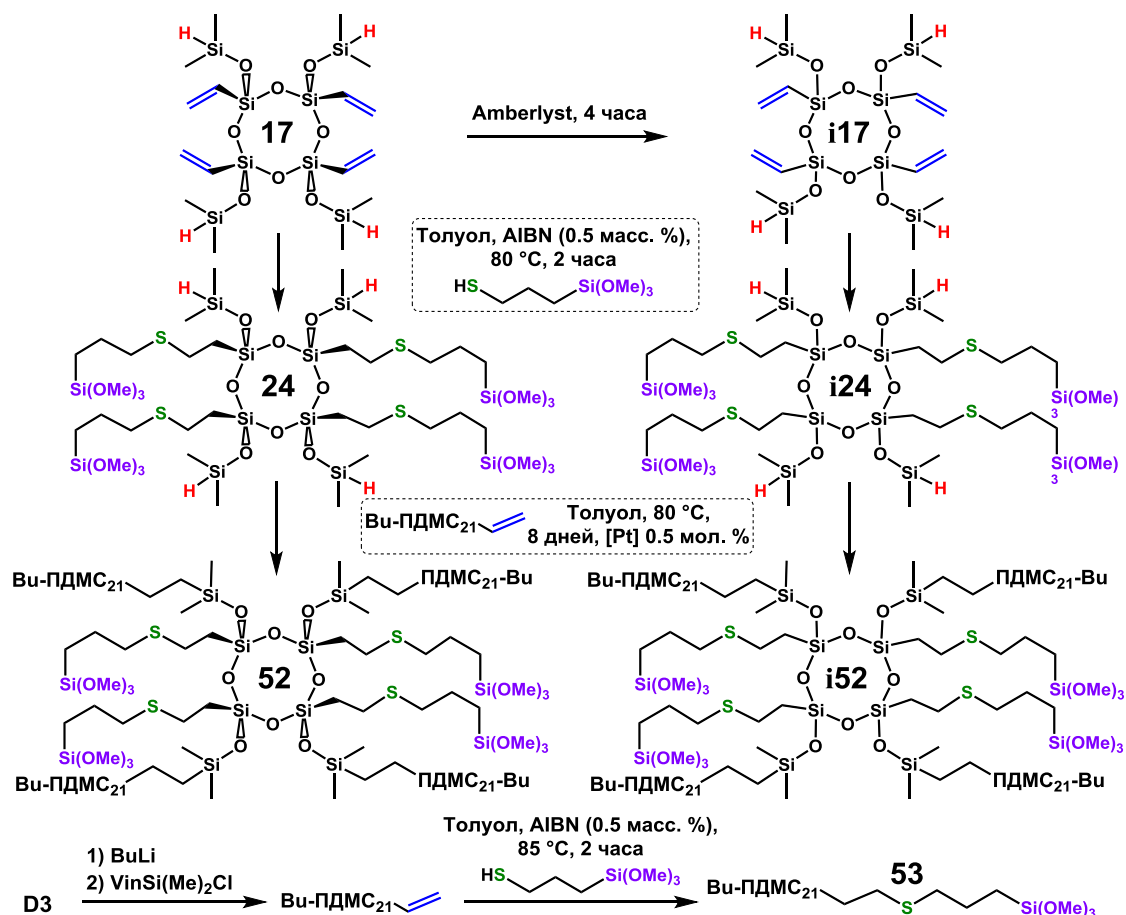


Рисунок 13. Синтез функционального звездообразного полимера и образца сравнения для исследования свойств.

Данные ГПХ, ЯМР и МАЛДИ масспектрометрии подтверждают полное сохранение структуры цикла в ходе последовательных реакций (Таблица 2).

Таблица 2. Данные ГПХ и MALDI масспектрометрии для соединений 17, i17, 24, i24, 52, i52 и 53.

Образец	M_w (кДа)	M_n (кДа)	M_w/M_n	$M_{расч}$ (Да)	MALDI (Да)
17	-	-	-	607,08 [M+Na ⁺]	607,07 [M+Na ⁺]
i17	-	-	-	607,08 [M+Na ⁺]	606,95 [M+Na ⁺]
24	-	-	-	1475,2 [M+Ag ⁺]	1477,3 [M+Ag ⁺]
i24	-	-	-	1475,2 [M+Ag ⁺]	1477,1 [M+Ag ⁺]
52	9,9	9,3	1,06	8430 [M+K ⁺]	8433 [M+K ⁺]
i52	15,1	12,9	1,17	8430 [M+K ⁺]	8436 [M+K ⁺]
Bu-ПДМС₂₁-Vin	3,0	2,6	1,15	1790 [M+Na ⁺]	1793 [M+Na ⁺]
53	3,6	3,2	1,13	2071 [M+Ag ⁺]	2071 [M+Ag ⁺]

Исследование термических свойств соединений 52, i52 и 53 показало что полученные полимерные звёзды не кристаллизуются и имеют более высокую термическую и термоокислительную стабильность по сравнению с соединением 53, поведение которого типично для линейного ПДМС. Ощутимого влияния сульфидной группы на потерю массы соединений не отмечается, что объясняется низкой молекулярной массой фрагмента, отделённого серным мостиком.

