

На правах рукописи

АНИСИМОВ АНТОН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ОРГАНОСИЛЕСЕСКВИОКСАНЫ – УНИКАЛЬНАЯ
СИНТЕТИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОНОВ СО СТРОГО
ЗАДАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ: МАКРОЦИКЛИЧЕСКОЙ,
ЗВЕЗДООБРАЗНОЙ И ЛЕСТНИЧНОЙ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	6
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
2.1. Классификация металлоорганосилоксанов	13
2.2. Полимерные металлоорганосилоксаны.....	14
2.3. Индивидуальные металлоорганосилоксаны.....	16
2.3.1. Монофункциональные кремнийорганические прекурсоры	17
2.3.2. Дифункциональные кремнийорганические прекурсоры	19
2.3.3. Трифункциональные кремнийорганические прекурсоры	23
2.3.4. Кремнийорганические прекурсоры полиэдрического строения.....	25
2.3.5. Прекурсоры на основе органотрихлор- и органотриалкоксисиланов	31
2.4. Полифункциональные металлосилоксановые олигомеры.....	38
2.5. Материалы на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов	40
2.6. Выводы из литературного обзора.....	44
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	46
3.1. Синтез функциональных силоксановых макроциклов и их производных.....	46
3.1.1. Перегруппировка металлосилоксанов в присутствии электронно-донорных лигандов.....	46
3.1.2. Синтез макроциклических полиолов в среде угольной кислоты.....	52
3.1.2. Разработка методов синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, содержащих гидридные и винильные функциональные группы	61
3.1.3. Модификация стереорегулярных циклосилсесквиоксанов.....	72
3.1.3.1. Гидросилилирование -SiH групп функциональных фенилциклосилсесквиоксанов.....	72
3.1.4.2 Гидротиилирование -SiVin групп органоциклосилсесквиоксанов	85
3.1.4.3 Последовательное применение реакций гидротиилирования и гидросилилирования для модификации стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов	90
3.1.5 Получение стереорегулярных макроциклов с толильными заместителями при атомах кремния циклосилсесквиоксанового остова	96

3.2.	Звездообразные ПДМС с макроциклическими разветвляющимися центрами	105
3.2.1.	Синтез звездообразных ПДМС методом «прививка к»	105
3.2.2.	Изучение влияния макроциклического ядра на физико-химические свойства звездообразных ПДМС	107
3.2.4.	Синтез звездообразных ПДМС методом «прививка от».....	112
3.2.5.	Синтез «Янус»-звездообразных ПДМС методом последовательного гидротииолирования-гидросилилирования.....	113
3.3.	Лестничные полифенилсилсесквиоксаны	114
3.3.1.	Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов различных молекулярных масс в среде аммиака	114
3.3.2.	Исследование структуры и свойств синтезированных л-ПФСС	119
3.3.2.1.	Исследование дефектности синтезированных л-ПФСС	119
3.3.2.2.	Термическая стабильность л-ПФСС	120
3.3.2.3.	Механические характеристики л-ПФСС	121
3.3.2.4.	Исследование гидродинамических свойств л-ПФСС	123
3.3.3.	Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии».....	125
3.3.3.1.	Регенерация аммиака.....	125
3.3.3.2.	Переработка л-ПФСС до исходного мономера	126
3.4.	Потенциальное практическое применение полученных веществ	128
3.4.1.	Органорастворимые поверхностно-активные вещества	128
3.4.2.	Силоксановые жидкости специального назначения	129
3.4.3.	Защитные покрытия на основе функциональных макроциклов	130
3.4.4.	Материалы на основе л-ПФСС.....	133
3.4.4.1.	Получение сшитых блок-сополимеров на основе л-ПФСС и ПДМС.....	134
3.4.4.2.	Устойчивость л-ПФСС к атомарному кислороду	137
3.4.4.3.	Мембранные свойства л-ПФСС	139
4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	142
4.1	Реагенты и методы исследования.....	142
4.1.1	Реагенты.....	142

4.1.2 Методы исследования.....	142
4.2. Методики синтезов и характеристики соединений	145
5. ВЫВОДЫ.....	190
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	193
7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	215

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одним из основных направлений развития современной науки является создание материалов с заданными свойствами. Понимание основных закономерностей взаимосвязи между структурой и свойствами различных классов соединений позволяет сократить периоды исследования и разработки технологий производства новых материалов, что является критичным для их дальнейшего использования в производстве инновационной продукции.

Одними из перспективных строительных блоков для создания новых материалов с заданной архитектурой являются макроциклические соединения, что обусловлено особенностями их структуры. Наиболее известными представителями макроциклов являются краун-эфиры, циклодекстрины, порфирины, кукурбитурилы и каликсарены. На их основе получены такие уникальные системы как ротаксаны, катенаны, супрамолекулярные гели, донорно-акцепторные макроциклические конъюгаты и т.д. Разработка новых синтетических подходов, которые обеспечили высокие значения селективности и выходов этих соединений, послужили основой для перехода от лабораторного синтеза к промышленному и расширили области их практического применения в различных изделиях и конструкциях с конкурентноспособными технико-экономическим показателями и потребительскими качествами.

Среди макроциклов, силоксановые макроциклы представляют особый интерес, который обусловлен комплексом ценных физико-химических свойств, характерных для силиконов: биосовместимость, гидрофобность, высокая тепло- и морозостойкость и т.д. Стоит отметить, что синтетические подходы, разработанные для получения органических макроциклов, оказались неприменимыми для силоксановых соединений. Классические методы кремнийорганической химии также оказались малоэффективными из-за низких значений селективности и выходов целевых продуктов. На сегодняшний день наиболее результативным методом получения макроциклических силоксанов является темплатный синтез, разработанный в ИНЭОС РАН. Он основан на получении металлоорганосилоксановых прекурсоров из коммерчески доступных реагентов и позволяет направленно и с высокими выходами получать силоксановые макроциклы с определенными размером цикла (от 3 до 12 Si-O звеньев) и конфигурацией (*цис*- и *трис-цис-трис-транс*-). Исследование физических свойств данных соединений, не содержащих мезогенных групп, показало, что практически все они проявляют мезоморфные свойства в широком интервале температур. Была определена роль геометрии молекул и химического строения неорганической и органической частей макроциклов в формировании мезоморфных структур различной размерности и в проявлении полимезоморфных свойств.

Несмотря на достигнутые успехи в синтезе силоксановых макроциклов, на момент выполнения диссертационного исследования не было разработано единой синтетической платформы для получения их функциональных производных. Это, в свою очередь, открыло бы путь к получению различных по структуре и свойствам новых полимерных материалов. В литературе описано всего несколько примеров использования стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов для создания новых полимерных систем, что делает данное диссертационное исследование крайне актуальным с фундаментальной и практической точек зрения.

Степень разработанности темы исследования. К моменту постановки цели данной работы был известен направленный синтез полиэдрических органометаллосилоксанов и стереорегулярных силоксановых макроциклов на их основе, разработанный в ИНЭОС РАН. Этот темплатный подход позволил получить с высокими выходами силоксановые макроциклы с определенным размером остова и строго заданной конфигурацией. Ранее направленное получение таких объектов традиционными методами кремнийорганической химии было не достижимо. В мировой литературе описаны методы получения силоксановых макроциклов, при этом основное внимание уделено четырехзвенным силоксановым макроциклам или структурам типа «double decker». Также стоит отметить, что на сегодняшний день получено и исследовано крайне мало полимерных материалов на основе силоксановых макроциклов, что связано с ограниченным количеством методов направленного синтеза этих соединений и их функциональных производных.

Цель и задачи. Целью работы является разработка синтетических подходов к получению новых индивидуальных и полимерных соединений со строго заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилсесквиоксанов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Разработать общую методологию получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов в качестве единой платформы для синтеза новых полимерных форм заданного состава и архитектуры;
- 2) Синтезировать различные по химической природе производные стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с использованием реакций гидросилилирования и гидротиилирования в различной последовательности;
- 3) Разработать общую методологию получения звездообразных полидиметилсилоксанов с органоциклосилсесквиоксановым разветвляющим центром и узкодисперсными монофункциональными полидиметилсилоксановыми лучами с использованием метода «прививка к»;

- 4) Разработать альтернативный метод синтеза звездообразных полимеров с органоциклосилсесквиоксанным разветвляющим центром с использованием метода «прививка от»;
- 5) Исследовать процесс конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака и разработать универсальный метод синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов с регулируемыми в широком диапазоне значениями молекулярных масс;
- 6) Исследовать физико-химические свойства синтезированных соединений и установить для них взаимосвязь «структура-свойство»;
- 7) Оценить применимость полученных соединений как потенциально новых объектов в конкретных областях практической деятельности.

Научная новизна.

- 1) Разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из металоорганосилоксанов с высокими выходами (от 70 до 90%), определенным размером цикла (3, 4, 5, 6, 8 и 12 Si-O звеньев), конфигурацией (*цис*- и *трис-цис-трис-транс*-) и функциональностью (фенил-, толил- метил-, гидрид-, винил-, гидроксигруппами у атома кремния);
- 2) Синтезирована библиотека (23 соединения) различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, борорганические, спиртовые, алифатические) с использованием реакций гидросилилирования и гидротиилирования;
- 3) Впервые разработан синтетический подход последовательного применения реакций гидротиилирования и гидросилилирования для модификации макроциклов, содержащих в структуре винильную и гидридную группы. Новый метод позволяет получать широкий спектр амфифильных соединений с «Янус»-структурой как мономерной, так и полимерной природы;
- 4) Разработана схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксанными ядрами с выходами 67-98% методом «прививка к». Показано, что наличие циклического разветвляющего центра приводит к подавлению кристаллизации ПДМС при концентрациях модифицирующих звеньев в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами, и не оказывает влияние на температуру стеклования;
- 5) Разработан альтернативный способ синтеза звездообразных ПДМС методом «прививка от» путем использования полигидроксильной формы макроциклического фенилсилоксана в качестве инициатора полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в среде жидкого аммиака,

существенно расширяющий перспективы практического использования таких звездообразных ПДМС;

6) Разработан не имеющий аналогов метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетrasilоксанта тетраола в среде аммиака. Установлено определяющее влияние температуры и содержания воды в системе на регулирование молекулярно-массовых характеристик л-ПФСС в широких пределах (20-1000 кДа). Показано, что высокомолекулярные л-ПФСС (от 500 кДа) способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), прочные ($\sigma = 44$ МПа), гибкие ($\epsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_d^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции;

8) Разработанные методы синтеза в среде жидкого аммиака являются универсальными для проведения многих химических процессов, в том числе полного рецикла л-ПФСС, относятся к экологически безопасным технологиям и соответствуют принципам «зеленой химии»;

9) Показан высокий практический потенциал материалов на основе силоксановых макроциклов для использования в качестве маслорастворимых ПАВ, конверсионных покрытий, специальных жидкостей с широким рабочим температурным диапазоном, газоразделительных и пермеационных мембран, пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и электротехнических устройствах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в установлении фундаментальной взаимосвязи «структура-свойство» для различных структурных форм соединений, полученных на основе стереорегулярных силоксановых макроциклов, что позволяет прогнозировать и настраивать свойства подобных систем, а также получать материалы с заданными ценными характеристиками. Практическая значимость заключается в получении материалов различного назначения на основе стереорегулярных органоциклосилесквиоксанов: амфифильные макроциклические функциональные органосилесквиоксаны – маслорастворимые ПАВ и конверсионные покрытия; звездообразные ПДМС с макроциклическим разветвляющим центром – жидкости с широким рабочим температурным диапазоном и низкой вязкостью; лестничные ПФСС – эффективные газоразделительные и пермеационные мембраны, пленочные материалы с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивостью к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и элементов изоляции для электротехнических устройств высокой мощности, жесткие блоки для синтеза силоксановых и иных блок-сополимеров.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в разработке эффективных стратегий молекулярного дизайна и универсальных схем синтеза широкого ряда

новых соединений (индивидуальных и полимерных) различного химического строения и выявлении основных закономерностей между их химической структурой и физико-химическими свойствами. Для синтеза прекурсоров и целевых соединений использовались различные реакции элементоорганического синтеза. Заданное химическое строение и высокая чистота целевых продуктов и промежуточных соединений подтверждались комплексом современных физико-химических методов анализа: гель-проникающая хроматография, РСА, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F и ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопия, MALDI-TOF и HRMS (ESI) масс-спектрометрия и элементный анализ.

Для исследования свойств новых синтезированных соединений был использован широкий спектр современных физико-химических методов: ТГА, ДСК, реометрия, вискозиметрия, вакуумная первапорация и метод Дайнесса-Баррера, обработка полученных л-ПФСС атомарным кислородом, определение поверхностного натяжения по методу вращающейся капли.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с высокими выходами;
2. Синтез библиотеки (23 соединения) различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, борорганические, спиртовые, алифатические) с использованием реакций гидросилилирования и гидротиилирования;
3. Синтетические подходы последовательного применения реакций гидротиилирования и гидросилилирования для модификации макроциклов, содержащих в структуре винильную и гидридную группы;
4. Схемы синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами с высокими выходами методом «прививка к»;
5. Результаты исследования влияния разветвляющего центра и длины луча на физико-химические свойства звездообразных ПДМС;
6. Способ синтеза звездообразных ПДМС методом «прививка от» путем использования *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в качестве инициатора полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в среде жидкого аммиака;
7. Метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака;
8. Оценка универсальности методов синтеза в среде жидкого аммиака для проведения многих химических процессов, в том числе полного рецикла л-ПФСС, которые относятся к экологически безопасным технологиям и соответствуют принципам «зеленой химии»;

9. Результаты исследования физико-химических характеристик л-ПФСС, полученных в среде аммиака, и сравнение их с известными в литературе;
10. Результаты, демонстрирующие применимость амфифильных макроциклических функциональных органосилескквиоксанов в качестве маслорастворимых ПАВ и конверсионных покрытий, звездообразных ПДМС с макроциклическим разветвляющим центром в качестве ПМС жидкостей с широким рабочим температурным интервалом, лестничных ПФСС в качестве газоразделительных и первапорационных мембран, пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и электротехнических устройствах.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы самостоятельно выбрано направление исследования, сформулированы научные цель и задачи, на основе стереорегулярных органоциклосилескквиоксанов разработана уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой, синтезировано большинство целевых соединений и прекурсоров. Автор координировал изучение свойств полученных соединений, провел анализ и обобщил все экспериментальные результаты, полученные как лично, так и при выполнении под его непосредственным руководством работ в рамках различных проектов. Все ключевые экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Степень достоверности и апробация работы. Универсальность разработанной синтетической базы на основе стереорегулярных органоциклосилескквиоксанов подтверждается получением широкого ряда новых соединений разнообразного химического строения (макроциклического, звездообразного, лестничного), обладающих набором ценных физико-химических свойств. Достоверность полученных знаний и закономерностей «структура–свойство» обоснована как большим числом объектов исследования, так и использованием целого комплекса современных научных методов их исследования, а также публикацией основных результатов работы в виде статей и обзоров в ведущих научных журналах.

Основные результаты диссертационной работы были представлены автором в виде докладов разного уровня (стендовые, устные, приглашенные, пленарные) на 13 всероссийских и международных конференциях, в том числе: VI Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2016), X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017», II школа-конференция «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами» (Санкт-Петербург, 2017), 8th International IUPAC Symposium «Macro- and supramolecular architectures and materials: multifunctional materials and

structures» (МАН-17) (Сочи, 2017), XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Moscow, 2018), IV Всероссийская конференция с международным участием «IV Российский день редких земель» (Москва, 2018), International Conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019" (Москва, 2019), Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, 2021), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (п. Эльбрус, 2021), XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение», 2ая школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, 2022), Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии" (п. Шерегеш, 2022), Шестнадцатая международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2022), IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023), XVI Andrianov Conference «Organosilicon Compounds: Synthesis, Properties, Applications» (Москва, 2024).

Публикации. По результатам работы опубликовано 30 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 220 страницах, содержит 112 рисунков, 31 схему и 28 таблиц, библиография включает 264 наименования.

Диссертационная работа была выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в период с 2012 по 2024 гг. Задачи по разработке методов синтеза и исследованию свойств новых индивидуальных и полимерных соединений со строго заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилсесквиоксанов, изложенные в данной работе, решались при выполнении грантов РФФИ (20-33-70253, 18-33-00898, 13-03-00932) и РФФИ (21-73-10178, 21-73-20225, 18-73-10152), а также в рамках Госзадания ИНЭОС РАН.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Металлоорганосилоксаны (МОС) – соединения, молекулы которых содержат группировку R-Si-O-M, где М – атом металла, несущий эффективный положительный заряд. Это достаточно обширный класс соединений, который занимает промежуточное место между силоксанами и силикатами.Metalлоорганосилоксаны, подобно силикатам, содержат силоксановую и металлосилоксанолятную группировки, с органосилоксанами они имеют такие общие структурные единицы, как органический радикал и силоксановая группировка. Этот класс соединений вызывал и вызывает интерес у исследователей, они рассматриваются как прекурсоры для получения силикатных материалов [1–6], и, в особенности, для получения модельных соединений гетерогенных катализаторов. Один из наиболее эффективных непрямых методов изучения гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов [7–9] заключается в синтезе поверхностно-имитирующих комплексов. Структурные особенности и реакционная способность этих комплексов металлов в значительной степени должны способствовать пониманию процессов, происходящих на поверхности катализатора на молекулярном уровне [10].

Первым представителем металлоорганосилоксанов считается триэтилсиланолят натрия Et_3SiONa . Он был получен А. Ladenburg в 1871 г. [11] взаимодействием триэтилсиланола с металлическим натрием в эфире (Схема 1).

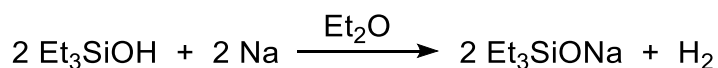


Схема 1. Синтез триэтилсиланолята натрия.

Однако металлоорганосиланоляты и металлоорганосилоксаноляты щелочных металлов представляют собой отдельную подгруппу металлосодержащих кремнийорганических соединений в силу своей повышенной реакционной способности и широкого использования в синтезе различных органосилоксанов, как мономерных, так и полимерных, а также их успешного использования в синтезе МОС переходных и редкоземельных элементов, поэтому далее их синтез и строение не будут рассматриваться.

2.1. Классификация металлоорганосилоксанов

Металлоорганосилоксаны можно разделить на три неравные группы, имеющие яркие отличительные признаки, которые и лежат в основе отнесения этих объектов в ту или иную категорию. К первой группе относятся статистические металлоорганосилоксановые полимеры с нерегулярным расположением атомов металлов в структуре полимера. Ко второй – индивидуальные металлоорганосилоксаны строго определенной архитектуры с широким

набором используемых металлов, играющих определяющую роль в формировании той или иной структуры этих молекул. Наконец, к третьей группе относятся полифункциональные металлоорганосилоксановые олигомеры с атомом металла в качестве разветвляющего центра. Все три группы имеют свои отличительные признаки, способы получения и области практического применения, которые фактически не пересекаются, при том, что состоят, порой, из того же самого набора химических элементов. Это означает, что в данной области развитие эмпирических подходов позволило тонко управлять структурой, а через нее и свойствами целевых продуктов. Далее последовательно будут рассмотрены все три группы.

2.2. Полимерные металлоорганосилоксаны

Первые упоминания о полимерных металлоорганосилоксанах относятся к середине прошлого века, когда К. А. Андриановым был опубликован способ получения искусственных смол, где мономерные или полимерные гидроксилсодержащие кремнийорганические продукты обрабатывались мелкодисперсными металлами (Al, Fe, Mg и др.) или их гидроксидами [12] (Схема 2а,б).

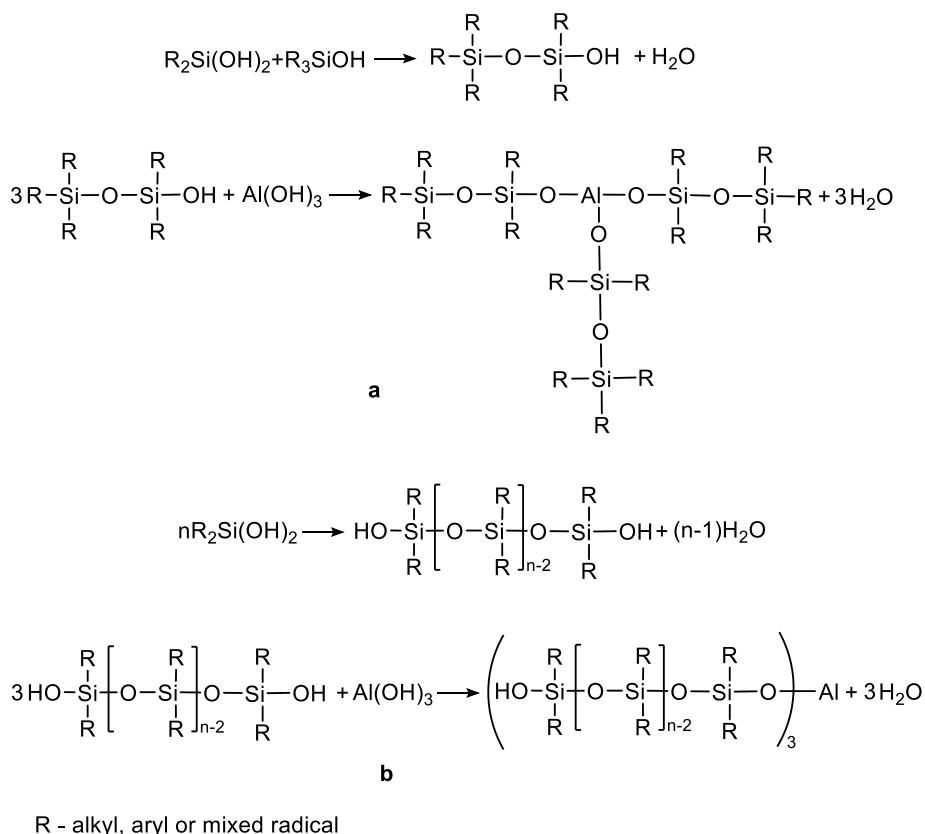


Схема 2. Получение искусственных смол по методу Андрианова [12].

В 50-70-х годах прошлого столетия работы по синтезу полимерных металлоорганосилоксанов и исследованию их свойств получили свое дальнейшее развитие, как

в СССР, так и за рубежом. В качестве одного из наиболее удобных методов синтеза таких полимеров К. А. Андриановым и соавторами была предложена реакция обменного разложения [13–15] (Схема 3а).

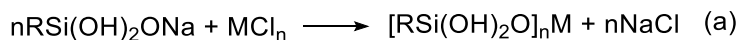


Схема 3. Схема синтеза металлоорганосилоксанов по реакции обменного разложения (а) с последующей перегруппировкой образующегося полимера (b).

Авторами было установлено [16], что процесс поликонденсации металлоорганосилоксанов на основе трифункциональных кремнийорганических мономеров сопровождается конденсацией гидроксильных групп у атома кремния и процессами перегруппировки, приводящими к образованию полимерных продуктов с переменным отношением кремний : металл (Схема 3b). Позднее, эти выводы были подтверждены на примере полижелезофенилсилоксана в работе [17].

Реакцией обменного разложения натриевых солей органосилантриолов галогенидами металлов получают различные полиметаллорганосилоксаны, содержащие ионы Al [13; 15], Ti [18], Sn [19], Mg [20], Fe [14; 16], Cu, Co, Ni, Cr, Ti [16]. Свойства таких металлосодержащих полиорганосилоксанов заметно отличаются от уже хорошо изученных соединений. Так, они имеют невысокие молекулярные массы, легко растворяются в органических растворителях, но при повышении температуры не переходят в вязкотекучее состояние [21]. Позднее, К. А. Андриановым, А. А. Ждановым и М. М. Левицким было сделано предположение, что молекулы таких соединений могут иметь разветвленную циклолинейную структуру [16] (Рисунок 1). На современном уровне представлений, такая структура имеет мало общего с реальностью, но авторы, безусловно, имели право на такое видение, поскольку оно не противоречило имевшимся в их распоряжении результатам анализа состава и структуры.

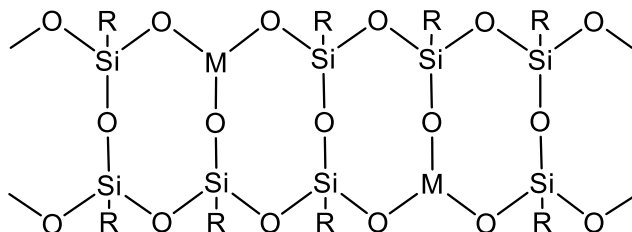


Рисунок 1. Предполагаемая циклолинейная структура полимерных металлоорганосилоксанов [16].

Несмотря на теоретические представления о структуре металлоорганосилоксанов того времени, они нашли широкое практическое применение, что говорит о главном достоинстве использованных методов получения – они просты и хорошо воспроизводимы. По разработкам К. А. Андрианова и А. А. Жданова был осуществлен промышленный синтез таких полиметаллоорганосилоксанов, как полиалюмооргано-, полтитанооргано- и полижелезоорганосилоксаны. Полимерные металлоорганосилоксаны нашли свое применение в качестве модификаторов ацетатного волокна [22], термостабилизаторов силоксановых каучуков [23], катализаторов некоторых органических реакций [24–27], а также отвердителей эпоксидных смол [28]. Наибольшее распространение получили полиалюмосилоксаны. Они использовались в качестве добавок при производстве термостойких лаков и композиционных пластических масс, а также для повышения влагостойкости фенолформальдегидных смол, используемых для получения стеклотекстолитов [29].

Работы тех лет, посвященные синтезу и использованию полимерных металлоорганосилоксанов, можно увидеть в монографиях К. А. Андрианова [30], М. Г. Воронкова [31], а также в книге под редакцией В. В. Коршака [32] и в книге «Неорганические полимеры» под редакцией F. Stone и W. Graham [33].

Ранние исследования были в основном эмпирическими, а спрос на практическое применение диктовал простоту методик получения и исходных соединений. Но стоит отметить, что именно успехи, достигнутые «пионерами» кремнийорганической химии, предопределили дальнейшее развитие этой области.

2.3. Индивидуальные металлоорганосилоксаны

Успехи в синтезе полимерных металлоорганосилоксанов стали движущей силой для развития исследований в данной области. Дальнейшее открытие новых свойств, ценных с практической точки зрения, а также расширение областей применения требовали создания новых подходов и самое главное – оценки вкладов того или иного элемента структуры в интегральные характеристики металлоорганосилоксановых полимеров. Неудивительно, что, начиная с 60-х годов прошлого столетия, стало развиваться направление по синтезу и исследованию свойств индивидуальных металлоорганосилоксанов, которое получило свое бурное развитие в начале 90-х годов.

Для синтеза индивидуальных металлоорганосилоксанов используют соединения моно-, ди- и трифункционального кремния, в качестве которых в основном выступают моносиланолы, дисиланолы и силоксандиолы, а также силантриолы и трисиланолы, что в сочетании с разнообразием ионов металлов обеспечивает многообразие структурных форм образующихся

молекул – от простых и димерных молекул МОС до циклических структур, сложных спироциклов и полиэдров.

2.3.1. Монофункциональные кремнийорганические прекурсоры

Металлоорганосилоксаны, полученные на основе монофункциональных силанов (R_3Si-), представляют собой либо единичные ионы металлов, соединенные с триорганосилокси-группой $R_3Si(O)-M(CH_3)_3$ (Схема 4) [34; 35], либо их ассоциаты (димеры или тетрамеры, а иногда и гептамеры) (Рисунок 2-Рисунок 3, Схема 5-Схема 6), в которых ионы металлов разделены силоксановыми лигандами [36–38].

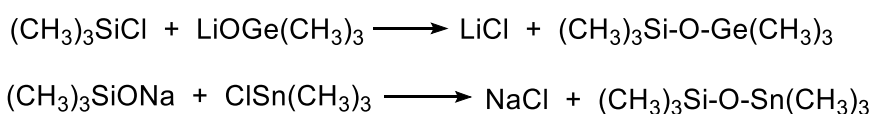


Схема 4. Синтез мономерных германо- и станносилоксанов.

Обычно для синтеза таких соединений используют силанолы и силаноляты щелочных металлов, ацилосиланы, гексаметилдисиоксан или алкоксисиланы. Чаще всего это триметилхлорсилан или триметилсиланоляты щелочных металлов. В качестве источника переходного металла используют их галогениды (чаще всего хлориды), реже металлоорганические соединения, их алкоголяты или оксиды металлов.

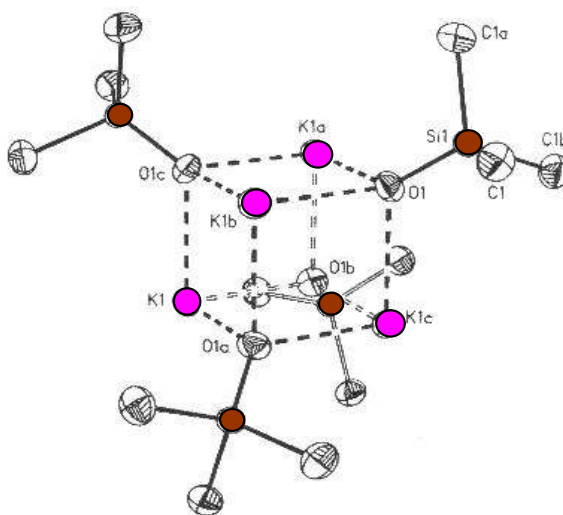


Рисунок 2. Молекулярная структура силанолята калия $[Me_3Si(O)K]_4$, где Si (●), K (●), O (●), Me (●) [36].

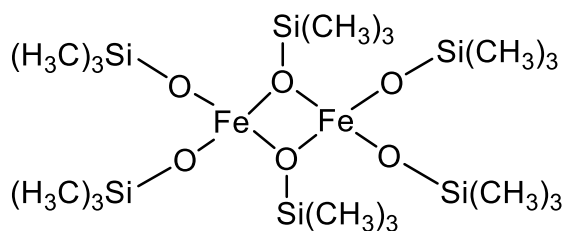
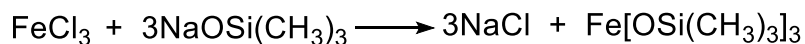
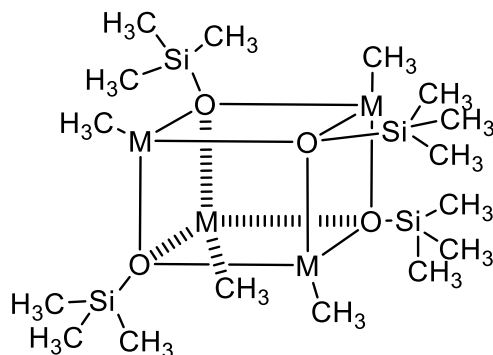
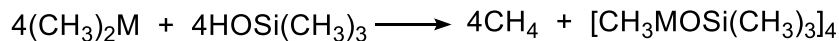


Схема 5. Синтез и структура трис-триметилсилоксижелеза [37].



M = Cd, Zn

Схема 6. Синтез и структура триметилсиланолятов цинка и кадмия [38].

Синтез многих МОС, полученных на основе соединений монофункционального кремния, и их структуры описаны в книге М. Г. Воронкова [31], двух обзорах Н. Schmidbaur [39; 40], в статье [41], а также в обзоре [42].

Не так давно в работе [43] была опубликована кристаллическая структура триметилсиланолята лития (Рисунок 3), которая представляет собой ассоциат из семи молекул триметилсиланолята лития и одной молекулы тетрагидрофурана – $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$, который был получен при взаимодействии $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ с LiMe в ТГФ и выкристаллизован из толуола.

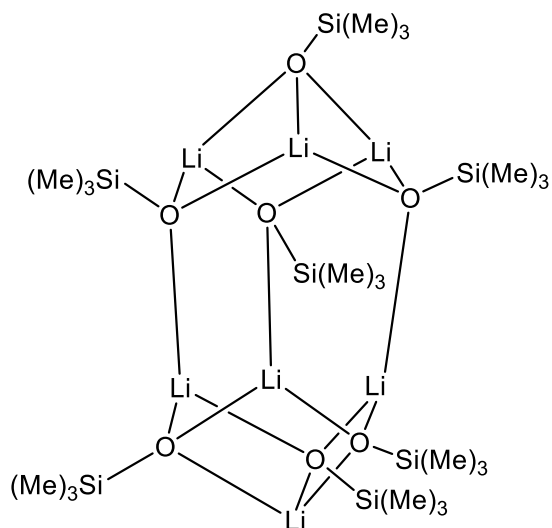


Рисунок 3. Молекулярная структура $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$ [43].

Структура $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$ имеет закрытое тригональное антипризматическое расположение семи атомов лития, которые связаны с семью мостиковыми кислородами μ_3 -О силанолятного лиганда.

2.3.2. Дифункциональные кремнийорганические прекурсоры

Структура металлоорганосилоксанов, синтезированных на основе дифункциональных силанов ($\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$) и силоксанов, является более сложной по сравнению с монофункциональными. Обычно в этом случае в качестве исходных кремнийорганических прекурсоров используются соединения, содержащие две силанольные группы $-\text{Si}(\text{OH})_2$, с одной или несколькими силоксановыми связями, которые чаще всего переводят в силоксаноляты щелочных металлов. В качестве источников ионов металлов используют различные металлосодержащие соединения – хлориды, оксиды, хлорокисы металлов и др.