Исследование поведения монослоёв данных соединений в ванне Ленгмюра показало, что поверхностное давление и площадь начала конформационного перехода звезды зависят от её стереорегулярности – для набора изомеров звезды характерны меньшая упорядоченность, большие площади начала изотермы поверхностного давления и большее поверхностное давление конформационного перехода по сравнению со стереорегулярной (Рисунок 14).

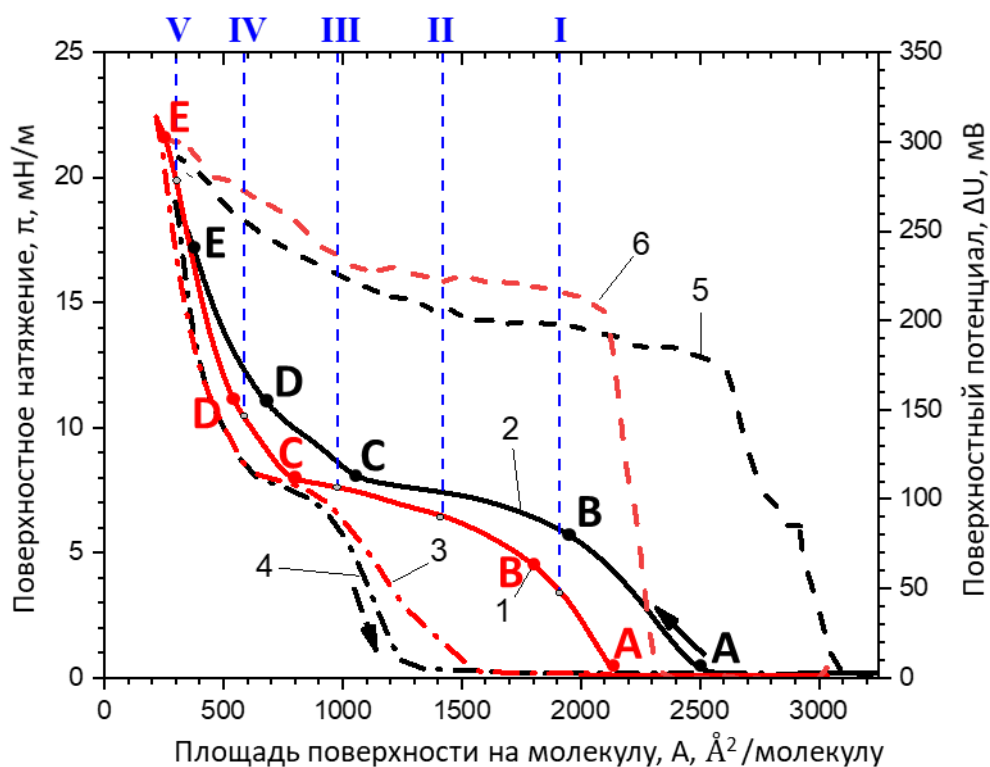
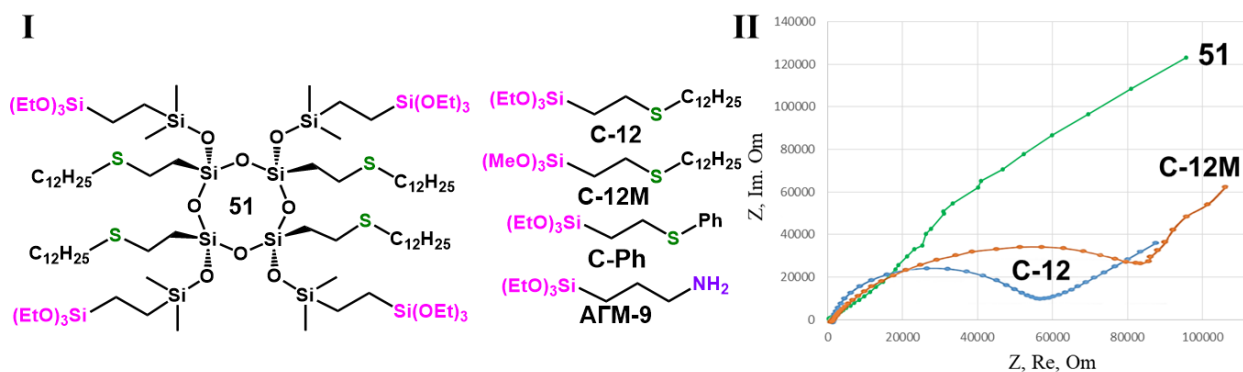