Молекулы образующихся соединений могут представлять собой гетероциклы, содержащие кремний и другие элементы (Схема 7) [44], могут включать также и единичные ионы металлов, но уже в виде гетероатома в силоксановых спироциклах (Рисунок 4), причем образование некоторых структур может сопровождаться конденсацией силанольных групп, как это происходит, например, в работе [45], где наблюдается увеличение тетрафенилдисилоксанолятного фрагмента исходного кремнийорганического прекурсора до октафенилтетрасилоксанолятного фрагмента в целевом МОС. Более интересные структуры представляют собой несколько ионов металлов (одного или разного типа), замкнутые в единое целое силоксановыми лигандами (Рисунок 5-Рисунок 6, Схема 8-Схема 11).

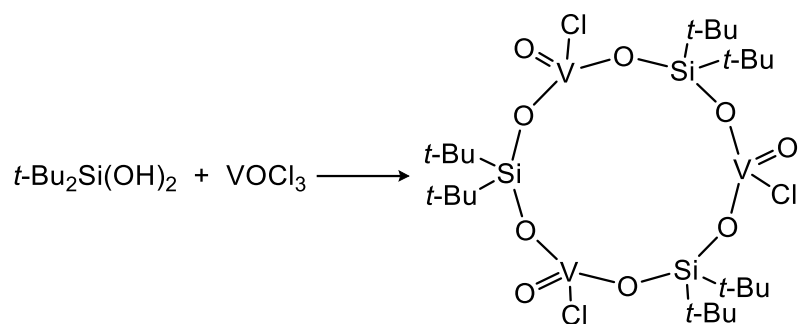


Схема 7. Синтез гетероциклического ванадийсилосана [44].

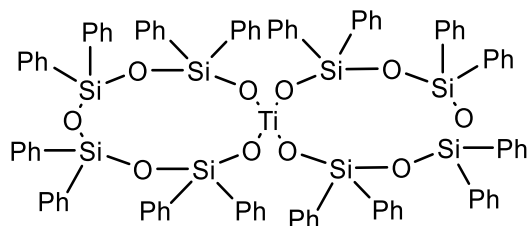


Рисунок 4. Структура спироциклического гексадодекафенилтитаноктасилоксана [45].

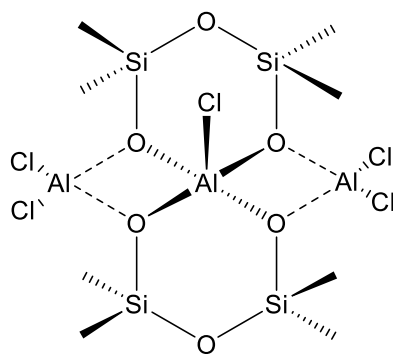


Рисунок 5. Структура $\{[(O)Si(Me)_2-O-Si(Me)_2(O)]_2[AlCl_2)_2(AlCl)]\}$ [46; 47].

Еще один редкий пример – структуры металлосилоксановых комплексов, содержащие метильные группы у атома кремния [48]. Они образуются при взаимодействии $Ta(OEt)_5$ и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксандиола ($HOSiMe_2OSiMe_2OH$). В зависимости от соотношения реагентов 1 и 2 образуется либо димерный комплекс 3, либо комплекс более сложной структуры 4 (Схема 8).

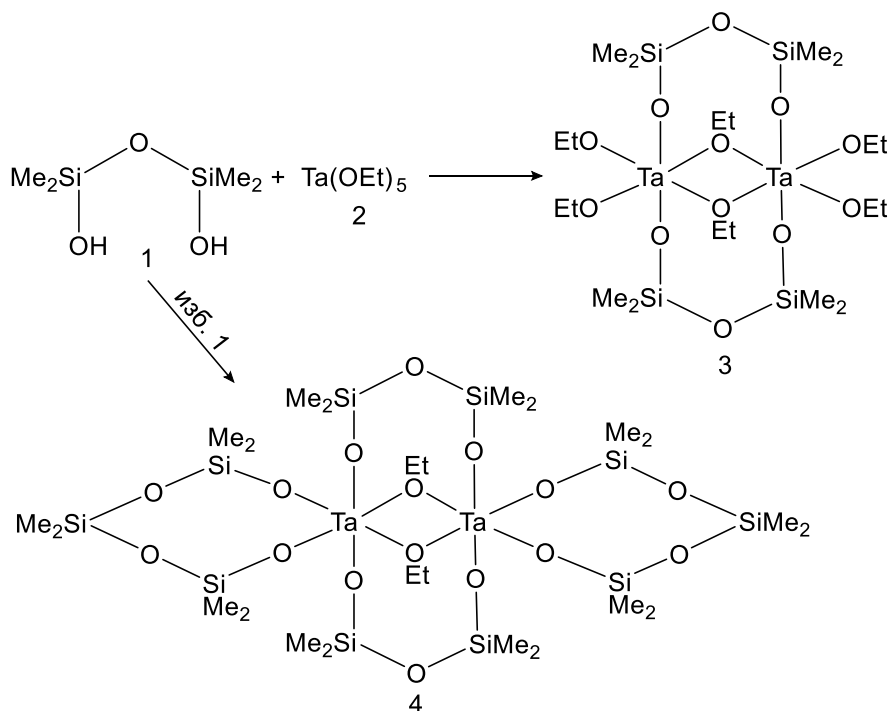


Схема 8. Синтез и структура комплексов с танталом 3 и 4 [48].

Реакция хлорида кобальта (II) с тетрафенилсилоксанолятом лития в ТГФ, с последующей экстракцией раствором пиридина в толуоле, после удаления ТГФ дает биметаллический комплекс, содержащий два разных металла (Рисунок 6) [49].

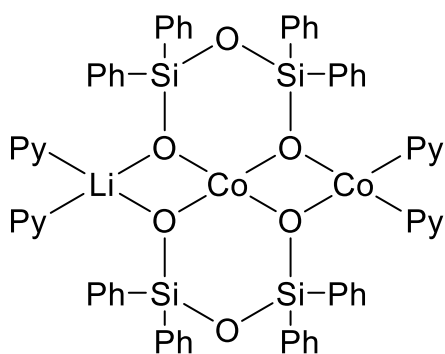


Рисунок 6. Структура комплекса $[\text{Co}\{\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\}_2-\mu-(\text{LiPy}_2)-\mu-(\text{CoClPy})]$ [49].

Реакция дисилоксандиола, содержащего *t*-Bu-группу, с бис(триметилсилил)амидом марганца в ТГФ приводит к образованию монометаллического спироциклического соединения, содержащего три иона марганца (Схема 9) [50].

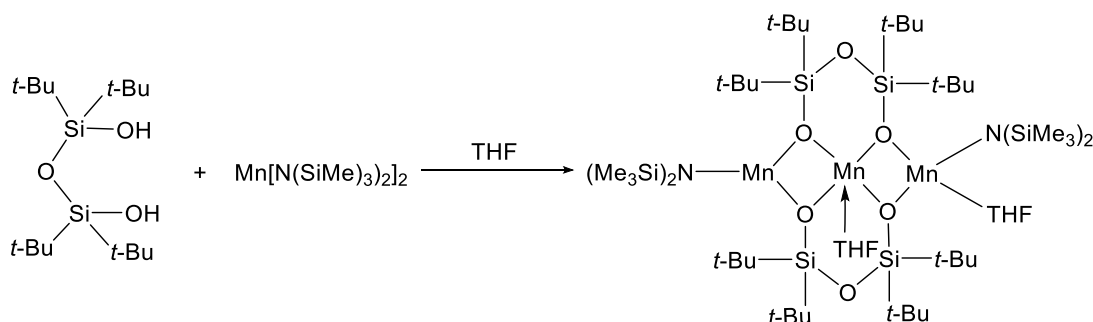


Схема 9. Синтез и структура $\{[O(Ph_2SiO)_2]_2Mn_3[N(SiMe_3)_2]_x(THF)_2(THF)_{0.5}\}$ [50].

Полициклический алюмосилоксан $[Ph_2SiO]_8[Al(O)OH]_4 \cdot Et_2O$ получен реакцией дифенилсиландиола с третбутоксисилилгидридом (Схема 10) [51].

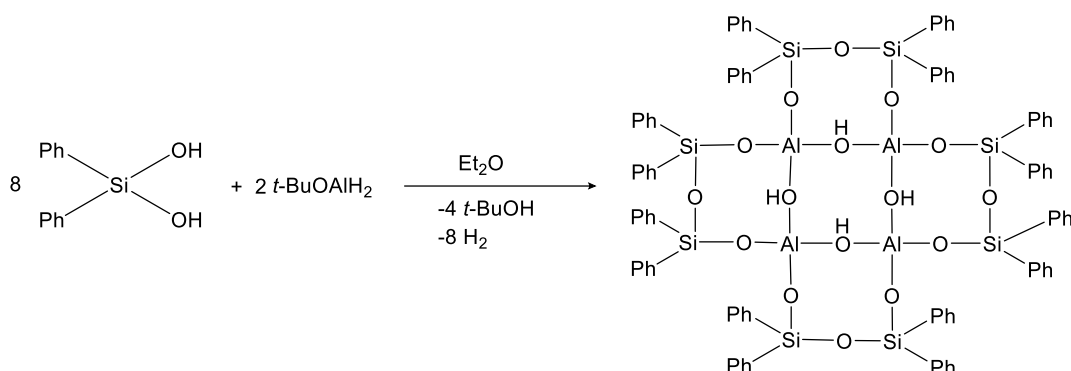


Схема 10. Синтез $[(Ph_2Si)_2O_3]_4Al_4(OH)_4$ [51].

Примеры синтеза структур металлоорганосилоксанов на основе дифункциональных дифенилсиландиола, тетрафенилдисилоксандиола или тетратретбутилдисилоксандиола представлены в обзоре A. Sullivan [52], а также в обзорах H. Roesky и соавторов [53] и F. Edelmann [54].

Большое количество сложных спироциклических металлоорганосилоксанов было получено группой F. Edelmann на основе редкоземельных элементов, а также других ионов металлов. Для их синтеза авторы использовали в основном реакцию взаимодействия тетрафенилдисилоксандиола с силиламидными прекурсорами солей лантаноидов $Ln[(NSiMe_3)_2]_3[LiCl(THF)_3]_3$. Также использовались тетрафенилдисилоксаноляты щелочных металлов (лития, натрия и калия), полученные *in situ* взаимодействием с *n*-бутиллитием, либо с бис(триметилсилил)амидами щелочных металлов $MN(SiMe_3)_2$, где $M = Li, Na, K$, которые затем участвовали в реакции с безводными хлоридами редкоземельных элементов в среде ТГФ или диметоксиэтана. Один из первых примеров таких соединений приведен на Схема 11. Следует отметить, что «силиламидный» подход к синтезу различных МОС считается на данный момент достаточно удачным в реакциях с силанолами различной молекулярной структуры, поскольку в этом случае единственный побочный продукт реакции – это гексаметилдисилазан.

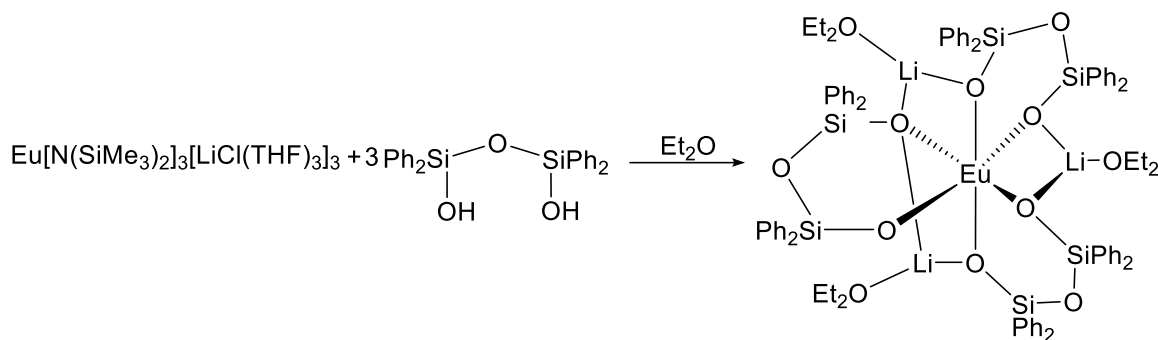


Схема 11. Синтез и структура комплекса литийевропейсийсилосана [55].

На Схема 12 представлена иная молекулярная структура металлоорганосилоксана, полученная по реакции силиламида натрия с тетрафенилдисилоксандиолом с последующим взаимодействием с иодидом самария [56].

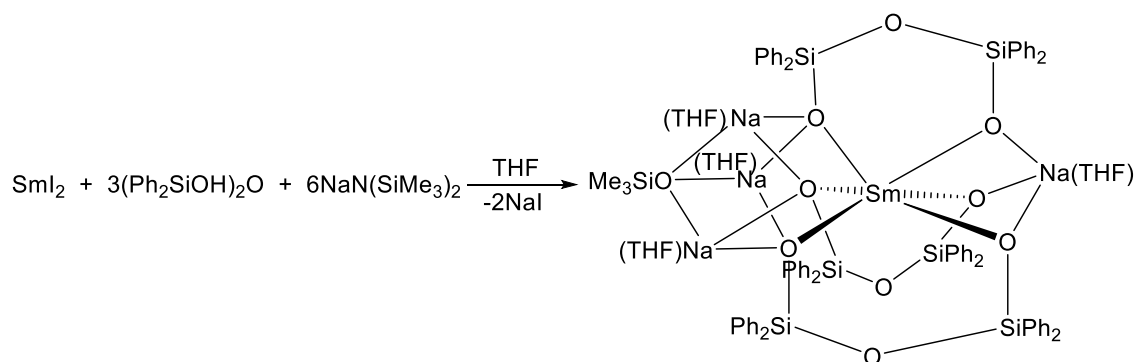


Схема 12. Синтез $[\text{Me}_3\text{SiO}\{\mu\text{-Na}(\text{THF})_3\}\text{Sm}\{\mu\text{-}[(\text{Ph})_2\text{SiO}]_2\}_3\text{Na}(\text{THF})]$ [56].

F. Edelmann и соавторами было показано, насколько разнообразна может быть структурная химия гетеробиметаллических (Ln/M , M – щелочной металл) комплексов с редкоземельными элементами. Их исследования представлены в обзорах [54; 57] и статьях [58–63].

2.3.3. Трифункциональные кремнийорганические прекурсоры

МОС, полученные на основе соединений трифункционального кремния ($\text{RSi}\equiv$), также имеют различную молекулярную организацию. Их структура определяется как строением исходного кремнийсодержащего реагента, так и методом синтеза. Как показали исследования, проводимые группой Н. Roesky, использование объемных заместителей позволяет подавлять склонность трисиланолов к конденсации по силанольным группам. Было продемонстрировано, что аналогично металлоорганосилоксанам, основанным на монофункциональном кремнии, МОС, полученные из мономерных органосилантриолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$ с такими органическими заместителями, как *t*-Bu, $(\text{SiMe}_3)_3\text{CSi-}$, $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiSi-}$, $(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3\text{CSi-}$, $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N-}(\text{SiMe}_3)\text{Si-}$ и др. (их синтез и структура представлены в обзоре [53] и статьях [64–71]), могут иметь разные

структурные формы в зависимости от используемого трисиланола и иона металла, их примеры представлены на Схема 13-Схема 16.

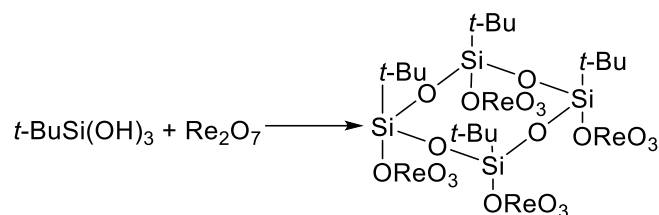


Схема 13. Синтез и структура $[t\text{-BuSi}(\text{O})(\text{OReO}_3)]_4$ [65].

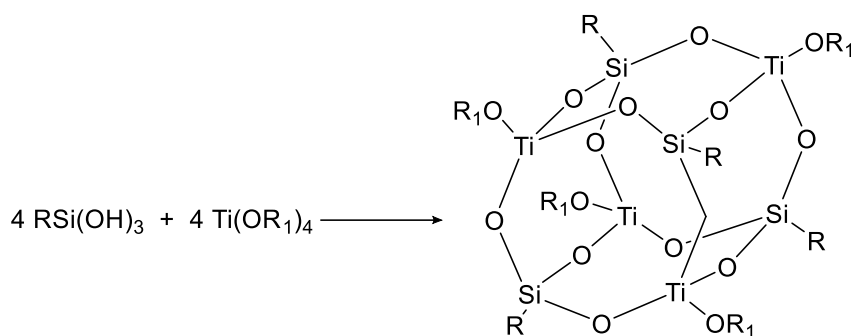


Схема 14. Синтез и структура кубического титаносилоксана [65].

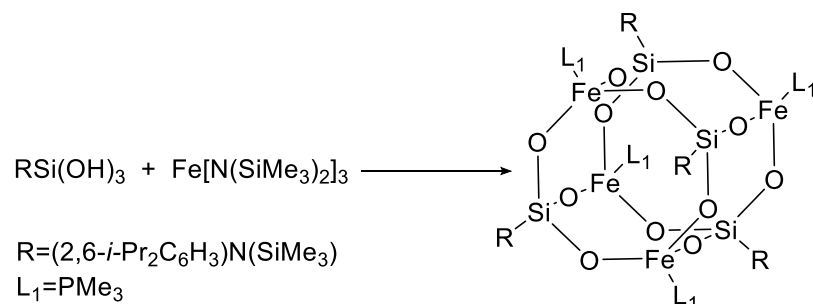


Схема 15. Синтез и структура кубического ферроорганосилоксана [66].

В работе [71] представлен, пожалуй, самый впечатляющий пример – 56-членный каркасный медьсилоксан $[\text{RSi}(\text{OCu})_3]_8$, полученный взаимодействием $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) с $(\text{CuMes})_4$, ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

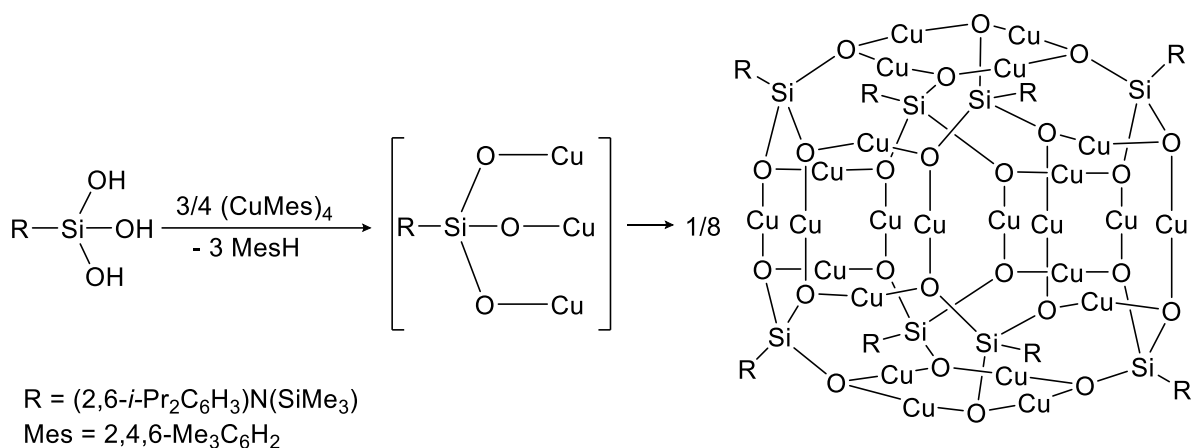


Схема 16. Синтез и структура 56-членного каркасного медьсилосана [71].

2.3.4. Кремнийорганические прекурсоры полиэдрического строения

Важным и логичным развитием химии полиэдрических металлоорганосилоксанов стало использование не полностью конденсированного органосилсесквиоксанового «кубика», содержащего силанольные группы. Впервые примеры таких соединений были получены в работах [72–74]. Данные соединения, содержащие в структуре молекулы один или несколько силсесквиоксановых фрагментов, стало принято называть металлоорганосилсесквиоксаны. Они были получены группой F. Feher с целью создания гомогенных моделей для изучения на молекулярном уровне процессов, происходящих на гетерогенных катализаторах, которые представляют собой оксиды металлов, иммобилизованные на SiO_2 , и широко применяются в многочисленных процессах нефтехимической промышленности. Авторы считали, что не полностью конденсированные полиэдрические олигосилсесквиоксаны (НПОСС), имеющие объемный силоксановый каркас, по своим электронным свойствам должны быть очень похожи на кремнезем, а имеющиеся реакционноспособные функциональные Si-OH группы могут быть использованы для «связывания» ионов металлов и получения различных комплексов.

С этой целью были получены различные металлоорганосилсесквиоксановые структуры (Схема 17-Схема 19, Рисунок 7), для синтеза которых использовались реакции с соединениями элементов основной группы и переходных металлов – алкоголями, амидами, хлороксиями металлов и др.

Предполагалось, что вследствие жесткой геометрии силсесквиоксанового лиганда, образующийся мономерный комплекс должен иметь в своем составе трехвалентный металл, не связанный другими лигандами («чистый» металл). Однако, как выяснилось, высокая электрофильность такого комплекса приводит к образованию различных димерных структур. Так, реакция не полностью конденсированного силсесквиоксанового триола с $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ приводит к образованию димерного соединения (Схема 17) [75].

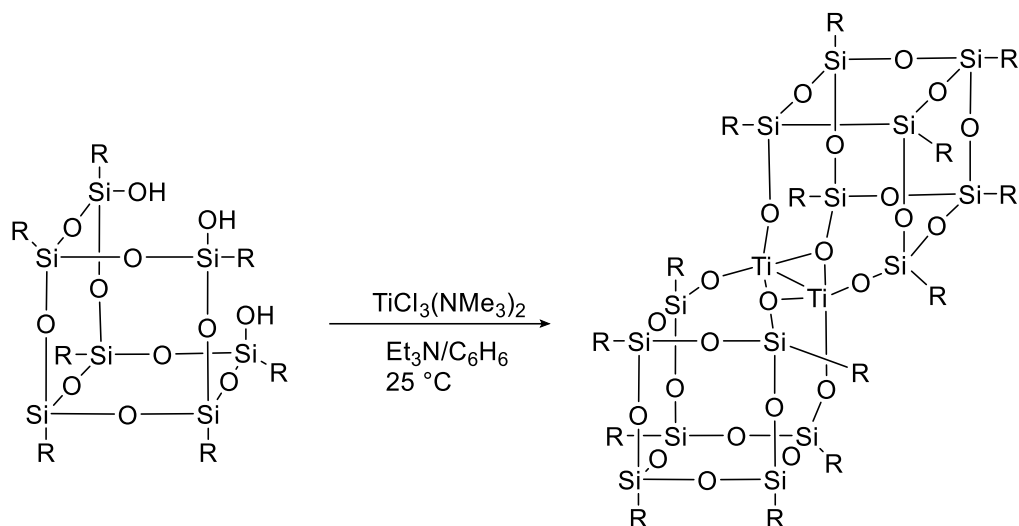


Схема 17. Синтез и структура димерного полиэдрического титаносилсесквиоксана [75].

Аналогичные димерные комплексы были получены также с ванадием [76] и алюминием (из AlMe_3 или $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$) [77].

При взаимодействии силсесквиоксанового триола с такими соединениями пентавалентного ванадия, как $(n\text{-PrO})_3\text{VO}$, $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$ или VOCl_3 (в последнем случае в присутствии акцептора HCl) [78], в реакционной массе образуются мономерный и димерный ванадийсилсесквиоксаны, но в кристаллическом виде был выделен только димер (Рисунок 7).

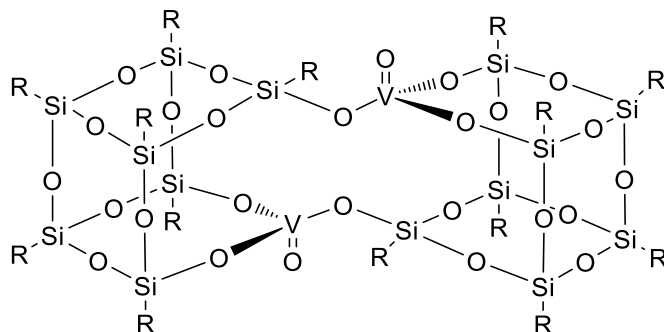


Рисунок 7. Структура ванадий содержащего полиэдрического силсесквиоксана [78].

Металлосилсесквиоксаны, молекулы которых имеют мономерную структуру, получают путем реакции не полностью конденсированного «кубика» с такими соединениями, как MeGeCl_3 , MeSnCl_3 [73], $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$ [72; 73] (Схема 18Схема 19).

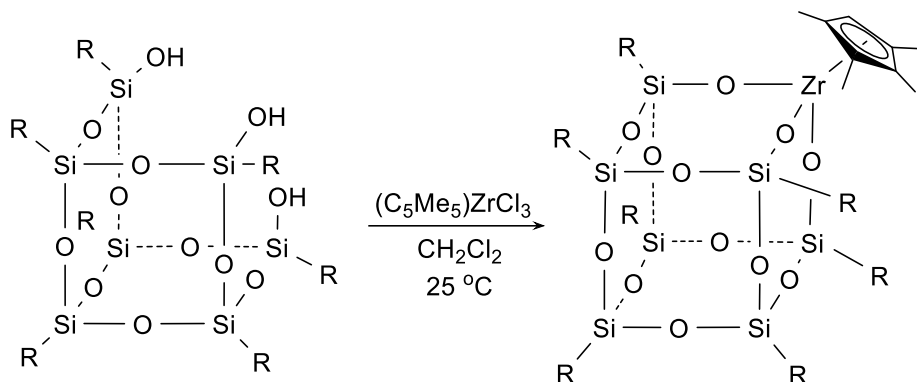


Схема 18. Синтез мономерного цирконий содержащего металлосилсесквиоксана [72].

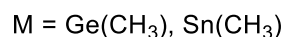
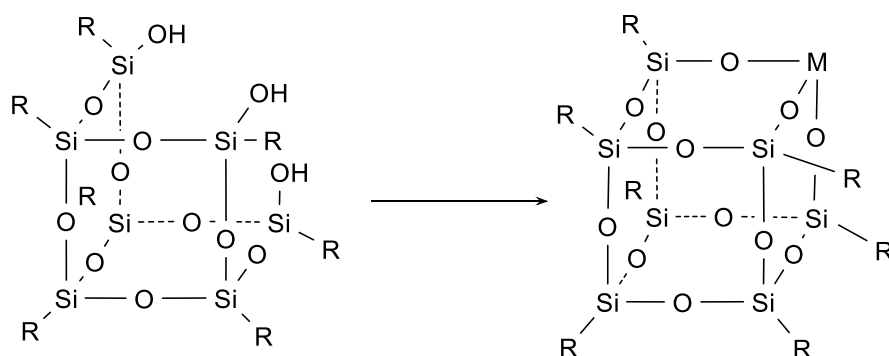


Схема 19. Синтез и структура германий и олово содержащих металлосилсесквиоксанов [73].

Подобные мономерные структуры образуются с такими соединениями, в которых атом металла дополнительно содержит органический заместитель, который препятствует образованию димеров.

Обобщенный обзор многих своих работ по данной тематике авторы представили в работе [79].

Следует отметить, что фактически в это же самое время А. А. Ждановым и М. М. Левицким с соавторами [80] был опубликован наиболее сложный на тот момент по своей архитектуре в данной группе соединений комплекс кобальта с общей формулой $\{[\text{PhSi}]_7\text{O}_{13}\text{Co}\}_3\text{SiPh}\}^{6-} \cdot (\text{Na}^+)_6(\text{H}_2\text{O})_6$. Он был получен из смеси $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$ с NaOH и CoCl_2 при соотношении реагентов 6.6:7.5:20:10.

В этом комплексе каждая силсесквиоксановая «кубическая» субъединица выступает как трифункциональная, содержащая в одной вершине атом кобальта. В возникшем Si_7Co -«кубике» разрывается одно из ребер Si-O-Si и одна из двух образовавшихся функций используется для образования ковалентного мостика через центральную $\text{PhSi}(\text{O}_{1.5})_3$ группу, а вторая участвует в координации атома Co, хелатированного соседним Si_7Co -«кубиком». При этом «олятные» атомы O координируются как с атомами Co, так и с ионами Na^+ , которые в свою очередь

координированы сольватными молекулами воды (Рисунок 8).

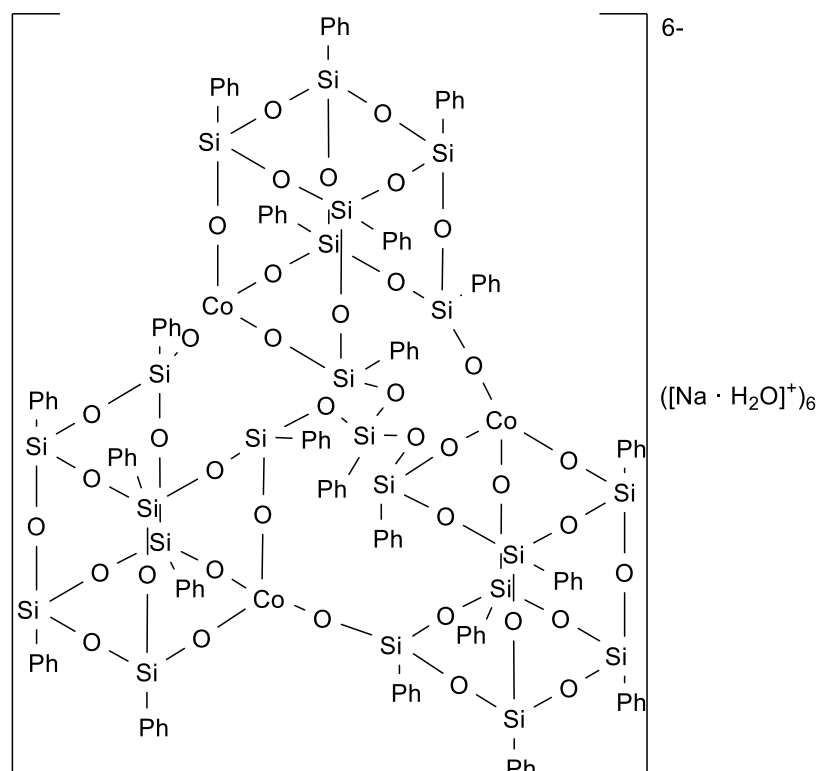


Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса $\{[\text{PhSi}]_7\text{O}_{13}\text{Co}\}_3\text{SiPh}\}^{6-} \cdot (\text{Na}^+)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ [80].

Исследования в области использования не полностью конденсированного силсесквиоксанового «кубика» получили свое дальнейшее широкое развитие. Известны металлоорганосилсесквиоксаны, содержащие два силсесквиоксановых лиганда со многими металлами, включая Li, K, Be, Al, In, Sc, Sm, Yb, U, Ti, Zr, V, Ta, Cr и Cu [81].

Особый интерес вызывают металлоорганосилсесквиоксаны редкоземельных элементов, которые могут выступать в качестве гомогенных аналогов соединений редкоземельных металлов на основе кремнезема, также, потенциально они могут быть являться материалами для оптоэлектроники. Для их синтеза в основном используются различные соединения редкоземельных элементов, но наибольшее распространение получил «силиламидный» подход. Так, синтезированы металлоорганосилсесквиоксаны различной молекулярной структуры от мономерных (Схема 20) до димерных (Рисунок 9, Схема 21), трехмерных (Схема 22) и тетрамерных (Рисунок 10). Молекулы некоторых соединений были биметаллическими (содержали ионы как редкоземельного элемента, так и щелочного металла).

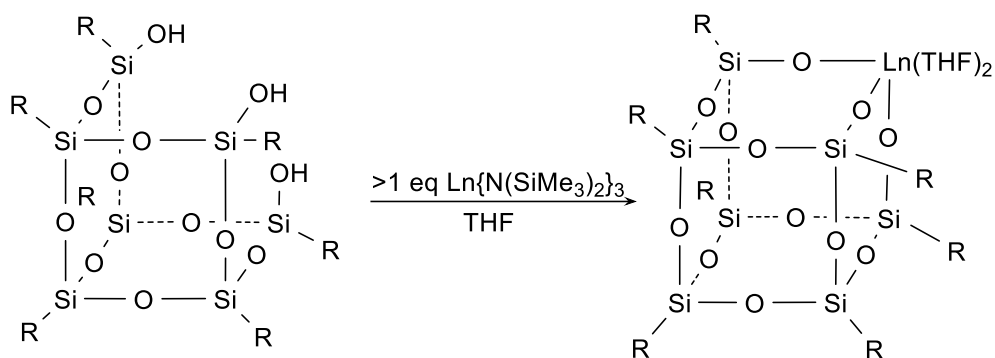


Схема 20. Синтез и структура лантаноидсодержащего комплекса [82].