Рисунок 14. а) Изотермы поверхностного давления (1, 3) и поверхностного потенциала (6) от площади поверхности на молекулу ленгмюровской пленки соединения **52** (получены при сжатии (1, 6) и расширении (2) барьеров). Изотермы поверхностного давления (2, 4) и поверхностного потенциала (5) от площади поверхности на молекулу ленгмюровской пленки соединения **i52** (получены при сжатии (2, 5) и расширении (4) барьеров). $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Причина заключается в наличии двух типов лучей, над и под плоскостью цикла. Монослой стереорегулярной звезды более устойчив к коллапсу по сравнению с лучом и набором изомеров, что говорит о большем суммарном взаимодействии стереорегулярной звезды с субфазой и кооперативном эффекте взаимодействующих с субфазой триметоксисилильных групп.

В качестве ещё одного объекта для исследования свойств был выбран цикл с алкоксисилильными и жирными алкильными фрагментами по разные стороны от плоскости цикла. Способность алкоксигрупп связываться с металлическими поверхностями и гидрофобность алкильных цепей делают данное соединение интересным прекурсором для создания конверсионных

покрытий. Для исследования вклада циклического ядра, предорганизирующего фрагменты молекулы, в свойства получаемых покрытий, было проведено сравнение свойств покрытий, полученных на основе цикла с полученными на основе аналогичных по природе органосиланов (Рисунок 15).



Результаты испытаний в камере соляного тумана ...					
III ... конверсионных покрытий на основе соединений 51 и C-12					
	Д16	Д16 + C-12	Д16 + 51	Д16 + 51 (после стресс-теста)	
Время до появления коррозии, ч	21	132	510	510	
IV ... ЛКП, с подслоейными покрытиями на основе 51, C-12, C-Ph и АГМ-9					
	Д16 + ЛКМ	Д16 + АГМ-9 + ЛКМ	Д16 + C-Ph + ЛКМ	Д16 + C-12 + ЛКМ	Д16 + 51 + ЛКМ
Время до появления коррозии, ч	113	140	370	420	684

Рисунок 15. Строение прекурсоров для получения конверсионных покрытий (I) и полученные для этих покрытий диаграммы Найквиста (II) и результаты испытаний в камере соляного тумана (III и IV).

Исследование защитной способности цикла в сравнении с мономерными аналогами показало, что покрытие на основе цикла обладает в 4 раза более высокой защитной способностью по сравнению с аналогичным силаном, при исследовании покрытий в камере соляного тумана. Другой тест, в котором конверсионные покрытия использовали в качестве подслоя под ЛКМ также показал значительное превосходство цикла над силановыми прекурсорами. Особенно интересно его сравнение с результатами, полученными с АГМ-9, который используется для создания такого рода ЛКП в промышленности. Исследование методом импедансной спектроскопии показало, что в условиях, в которых покрытия на основе оргоаноалкоксисиланов C-12 и C-12M уже полностью утрачивают защитную

способность, покрытие на основе цикла 51 продолжает защищать материал подложки, что говорит о качественно более высокой защитной способности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые было установлено сохранение Si-H групп в условиях радикального гидротииолирования при термическом иницировании (AIBN, 85 °C) и фотоиницировании (УФ 365 нм). Показано, что гидротииолирование низкомолекулярных (силан или дисилоксан) соединений идёт как в мягких (УФ, 4 часа) так и в более жёстких (AIBN, 85°C, 1 час) условиях. При гидротииолировании полифункциональных соединений – условия реакции зависят от используемого тиола: с алкильными тиолами реакция полностью протекает только в условиях термического иницирования (AIBN, 85°C, 2-3 часа), в то время как тиолы с электроноакцепторными и стабилизирующими радикал заместителями реагируют в условиях фотоиницирования. Реакции гидротииолирования протекают с количественными (>95%) конверсиями функциональных групп и высокой (>95%) селективностью реакций.

2. Показано, что гидросилилирование силанов с двумя CH₂ группами между атомом серы и Si-H-группой не протекает при температурах до 120 °C. Причина – образование прочного хелатного платинового комплекса, устойчивого в условиях реакции. Применение квантово-химических расчётов позволило предсказать строение комплекса, который далее был выделен и исследован методами РСА монокристалла, ЯМР, MALDI. Он был использован для высокотемпературного (150°C) гидросилилирования смеси винил- и гидридсодержащих полидиметилсилоксанов.