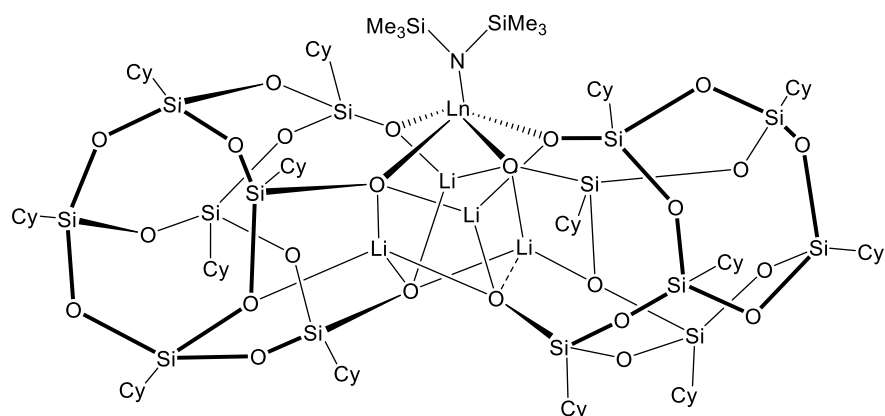


Рисунок 9. Структура полиэдрической димерной молекулы, содержащей ионы Li и Ln = Gd, Yb (Cy = циклогексил) [83].

Взаимодействие $\text{Ce}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с двумя эквивалентами неполностью конденсированного кубического дисиланола $\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ в диэтиловом эфире в присутствии избытка пиридина приводит к образованию монометаллического димерного комплекса $(\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13})_2\text{Ce}(\text{Py})_3$ (Схема 21) [84].

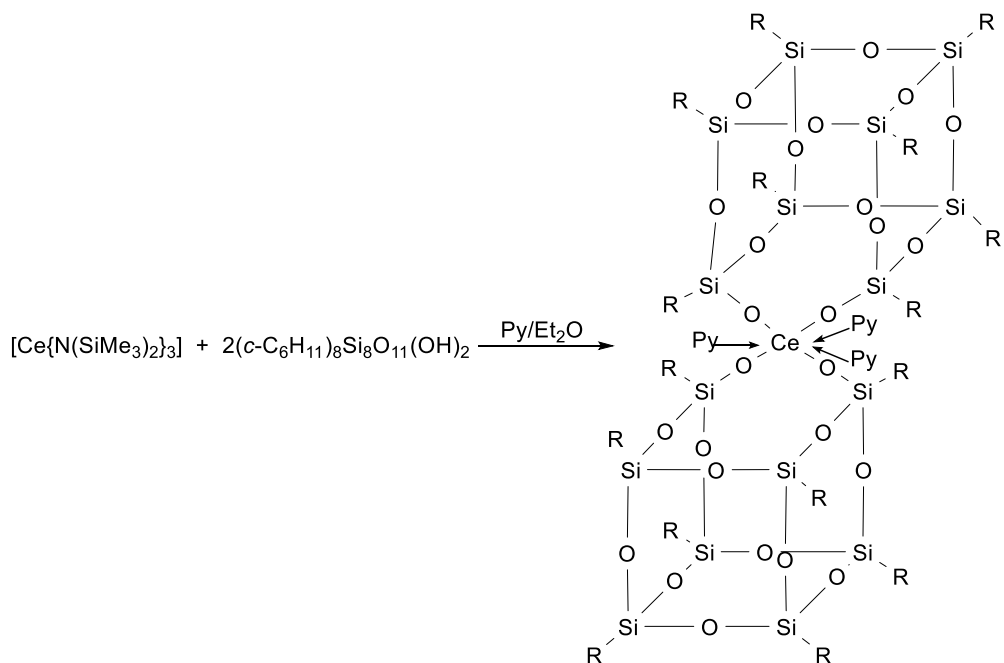


Схема 21. Синтез и структура церийсодержащего соединения $[\text{Ce}\{(\text{Cy})_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\}_2(\text{Py})_3]$ ($\text{R} = \text{Cy} =$ циклогексил) [84].

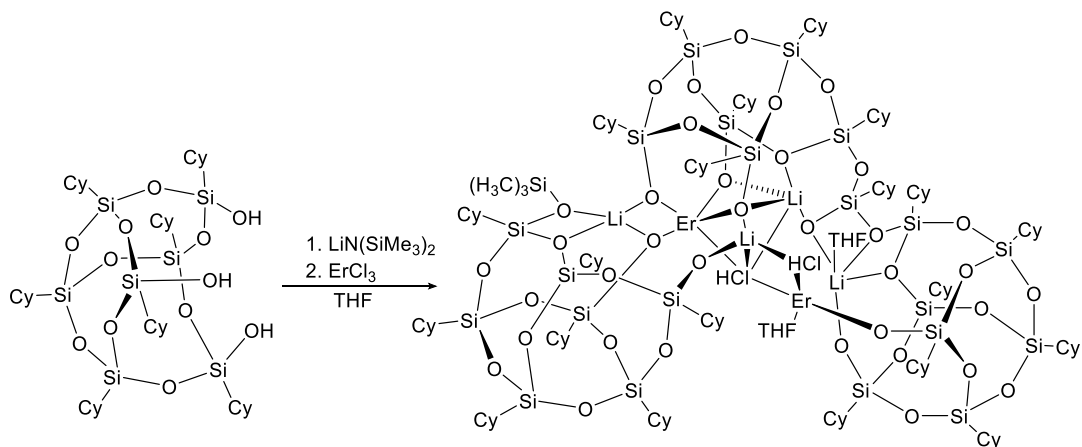


Схема 22. Синтез и структура $(\text{Cy})_{21}\text{Si}_{21}\text{O}_{36}(\text{SiMe}_3)\text{Er}_2(\text{THF})_2\text{Li}_4\text{Cl}_2$ ($\text{Cy} =$ циклогексил) [85].

Тетрамерный силсесквиоксан, содержащий неодим, был получен при взаимодействии NdCl_3 с $i\text{-PrONa}$ с последующим введением трисиланола $[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_9)(\text{OH})_3]$ в реакционную смесь в толуоле (Рисунок 10) [86].

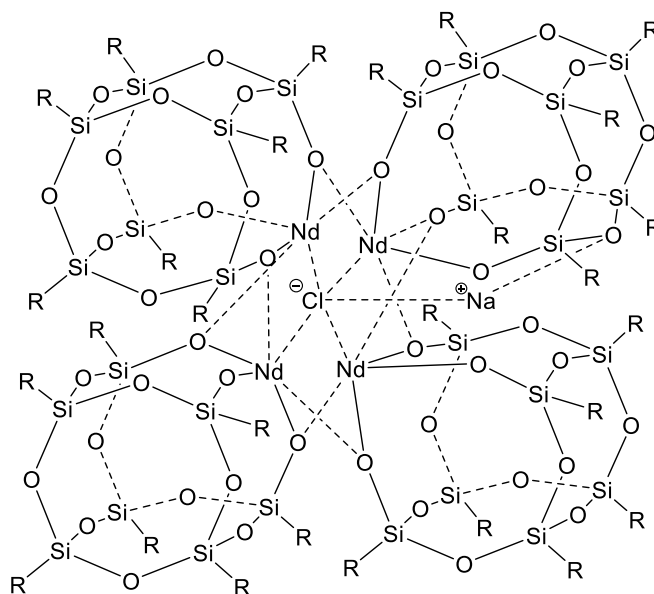


Рисунок 10. Пример тетрамерного неодимсодержащего металлоорганосилсесквиоксана $\{[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{Nd}]_4\text{NaCl}\}$ [86].

Таким образом, получено большое количество разнообразных металлоорганосилсесквиоксанов, представляющих широкий спектр различных молекулярных структур, многие из которых представлены в работах [58–70;81;86; 87]. В обзоре [88] детально рассматривается использование силсесквиоксанных металлосодержащих комплексов в качестве молекулярных моделей каталитических центров, привитых на диоксид кремния, и показано, что комплексы металлоорганосилсесквиоксанов на основе НПОСС могут помочь в понимании реакций, протекающих на поверхности катализаторов на молекулярном уровне.

Резюмируя вышесказанное, поиск новых структур, подходящих для синтеза индивидуальных металлоорганосилоксанов, а также методов их получения, даст мощный толчок для дальнейшего развития этой области химии. Возможность строго регулировать структуру целевых металлоорганосилоксанов на стадии кремнийорганических и металлосодержащих прекурсоров позволит существенно расширить области их применения.

2.3.5. Прекурсоры на основе органотрихлор- и органотриалкоксисиланов

Хорошо известно, что гидролитическая конденсация трифункциональных хлор- или алкоксисиланов – сложный многоступенчатый процесс, очень чувствительный даже к незначительным изменениям условий реакции, результатом которого является образование смесей, содержащих достаточно широкий набор продуктов, начиная от небольших олигомеров и полиэдрических силсесквиоксанов, заканчивая сложными смесями низкомолекулярных смол и гелей (Рисунок 11).

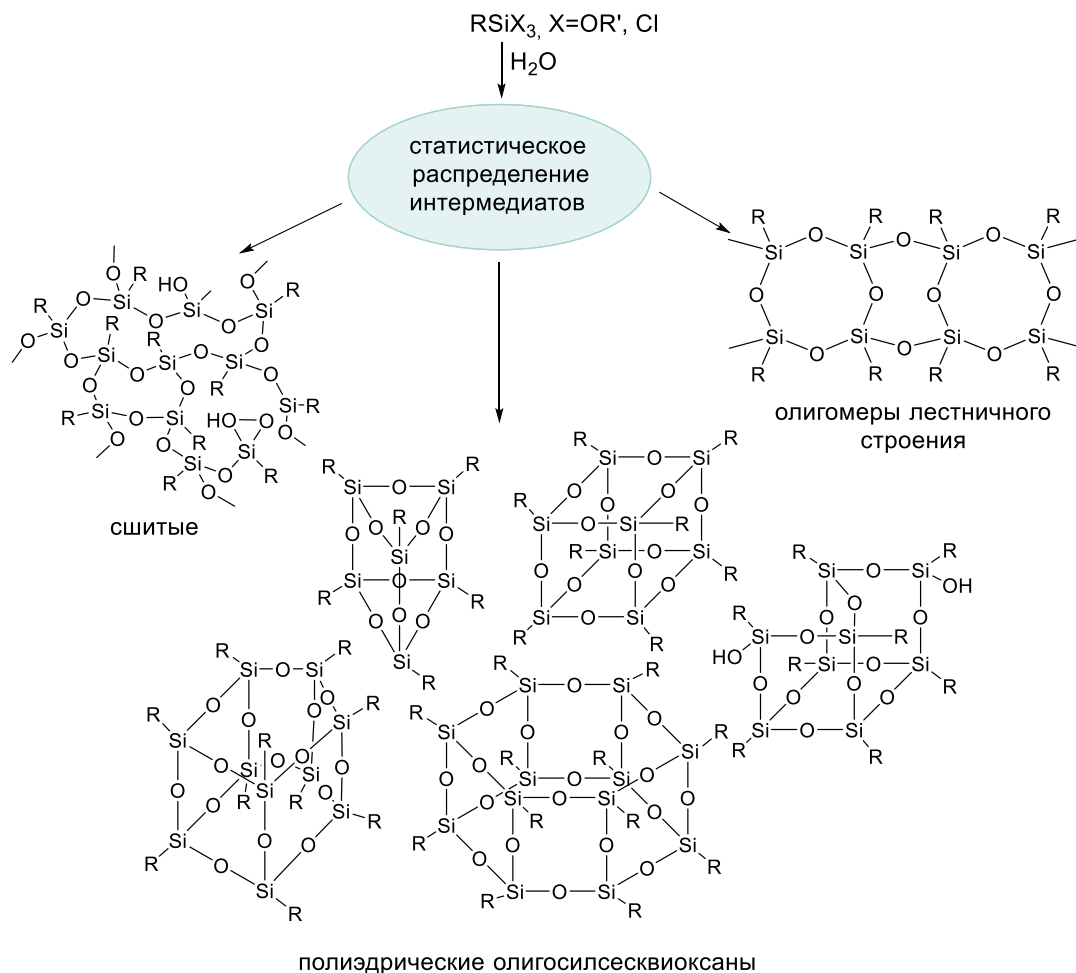


Рисунок 11. Смесь продуктов, образующихся при гидролитической конденсации трифункциональных алкокси- или хлорсиланов.

В 90-х годах прошлого столетия профессором А. А. Ждановым с сотрудниками было выделено несколько индивидуальных полиэдрических металлоорганосилоксанов (ПМОС) высокой молекулярной массы (до 3000 Да), содержащих ионы щелочных и переходных металлов и лантаноидов [89–97] (Рисунок 12). Общая методика синтеза включала три стадии: (1) – гидролитическая конденсация органотрихлорсилана в среде ароматического растворителя, приводящая к образованию низкомолекулярной органосилсесквиоксановой смолы; (2) – щелочное расщепление смолы гидроокисями натрия или калия в спиртовой среде ($\text{Si} : \text{M} = 1$) и (3) – обменная реакция образующегося *in situ* органосилоксанолята щелочного металла с $\text{M}'\text{Cl}_n$ ($\text{Si} : \text{M}' = 3, n = 2$ для переходных металлов; $\text{Si} : \text{M}' = 4, n = 3$ для лантанидов).

По данным рентгеноструктурных исследований молекулы индивидуальных полиэдрических металлоорганосилоксанов имеют сэндвичевую (Рисунок 12, А, В и С) или глобулярную структуру (Рисунок 12, D), основой которых являются один или два стереорегулярных органосилоксанолятных циклических фрагмента, координированных ионами металлов. Размер циклического органосилоксанолятного фрагмента определяется

координационной геометрией металла. В молекулах сэндвичевого типа находятся также инкапсулированные мостиковые анионные лиганды (OH^- , Cl^- , O^{2-}).

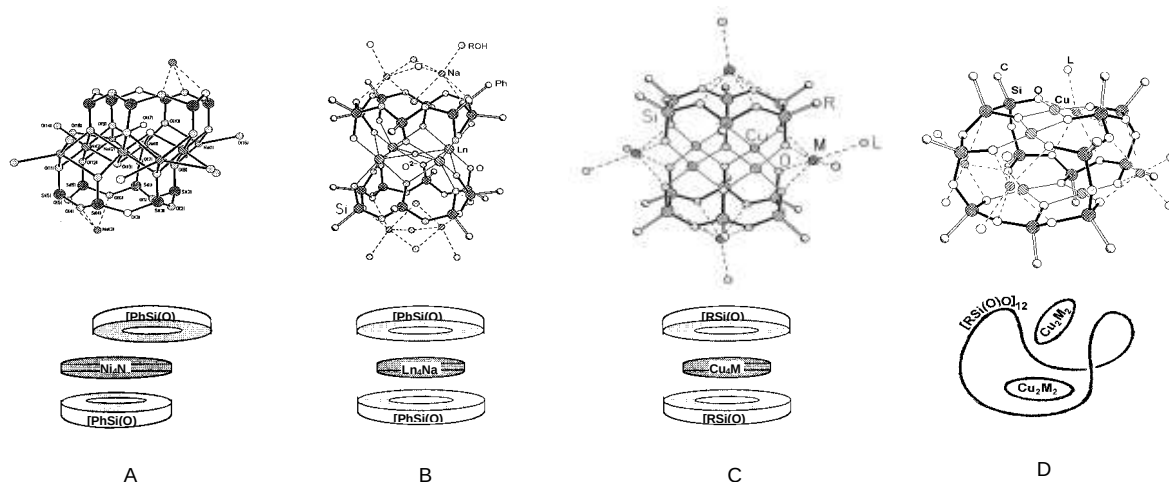


Рисунок 12. Полиэдрических металлофенилсилоксаны сэндвичевой (А, В, С) и глобулярной молекулярной структуры (D).

Подобная селективность не наблюдалась ранее в кремнийорганической химии и объясняется, скорее всего, организующей ролью металла в кремнийорганическом интермедиате, который образуется при щелочном расщеплении силсесквиоксановой смолы в среде спирта. Позднее, проведенные исследования показали, что этот интермедиат может представлять собой органосиланолят щелочного металла с формулой $\{[\text{RSi}(\text{OR}')(\text{OH})\text{O}^-](\text{Na}^+)\}$ ($\text{R}' = \text{алкил}, \text{H}$), образование которого возможно в результате одновременного протекания, как минимум, шести обратимых и необратимых реакций [94], а также протон-катионного обмена между силанолятной и силанольной группами [89] при расщеплении силсесквиоксановой смолы гидроокисью щелочного металла в среде спирта (Схема 23а).

В связи с этим, в дальнейшем было высказано предположение, что аналогичные реакции, но несколько в ином порядке, должны происходить и при гидролизе органотриалкоксисиланов в спиртовой среде в присутствии эквимольного количества щелочи (Схема 23b). Подтверждение этого предположения представлено в работах [98–103].

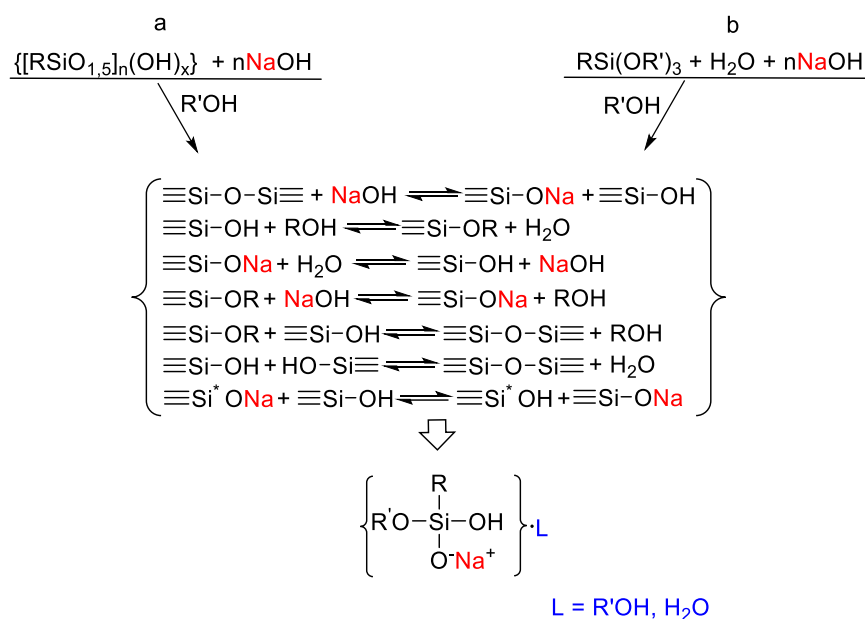


Схема 23. Образование щелочного интермедиата при расщеплении органосилсесквиоксановой смолы NaOH (a) и при гидролизе органотриалкоксилана в присутствии NaOH (b).

Образующиеся щелочные интермедиаты (i), содержащие сольватированные ионные пары, стремятся к ассоциации в органической среде, формируя сложные агрегаты (ii) (Схема 24), в которых ионная матрица, сольватированная молекулами спирта и воды, окружена кремнийорганическими фрагментами, содержащими функциональные гидроксильные и алкокси-группы.

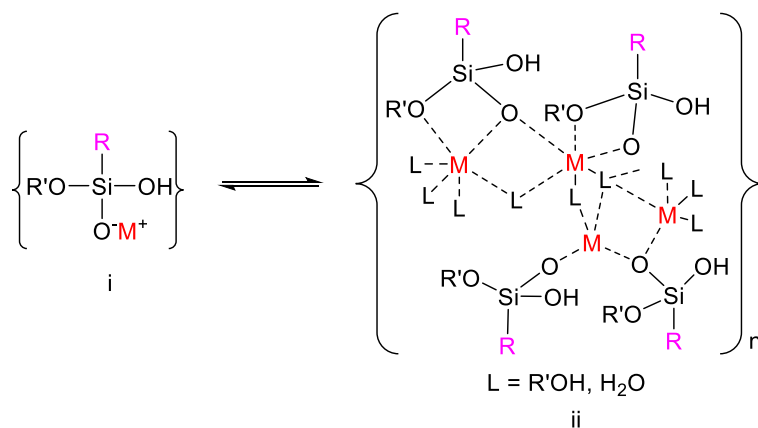


Схема 24. Равновесие между диссоциированными ионными парами (i) и ионными агрегатами (ii).

При определенных условиях происходит конденсация по гидроксильным и алкокси-группам, сопровождающаяся олигоциклизацией. Причем ионы щелочного металла фиксируют конденсирующиеся кремниевые фрагменты в заданном порядке и способствуют образованию четко определенных структур (Схема 25).

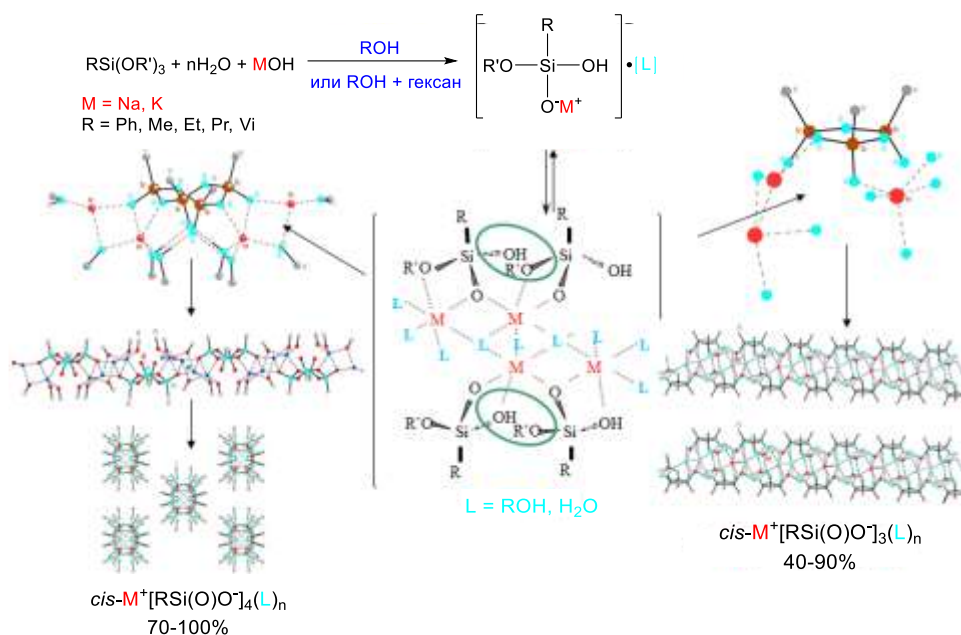


Схема 25. Синтез органосилоксанолятов натрия или калия из органотриалкоксисиланов.

При частичном или полном обмене ионов щелочных металлов на ионы переходных металлов или лантаноидов происходит формирование более сложных молекул (Схема 26-Схема 27).

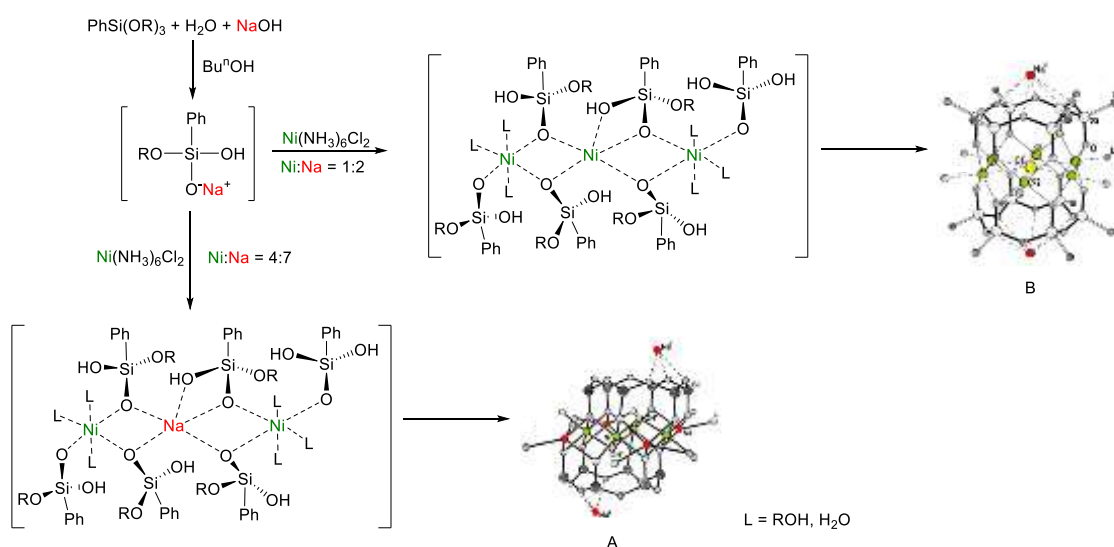


Схема 26. Синтез никельсодержащих полиэдрических металлофенилсилоксанов $(\text{Na})_2\{[\text{PhSi(O)O}]_6(\text{Ni}_2)_4(\text{Na})_4(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi(O)O}]_6\} \cdot \text{L}$ (A) и $[\text{PhSi(O)O}]_6(\text{Ni})_6(\mu_6\text{-Cl})(\text{PhSi(O)(O)}[6]) \cdot \text{L}_n$ (B), ($\text{L} = \text{ROH}$, $\text{R} = n\text{-Bu, Et, H}$) из фенилтриалкоксисиланов (PhSi(OR)_3) .

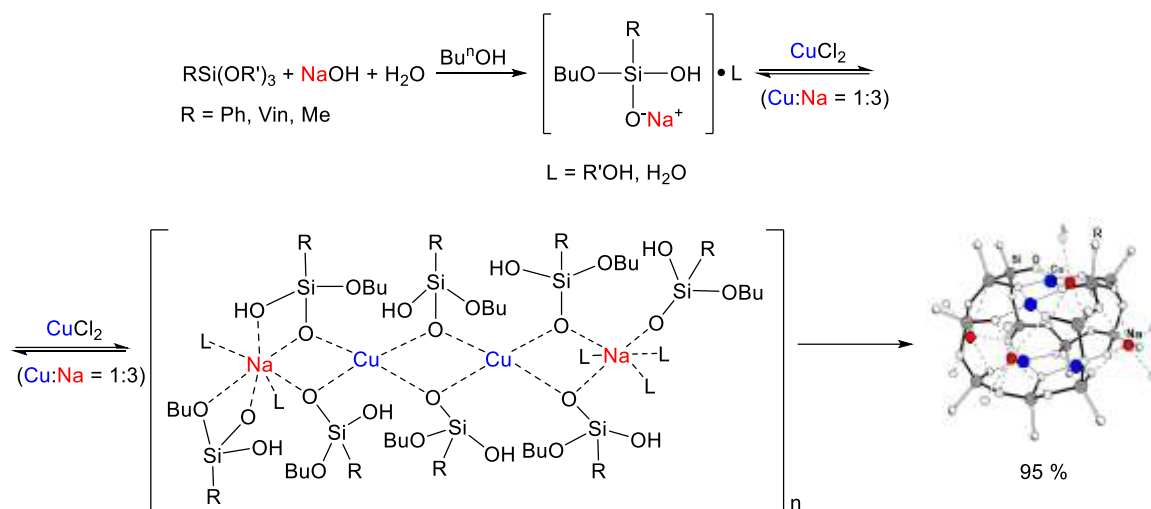


Схема 27. Самосборка медьнатрийоганосилоксана $\{(\text{Na})_4[\text{RSi}(\text{O})\text{O}]_{12}(\text{Cu})_4\} \cdot \text{L}_n$, ($\text{R} = \text{Me, Vi, Et, Pr}$; $\text{L} = \text{R}'\text{OH}$, $\text{R}' = n\text{-Bu, Et, H}$) из органотриалкоксисиланов.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что введение темплата (матрицы) в реакционную среду способствует организации структуры. Темплат способен координировать вокруг себя кремнийсодержащие интермедиаты за счет нековалентной связи и приводить функциональные группы, присоединенные к атому кремния, в контакты, способствующие реакции циклизации и формированию хорошо организованной архитектуры. Последующее удаление темплата также дает индивидуальную органоциклосилоксановую молекулу с четко определенной структурой (Схема 28).

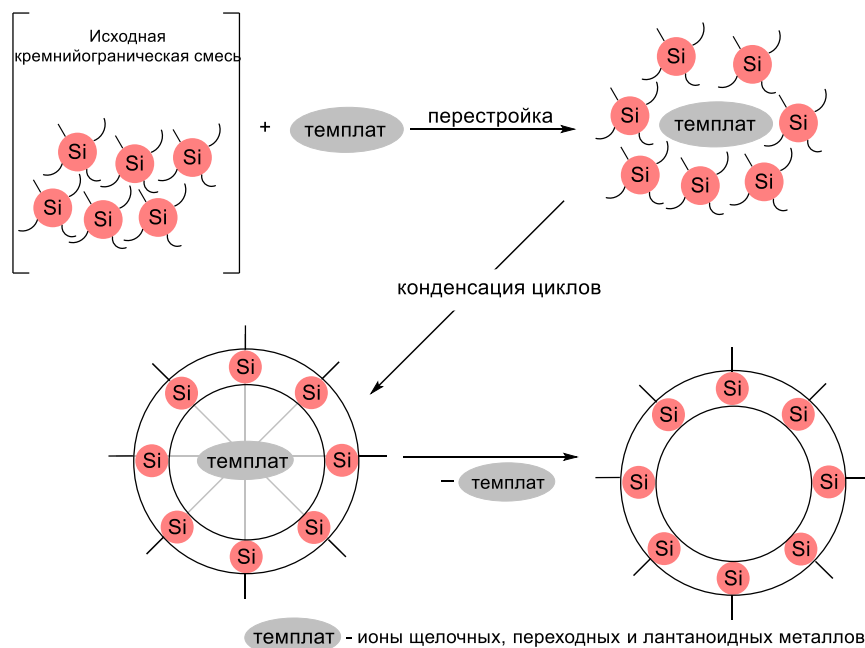


Схема 28. Упрощенное представление направленной гидролитической конденсации трифункциональных органосиланов в присутствии темплата (матрицы).

Таким образом, был разработан метод гидролитической конденсации

трифункциональных органоалкоксисиланов, при котором селективно происходит самосборка полиэдрических металлоорганосилоксанов в присутствии ионов различных металлов, служащих одновременно и матрицей, и структурной единицей. Координационное насыщение ионов металлов, формирующих матричный каркас, достигается за счет сольватных молекул растворителей, в среде которых проводится процесс самосборки ПМОС. Если первым способом были получены в основном металлофенилсилоксаны, то новый способ позволил получать металлоорганосилоксаны как с фенильным, так и с другими органическими заместителями у атома кремния, такими как винил-, метил-, этил-, пропил- и др. [99; 100; 104–109].

Группа под руководством О. И. Щеголихиной разработала оригинальные и хорошо воспроизводимые методы синтеза металлоорганосилоксанов и обратила внимание на то, что синтезированные металлосилоксановые полиэдры содержат один или два стереорегулярных органоциклосилоксанолятных фрагмента, связанных с ионной матрицей, содержащей от 3 до 10 ионов металлов (Рисунок 13). А их направленным разрушением можно получать с высокими выходами стереорегулярные силоксановые циклы различного размера.

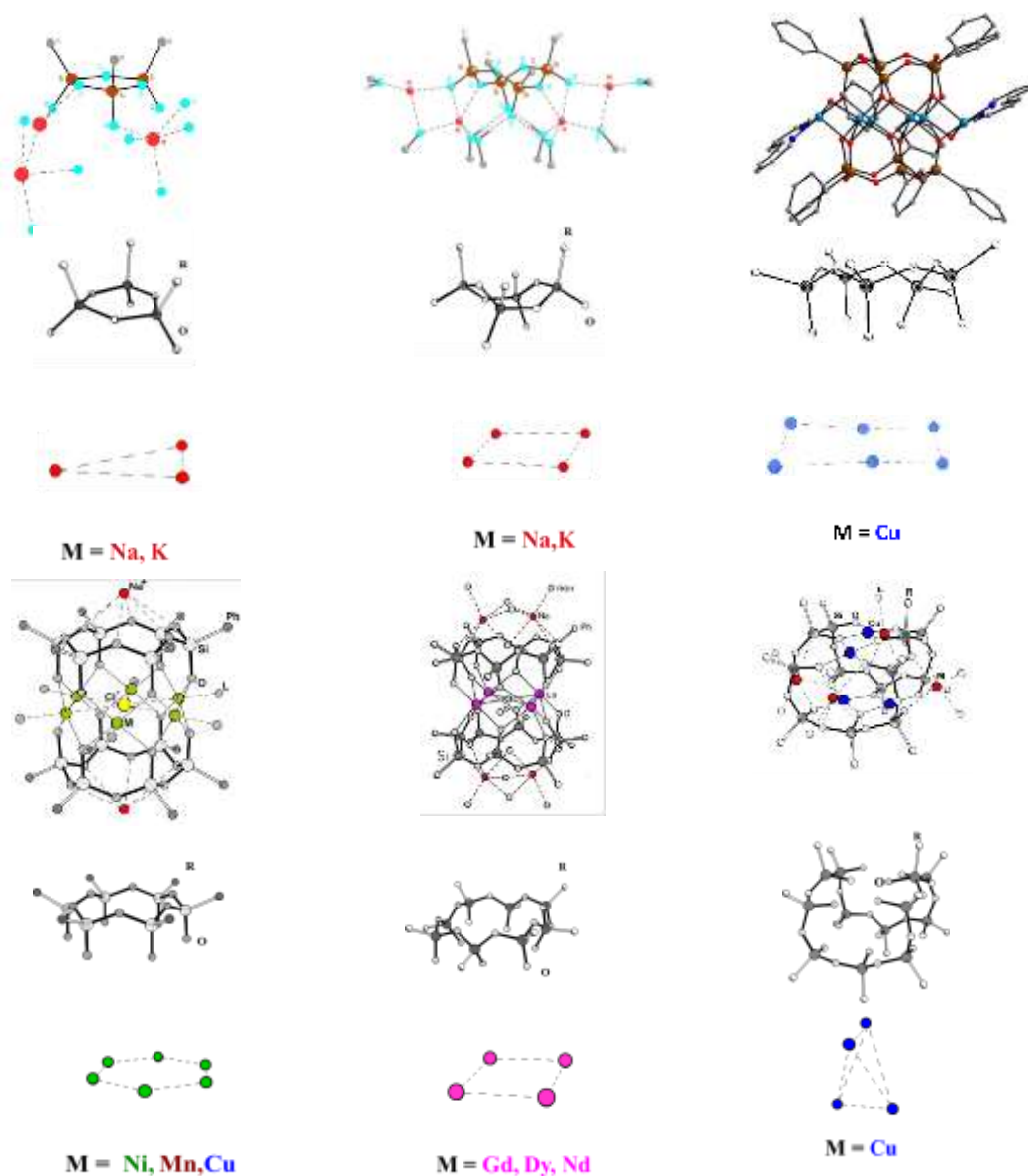


Рисунок 13. Структуры полиэдрических металлоорганосилоксанов и типы силоксанолятных лигандов и матриц из ионов металлов в них.

Взаимодействие таких соединений с триметилхлорсиланом, диметилхлорсиланом, винилдиметилхлорсиланом или разбавленными водными растворами соляной или уксусной кислоты позволяет эффективно удалять ионы металлов в виде их солей и получать мезоморфные триметилсилоксициклосилоксаны [105; 110–113].

2.4. Полифункциональные металлосилоксановые олигомеры

Один из этапов в направленном синтезе металлоорганосилоксановых структур связан с использованием солей Реброва – органоалкоксисиланолятов натрия [114; 115], благодаря которым был разработан синтез разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров [116].

Такие металлоорганосилоксаны получают из органодиэтоксисиланолята натрия с последующей его обработкой соответствующим хлоридом металла (Схема 29).

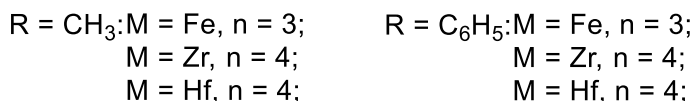
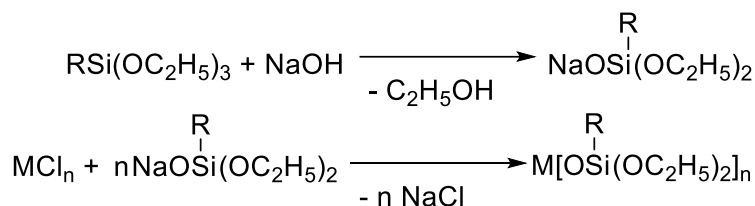


Схема 29. Синтез функциональных металлоорганосилоксанов.

Полученные соединения отличаются типом металла и количеством силоксановых звеньев, соответствующих его валентности, а также заместителем у атома кремния (Рисунок 14) [117].

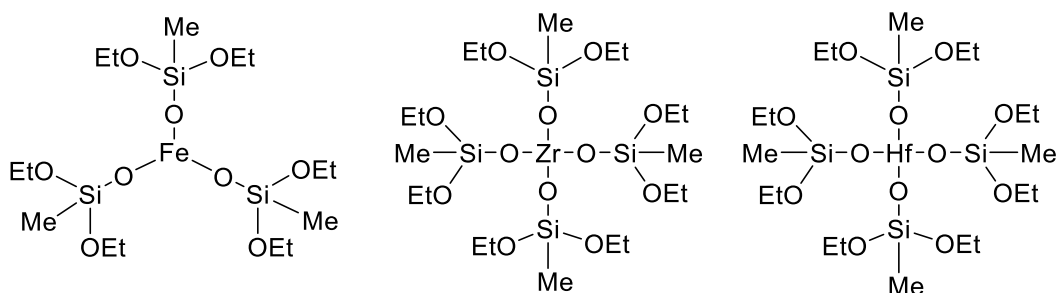


Рисунок 14. Примеры молекулярных структур функциональных олигомерных металлосилоканов, содержащих атомы железа, циркония или гафния [117].

Позднее, по такой методике был синтезирован полифункциональный европийсилоксан (Схема 30).

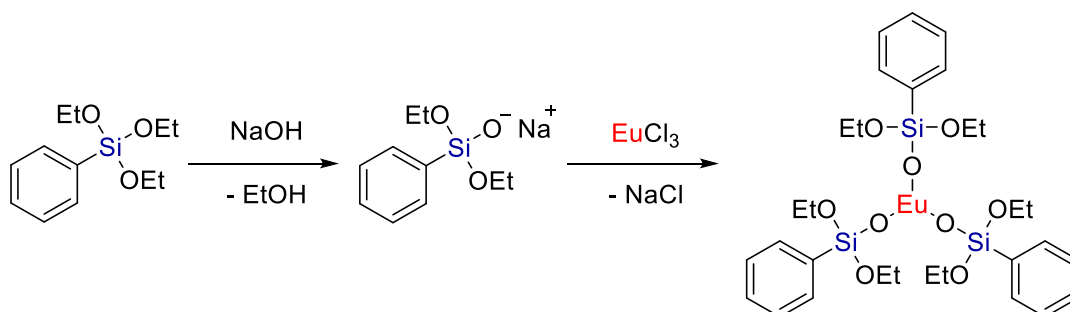


Схема 30. Синтез полифункционального европийсилоксана [118].

В силу высокой реакционной способности функциональных групп, эти олигомеры никогда не были выделены в качестве индивидуальных соединений, поскольку процесс выделения всегда

сопровождался частичным гидролизом функциональных групп. Поэтому в реакционной смеси после удаления растворителя помимо основного соединения присутствовали примеси продуктов частичного гидролиза целевых олигомеров. Особенность этих соединений заключается в том, что они хорошо растворимы в большинстве безводных органических растворителей, имеют большое количество реакционноспособных групп и координационно-ненасыщенные ионы металлов, что делает их чрезвычайно активными реагентами в качестве модифицирующих сшивающих агентов. Такие функциональные металлоорганосилоксаны, содержащие ионы железа, циркония, алюминия, ниобия или гафния, с успехом используются в процессе отвержения различных полимерных матриц (полиариленэфиркетоновых [119; 120], полиимидных [121–123], полиорганосилоксановых [124; 125], и эпоксидных смол [126]), образуя равномерно распределенные в них наногели. Полифункциональный европийфенилсилоксан также можно использовать для введения индикаторных центров в различные полимерные матрицы. Так, были получены прозрачные люминесцентные полимерные пленки на основе блоксилсилоксанового сополимера, содержащие в качестве молекулярных наполнителей равномерно распределенные люминесцентные наногели гибридной структуры, содержащие фрагменты Eu-O-Si и Si-O-Si [118] (Схема 31).

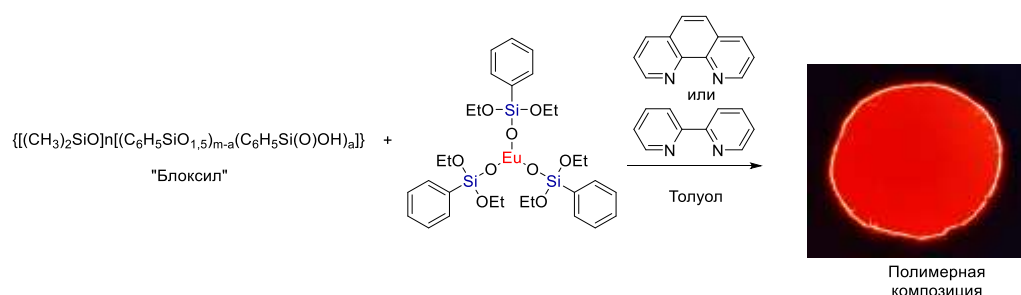


Схема 31. Получение полимерных композиций на основе «блоксила» и полифункционального европийфенилсилоксана.

Данные материалы могут быть потенциально использованы в качестве индикаторных покрытий для механизмов специального назначения.

2.5. Материалы на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов

Синтез и изучение свойств функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов является активно развивающейся областью исследований в кремнийорганической химии. М. Unno с соавторами был опубликован обзор, в котором описаны последние достижения в синтезе, установлении структуры и изучении свойств данного класса соединений [127].

В Разделе 2.3.5. были представлены различные структурные формы и методы синтеза металлоорганосилоксанов, из которых могут быть получены стереорегулярные силоксановые макроциклы. Несмотря на огромный потенциал этих соединений с практической точки зрения, на сегодняшний день были использованы лишь некоторые функциональные производные. В данном разделе представлены примеры потенциальных гибридных строительных блоков для создания новых материалов на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов. Стоит отметить, что стереорегулярность данных соединений представляет собой ключевую структурную особенность, влияющую на проявляемые свойства.

В работе [128] были синтезированы два циклотетрасилсесквиоксана (Рисунок 15), имеющие в структуре четыре фенильные группы и четыре однонаправленных фотоактивных азобензольных фрагмента.

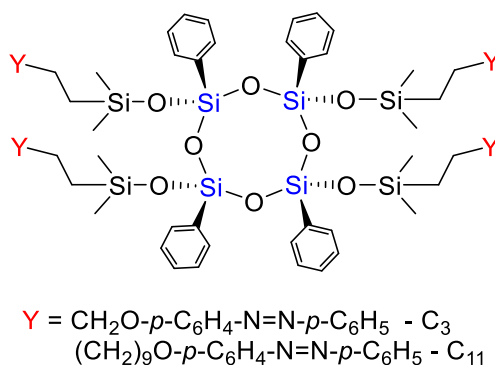


Рисунок 15. Структура циклотетрасилсесквиоксанов с различными алкильными фрагментами [128].

Было показано, что данные соединения подвергаются обратимым процессам *транс-цис*-фотоизомеризации. Молекулярная упаковка этих гибридных молекул зависела от длины алкильного спейсера между макроциклом и азобензольной группой, что оказывало влияние на кинетику и термодинамику фотоизомеризации. Для более коротких пропильных спейсеров (C_3) было обнаружено, что *транс-цис*-изомеризация происходит быстрее, чем в случае более длинного алкильного спейсера (C_{11}). Вероятно, это связано с возможными взаимодействиями, существующими между соседними азобензольными группами. УФ-облучение ($\lambda = 365 \text{ нм}$) способствовало фотоиндуцированному фазовому переходу из кристаллического (*транс*-состояние) в жидкое состояние (*цис*-состояние), а процессу обратной кристаллизации способствовало нагревание или облучение видимым светом. Было обнаружено, что последний процесс происходит быстрее в случае более длинного алкильного спейсера C_{11} . Таким образом, подобные циклы являются перспективными прекурсорами для дизайна интеллектуальных гибридных материалов, реагирующих на внешние стимулы.

Похожий эффект был описан в работе [129] для циклотетрасилсесквиоксана, содержащего четыре фрагмента производного BODIPY (Рисунок 16).

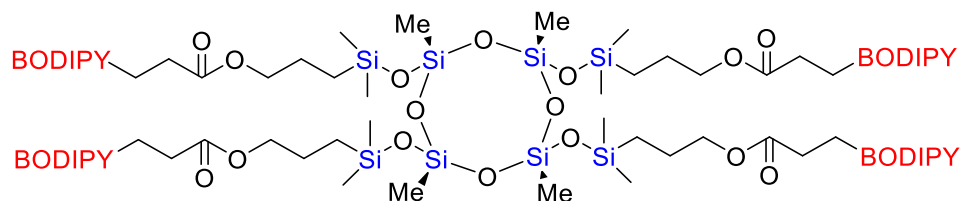


Рисунок 16. Синтез BODIPY-производного метилциклосилсесквиоксана [129].

Флуоресценция сохранялась в растворителях с низкой полярностью, тогда как в полярных растворителях внутримолекулярные взаимодействия между хромофорами BODIPY приводили к значительному снижению квантового выхода. Следовательно, синтез макроциклов, позволяющих избежать агрегации и последующего тушения флуоресценции, имеет решающее значение для получения ярких мультихромофорных соединений на основе BODIPY, представляющих интерес в качестве молекулярных зондов для биологических приложений. Этими же авторами было продемонстрировано, что макроцикл, содержащий четыре нафталиновых фрагмента в структуре (Рисунок 17), в воде или в смеси ДМСО/вода способен образовывать внутримолекулярные комплексы, что приводит к интенсивной эксимерной флуоресценции [130].

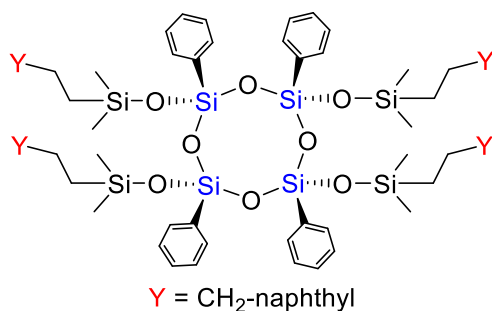


Рисунок 17. Структура циклотетрасилсесквиоксана, содержащего четыре нафталиновых фрагмента [130].

Производные циклотетрасилсесквиоксана с четырьмя органическими нелинейно-оптическими (NLO) хромофорами второго порядка (Рисунок 18), ранее описанные группой М. Pizzotti [131], были применены для получения композиционных пленок на основе полиметилметакрилата (ПММА).

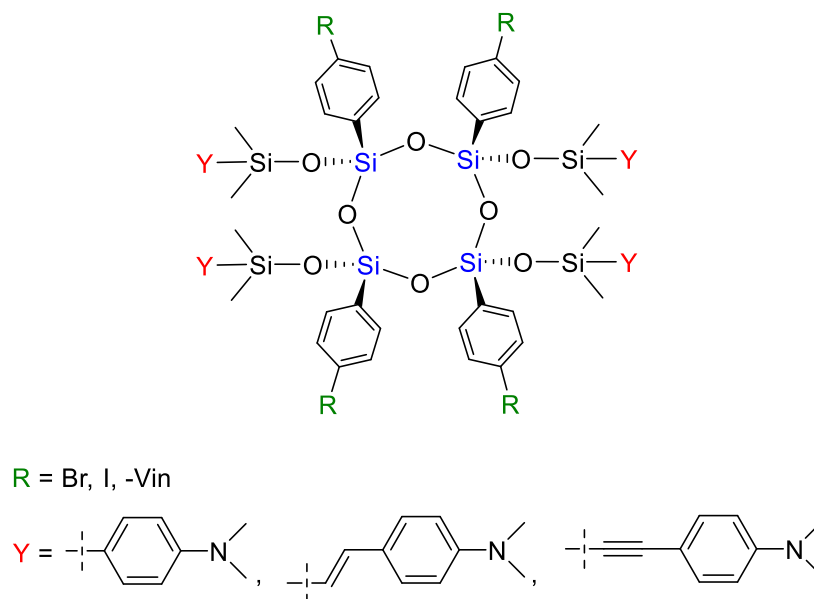


Рисунок 18. Структуры циклотетрасилсесквиоксанов, содержащих различные хромофорные фрагменты [131].

Исследовалась генерация второй гармоники поляризованных пленок ПММА на основе таких макроциклических хромофоров и на основе их мономерных структурно гомологичных аналогов NLO [132]. Результаты наглядно продемонстрировали, что электрооптические значения поляризованных пленок ПММА, полученных из макроциклов, выше и более стабильны во времени, чем у пленок, полученных из мономерных аналогов. Вероятно, это связано с их относительно высоким дипольным моментом, увеличенным размером и особой структурной формой. Данные пленки обладают сравнительно высокой стабильностью во времени при комнатной температуре по сравнению с подобными органическими материалами.

Разработка добавок для улучшения характеристик полимеров является перспективной областью исследований, в которой стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны могут быть востребованы благодаря своей структуре и полифункциональности. Например, глицидильное производное гексафенилциклогексасилсесквиоксана (Рисунок 19) было использовано в качестве каркаса для получения органо-неорганических гибридных соединений, содержащих полибензоксазиновые (PBZ) фрагменты [133].

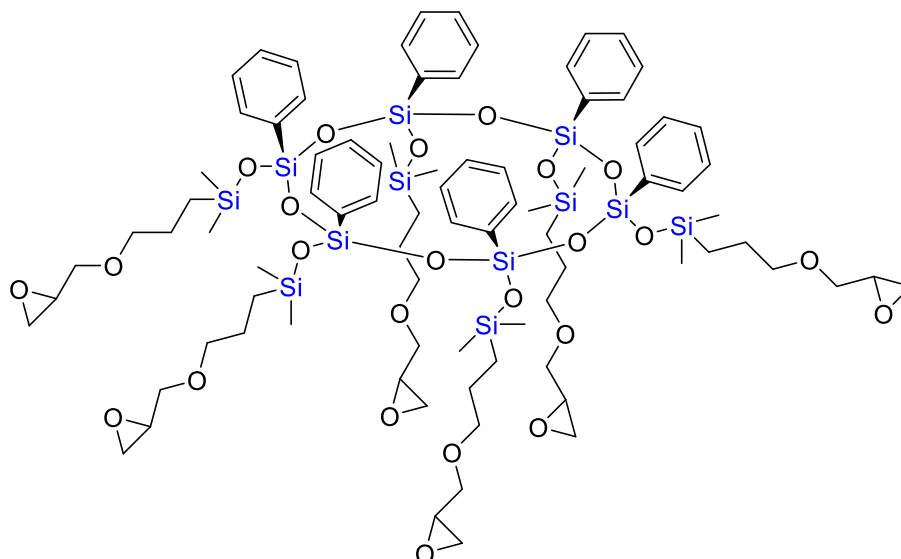


Рисунок 19. Структура глицидильного производного гексафенилциклогексасилсесквиоксана [133].

Полибензоксазины представляют собой фенольные смолы, которые привлекают внимание благодаря своим термическим и электрическим свойствам. Однако эти термореактивные полимеры демонстрируют низкую механическую прочность, что можно объяснить более низкой плотностью сшивки PBZ по сравнению с другими термореактивными полимерами. Чтобы решить эту проблему, полибензоксазин сшивали гексафенилциклогексасилсесквиоксаном. В результате полученный нанокомпозит показал повышенные температуры стеклования, лучшую термическую стабильность и в целом улучшенные термомеханические свойства по сравнению с простыми смолами PBZ.

В заключении следует сказать, что синтез и изучение свойств стереорегулярных силоксановых макроциклов представляют собой перспективную область исследований. Преимущество использования данных соединений в качестве строительных блоков демонстрирует потенциал этих структур в различных областях, начиная от полимерных добавок до стимул-чувствительных материалов.

2.6. Выводы из литературного обзора

В представленном обзоре литературы рассмотрены три этапа развития химии металлоорганосилоксанов (полимерных и индивидуальных соединений). Каждый этап развития охарактеризован своим методологическим подходом. Первый этап - «эмпирический», характеризовался огромным разнообразием методов и подходов. В это время исследователи в основном оперировали составом полученных продуктов и весьма приблизительными представлениями о структуре полиметаллоорганосилоксанов. Но, несмотря на это,

полиметаллоорганосилоксаны того времени нашли широкое применение в составе термостойких связующих, пропитывающих составов.

Второй этап ознаменовался появлением методов синтеза индивидуальных металлоорганосилоксановых структур различной химической природы. Это был своеобразный ответ на запрос по управлению структурой полиметаллоорганосилоксанов раннего периода. Практическую значимость этого направления определяет, прежде всего, простота и доступность синтеза довольно сложных пространственных структур, огромное многообразие которых получено более за чем тридцатилетний период. Но если «эмпирические» металлоорганосилоксаны входили в состав связующих и модификаторов, то новые «полиэдры» были уникальны своими стереорегулярными макроциклическими органосилоксанолятными лигандами, которые легко конвертировались в соответствующие макроциклы при мягкой «разборке» металлосилоксанового полиэдра. Данное направление получило развитие по двум основным путям – исследование «внутреннего» содержания каркасов, т.е их металлосиликатной составляющей и использование их в качестве источников макроциклических лигандов.

На третьем этапе, основываясь на «солях Реброва» был разработан простой подход к получению металлоорганосилоксановых олигомеров. Простота синтеза и наглядное многообразие разнообразных практических применений, также же, как и отсутствие жестких кристаллических каркасов позволяло провести связь с «эмпирическими» металлоорганосилоксанами начального периода, в то время как силанолятные предшественники и силикатная природа связей подчеркивали не менее прочное «родство» с «полиэдрами» второго периода.

Таким образом, можно сделать вывод, что из всего многообразия металлосилоксановых структур, системы с макроциклическими лигандами представляют наибольший интерес, что обусловлено огромным потенциалом использования полифункциональных органосилсесквиоксановых макроциклов в синтезе новых полимерных форм.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез функциональных силоксановых макроциклов и их производных

3.1.1. Перегруппировка металлосилоксанов в присутствии электронно-донорных лигандов

Как уже было сказано ранее, металлоорганосилоксаны – уникальный класс кремнийорганических соединений. Интерес к таким структурам не ограничивается их использованием в качестве прекурсоров для получения стереорегулярных органоциклосилесквиоксанов. Так, например, они могут быть использованы в качестве молекулярных магнитов, катализаторов, прекурсоров для получения керамики [53; 54; 134–137]. Полиэдрические металлоорганосилоксаны представляют собой необычный и уникальный пример полиядерных комплексов, в которых «-олятные» атомы кислорода органоциклосилоксанолятных лигандов координируют ионы металлов, выступая в роли мостиков между различными металлическими центрами. Именно эти соединения проявляют разнообразные магнитные свойства. В ряде работ было показано, что даже незначительные изменения как в молекулярной, так и кристаллической структуре таких комплексов могут приводить к чередованию ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами [106; 138]. Поэтому для более детального изучения влияния типа лигандов и/или внутримолекулярных перегруппировок таких соединений на их магнитное поведение, в данной работе были расширены синтетические подходы для получения новых полиэдрических металлоорганосилоксанов.

Так, наряду с синтезом кристаллических металлоорганосилоксанов и исследованием их структуры и свойств, было изучено поведение и химическая стабильность данных соединений при перекристаллизации в различных условиях (природа растворителя, наличие и структура органического лиганда). Стоит отметить, что особый интерес представляют металлоорганические силоксаны, в молекулах которых одновременно присутствуют ионы как щелочных, так и переходных металлов. Это обусловлено способностью этих соединений к различным каркасным перегруппировкам в зависимости от донорных и координационных свойств их сольватного окружения.

Так, в наших исследованиях по получению новых металлосилоксанов было обнаружено, что пиридин может быть использован в качестве хорошей среды для синтеза. Используя фенилтриэтоксисилан в качестве кремнийорганического прекурсора, хлорид меди (I) или (II) и пиридин в качестве растворителя, можно получить четырех- или пятиядерные полиэдрические сэндвичевые Si-металлосилоксаны с пиридиновыми лигандами. Ценность этого результата

заключается в возможности получения металлосилоксанов с нечетным числом Si-O звеньев в силоксанолятных циклах [104; 139–141] и получении на их основе, например, пятизвенных стереорегулярных циклосилсесквиоксанов (см. раздел 3.1.3).

Синтез полиэдрических Cu-металлосилоксанов на основе 10- и 12-членных фенилсилоксанолятных циклов с пиридиновыми лигандами при атомах металлов проводили по схеме (Рисунок 20). В качестве кремнийорганического прекурсора был использован фенилтриэтоксисилан (1a). К раствору 1a с гидроксидом натрия и водой в сухом пиридине добавляли хлорид меди (I) или хлорид меди (II) и получали металлосилоксановые комплексы, содержащие пяти- (соединение 2) и шестизвенные (соединение 3) циклосилсесквиоксановые фрагменты, соответственно.

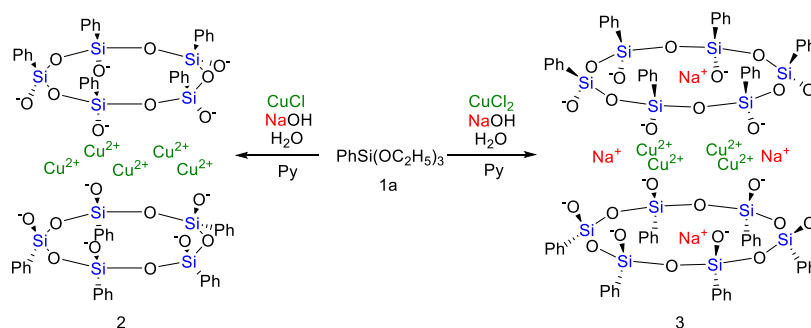


Рисунок 20. Общая схема синтеза Cu-металлосилоксанов 2 и 3.

Структуры полученных металлосилоксанов были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов [142]. По данным РСА молекулярные структуры соединений 2 и 3 представляют собой сэндвичевые комплексы, содержащие по два пентафенилциклопентасилоксанолятных или гексафенилциклогексасилоксанолятных лиганда, соответственно. Молекулярная структура металлосилоксана 3 содержит четыре атома меди и четыре атома натрия, поэтому его геометрия очень похожа на ранее изученные соединения этого типа [94; 143]. В отличие от структуры 3, металлосилоксан 2 содержит пять атомов меди. Таким образом, молекула соединения 2 является первым примером металлоорганических силоксанов с нечетным количеством атомов меди в структуре. Ранее металлосилоксаны с нечетным числом атомов переходных металлов были получены только в случае Co- и Ni-фенилсилоксанов [139; 140; 144; 145].

Таким образом, была показана возможность использования пиридина в качестве растворителя в синтезе металлосилоксанов. Важно отметить, что присутствие пиридина в молекуле металлосилоксана в качестве лиганда позволит значительно снизить избыток органохлорсилана в последующей реакции получения стереорегулярных силоксановых макроциклов.

Говоря о возможности метилосилоксанов претерпевать различные каркасные перегруппировки, нельзя не упомянуть работу [141], в которой впервые было установлено, что при перекристаллизации Cu,Na-фенилсилоксана глобулярной структуры $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{BuOH})_x\}$ в ДМФА в присутствии 2,2-бипиридила происходит перестроение глобулярной структуры молекулы, основой которой является 24-членный фенилсилоксанолятный цикл, в сэндвичевую – $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5(\text{Cu})_6[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5\} \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{L}$ (L = ДМФА, H_2O), в которой -CuO-кластер координирует два 10-членных фенилсилоксанолятных цикла (Рисунок 21). При этом молекула полученного соединения уже не содержит ионов натрия.

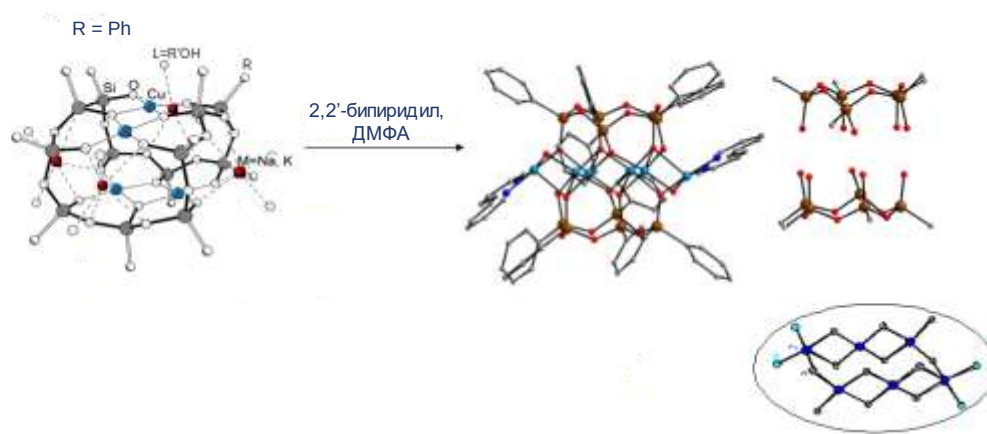


Рисунок 21. Перестройка молекулы глобулярного медьнатрийфенилсилоксана $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{BuOH})_x\}$ в молекулу медьфенилсилоксана сэндвичевой структуры, не содержащую ионы щелочных металлов $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5(\text{Cu})_6[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5\} \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{L}$.

Этот необычный пример столь значительной перестройки метилосилоксанового каркаса перекристаллизацией в «мягких» условиях стал первым шагом в изучении влияния координационного растворителя и различных лигандов на структуру и состав комплексов. Так, в продолжении данного исследования, было изучено взаимодействие фенилникельсодержащего силоксанового комплекса $\text{Na}_2\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2]_6\text{Ni}_4\text{Na}_4(\mu_3\text{-OH})_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2]_6\} \cdot 16(n\text{-BuOH})$ (4) (Рисунок 22), полученного по описанной методике [146], с такими азотсодержащими соединениями, как аммиак и ДМФА. Как было показано ранее [93], комплексный анион в соединении 4 состоит из двух *цис*-гексафенилциклогексасилоксанолятных лигандов $[\text{OSi}(\text{Ph})\text{O}^-]_6$ с антипараллельным расположением. Эти лиганды координируют металлическую матрицу из четырех катионов Ni^{2+} и четырех катионов Na^+ с помощью «о-лятных» атомов кислорода. Катионный остов стабилизирован двумя μ_3 -мостиковыми -ОН лигандами и внешней координацией десятью сольватными молекулами *n*-бутанола (по две молекулы *n*-бутанола на каждый ион натрия и по одной молекуле *n*-бутанола на два иона никеля). Четыре иона никеля попарно неэквивалентны таким образом, что два из них полностью координированы с атомами кислорода полиэдрического

каркаса, а два других дополняют октаэдрическое окружение за счет координации с молекулой *n*-бутанола. Баланс зарядов в соединении 4 достигается за счет еще двух катионов Na^+ , расположенных во внешней сфере комплекса над силоксановыми циклами и координированных с тремя молекулами *n*-бутанола.

Комплекс $\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(n\text{-BuOH})_2\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2]_6\cdot\text{Ni}_4\text{Na}_4(\mu_3\text{-OH})_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2]_6\}\cdot 8(n\text{-BuOH})\cdot 2\text{NH}_3$ (соединение 5) образуется в результате взаимодействия соединения 4 с аммиаком (Рисунок 22а). В соединении 5 полностью сохраняется никельсодержащий фенилсилоксановый каркас, а также координация четырех атомов натрия с молекулами *n*-бутанола (по две молекулы *n*-бутанола на каждый ион натрия). Как и в комплексе 4, катионный остов в комплексе 5 содержит четыре катиона Ni^{2+} и четыре катиона Na^+ с двумя μ_3 -связывающими -ОН лигандами. В центросимметричном комплексном анионе соединения 5 два независимых иона никеля имеют различное координационное окружение: первый координирован с четырьмя «о-лятными» атомами кислорода и с атомами кислорода двух групп μ_3 -ОН. Вторым ион Ni координирован с пятью атомами кислорода полиэдрического каркаса, а шестое положение занимает атом азота координированной молекулы аммиака. Таким образом, в соединении 5 молекулы *n*-бутанола, координированные с ионом никеля, замещены молекулами аммиака. В остальном структуры полиэдрического каркаса в соединениях 4 и 5 полностью совпадают, как и расположение двух внесферных катионов Na^+ над силоксановыми циклами. Однако, в отличие от соединения 4, в кристаллической структуре соединения 5 эти ионы Na^+ участвуют в образовании длинных цепочек за счет координации с двумя молекулами воды, которые служат μ_2 -связывающими лигандами между соседними комплексами.

Соединение 6 – $\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2]_6\text{Ni}_4\text{Na}_6(\mu_3\text{-OH})_2\cdot[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2]_6\}\cdot 4(\mu\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO})\cdot 6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\cdot 2.8(\text{H}_2\text{O})\cdot 0.6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$, было выделено кристаллизацией соединения 4 из ДМФА (Рисунок 22b). В отличие от соединения 5, в соединении 6 все координированные молекулы *n*-бутанола были заменены молекулами ДМФА, связанными с ионами натрия через атом кислорода. Столь существенное изменение координационного окружения не приводит к значительной перестройке полиэдрического никельсодержащего фенилсилоксанового каркаса. Основное изменение связано со смещением двух внесферных катионов Na^+ в плоскость матрицы металлов. В результате слой ионов металлов имеет состав Ni_4Na_6 , а некоторые координированные молекулы ДМФА выступают в роли мостиковых лигандов между ионами натрия. Важной особенностью соединения 6 является изменение координационного окружения одного из атомов Ni , однако заметное разупорядочение большинства органических фрагментов в структуре соединения 6 не позволяет более детально обсуждать его координационное окружение.