3. Проведено гидросилилирование большого количества серосодержащих субстратов (силанов, дисилоксанов, циклотетрасилсесквиоксана и полифункционального полидиметилсилоксана) с количественными (>95%) конверсиями функциональных групп и высокой (>95%) селективностью реакций. Наличие сульфидной группы увеличивает время гидросилилирования (с нескольких часов до нескольких дней) и

обуславливает более высокую загрузку катализатора (0,1-1 мол%), по сравнению с традиционно используемой (10⁻³-10⁻⁴ мол%). Время, необходимое для достижения высокого (>90%) выхода составляет до 72 часов для низкомолекулярных субстратов и до одной-двух недель для высокомолекулярных. Разработанный метод последовательной модификации полифункциональных кремнийорганических соединений, содержащих группы Si-Vin и Si-H, позволяет селективно вводить полярные (спирты, ПЭГи), неполярные (Ar, Alk, перфтор-Alk) и функциональные (алкоксисилильный) фрагменты в структуру субстрата.

4. Исследование полученных полимеров методами ТГА и ДСК показало, что они обладают высокой термической (290-392 °С) и термоокислительной (281-413 °С) стабильностью и имеют характерные для линейных ПДМС температуры стеклования (117-129 °С). Двухстадийная полимераналогичная модификация цепей (4 мольных % модифицированных звеньев) позволила подавить способность полимеров к кристаллизации.

5. Методом тензиометрии вращающейся капли было установлено, что полученные предорганизованные циклические соединения понижают поверхностное натяжение эффективнее неорганизованных соединений аналогичного строения (натяжение на границе раздела вода-толуол 14-17 мН/м против 28 мН/м). На основе функционального стереорегулярного цикла было получено конверсионное покрытие для металлических поверхностей, обладающее антиобледенительными свойствами. Сравнение данного покрытия с полученными на основе органоалкоксисиланов показало, что использование цикла позволяет увеличить время до появления коррозии в камере соляного тумана с 132 до 510 часов. Исследование поведения монослоя в ванне Ленгмюра показало, что поверхностное давление и площадь начала конформационного перехода звездообразного ПДМС, зависят от стереорегулярности ядра. Для набора стереоизомеров характерны меньшая упорядоченность, большие площади начала изотермы

поверхностного давления и большее поверхностное давление конформационного перехода по сравнению с цис-конфигурацией.

3. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в журналах

- 1) Anisimov A.A., Temnikov M.N., **Krizhanovskiy I.N.**, Timoshina E.I., Milenin S.A., Peregudov A.S., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M. A thiol–ene click reaction with preservation of the Si–H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New J. Chem.* – 2021. – Vol. 45. – P. 5764.
- 2) **Krizhanovskiy I.N.**, Temnikov M.N., Kononevich Y.N., Anisimov A.A., Drozdov F.V., Muzafarov A.M. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14. – P. 3079.
- 3) **Krizhanovskiy I.N.**, Temnikov M.N., Drozdov F.V., Peregudov A.S., Anisimov A.A. Sequential hydrothiolation–hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // *React. Chem. Eng.* – 2023. – Vol. 8. – P. 1005.
- 4) **Krizhanovskiy I.N.**, Frank I.V., Shkinev P.D., Malakhova Y.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Khanin D.A. Janus star-shaped siloxane polymers with oriented alkoxy functional groups. Synthesis and properties // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2024. – **Vol. 8. – P. 1005.**

Тезисы докладов

- 1) **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М. Последовательное гидротиирование и гидросилилирование – новый подход к получению амфифильных силоксановых соединений // Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии", Шерегеш, Россия, 20-26 марта 2022.
- 2) **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М., Ратников А.К., Франк И.В. Последовательное гидротиирование и гидросилилирование – новый подход к получению полифункциональных силоксановых соединений // XV Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение." Москва, Россия, 31 октября – 02 ноября, 2022.
- 3) **Krizhanovskij I.N.**, Frank I.V., Agadzhyanov H.R., Shvydkij N.V., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Anan'ev I.V. Influence of the length of the

hydrocarbon spacer between silicon and sulfur on the reactivity of sulfur-containing silanes in the hydrosilylation reaction // 4th International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol'pin Moscow, Russia, 23-27 May 2023.

4) Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Темников М.Н., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Применение последовательных реакций гидротиилирования и гидросилилирования для получения кремнийорганических ВМС различного строения // IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», Тула, Россия, 8-12 октября 2023.

5) Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н. Применение последовательных реакций гидротиилирования и гидросилилирования для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров // 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 3-20 апреля 2024.

6) **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М., Франк И.В. Последовательное гидротиилирование и гидросилилирование – новый метод синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений // XVI Андриановская конференция Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение, Москва, Россия, 2-6 июня 2024.

7) Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М. Применение последовательных реакций гидротиилирования и гидросилилирования для синтеза функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров // XVI Андриановская конференция Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение, Москва, Россия, 2-6 июня 2024.