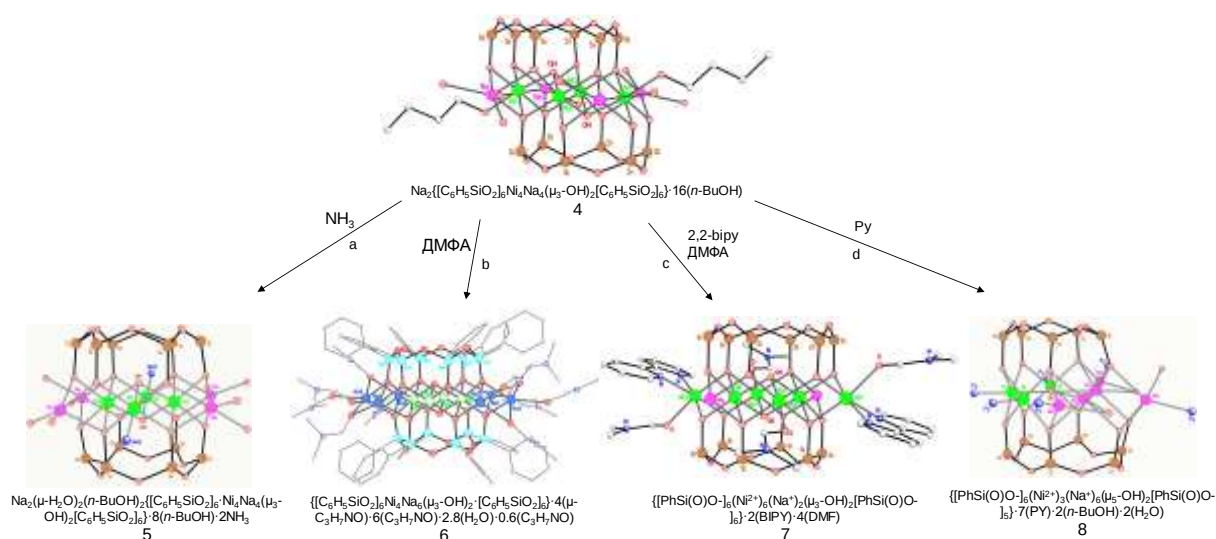


Рисунок 22. Общая схема перестройки никельнатрийфенилсилоксанолята в присутствии ароматических азотсодержащих лигандов.

Таким образом, было показано, что взаимодействие полиэдрического никельнатрийфенилсилоксана **4** с газообразным аммиаком или его перекристаллизация из ДМФА может приводить к частичному или полному замещению сольватной оболочки молекул *n*-бутанола с образованием новых металлосилоксанов **5** и **6**. При этом металлосилоксановый каркас в обоих соединениях сохраняет свою структуру [147].

Далее был изучен процесс перекристаллизации никельнатрийфенилсилоксана **4** из ДМФА в присутствии 2,2-бипиридина (bipy). Так, был получен новый комплекс **7** $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_6(\text{Na}^+)_2(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6\} \cdot 2(\text{bipy}) \cdot 4(\text{DMF})$ (Рисунок 22с), структура которого была установлена методом РСА монокристалла. Как и исходный никельнатрийфенилсилоксан **4**, новый комплекс **7** имеет сэндвичевую структуру. Металлосилоксановый каркас **7** содержит два параллельных 12-членных циклических $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6$ силоксанолятных лиганда, между которыми находится металлосодержащий слой из шести атомов никеля, а также две $\mu_3\text{-OH}$ -группы внутри каркаса и два катиона Na^+ , расположенные в плоскости атомов никеля и координированные с атомами кислорода силоксанолятных лигандов. Оба силоксанолятных лиганда $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6$ находятся в *цис*-конфигурации. Все атомы никеля имеют различное координационное окружение: два атома никеля Ni координированы только с атомами кислорода металлосилоксанового каркаса. Лигандное окружение остальных четырех атомов никеля строится за счет внешней координации либо с одной молекулой ДМФА, либо с одной молекулой ДМФА и бидентатным хелатным биядерным лигандом. Оставшиеся сольватированные молекулы ДМФА участвуют в координации с катионами Na^+ во внешней сфере и заполняют пустоты между молекулами комплекса **7** в кристалле.

Описанная сэндвич-структура комплекса 7 является достаточно распространенной в структурной химии металлофенилсилоксанов, содержащих атомы переходных и щелочных металлов, и, по-видимому, характеризует один из наиболее стабильных структурных типов металлосилоксановых каркасов. В литературе описаны металлофенилсилоксаны сходного строения, различающиеся ионами металлов (в основном такие каркасы охарактеризованы в ряду никельсодержащих металлофенилсилоксанов, но описаны также примеры для Cr [148] и Cd [149]). Во всех структурах центральный катионный слой содержит восемь ионов металла, расположенных в одной плоскости и соединенных μ_2 - и μ_3 -мостиковыми «о-лятными» атомами кислорода силоксанолятных лигандов, а также двумя μ_3 -мостиковыми анионами. Эти восемь позиций могут быть заняты как катионами переходных, так и щелочных металлов.

Таким образом, было показано, что в отличие от комплекса 6, перекристаллизация металлосилоксана 4 из ДМФА в присутствии *biru* приводит к перестройке каркаса при его превращении в комплекс 7. По-видимому, диссоциация исходного металлосилоксанового каркаса и его перестройка на новой матрице ионов металла определяется присутствием в реакционной среде донорного азотсодержащего координирующего лиганда *biru*. Чтобы исключить влияние ДМФА и выявить роль азотсодержащих координирующих лигандов на процесс перестройки каркаса, было изучено взаимодействие никельнатрийфенилсилоксана 4 с пиридином. Так, был получен новый комплекс 8 — $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_3(\text{Na}^+)_6(\mu_5\text{-OH})_2[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_5\} \cdot 7(\text{PY}) \cdot 2(n\text{-BuOH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Рисунок 22d). Его структура также была подтверждена методом РСА.

Перекристаллизация исходного металлосилоксана 4 из пиридина приводит к значительной перестройке металлосилоксанового каркаса. При этом трансформация затрагивает не только матрицу ионов металла, как это наблюдалось при образовании комплекса 7, но и силоксанолятные лиганды. Комплекс 8 представляет собой многослойный металлосилоксан, содержащий два силоксанолятных циклических лиганда разного размера: 12-членный цикл с шестью атомами кремния $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6$, как в комплексах 4 и 7, и 10-членный цикл с пятью атомами кремния $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_5$. Оба цикла имеют *цис*-конфигурацию. Неэквивалентность двух силоксанолятных лигандов в комплексе 8 приводит к снижению общей симметрии металлосилоксанового каркаса и более сложной координационной схеме матрицы ионов металлов, по сравнению с широко распространенным классом цилиндрических сэндвичевых металлосилоксанов, в которых два одинаковых силоксанолятных цикла расположены один над другим без латерального сдвига. Единственный пример «смешанного» сэндвичевого металлосилоксана на основе никельсодержащего 4-винилбензилметаллосилоксана, в котором 10- и 12-членные силоксанолятные циклы координированы с матрицей из пяти ионов никеля, описан в работе [104].

Помимо неэквивалентности силоксановых циклических лигандов, уникальность металлосилоксана 8 заключается в структуре катионного слоя. Во всех ранее описанных цилиндрических сэндвичевых металлосилоксанах катионный слой состоит исключительно из ионов двухвалентных переходных металлов. В металлосилоксане 8 этот слой состоит из ионов как Ni^{2+} , так и Na^+ : три иона никеля и два иона натрия расположены в вершинах почти правильного пятиугольника и находятся в одной плоскости. Эти пять ионов металлов соединены μ_2 -мостиковыми «о-лятными» атомами кислорода двух силоксанолятных циклических лигандов. Окружение каждого из атомов никеля расширено до октаэдрического за счет координации с атомом кислорода гидроксид-иона в центре полости каркаса и атомом азота координированной молекулы пиридина. Несоответствие симметрии шестичленного силоксанолятного цикла и пентагонального слоя металлов компенсируется координацией двух атомов кислорода с третьим катионом натрия Na^+ , который также координирован с атомом кислорода пятичленного силоксанолятного цикла. Лигандное окружение катионов натрия заполнено за счет координации с молекулами пиридина, с двумя молекулами *n*-бутанола и с двумя молекулами воды. С ионами никеля и натрия каждого кристаллографически независимого комплекса 8 координировано по 7 молекул пиридина. Кроме того, в независимой части элементарной ячейки находится большое количество сольватированных молекул пиридина, не связанных с атомами металла, большинство из которых позиционно неупорядочены [150].

Таким образом, совокупность полученных нами данных свидетельствует о решающей роли σ -донорных лигандов пиридинового ряда (пиридина и 2,2-бипиридина) в процессе диссоциации исходного металлосилоксанового каркаса и его перестройки на новой матрице из ионов металлов. При этом может происходить не только перестройка металлосодержащего катионного слоя с изменением количества, соотношения и пространственного расположения катионов никеля и натрия, но и изменение размеров циклических силоксановых лигандов.

3.1.2. Синтез макроциклических полиолов в среде угольной кислоты

Разработка темплатного синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов [111; 113; 146] стала настоящим прорывом в химии кремнийорганических соединений и открыла новые возможности для функционализации и применения таких соединений. Однако, несмотря на относительную простоту этого подхода, он содержал существенные недостатки, такие как необходимость использования смесей органических растворителей, использование соляной кислоты (HCl), которая выступает не только в качестве агента, разрушающего структуру металлосилоксанов, но и является катализатором конденсации силанольных групп. Несоблюдение соотношения реагентов в процессе выделения целевых продуктов приводит к

заметному снижению выхода гидроксильных макроциклов. Поэтому оптимизация метода синтеза стереорегулярных макроциклов является актуальной задачей. Еще один важный аспект – поиск новых альтернативных экологичных подходов к синтезу кремнийорганических соединений и, в частности, органоциклоксилсесквиоксанов, исключающих использование большого количества растворителей и соответствующих методам «зеленой» химии.

С этой точки зрения перспективным является проведение процессов в неорганических средах. Так, например, хорошо известно, что кислотность водных растворов карбоновых кислот можно регулировать, изменяя давление и/или температуру. Более того, с ростом давления равновесие в системе смещается в сторону образования и диссоциации молекул карбоновых кислот (Рисунок 23), поэтому pH среды снижается и может достигать значения 2.8 при давлении насыщенных паров CO₂ до 150-200 бар [151–153].

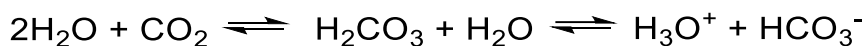


Рисунок 23. Схема образования и последующей диссоциации углекислого газа, происходящих при растворении углекислого газа в воде.

Переход к использованию раствора угольной кислоты в качестве реакционной среды для синтеза силоксановых макроциклов должен позволить решить основную проблему известного подхода – необходимость подавления каталитической активности HCl после образования силанольных групп для предотвращения их дальнейшей конденсации, поскольку нейтрализация карбоновой кислоты происходит самопроизвольно при декомпрессии реактора. Кроме того, такой синтетический подход не требует использования органических растворителей.

Исследование процесса получения силоксановых макроциклов в угольной кислоте изучалось на примере синтеза *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола (*цис*-гексола) [154]. Реакцию проводили с использованием установки, оснащенной поршневым генератором давления, соединенным с баллоном, наполненным CO₂ с одной стороны, и реактором высокого давления из нержавеющей стали с другой стороны (Рисунок 24). Установка также включает механический манометр для отслеживания давления среды. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

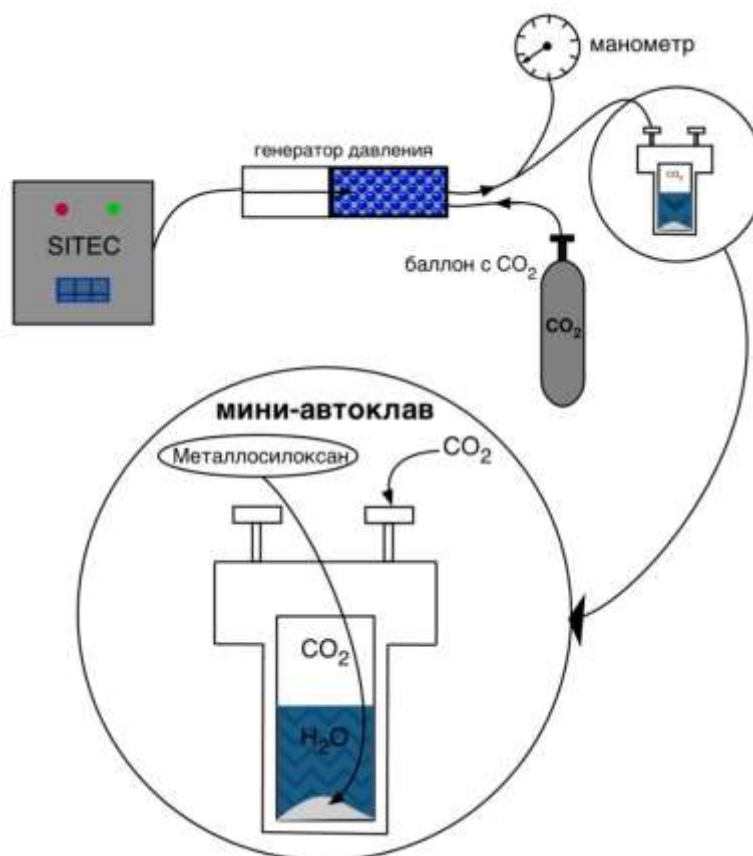


Рисунок 24. Схема экспериментальной установки.

Общая схема синтеза *цис*-гексола (соединение 10) из полиэдрического никельнатрийфенилсилоксана (9), полученного по методике [93], представлена на Рисунок 25.

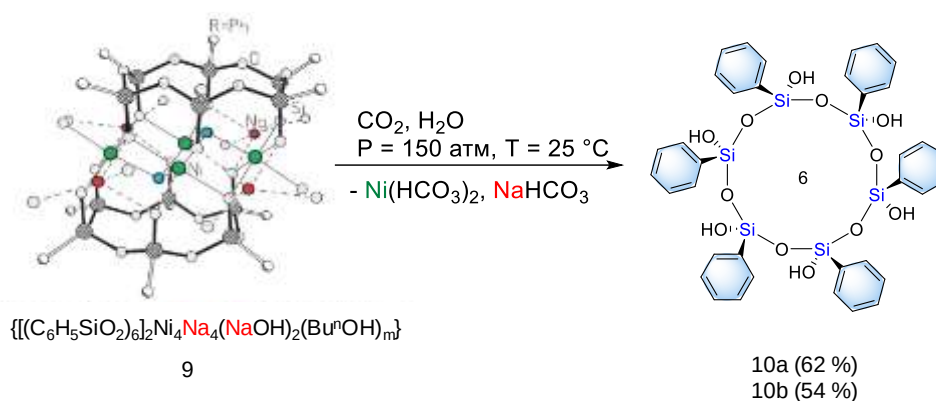


Рисунок 25. Синтез *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексола (*цис*-[PhSi(O)OH]₆) в среде угольной кислоты.

На первом этапе в герметизируемый мини-автоклав, снабженный магнитной мешалкой, загружали необходимое количество металоилоксана и дистиллированной воды. После закрытия мини-автоклава его подсоединяли к системе, в которую впускали жидкий CO₂. Далее с помощью генератора повышали давление жидкого CO₂ в реакторе до 150 атм при комнатной

температуре ($\sim 23-25\text{ }^{\circ}\text{C}$). При таких условиях водная фаза в нижней части герметичного мини-автоклава, верхняя часть которого наполняется жидким CO_2 ($\rho \sim 0,9\text{ г/см}^3$), становится кислой ($\text{pH} \approx 2,8$). Процесс проводили в течение 10 минут при постоянном перемешивании. Реакцию завершали также при комнатной температуре посредством декомпрессии реактора в течение 2-3 минут. Важной особенностью реакции в угольной кислоте является тот факт, что кислотность среды может быть резко снижена одновременно с окончанием процесса (сбросом давления). Этот прием значительно уменьшает риск побочных реакций образовавшихся силанольных групп.

Смесь продуктов реакции после завершения процесса и сброса давления представляла собой гетерогенную массу, состоящую из воды, силоксанового макроцикла и бледно-зеленого осадка, впоследствии идентифицированного как карбонат никеля (NiCO_3). Разделение компонентов смеси осуществлялось декантацией и фильтрованием. Реакционную массу переносили на фильтр и промывали большим количеством воды для удаления гидрокарбоната натрия, образовавшегося в системе (10a). Для более полного удаления остатков NiCO_3 , плохо растворимого в воде, осадок дополнительно промывали небольшим количеством уксусной кислоты (10b). Анализ полученных продуктов проводили методами рентгеноструктурного анализа.

Анализ дифрактограмм (Рисунок 26) показал, что положения пиков исследуемых образцов 10a и 10b и реперного образца (4, черная кривая) кристаллического *цис*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_6$ совпадают. Пики исходного никельнатрийфенилсилоксана (1, синяя кривая) сильно уширены, что отвечает малому размеру кристаллитов вещества. Продукт реакции (2, зеленая кривая), содержащий карбонат никеля, помимо кристаллической фазы *цис*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_6$, также содержит аморфные гало. Положение первого аморфного гало совпадает с наиболее интенсивной линией никельнатрийсилоксана ($2\theta \sim 7^{\circ}$). Можно предположить, что аморфные гало на дифрактограммах исследуемых образцов соответствуют аморфизированной фазе карбоната никеля.

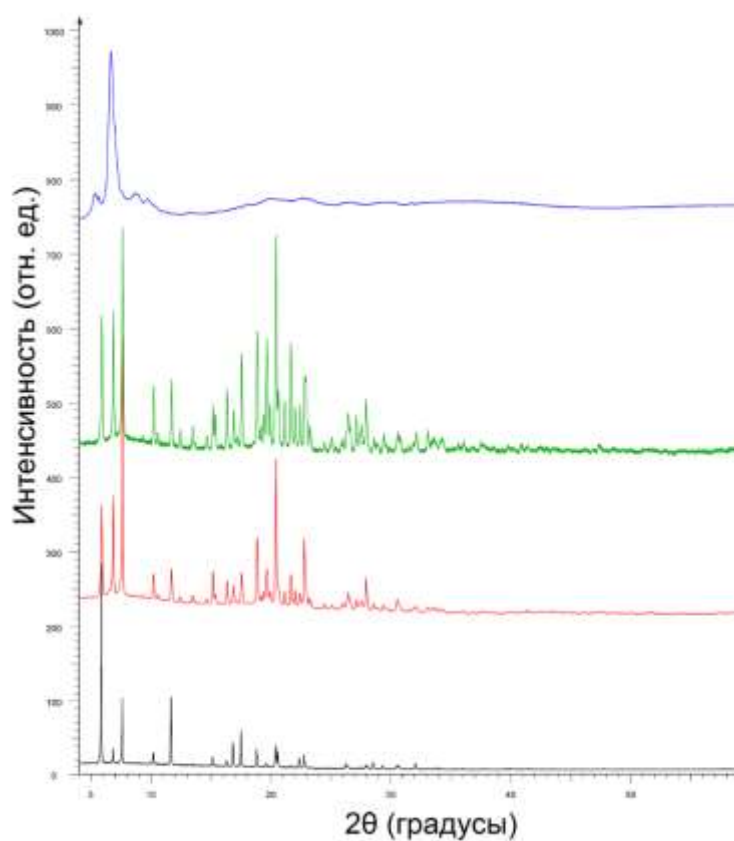


Рисунок 26. Дифрактограммы образцов: исходный никельнатрийфенилсилоксан (1, синяя кривая), продукт реакции, после отмывки водой (2, зеленая кривая), силоксановый продукт, выделенный после удаления карбоната никеля обработкой уксусной кислотой (3, красная кривая), *цис*-[PhSi(O)OH]₆ (4, черная кривая).

Анализ синтезированного соединения 10b методами ¹H и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии (Рисунок 27), однозначно подтверждает, что образующееся соединение представляет собой *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол.

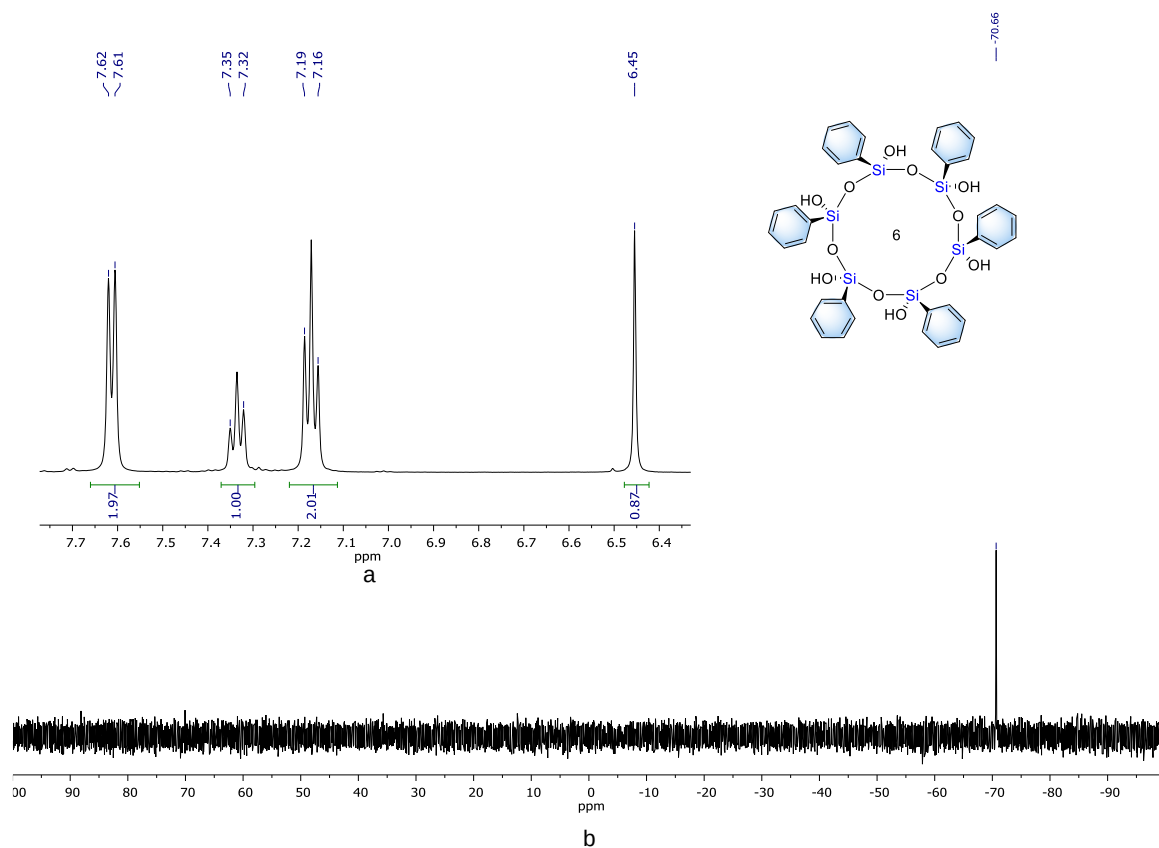


Рисунок 27. Фрагмент ^1H (а) и ^{29}Si (б) ЯМР спектры (*d*-ацетон) *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола 10b.

Далее разработанная методика была перенесена на более сложный процесс – получение макроциклического трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаола 12 (трис-*цис*-трис-*транс*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_{12}$) разложением полиэдрического медьнатрийфенилсилоксана в растворе карбоновой кислоты (Рисунок 28) [155]. Данное соединение характеризуется более низкой стабильностью и требует более мягких условий выделения. Увеличенное в два раза количество силанольных групп, а также трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурация этого соединения делают его гораздо более чувствительным к реакциям межмолекулярной конденсации по сравнению с *цис*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_6$.

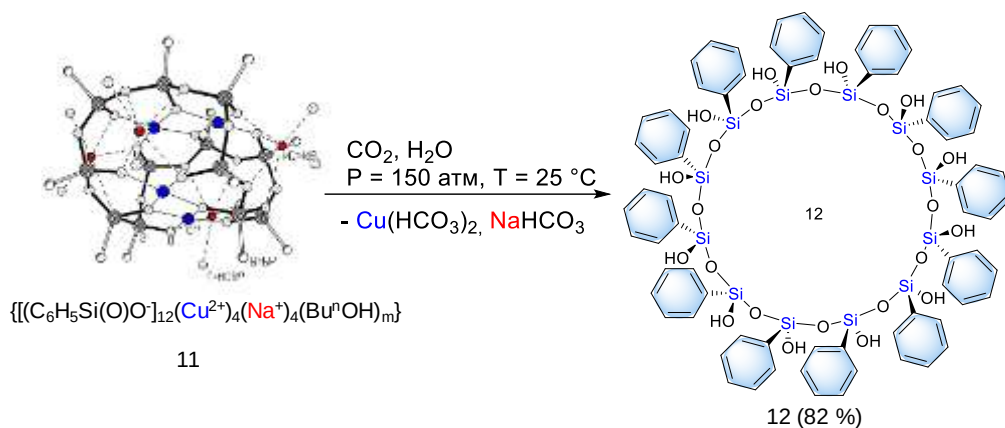


Рисунок 28. Синтез трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасиликсандодекаола 12 (трис-*цис*-трис-*транс*- $[PhSi(O)OH]_{12}$).

Реакцию проводили с использованием установки, представленной ранее на рисунке 24. После завершения процесса и декомпрессии смесь продуктов реакции представляла водную суспензию. Цвет дисперсной фазы варьировался от мутно-голубого до прозрачно-голубого в зависимости от времени реакции. Далее осадок отфильтровывали, для удаления образовавшегося в системе бикарбоната натрия фильтрат промывали деионизированной водой до нейтральной среды. Анализ полученных продуктов проводили методом РСА. Для сравнения также были проанализированы исходный полиэдрический медьнатрийфенилсилоксан и синтезированный по методике [146] эталонный образец трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)(гидроксиль)]циклододекасиликсана.

При взаимодействии угольной кислоты и медьнатрийфенилсилоксана (кривая 1) последний разлагается с образованием фазы трис-*цис*-трис-*транс*- $[PhSi(O)OH]_{12}$ (Рисунок 29). Интенсивность линий исходного субстрата уменьшается, а интенсивность линий трис-*цис*-трис-*транс*- $[PhSi(O)OH]_{12}$ увеличивается с увеличением времени реакции в растворе угольной кислоты. При проведении реакции в течение 1-2 ч (кривые 2, 3) чистота полученного продукта невысокая, но при более длительном времени реакции (кривые 4, 5) доля кристаллических примесей резко снижается.

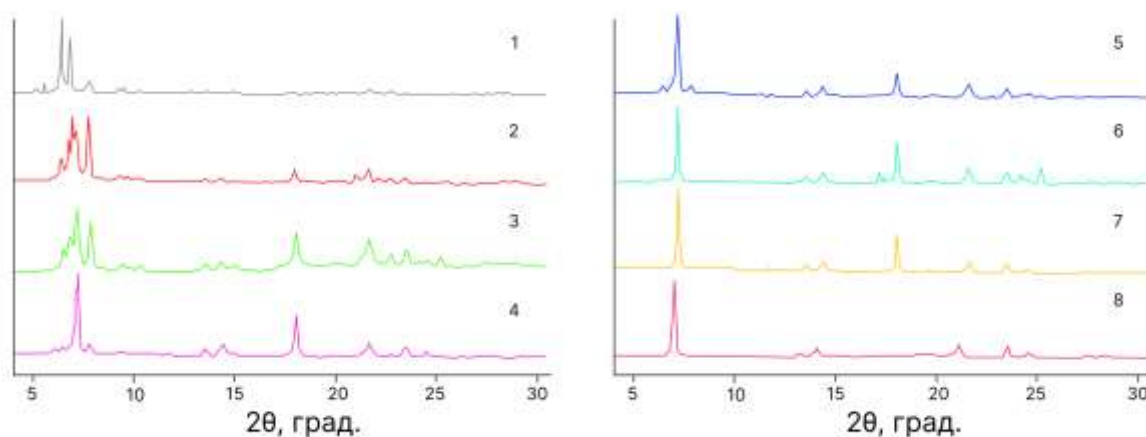


Рисунок 29. Дифрактограммы образцов исходного медьнатрийфенилсилоксана (кривая 1); продуктов после 1 ч (кривая 2), 2 ч (кривая 3), 3 ч (кривая 4), 5 ч (кривая 5), 6 ч (кривая 6) проведения реакции; продукта, полученного после 6 ч реакции, очищенного промывкой водой и разбавленной уксусной кислотой для удаления $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ (кривая 7); эталонного трис-*цис*-трис-*транс*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_{12}$ (кривая 8).

Сравнительный анализ данных PCA показал, что продолжительность процесса влияет на полноту протекания реакции. В экспериментах, где время реакции варьировалось в диапазоне 1-5 часов, в смеси продуктов реакции присутствует некоторое количество исходного медьнатрийфенилсилоксана. Только при проведении реакции в течение 6 часов после промывки и сушки был получен продукт, содержащий только трис-*цис*-трис-*транс*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_{12}$ и $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$. Чтобы полностью удалить гидрокарбонат меди из продукта, его промывали небольшим количеством разбавленной уксусной кислоты, а следы уксусной кислоты затем нейтрализовали водным раствором бикарбоната натрия. Дифрактограмма продукта после разделения реакционной смеси (Рисунок 29, кривая 7, Таблица 1) не полностью совпадает с кривой эталонного трис-*цис*-трис-*транс*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_{12}$ (Рисунок 29, кривая 8, Таблица 1) – наблюдаются различия в положениях пиков. Таким образом, при обработке медьнатрийфенилсилоксана угольной кислотой образуется новая полиморфная форма продукта.

Таблица 1. Положение пиков наибольшей интенсивности двух полиморфных фаз трис-*цис*-трис-*транс*-[PhSi(O)OH]₁₂.

Эталонный образец [PhSi(O)OH] ₁₂	2θ, °	6.99	13.16	14.05	-	21.12	23.52	24.58
	d, Å	12.63	6.72	6.30	-	4.20	3.78	3.62
Соединение 12	2θ, °	7.17	13.52	14.39	18.05	21.66	23.48	24.51
	d, Å	12.31	6.55	6.15	4.91	4.09	3.79	3.63

Данные ¹H и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии подтверждают, что в результате эксперимента получен именно макроциклический додека[(фенил)(гидроксил)]циклододекасилоксан с трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурацией (Рисунок 30). В протонном спектре наблюдались два типа сигналов в соотношении 2:1, соответствующие протонам фенильной и гидроксильной групп, что указывает на трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурацию (Рисунок 30а). ²⁹Si ЯМР спектр также подтверждает эту конфигурацию, два сигнала соответствуют различным атомам кремния в структуре цикла (Рисунок 30b).

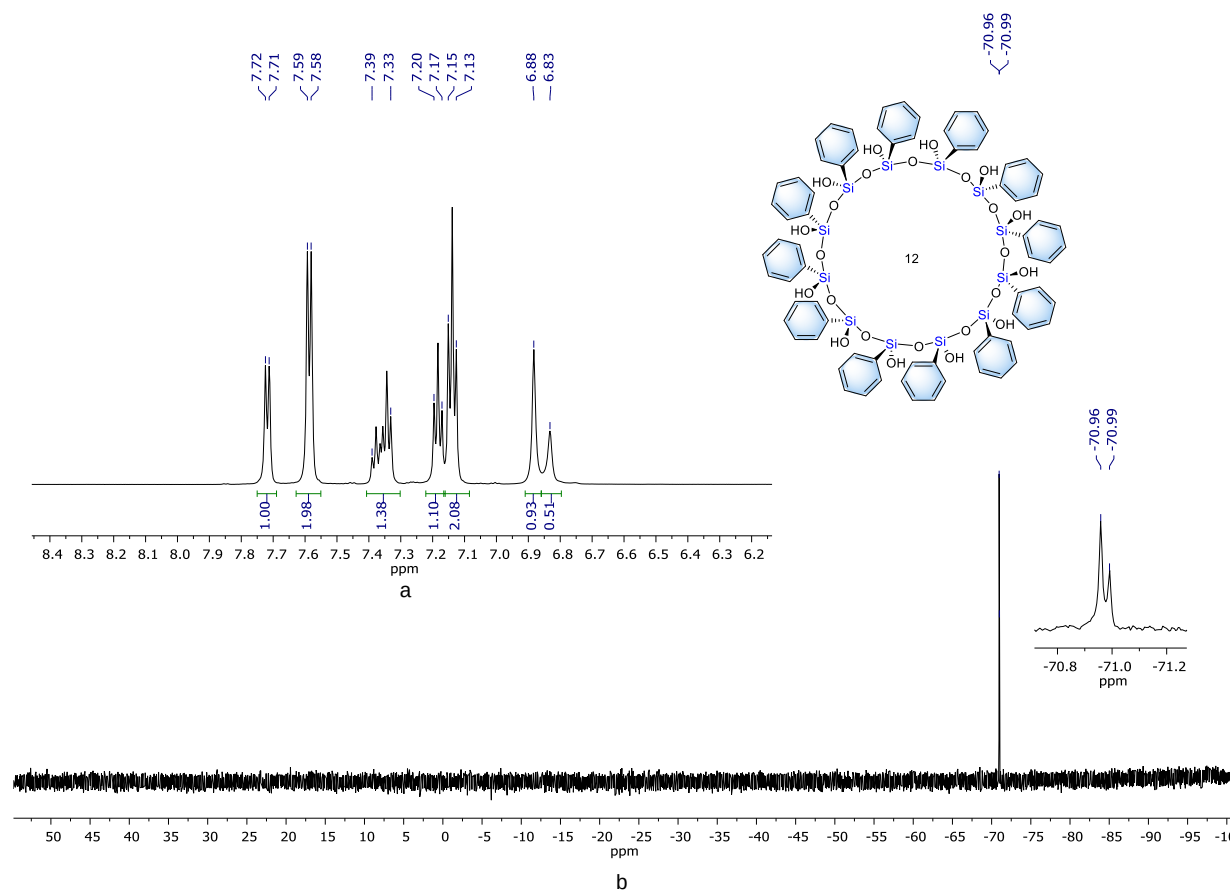


Рисунок 30. Фрагмент ¹H (а) и ²⁹Si (b) ЯМР спектры (*d*-ацетон) трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаола 12.

Таким образом, была показана возможность получения двух циклосилсесквиоксанолов – *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола 10 и трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаола 12 в среде CO₂. Можно заключить, что в присутствии угольной кислоты не наблюдается протекания процесса конденсации силанольных групп у образующихся циклических силоксанолов. Это позволяет рассматривать разработанный метод как перспективный селективный синтетический подход для получения стереорегулярных макроциклических силоксанов.

3.1.3. Разработка методов синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, содержащих гидридные и винильные функциональные группы

Наиболее распространёнными функциональными группами, встречающимися в кремнийорганических соединениях, по которым возможна их последующая модификация, являются силилгидридные (Si-H) и силилвинильные (Si-Vin) группы. Введение таких фрагментов в структуру стереорегулярных силоксановых макроциклов позволяет использовать эти соединения в различных реакциях, таких как гидросилилирование, гидротиирование, реакции метатезиса, Хека и др. Также представляет интерес использование таких уникальных циклических систем в качестве прекурсоров для получения новых полимерных и супрамолекулярных органо-неорганических материалов.

Для синтеза стереорегулярных циклосилсесквиоксанов, содержащих Si-H и Si-Vin функциональные группы, на первом этапе были получены индивидуальные металлоорганосилоксаны, синтезированные из соответствующих органоалкоксисиланов. На Рисунок 31 представлены молекулярные структуры *цис*-тетраорганоциклотетрасилоксанолята натрия или калия (а), полиэдрического никельнатрийорганосилоксанолята (b) и медьнатрийорганосилоксанолята (с), а также их схематические изображения.

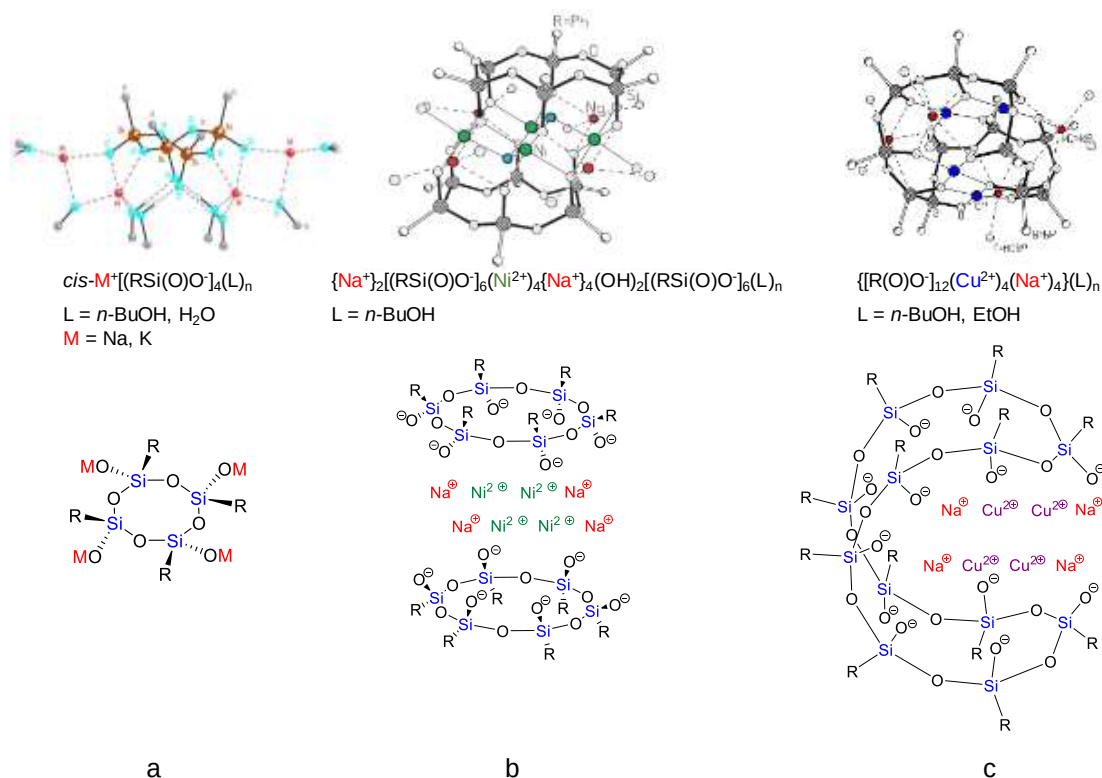


Рисунок 31. Молекулярные структуры *цис*-тетраорганосилоксанолята натрия или калия (а), полиэдрического никельнатрийорганосилоксанолята (б), медьнатрийорганосилоксанолята (с).

Для получения целевых функциональных органосилоксанов были использованы две синтетические стратегии. Первый метод заключался в получении металлоорганосилоксанов и их последующей обработке функциональными хлорсиланами. Недостатком этого метода является использование большого количества хлорсилана, поскольку молекулы металлоорганосилоксанов содержат координационно-связанные молекулы растворителя (спирты, вода), которые также могут реагировать с хлорсиланами. Второй метод также включает синтез металлоорганосилоксановых прекурсоров, которые затем превращаются в циклические полисилоксаны обработкой соляной кислотой. Последующее взаимодействие циклических полисилоксанов с соответствующими хлорсиланами позволяет получать целевые соединения.

Синтез гидрид- и винилсодержащих *цис*-тетраметилциклотетрасилоксана и *цис*-тетравинилциклотетрасилоксана осуществляли в две стадии из метилтриэтоксисилана $MeSi(OEt)_3$ (1b) и винилтриэтоксисилана $VinSi(OEt)_3$ (1c) соответственно. На первой стадии по описанной ранее методике [109] получали соответствующие циклотетрасилоксаноляты калия (соединения 13b и 13c) (Рисунок 32). Далее взаимодействием солей 13b и 13c с диметилхлорсиланом Me_2SiHCl или винилдиметилхлорсиланом $Me_2VinSiCl$ были получены

соответствующие гидридные и винильные производные – *цис*-тетра[метил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан (14b), *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (14c), *цис*-тетра[метил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан (15b) и *цис*-тетра[винил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан (15c). Реакцию проводили при комнатной температуре в растворе толуола с использованием пиридина в качестве акцептора HCl. Структура полученных органоциклосилсесквиоксанов была подтверждена методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Второй синтетический подход позволил получить *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксаны, содержащие функциональные Si-H и Si-Vin группы. На первой стадии из фенилтриэтоксисилана $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ (1a) был получен фенилциклотетрасилоксанолят натрия (13a) по методике [102; 156] (Рисунок 32). Далее при обработке соли 13a разбавленным раствором соляной кислоты в смеси толуол/этанол был получен *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (соединение 16) с хорошим выходом [146]. *Цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (14a) и *цис*-тетра[фенил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан (15a) были получены по реакции блокирования силанольных групп *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола 16 Me_2SiHCl и $\text{Me}_2\text{VinSiCl}$, соответственно. Структура полученных циклосилсесквиоксанов была подтверждена методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

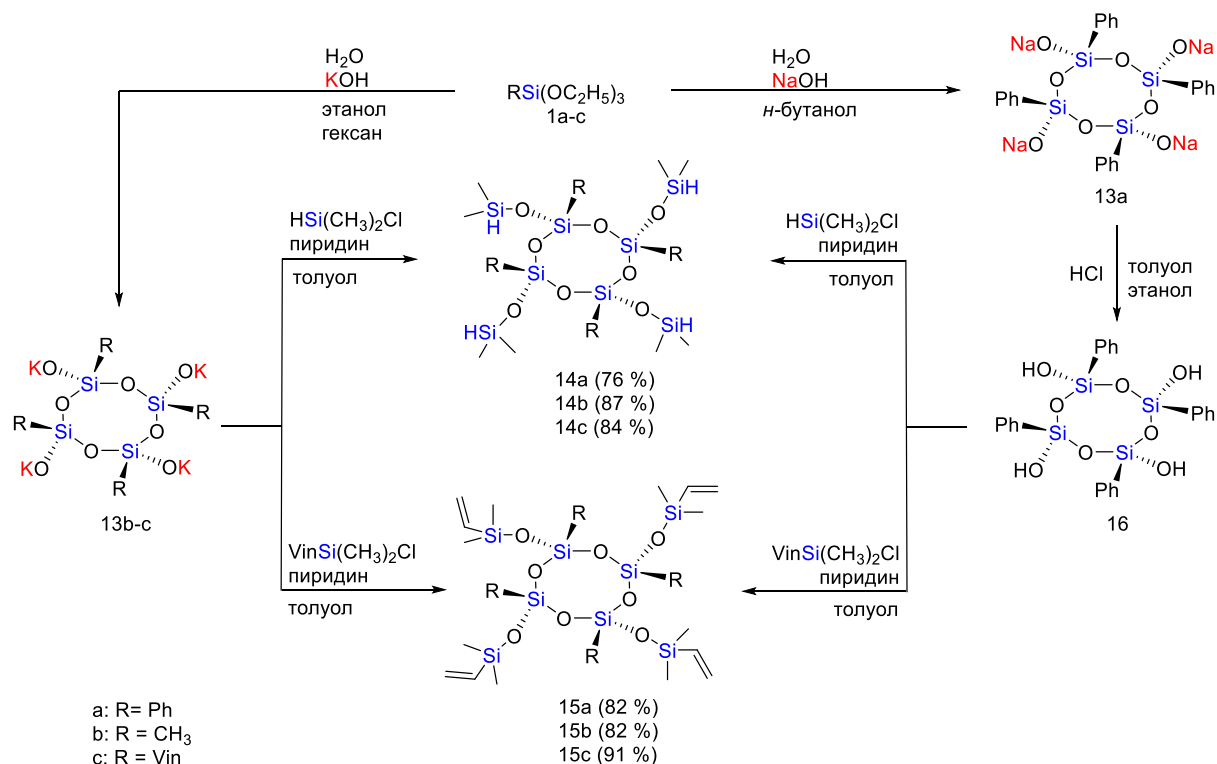


Рисунок 32. Общая схема получения *цис*-органоциклотетрасилоксанов.

По аналогичной методике были получены 12-членные функциональные фенилциклосилсесквиоксаны 19 и 20 из соответствующего никельнатрийфенилсилоксана (соединение 17) по схеме (Рисунок 33).

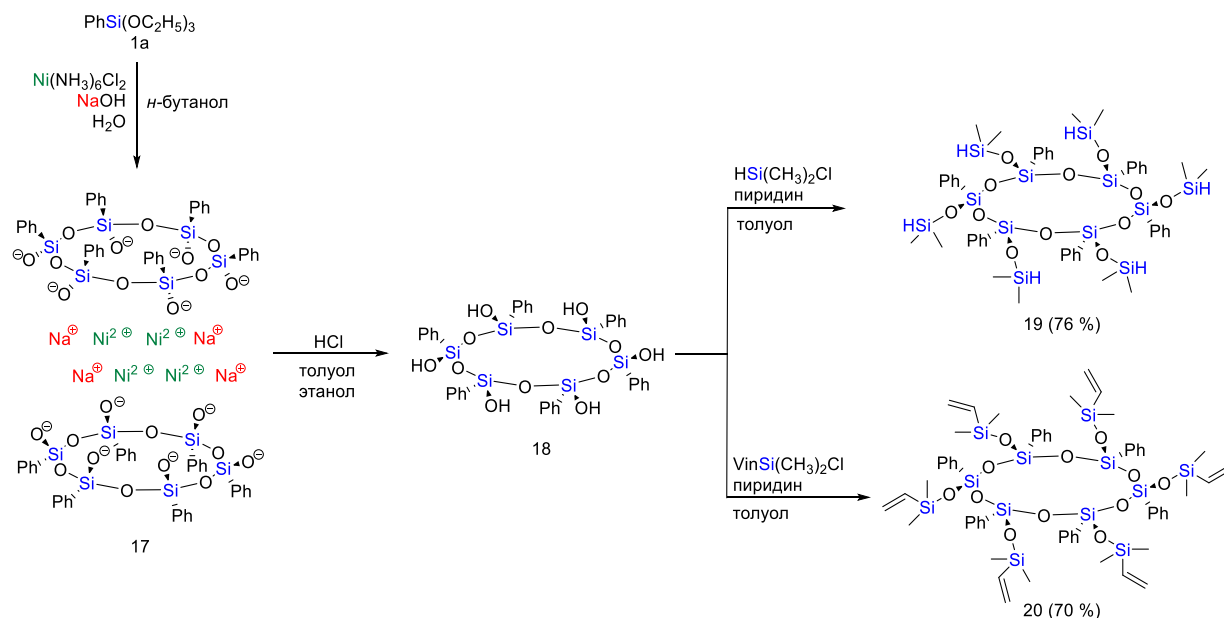


Рисунок 33. Общая схема получения *цис*-органоциклогексасилоксанов.

Структуры синтезированных *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксана 19 и *цис*-гекса[фенил(диметилвинилсилокси)]циклогексасилоксана 20 были также подтверждены методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Синтез 24-членных функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (соединения 22-23 а-с), обладающих трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурацией, проводили различными способами в зависимости от заместителя при атоме кремния в циклосилоксановом остоле. Так, соединения 22b-с и 23b-с, содержащие метильные и винильные группы, были получены первым способом, а соединения 22a и 23a, содержащие при атоме кремния фенильные группы, – вторым способом из соответствующих металлосилоксанов по схемам, представленным на Рисунок 34 и 35 соответственно.

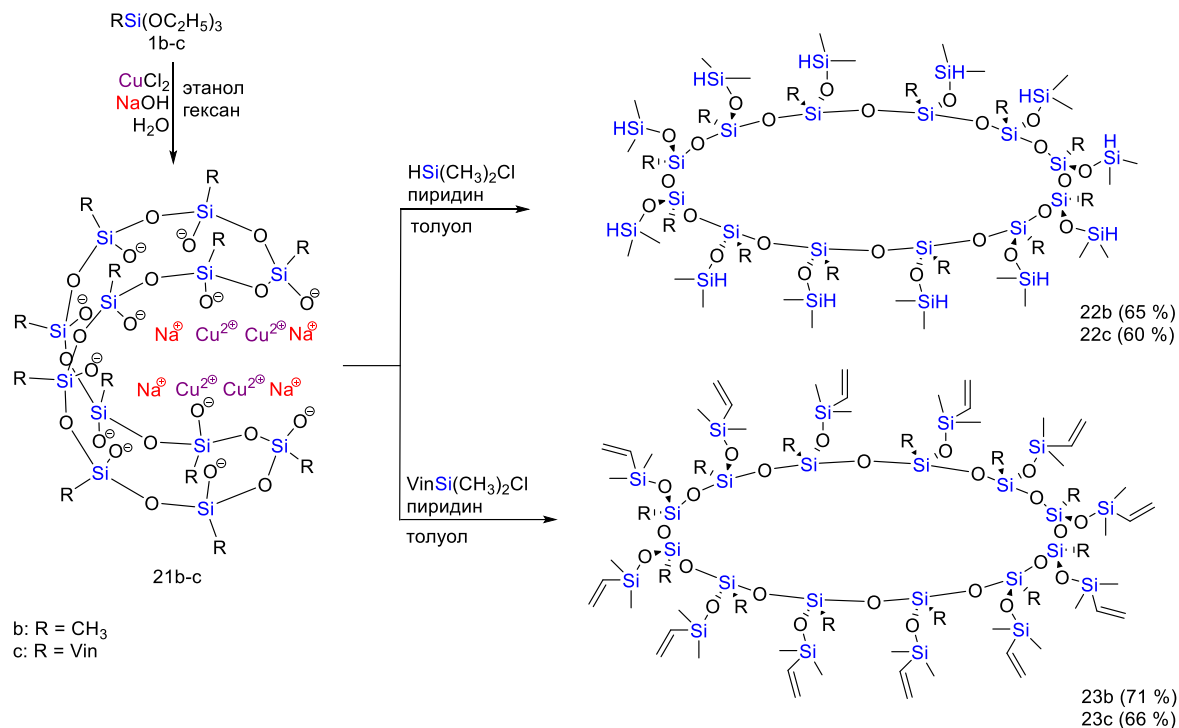


Рисунок 34. Общая схема синтеза гидрид- и винилсодержащих трис-*цис*-трис-*транс*-метил- и винилдодекасилоксанов.

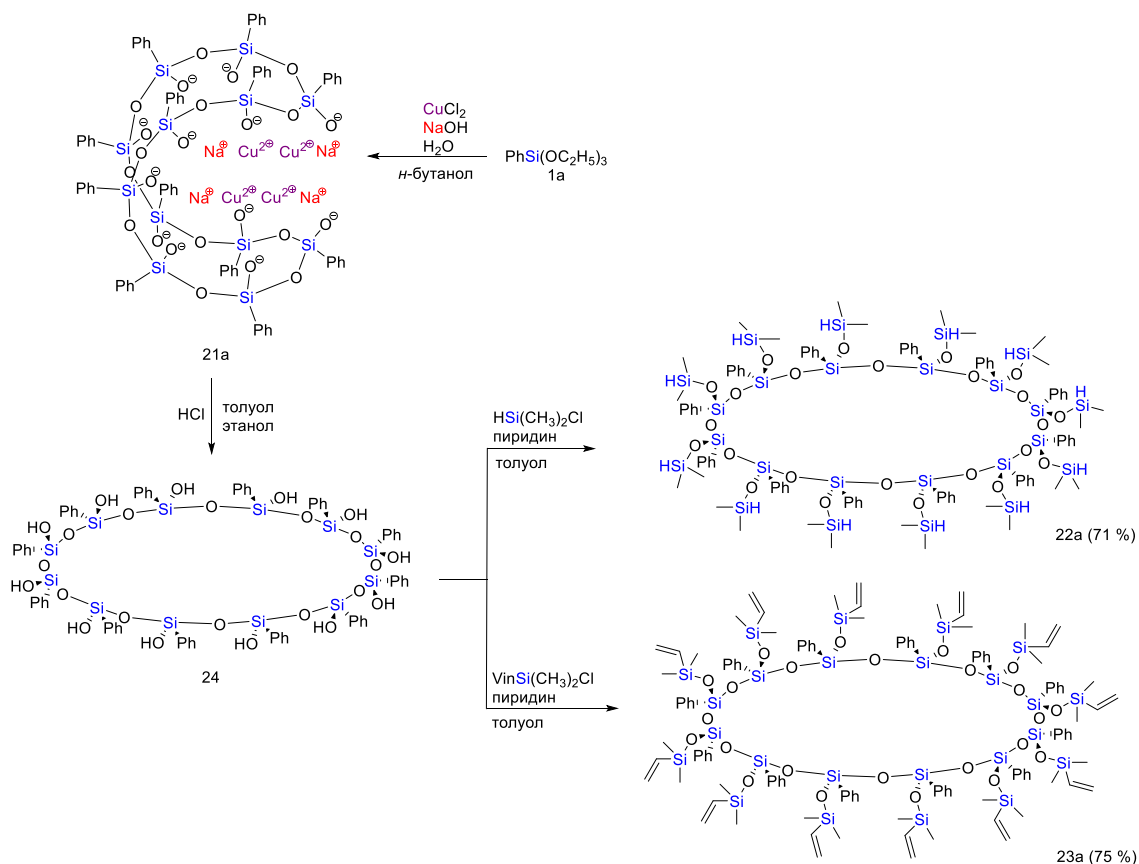


Рисунок 35. Общая схема синтеза гидрид- и винилсодержащих трис-*цис*-трис-*транс*-фенилдодекасилоксанов.

Структуры синтезированных трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(метил)диметилсилокси)]-додекасилоксана (22b), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(винил)диметилсилокси)]додекасилоксана (22c), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси)]додекасилоксана (22a), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(метил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксана (23b), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(винил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксана (23c), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксана (23a) были также подтверждены методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Стоит отметить, что исследование синтезированных двенадцатизвенных циклосилсесквиоксанов методом ядерного магнитного резонанса заслуживает отдельного рассмотрения. Ниже представлено описание спектров этих соединений на примере трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси)]додекасилоксана 22a.

^{29}Si ЯМР спектры 12-ти звенных циклов проявляют отличие от спектров 4-х и 6-звенных циклов, в которых наблюдается по одному набору сигналов ^{29}Si , относящихся к структурным фрагментам $-\text{O}_3\text{SiR}$ (область от -1 до -5 м.д.) и $-\text{OSi}(\text{Me})_2\text{R}'$ (от -65 до -81 м.д.). В спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР ядра радикалов R и R', а также $-\text{SiH}(\text{Me})_2$ группы являются магнитно-эквивалентными в 4-х и 6-звенных структурах.

В ^{29}Si ЯМР спектрах соединений 22-23 а-с наблюдается по два набора из двух сигналов ядер ^{29}Si . Пара сигналов в области сильного поля соответствует фрагменту $-\text{O}_3\text{SiR}$ макроциклов и характеризуются, в зависимости от заместителей, значениями химических сдвигов от -66 до -81 м.д. Другая пара сигналов расположена в области более слабого поля от -2 до -6 м.д. и относится к фрагменту $-\text{OSi}(\text{Me})_2\text{R}'$. Соотношение интенсивностей сигналов внутри каждой пары одинаково и равно 2:1 (Рисунок 36).

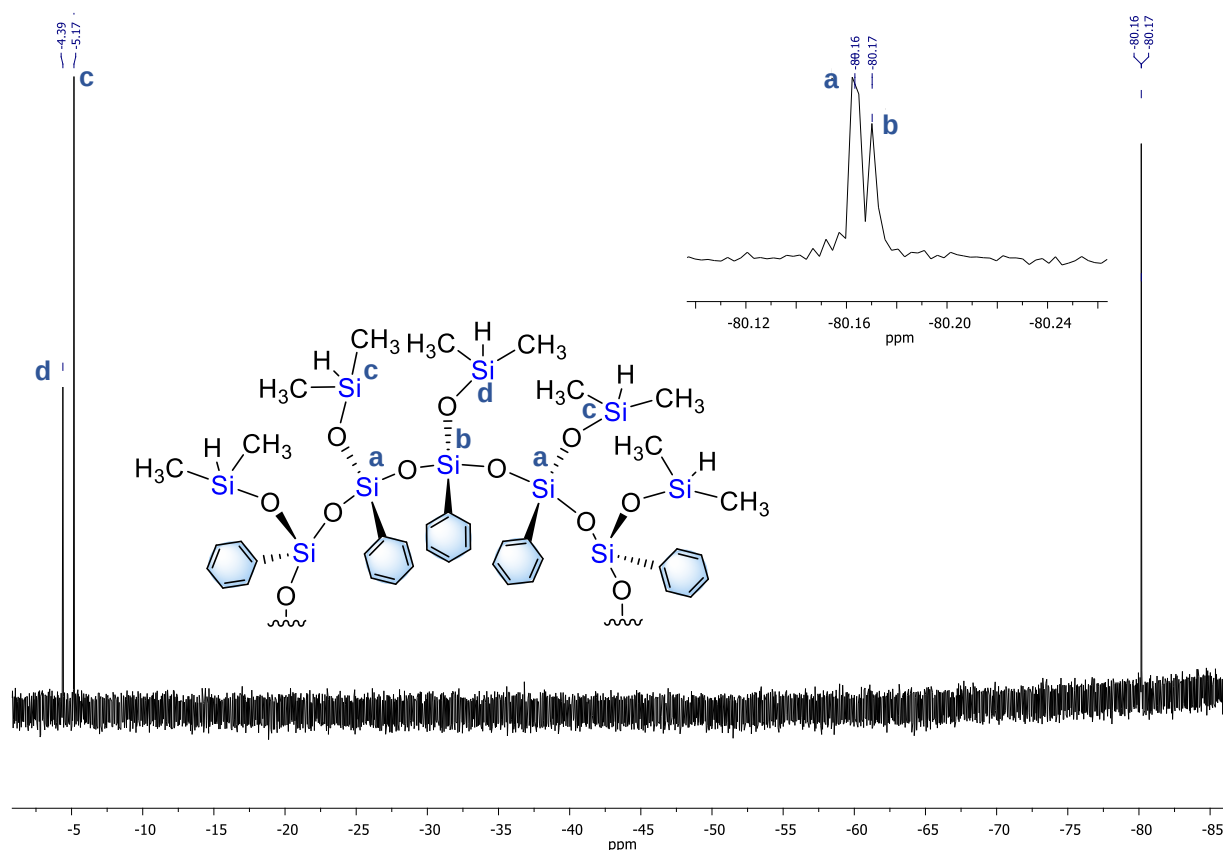


Рисунок 36. ^{29}Si ЯМР спектр трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси]додекасилоксана 22а.

Из рассмотрения структуры макроциклов как трис-*цис*-трис-*транс*-изомеров следует, что в них есть 8 структурных фрагментов $-\text{O}-\text{Si}(\text{R})-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'\text{Me}_2)-\text{O}-$, в которых один из атомов мостиковых кислорода соединен с мостиковым атомом кремния с *транс*-расположением $-\text{Si}(\text{R})-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'\text{Me}_2)-$ заместителя, а другой атом кислорода связан с мостиковым атомом кремния с *цис*-расположением этого же заместителя. В структуре макроцикла также имеются 4 структурных фрагмента $-\text{O}-\text{Si}(\text{R})-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'\text{Me}_2)-\text{O}-$, в которых с обоими концевыми атомами кислорода соединены $-\text{Si}(\text{R})-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'\text{Me}_2)-$ заместители оба с *цис*-расположением. Это приводит к тому, что соответствующие индикаторные ядра ^{29}Si как в макроцикле, так и в заместителях, а также ядра ^{13}C и ^1H проявляют магнитную неэквивалентность и в спектрах ЯМР этих ядер наблюдается по два набора сигналов.

Кроме того, атом кремния в указанных выше 8 структурных фрагментах с различной пространственной ориентацией $-\text{Si}(\text{R})-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'\text{Me}_2)-$ заместителей является асимметрическим, что приводит проявлению в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах диастереотопии протонов и ядер ^{13}C двух метильных радикалов, связанных с атомом кремния. Атом же кремния в четырех структурных фрагментах с одинаковым пространственным окружением не является асимметрическим. В

результате в ^1H и ^{13}C спектрах для $-\text{Si}(\text{Me})_2$ групп наблюдается 3 сигнала одинаковой интенсивности (Рисунок 37-Рисунок 38).

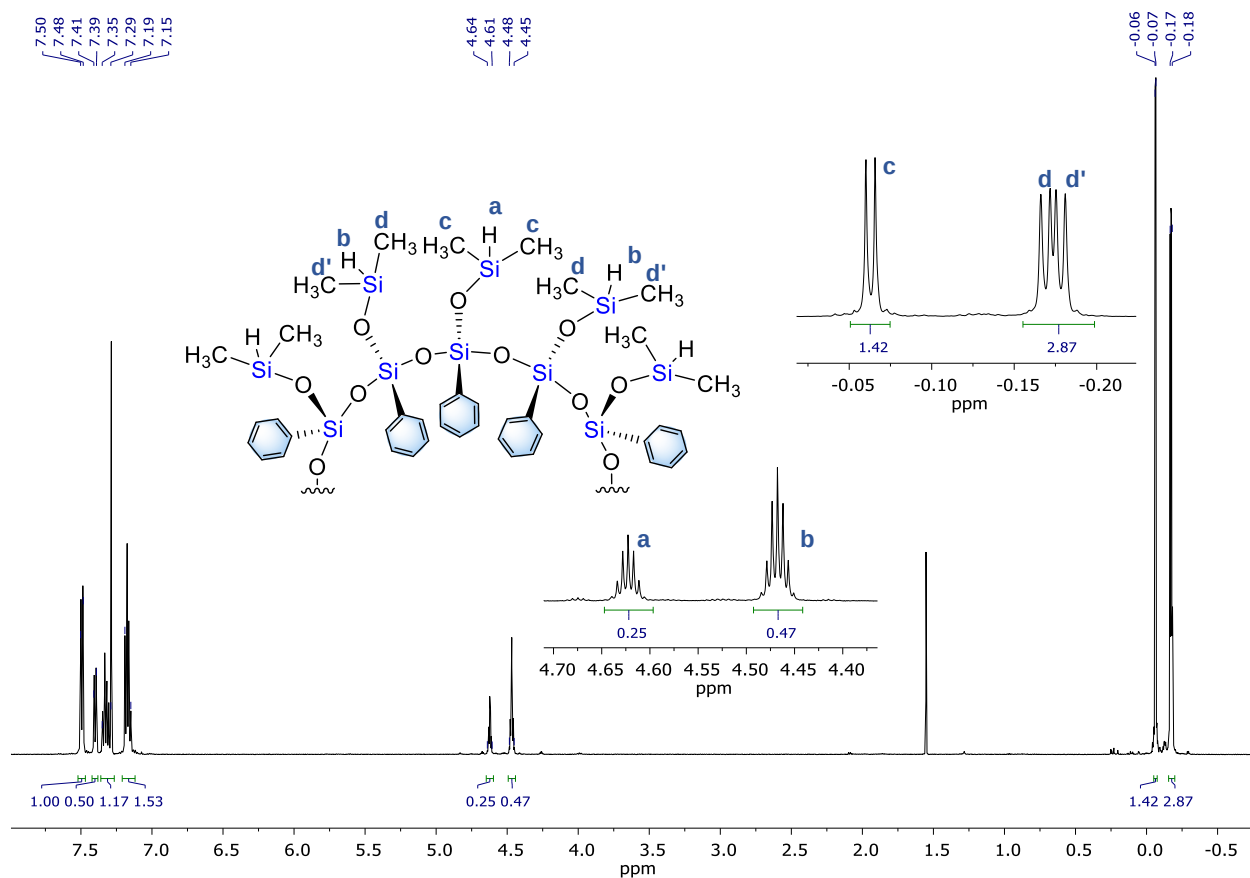


Рисунок 37. ^1H ЯМР спектр трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси]додекасилоксана 22а с отнесением сигналов протонов с соответствующими структурными фрагментами.

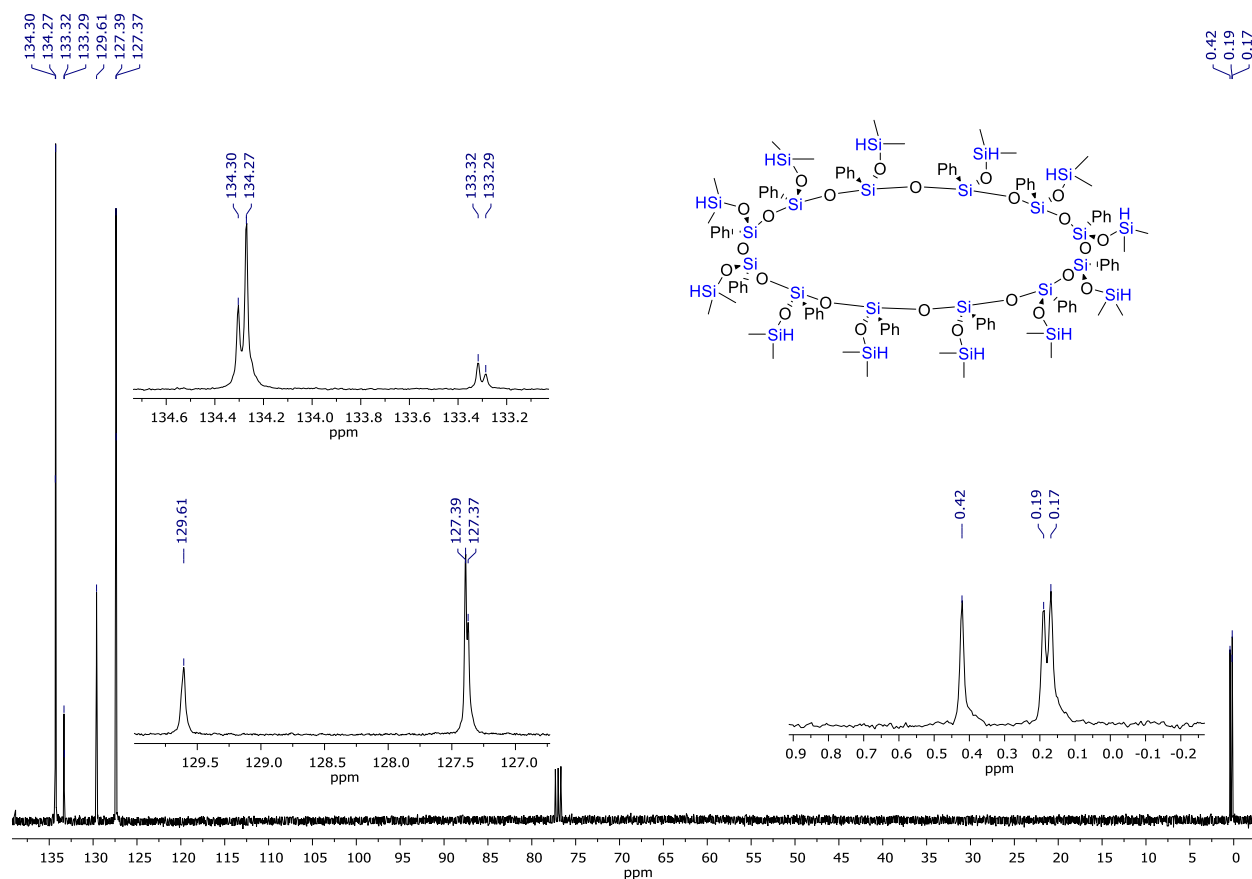


Рисунок 38. ^{13}C ЯМР спектр трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси]додекасилоксана 22а.

Термические свойства синтезированных стереорегулярных циклосилесквиоксанов были исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные результаты представлены в Таблица 2. Как видно из приведенных данных, значения температуры стеклования (T_g) и температуры начала деструкции ($T_d^{5\%}$) в основном зависят от природы заместителя при атоме кремния в циклическом остове. Для Me- и Vin- замещенных циклосилесквиоксанов T_g увеличивается с увеличением размера силоксанового цикла, тогда как для Ph-замещенных циклосилесквиоксанов наблюдается обратная картина.

Таблица 2. Термические характеристики синтезированных соединений.

Соединение	Формула	ММ, а.е.м.	T _c , °C	T _d ^{5%} , °C
14a	<i>цис</i> -[PhSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₄	785.40	—	270
14b	<i>цис</i> -[MeSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₄	537.13	-139	140
14c	<i>цис</i> -[VinSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₄	585.17	-145	124
15a	<i>цис</i> -[PhSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₄	889.55	-87	266
15b	<i>цис</i> -[MeSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₄	641.27	-132	115
15c	<i>цис</i> -[VinSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₄	689.32	-138	226
19	<i>цис</i> -[PhSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₆	1178.10	-80	342
20	<i>цис</i> -[PhSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₆	1334.33	-70	441
22a	трис- <i>цис</i> - трис- <i>транс</i> - [PhSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₁₂	2356.20	-73	353
22b	трис- <i>цис</i> - трис- <i>транс</i> - [MeSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₁₂	1611.39	-139	211
22c	трис- <i>цис</i> - трис- <i>транс</i> - [VinSi(O)OSi(Me) ₂ (H)] ₁₂	1755.51	-141	226
23a	трис- <i>цис</i> - трис- <i>транс</i> - [PhSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₁₂	2668.65	-125	493
23b	трис- <i>цис</i> - трис- <i>транс</i> - [MeSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₁₂	1923.81	-120	483
23c	трис- <i>цис</i> - трис- <i>транс</i> - [VinSi(O)OSi(Me) ₂ (Vin)] ₁₂	2067.96	-124	530

Таким образом, с хорошими выходами был синтезирован широкий ряд стереорегулярных циклосилсесквиоксанов с размерностью цикла 4, 6 и 12 -SiO- звеньев [157]. Наличие реакционноспособных винильных и гидридных функциональных групп в этих соединениях открывает возможности для их дальнейшей функционализации.

С фундаментальной точки зрения актуальной задачей являлось расширение гомологического ряда стереорегулярных функциональных органоциклосилсесквиоксанов. Поскольку на примере получения 4-х, 6-ти и 12-ти звенных циклосилсесквиоксанов было хорошо показано, что взаимодействие металлоорганосилоксанов с органохлорсиланами позволяет эффективно удалять ионы металлов в виде их солей и получать функциональные стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны селективно и с хорошими выходами, была проведена реакция взаимодействия медьнатрийфенилсилоксана 25, синтезированного по

методике [141], с диметилхлорсиланом (Рисунок 39). Полученное соединение 26 представляло собой *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан.

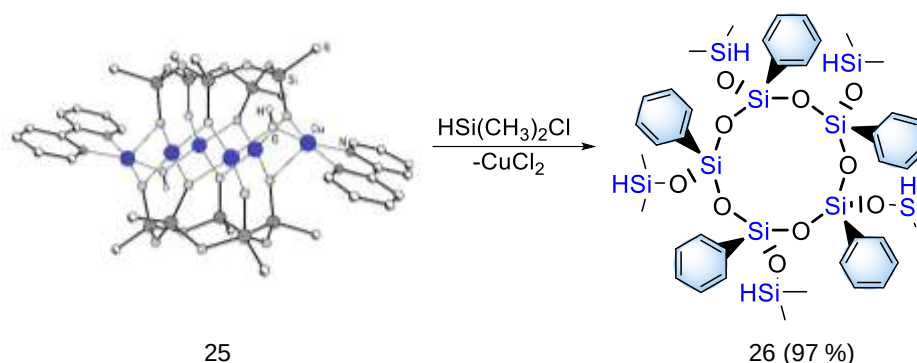


Рисунок 39. Схема синтеза *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана 26.

По аналогичной методике была проведена реакция взаимодействия полиэдрического диспрозийнатрийфенилсилоксана 27 [95] также с Me_2SiHCl . Так был получен *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан 28 (Рисунок 40).

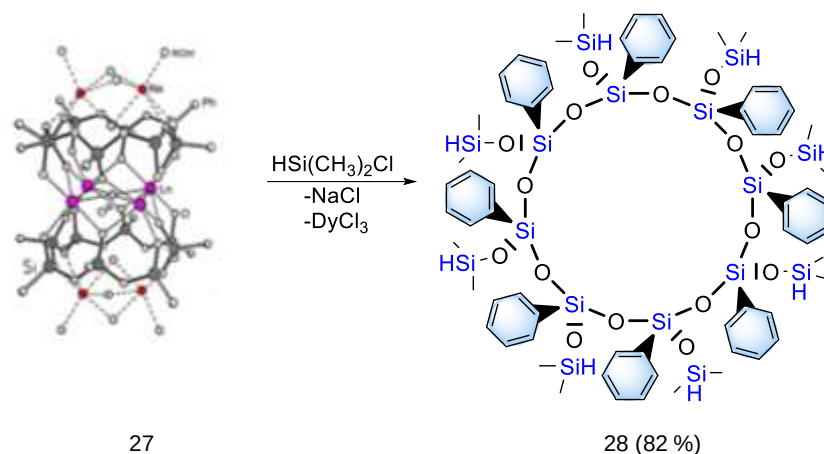


Рисунок 40. Схема получения *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксана 28.

Структуры синтезированных циклосилсесквиоксанов 26 и 28 были подтверждены методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа [158].

Таким образом, было получено шестнадцать уникальных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с использованием методов, не имеющих аналогов в кремнийорганической химии за счет высокой селективности реакций и выходов целевых продуктов. Далее будут рассмотрены некоторые примеры их дальнейшей функционализации.

3.1.4. Модификация стереорегулярных циклосилсесквиоксанов

Как уже было отмечено ранее, наличие в структуре циклосилсесквиоксанов реакционноспособных -SiH и -SiVin групп открывает широкие синтетические возможности для дальнейшей модификации таких соединений. С этой точки зрения наибольший интерес представляют две реакции: 1) каталитическое гидросилилирование – классическая реакция в химии кремнийорганических соединений [159]; 2) радикально инициируемое гидротиирование [160–162] – процесс, относящийся к «клик-реакциям» [163], нетребовательным к условиям проведения процесса, отличающийся высокими выходами по целевому продукту и характеризующийся малым количеством побочных продуктов. Реакция гидротиирования в последние годы стала мощным инструментом модификации силиконов [164].

3.1.4.1. Гидросилилирование -SiH групп функциональных фенилциклосилсесквиоксанов

В последнее десятилетие активно ведутся исследования в области получения и исследования свойств новых супрамолекулярных систем [165–167]. Это обусловлено потребностью в создании новых уникальных материалов с заданным комплексом свойств. Поиск новых объектов, способных к специфическому взаимодействию – важная задача, решение которой позволит получить материалы с заданными физическими свойствами, способными меняться в зависимости от определенных внешних воздействий. С этой точки зрения кремнийорганические соединения, а именно силоксановые системы, представляются наиболее интересными объектами для решения поставленной задачи. Стоит отметить, что полученные стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны могут составить конкуренцию широко используемым в настоящее время производным каликсаренов [168] и циклодекстринов [169] в сфере получения новых супрамолекулярных систем.

С другой стороны, производные борной кислоты также активно изучаются с точки зрения получения супрамолекулярных структур с различной архитектурой [170; 171]. Такой интерес к этим соединениям обусловлен тем, что они могут образовывать межмолекулярные водородные или донорно-акцепторные связи, а также сильно изменять химическое поведение в зависимости от среды и природы функциональных групп [172]. Отдельно стоит отметить возможность селективного связывания производных борной кислоты с природными субстратами, например, сахарами [173; 174], что позволяет использовать такие молекулы в качестве биосенсоров или специфических сорбентов [175]. Можно предположить, что сочетание гибкого силоксанового

остова стереорегулярных циклосилсесквиоксанов с фрагментами производных борной кислоты позволит создать новый класс уникальных борсилоксановых соединений.

В качестве силоксановых прекурсоров нами были выбраны *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (14a), *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан (19) и трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси)]додекасилоксан (22a). Также был получен функциональный модификатор 31 последовательным замещением атомов брома в 1,4-дибромбензоле 29 по схеме (Рисунок 41). Структура соединения 31 была подтверждена методом РСА монокристалла.

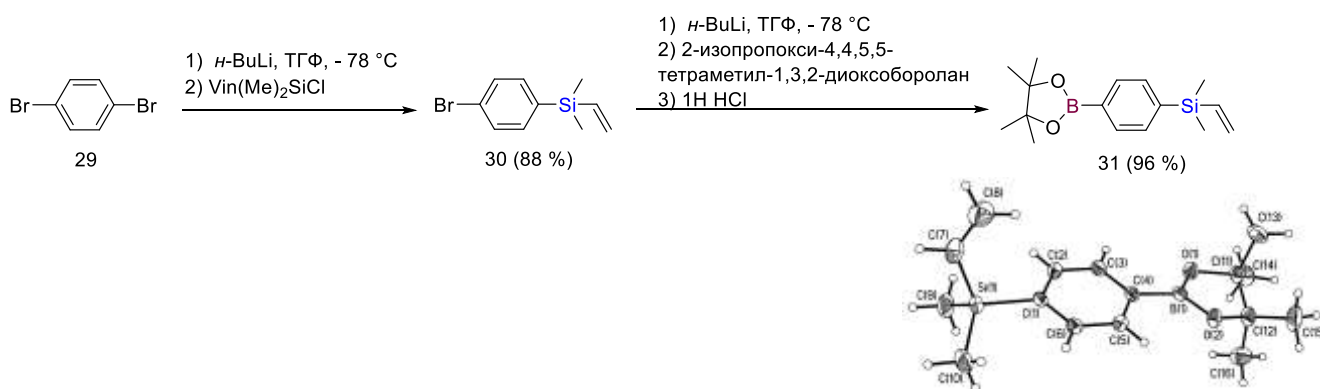


Рисунок 41. Схема получения функционального модификатора 31.

Реакцию гидросилилирования гидридных групп циклосилсесквиоксанов кремнийорганическим борсодержащим модификатором 31 проводили в растворе толуола при комнатной температуре в присутствии коммерчески доступного катализатора Карстеда (Рисунок 42). Реакции протекали региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Полноту протекания реакции контролировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии по исчезновению сигналов протонов -SiH групп. Все синтезированные соединения были очищены методом препаративной хроматографии. В результате с хорошими выходами (72-80 %) были получены новые борорганические производные стереорегулярных фенилциклосилсесквиоксанов 32, 33 и 34 (Рисунок 42), представляющие собой белые порошки в случае циклов 33 и 34 и вязкую прозрачную жидкость в случае цикла 32. Структура новых соединений была подтверждена методами ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа [176].

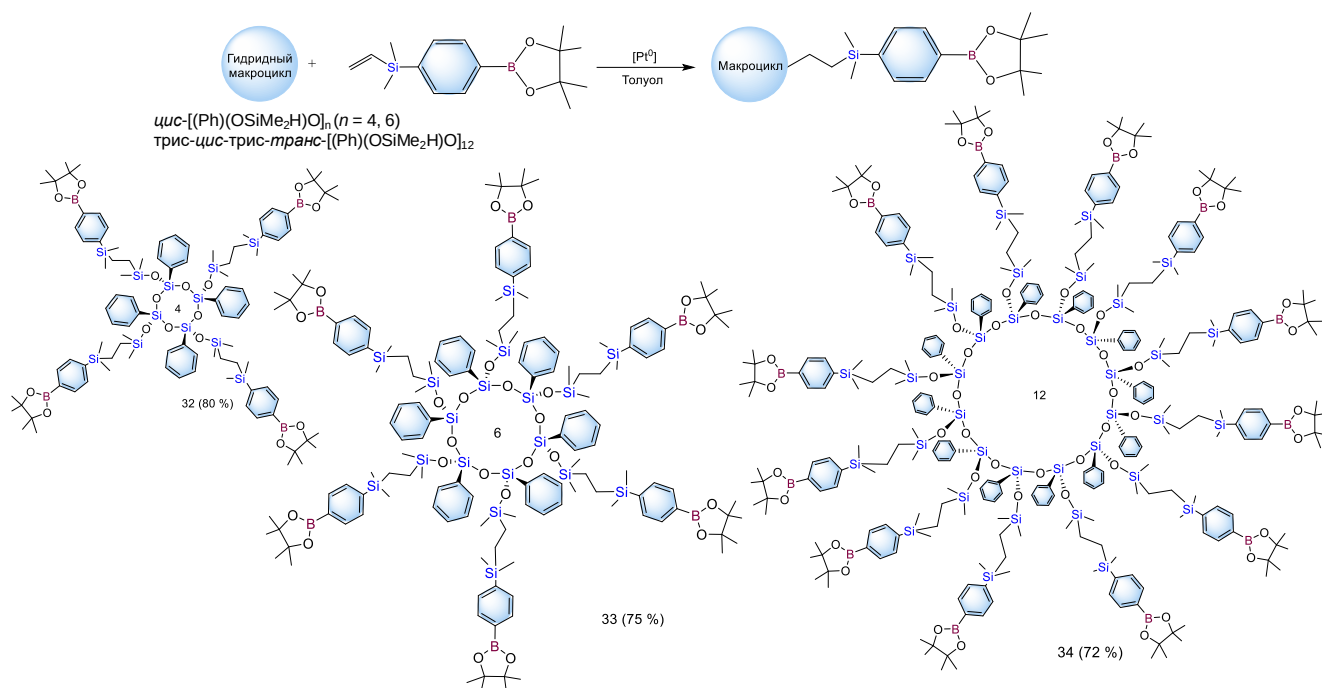


Рисунок 42. Общая схема синтеза и структуры новых борорганических производных стереорегулярных фенилциclosилсесквиоксанов 32-34.

Все полученные борорганические производные макроциклов могут быть в дальнейшем использованы в качестве прекурсоров для получения новых органо-неорганических гибридных систем. Кроме того, такие производные интересны в качестве макроинициаторов или исходных макромолекулярных каркасов в реакциях кросс-сочетания Сузуки.

Еще одним классом борсодержащих соединений, заслуживающих внимания в качестве модификаторов функциональных циклосилсесквиоксанов, являются икосаэдрические карбораны общей формулы $C_2B_{10}H_{12}$, обладающие исключительными свойствами. Карбораны представляют собой полиэдрические кластерные соединения бора, состоящие из трехцентровых двухэлектронных связей, и могут рассматриваться как трехмерные делокализованные ароматические системы [177; 178]. Благодаря своей ароматичности, карбораны демонстрируют необычайно высокую термическую и химическую стабильность и исключительные гидрофобные характеристики. Кроме того, синтетическая доступность производных карборанов значительно способствует их использованию в различных областях [179; 180], особенно для создания новых материалов с желаемыми свойствами. Введение производных полиэдрических карборанов привносит новые свойства в получаемые супрамолекулярные системы [181–190]. Таким образом, разработка структур на основе силиконов и карборанов является актуальной задачей, поскольку синергия физико-химических свойств циклосилсесквиоксановых и карборановых фрагментов позволит получать уникальные соединения с повышенной термоокислительной и радиационной устойчивостью.

В качестве стереорегулярных органоциклосилсесквиоксановых прекурсоров были выбраны гидридсодержащие макроциклы *цис*-[(Ph)(OSiMe₂H)O]_n, *n* = 4, 5, 6, 8 (соединения 14а, 26, 19, 28) и трис-*цис*-трис-*транс*-[(Ph)(OSiMe₂H)O]₁₂ (соединение 22а).

Макроциклические карборансодержащие фенилциклосилсесквиоксаны были синтезированы по реакции гидросилилирования гидридсодержащих фенилциклосилсесквиоксанов 9-аллил-*м*-карбораном 35 в присутствии катализатора Карстеда в растворе толуола при комнатной температуре (Рисунок 43). Время проведения реакции варьировалось от 8 до 24 часов в зависимости от размера исходного макроцикла.

Ход реакции контролировали с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии по исчезновению сигналов протонов -SiH групп. Реакции протекали региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Таким образом, был получен ряд стереорегулярных карборансодержащих фенилциклосилсесквиоксанов (соединения 36-40) с различным числом звеньев в структуре (4, 5, 6, 8, 12) с высокими выходами (71–82 %) (Рисунок 43). Все полученные соединения были очищены методом препаративной хроматографии (Рисунок 44).

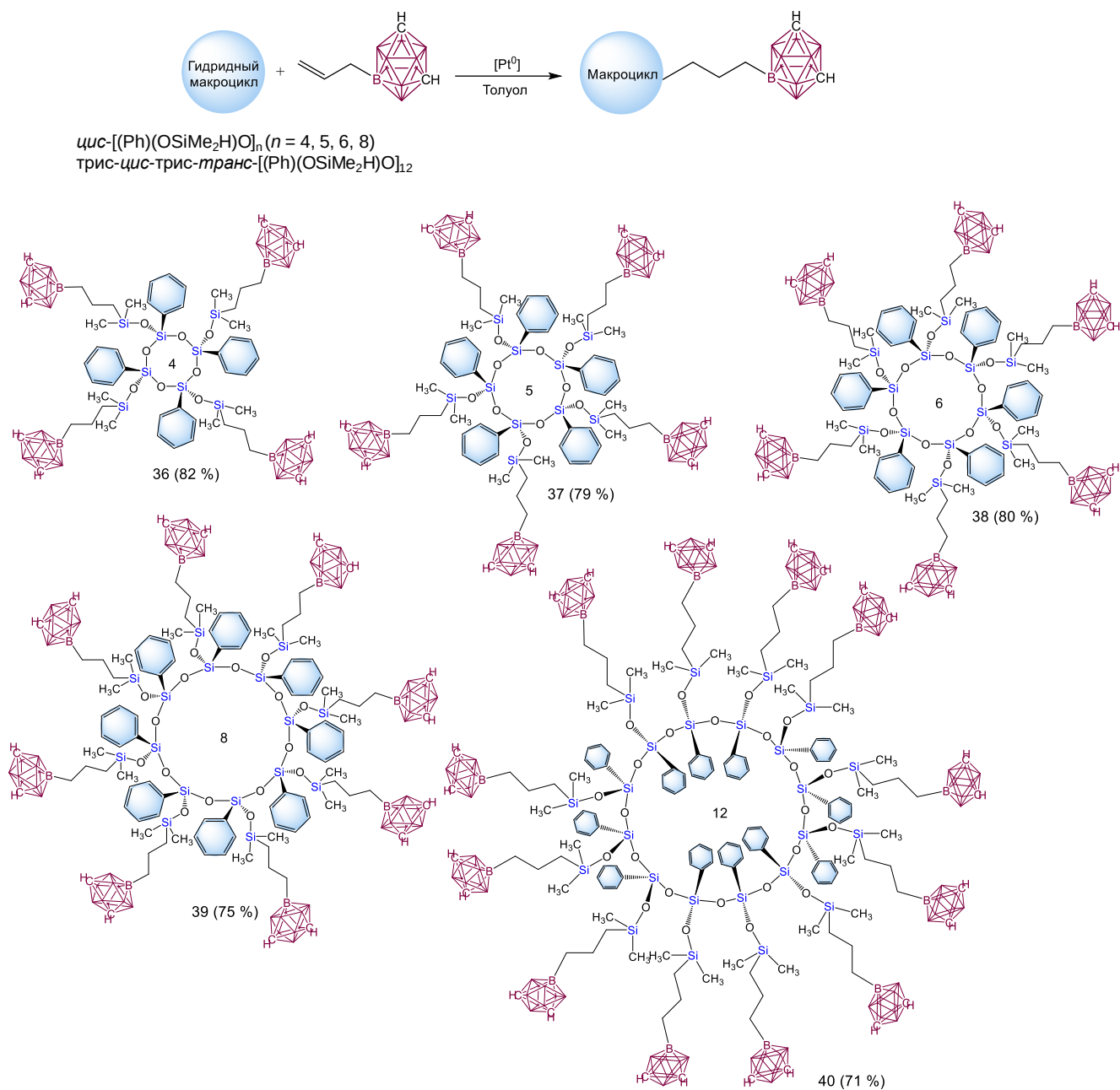


Рисунок 43. Общая схема синтеза и структуры синтезированных карборансодержащих фенилциclosилкосанов 36-40.

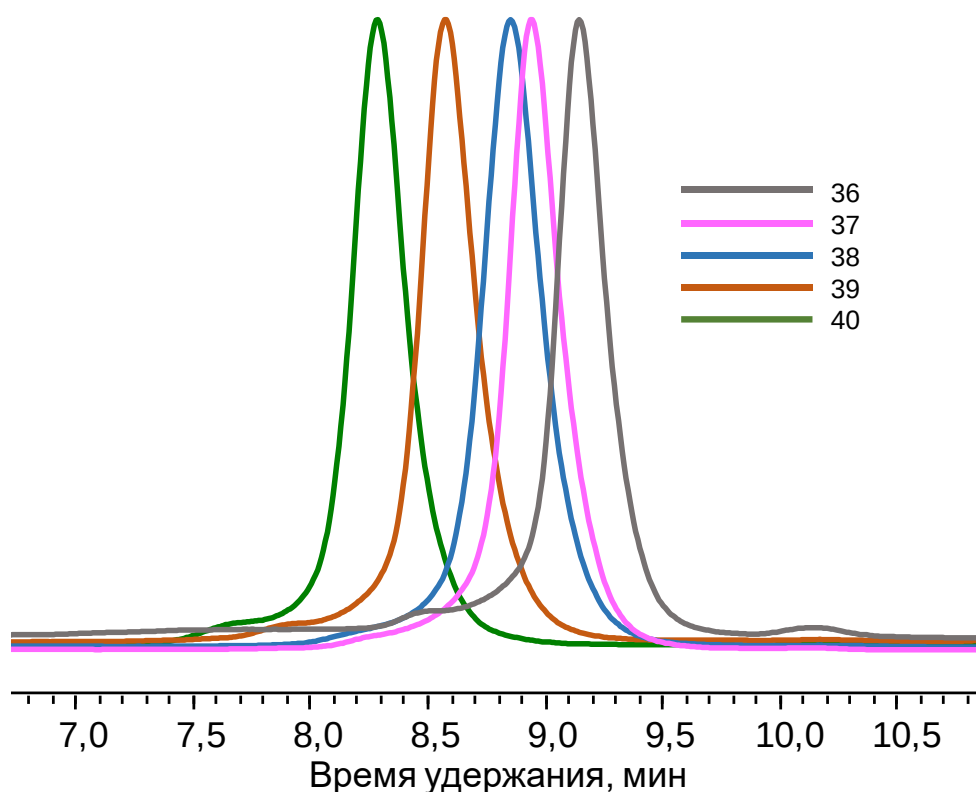


Рисунок 44. Кривые ГПХ синтезированных карборанфенилциклосилсесквиоксанов 36-40.

Структура и чистота карборанфенилциклосилсесквиоксанов были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Полученные соединения представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в таких органических растворителях как толуол, ТГФ, хлороформ, дихлорметан.

Стоит отметить, что использование в качестве прекурсоров фенил(диметилсилокси)циклосилоксанов с различной размерностью цикла позволяет тонко регулировать молекулярно-массовые характеристики карборансодержащих макроциклов в диапазоне молекулярных масс от 1.5 до 3 кДа (Таблица 3).

Синтезированные четырех-, пяти-, шести- и восьмизвенные карборансодержащие циклы имеют *цис*-конфигурацию, в то время, как двенадцатизвенный цикл имеет трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурацию, поэтому стоит отдельно рассмотреть результаты исследования ЯМР-спектроскопии макроцикла трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(1(3-(9-м-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилилоксана 40.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si образца 40 наглядно демонстрируют его структуру, в которой имеется 16 фрагментов с *цис/транс*- и 8 фрагментов с *цис/цис*-ориентацией внециклических заместителей у атома кремния. В этих спектрах экранирование многих индикаторных ядер в

указанных фрагментах оказывается различным, а соотношение интенсивностей соответствующих сигналов равно 2 к 1.

В спектрах ПМР (Рисунок 45) отдельно наблюдаются сигналы *цис/транс*- и *цис/цис*-фрагментов всех трех CH_2 протонов пропилиденового заместителя, двух CH -протонов *м*-карборанильного заместителя, *о*-протонов фенильного радикала. Для протонов Si-метильных групп наблюдаются три сигнала равной интенсивности. Слабопольный сигнал при -0.12 м.д. соответствует *цис/цис*-изомеру, тогда как два сигнала при -0.32 и -0.24 м.д. отвечают *цис/транс*-изомеру, в котором две метильные группы являются диастереотопными, в результате протоны этих групп оказываются магнитно-неэквивалентными.

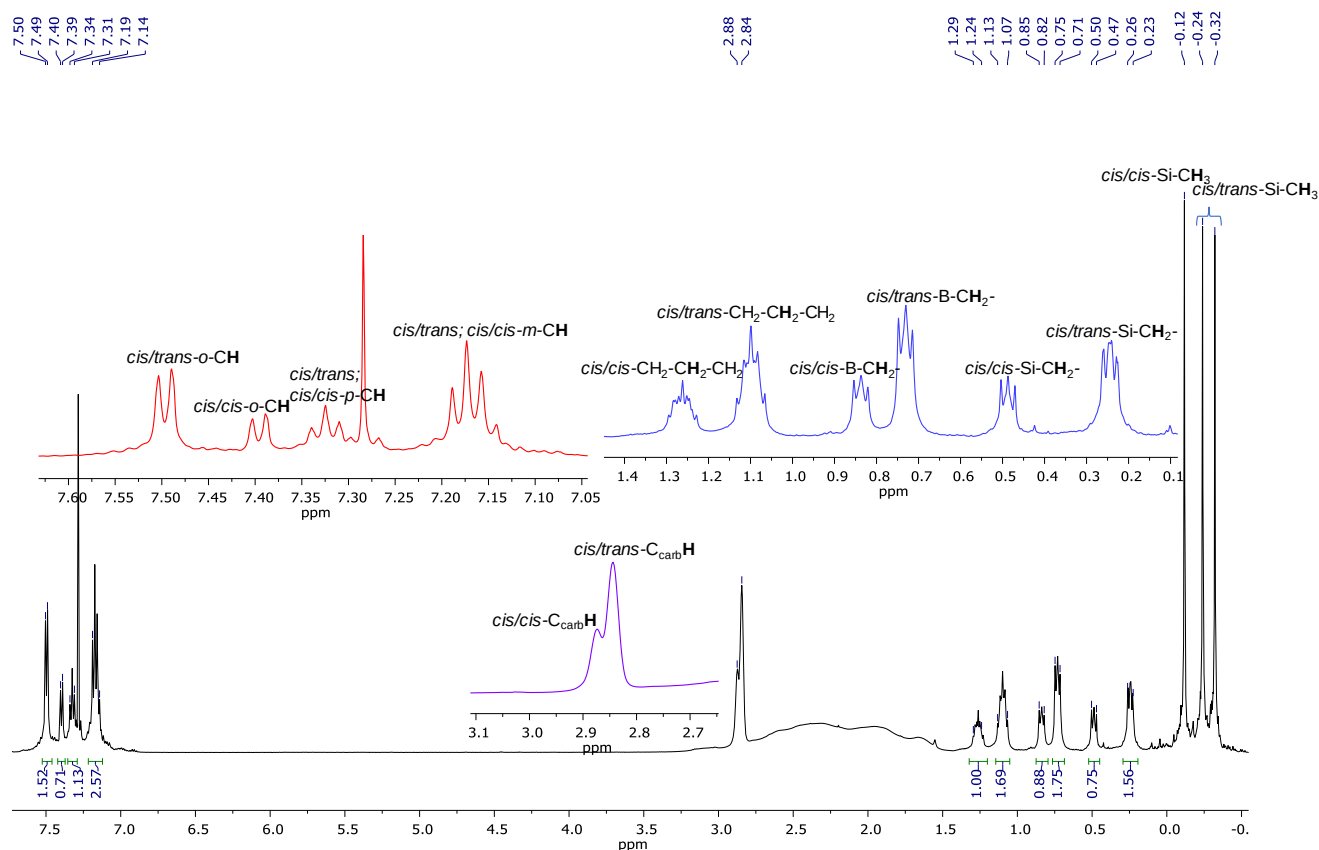


Рисунок 45. ^1H ЯМР спектр трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(1(3-(9-*м*-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилоксана 40 (CDCl_3).

По аналогичной причине в спектре ЯМР ^{13}C (Рисунок 46) наблюдаются два сигнала при -0.05 и 0.17 м.д. для *цис/транс*-фрагментов. Сигнал при 0.36 м.д. соответствует Si-метильной группе для *цис/цис*-изомера. Для обоих изомеров соединения 40 в спектре ЯМР ^{13}C также проявляется по два сигнала ядер ^{13}C почти для всех углерод-содержащих групп с соотношением интенсивностей 2 к 1, кроме ядер ^{13}C групп B-CH *м*-карборанильного заместителя и B-CH₂, а также *о*-Ph, сигналы которых проявляются в виде уширенных синглетов при 53.92, 19.94 и 134.67 м.д. соответственно.

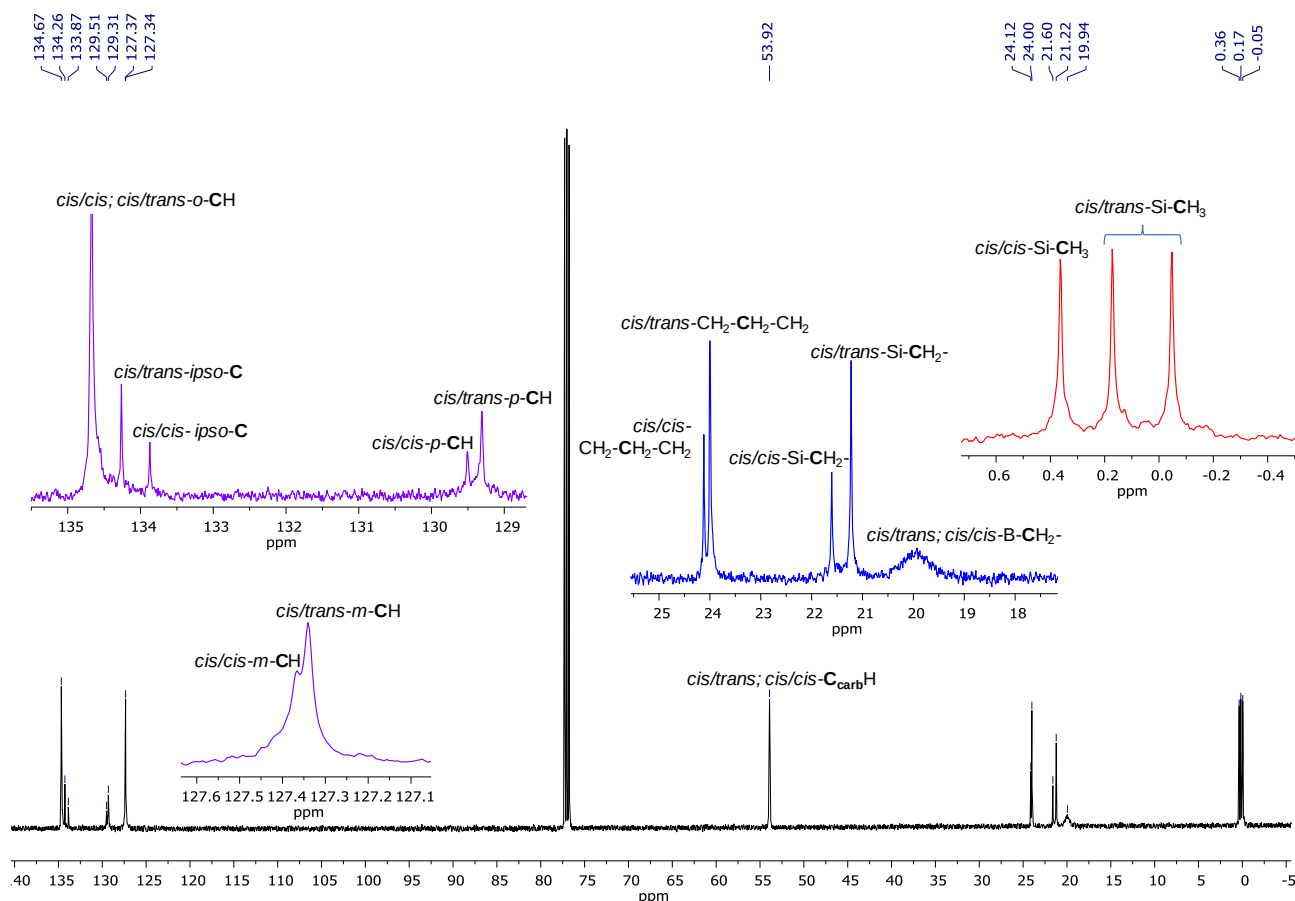


Рисунок 46. ^{13}C ЯМР спектр трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(1(3-(9-*м*-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилоксана 40 (CDCl_3).

Отнесение близко расположенных сигналов Si-метильных групп для *цис/транс*- и *цис/цис*-фрагментов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сделано на основании 2D-спектров HSQC и HMBC (Рисунок 47). На увеличенном фрагменте спектра HMBC видно, что два сильнополюсных сигнала протонов SiMe_2 -заместителя проявляют корреляционные пики с более интенсивным сигналом ядра ^{13}C Si- CH_2 -группы и, таким образом, соответствуют *цис/транс*-изомеру. Слабополюсный сигнал протонов SiMe_2 -группы, соответственно, коррелирует с менее интенсивным сигналом ядра ^{13}C Si- CH_2 -фрагмента.

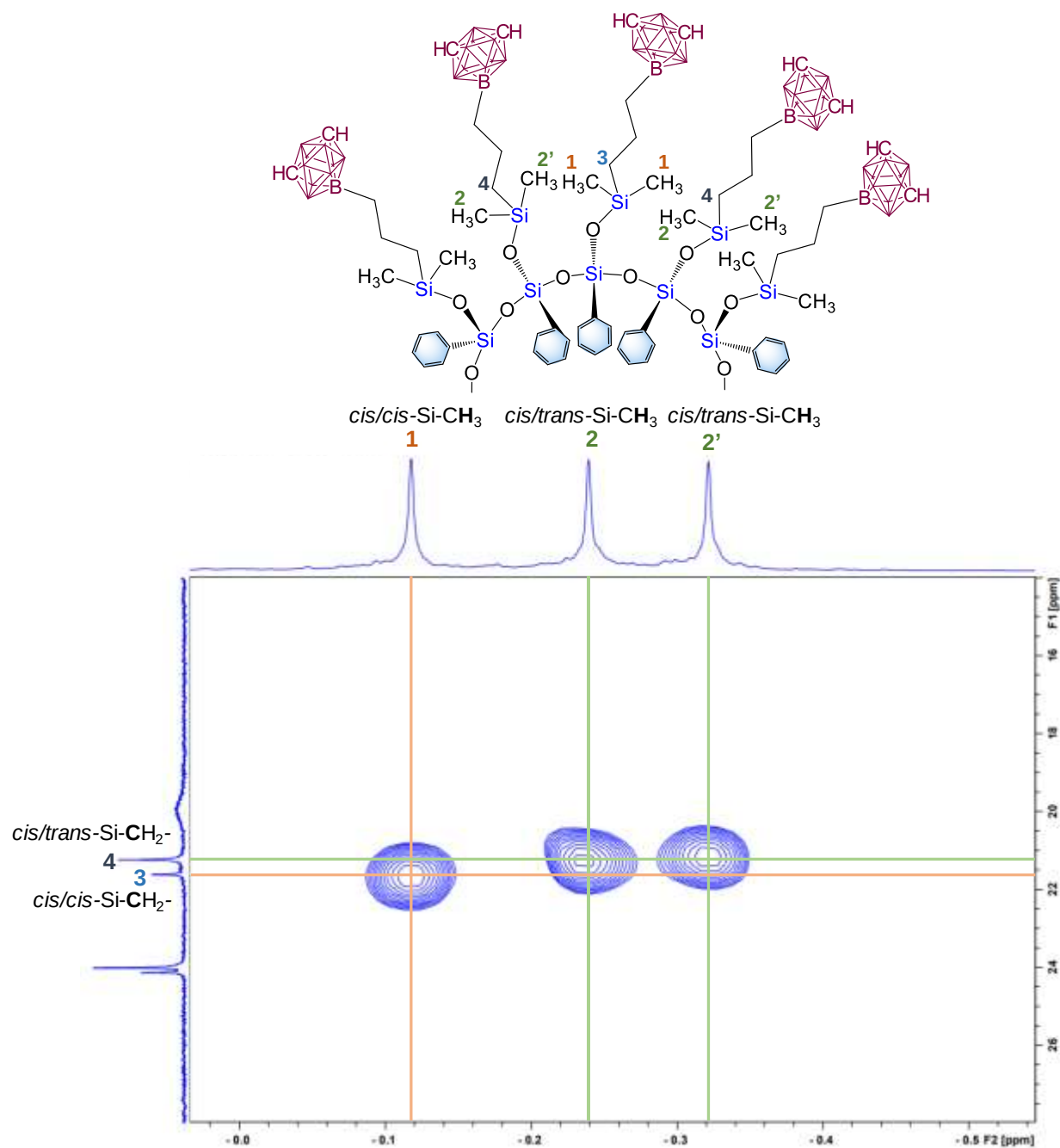


Рисунок 47. Увеличенный фрагмент НМВС спектра трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(1(3-(9-*м*-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилоксана 40.

Спектр ЯМР ^{29}Si (Рисунок 48) содержит два набора из двух сигналов ядер ^{29}Si с соотношением интенсивностей 2 к 1 – при -81.21 (*цис/транс*) и -81.14 м.д. (*цис/цис*) (PhSiO_3) и 8.90 (*цис/транс*) и 9.58 (*цис/цис*) (OSiC_3).

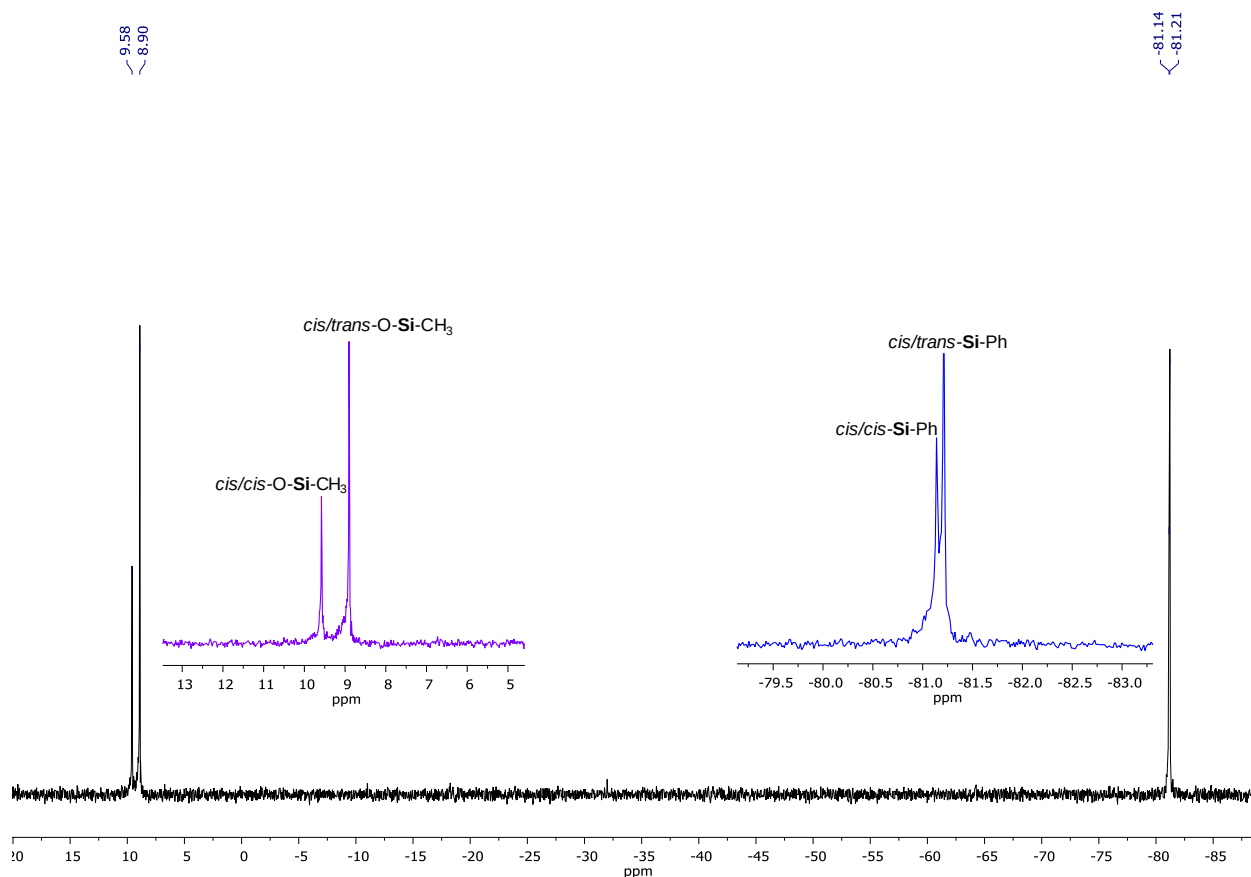


Рисунок 48. ^{29}Si ЯМР спектр трис-цис-трис-транс-додека[фенил(1(3-(9-м-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилоксана 40 (CDCl_3).

Термические свойства синтезированных карборансодержащих фенилциклосилесквиоксанов были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

На кривых ДСК циклов наблюдается один тепловой переход – скачок теплоемкости при 9, 16, 23, 37, 64 °С для циклов 36, 37, 38, 39, 40 и соответствует температуре стеклования образцов (Рисунок 49, Таблица 3). Следует отметить, что температура стеклования растет с увеличением размера циклосилесквиоксанового ядра, ее значения для всех образцов лежат в области положительных температур, в отличие от исходных фенилциклосилесквиоксанов. Такой эффект обусловлен введением в их структуру карборанильных фрагментов.

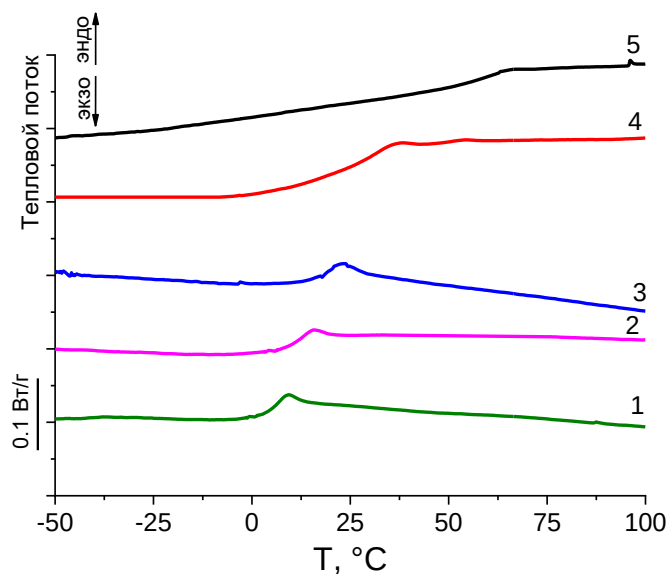


Рисунок 49. Кривые ДСК образцов 36 (1), 37 (2), 38 (3), 39 (4), 40 (5) в среде аргона при скорости нагрева 10 °C/мин.

Методом ТГА было установлено, что температура начала разложения в среде аргона для всех образцов лежит в диапазоне 400–450 °C и практически не зависит от размера силоксанового цикла. Температура начала деструкции на воздухе нелинейно зависит от размера цикла и варьируется от 300 до 500 °C (Рисунок 50, Таблица 3).

Ранее в наших работах было показано [191; 192], что в процессе термоокислительной деструкции карборансодержащих кремнийорганических соединений наблюдается участок увеличения массы образцов на кривых ТГА, который следует связать с деструкцией *m*-карборанильного внешнего слоя и присоединения кислорода воздуха к атомам бора. Стоит отметить, что для синтезированных карборанфенилциклосилсесквиоксанов также наблюдается подобный эффект, однако в зависимости от размера цикла и его конфигурации, вид кривой ТГА меняется. Вероятно, это связано с тем, что в ряде случаев карборанильные полиэдры экранированы фенильными заместителями и недоступны для окисления.

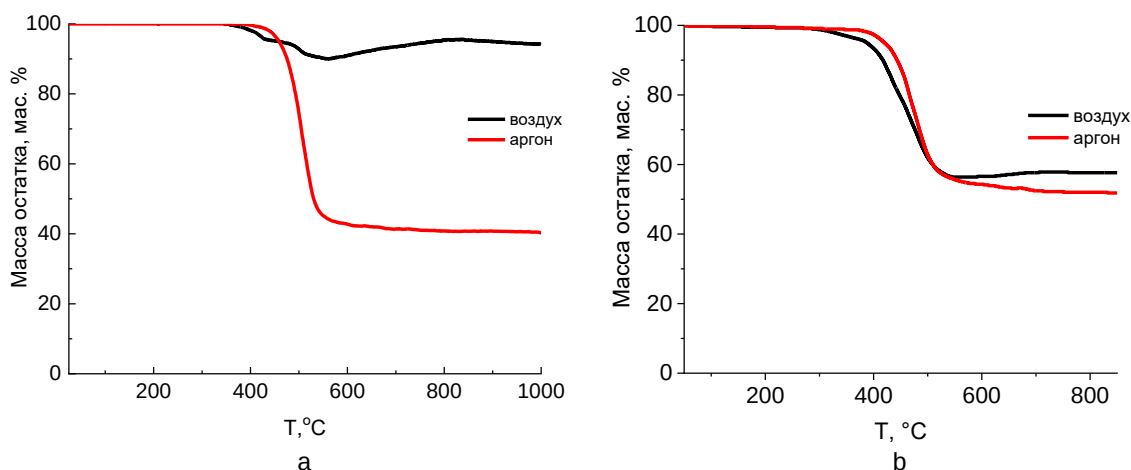


Рисунок 50. Кривые ТГА четырех- (а) и двенадцатизвенных (b) карборанфенилциклосилсесквиоксанов на воздухе (черная кривая) и в среде аргона (красная кривая) при скорости нагрева 10 °С/мин.

Таблица 3. Молекулярно-массовые и термические характеристики карборанфенилциклосилсесквиоксанов 36-40.

Соединение	M_n , кДа	M_w , кДа	PDI	$T_d^{5\%}$, °С		T_c , °С
				Аргон	Воздух	
36	1.42	1.46	1.03	458	456	9
37	1.71	1.76	1.03	456	295	16
38	1.86	1.92	1.03	396	327	23
39	2.43	2.51	1.03	453	501	37
40	3.24	3.36	1.03	415	388	64

Таким образом, можно сказать, что сочетание уникальной структуры таких макроциклов с их термическими свойствами предполагает, что они могут быть в дальнейшем использованы в качестве молекулярных наполнителей для получения карборансилоксановых композиционных материалов – покрытий и смазочных материалов с регулируемыми физико-механическими характеристиками [193].

Одним из важных направлений в химии на сегодняшний день является получение органорастворимых ПАВ. При этом важные составляющие в синтезе таких соединений – это архитектура молекулы и структурный контроль. В данной работе был предложен подход к модификации стереорегулярных фенилсодержащих макроциклов спиртовыми группами для получения новых органорастворимых ПАВ.

Для решения поставленной задачи был разработан двухстадийный синтез (Рисунок 51).

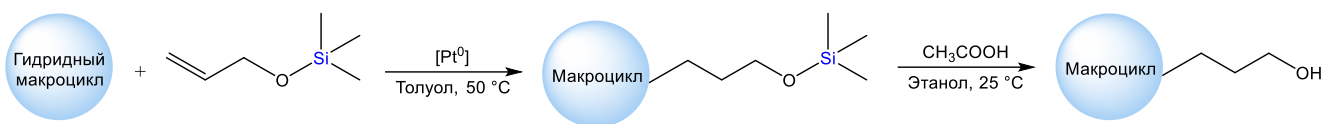


Рисунок 51. Общая схема получения спиртовых производных фенилсодержащих макроциклов.

На первой стадии по реакции гидросилилирования гидридсодержащих фенилциклосилсесквиоксанов 14а, 26, 19, 28 и 22а аллилтриметилсилиловым эфиром 41 в присутствии катализатора Карстеда были получены триметилсилильные производные макроциклов (42-46). На второй стадии проводили удаление защитных триметилсилильных групп уксусной кислотой в этаноле при комнатной температуре. В результате был получен ряд спиртовых производных фенилциклосилсесквиоксанов (42а-46а), содержащих 4, 5, 6, 8 и 12 гидроксигрупп в структуре (Рисунок 52).

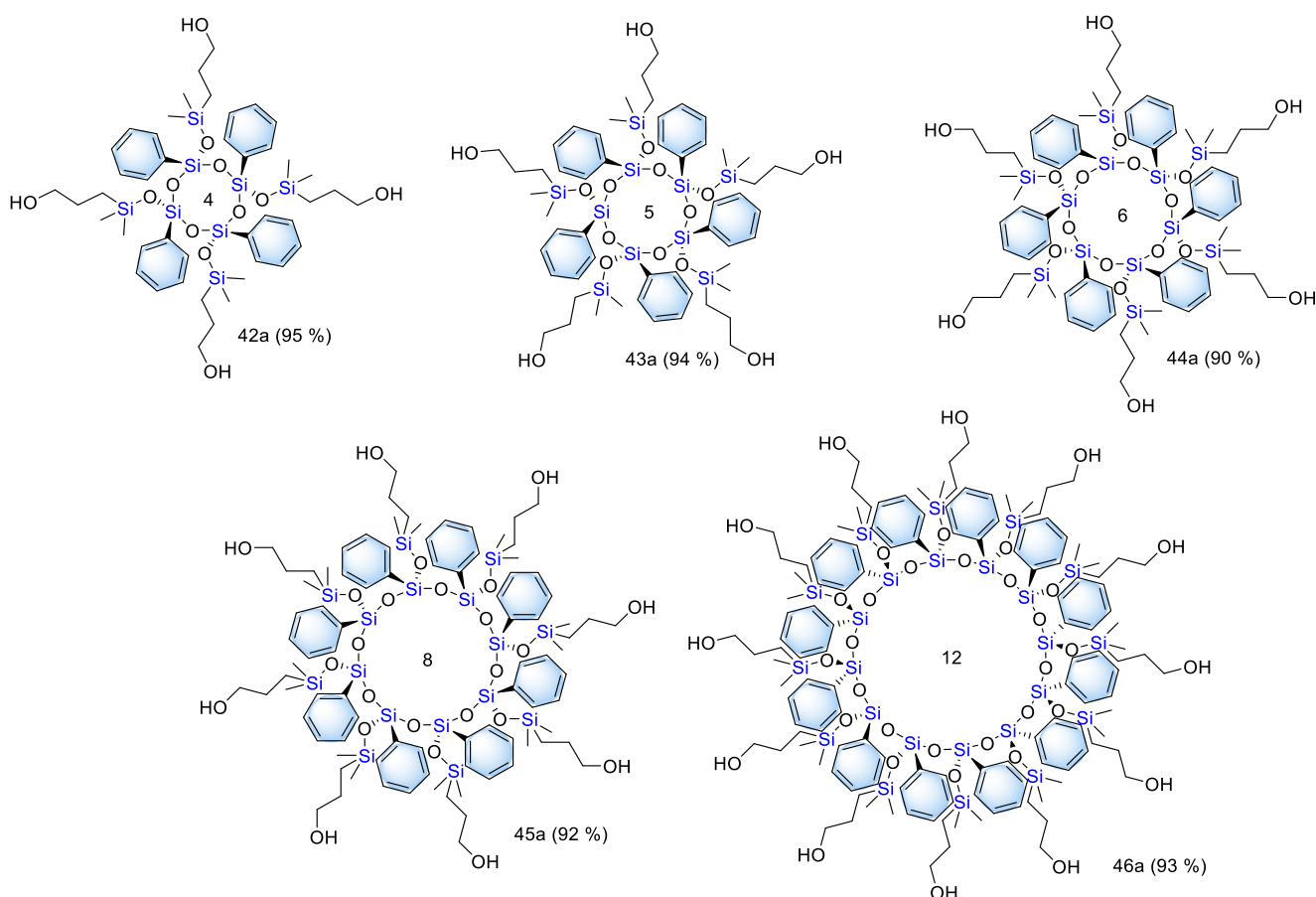


Рисунок 52. Структуры спиртовых производных фенильных макроциклов 42а-46а.

Структура и чистота всех новых макроциклов подтверждены комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и элементным анализом.

Данные амфифильные соединения представляют потенциальный интерес в качестве органорастворимых ПАВ. Исследования их поверхностной активности будут представлены в Разделе 3.4.

3.1.4.2. Гидротиолирование -SiVin групп органоциклосилсесквиоксанов

Использование современных атом-экономичных реакций для развития комбинаторных возможностей стереорегулярных циклосилсесквиоксанов представляется логичным и востребованным подходом. Реакция гидротиолирования успешно применяется для синтеза дендримеров [191; 194; 195], сложных сшитых структур [196], в том числе аэрогелей [197; 198]. Важными преимуществами использования этого подхода по сравнению с реакцией гидросилилирования являются простота синтеза, отсутствие необходимости в катализаторе и, самое главное, возможность включения сложных функциональных групп, таких как карбоксильные группы. Хорошо известно, что альтернативные методы введения таких групп в силоксановые полимеры предполагают сложные и многостадийные процедуры, требующие ряда подготовительных и вспомогательных стадий [199–201]. Функционализация *цис*-структур органоциклосилсесквиоксанов позволяет получать реакционноспособные амфифильные агенты для обработки поверхностей с целью придания им гидрофобных или гидрофильных свойств [202].

В качестве стереорегулярных циклических прекурсоров были выбраны *цис*-тетра[винил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 15с и *цис*-тетра[винил(триметилсилокси)]циклотетрасилоксан 47, синтезированный по схеме (Рисунок 32), но с использованием в качестве блокирующего агента триметилхлорсилана (Me)₃SiCl. В качестве серосодержащих реагентов были использованы 1-децилтиол 48, тиоуксусная 49 и тиогликолевая кислоты 50. Так, по реакции гидротиолирования *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(Vin)]₄ 1-децилтиолом 48, инициируемой УФ-облучением ($\lambda = 365$ нм), в растворе пентана в течение 4 часов было получено соединение 51 с выходом 95 %, содержащее децильные фрагменты по обе стороны плоскости силоксанового остова (Рисунок 53). Ход протекания реакции контролировали методом ¹H ЯМР-спектроскопии по исчезновению сигналов протонов винильных групп. Реакция протекала региоселективно против правила Марковникова.

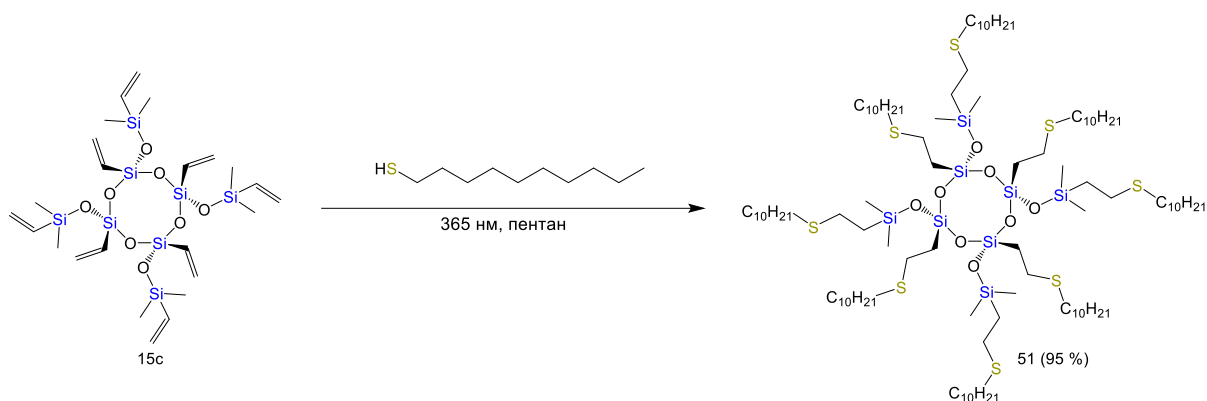


Рисунок 53. Общая схема синтеза соединения 51.

Следующий этап работы заключался в присоединении более полярных групп к стереорегулярным циклосилсесквиоксанам *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(Vin)]₄ 15с и *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₃]₄ 47 путем их взаимодействия с тиоуксусной кислотой 49 при УФ-облучении ($\lambda = 365$ нм) в растворе ТГФ. Так, дифильное соединение 52 было получено с выходом 95% в соответствии со схемой (Рисунок 54).

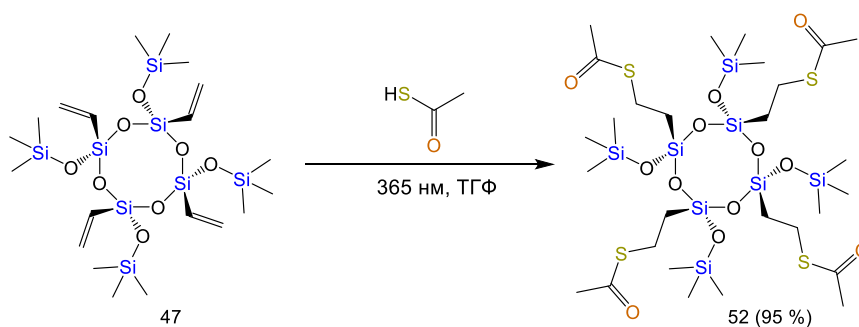


Рисунок 54. Общая схема синтеза соединения 52.

Соединение 53 с гидрофильными группами, расположенными по обе стороны от плоскости силоксанового остова, было получено с выходом 95% (Рисунок 55).

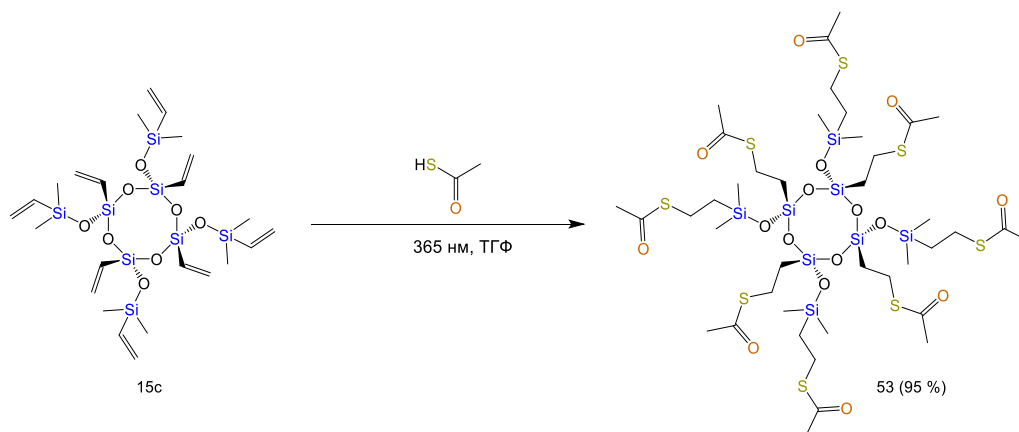


Рисунок 55. Общая схема синтеза соединения 53.

В обоих случаях реакции также протекали региоселективно против правила Марковникова. Стоит отметить, что полученные соединения 52 и 53 представляют особый интерес, поскольку могут быть использованы для последующего превращения тиацетоксигрупп в SH-группы и проведения дальнейшей модификации [203].

Поскольку взаимодействие циклосилсесквиоксанов с тиоуксусной кислотой протекало легко и без образования побочных продуктов, далее была проведена реакция гидротииолирования *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₃]₄ 47 тиогликолевой кислотой 50 в аналогичных условиях (Рисунок 56). Так, с высоким выходом (98%) было получено амфифильное соединение 54, содержащее триметилсилокси группы с одной стороны силоксанового цикла и кислотные фрагменты с другой.

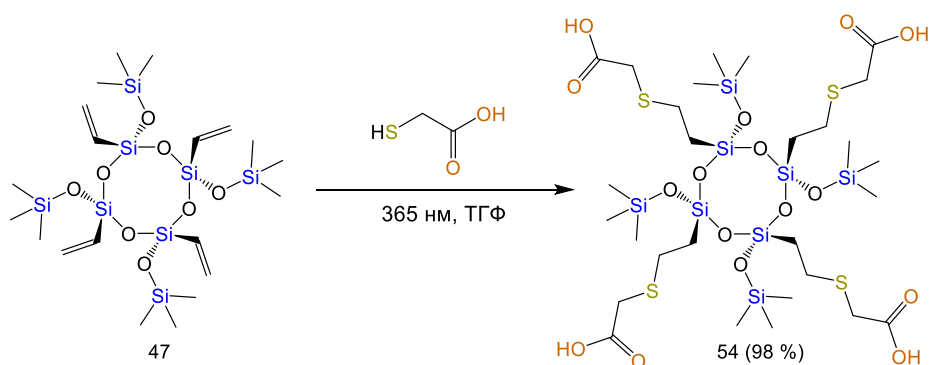


Рисунок 56. Общая схема синтеза соединения 54.

Взаимодействием *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(Vin)]₄ 15с с восемью молекулами тиогликолевой кислоты 50 в течение 4 часов в растворе ТГФ при УФ-облучении ($\lambda = 365$ нм) было получено соединение 55, в котором карбоксильные группы расположены по обе стороны от плоскости силоксанового остова, с выходом 93% (Рисунок 57).

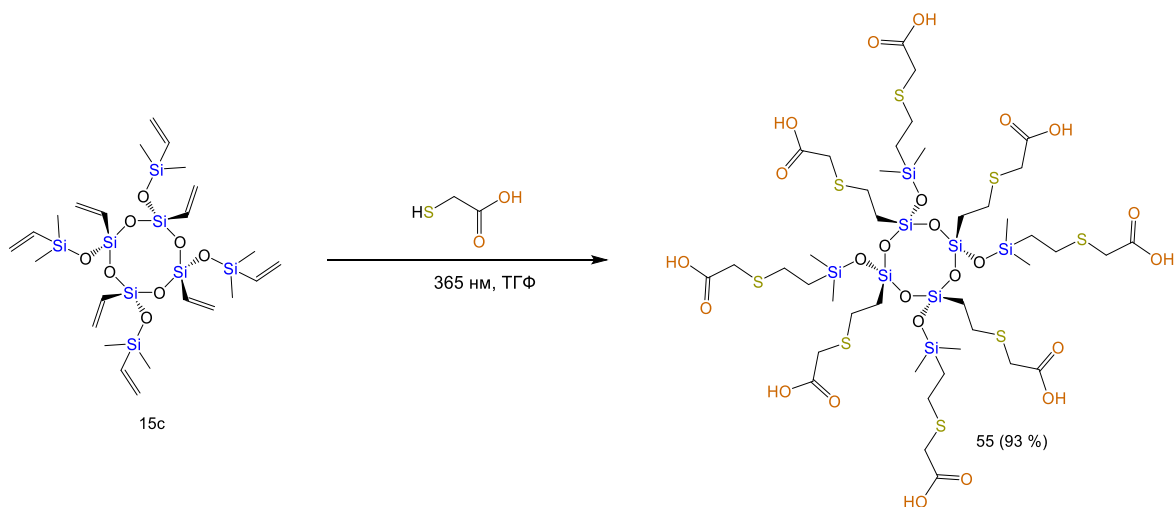


Рисунок 57. Общая схема синтеза соединения 55.

Структура и чистота всех полученных соединений были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Циклы 51-55 представляют собой бесцветные прозрачные жидкости, вязкость которых зависит от полярности тиольного заместителя (чем более полярный заместитель, тем выше вязкость).

Соединения 51, 54 и 55 также были исследованы методами ТГА и ДСК. Из приведенных данных видно, что их термическая и термоокислительная стабильность невысока, что обусловлено наличием в этих соединениях алифатических фрагментов с различными функциональными терминальными группами, а также гетероатома – серы. Следует отметить, что замена триметилсилокси-групп в соединении 54 на карбоксилсодержащие фрагменты (соединение 55) несколько повышает как термическую, так и термоокислительную стабильность (Рисунок 58, Таблица 4). Температура стеклования полностью карбоксилзамещенного соединения 55 выше, чем у соединения 54 (Рисунок 59), содержащего помимо карбоксильных групп также триметилсилильные группы, что, по-видимому, связано именно с увеличением количества карбоксильных групп на молекулу циклосилсесквиоксана. Температура стеклования для соединения 51 не обнаружена из-за низкого содержания силоксановой части, однако длинные децильные фрагменты способны образовывать кристаллическую фазу с температурой плавления $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 55\text{ Дж/г}$) (Рисунок 59, Таблица 4).

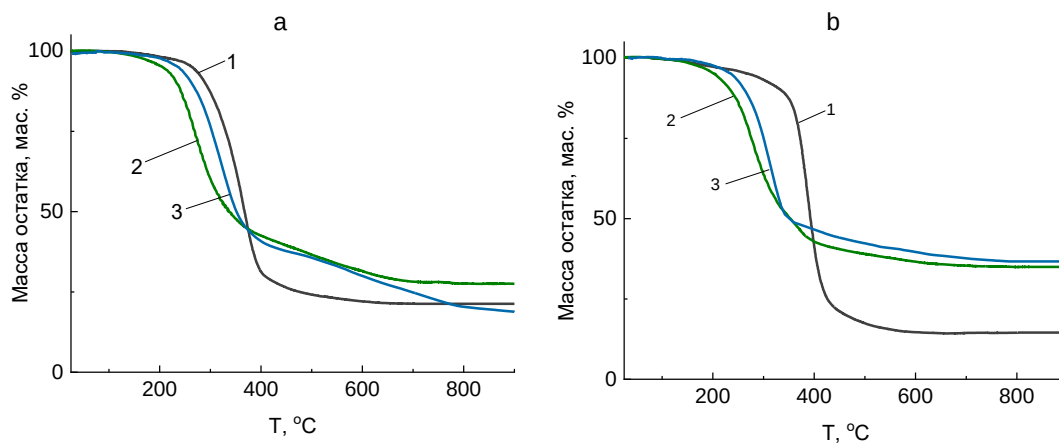


Рисунок 58. Кривые ТГА соединений 51 (1), 54 (2) и 55 (3) на воздухе (а) и в среде аргона (б) при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C/мин.}$

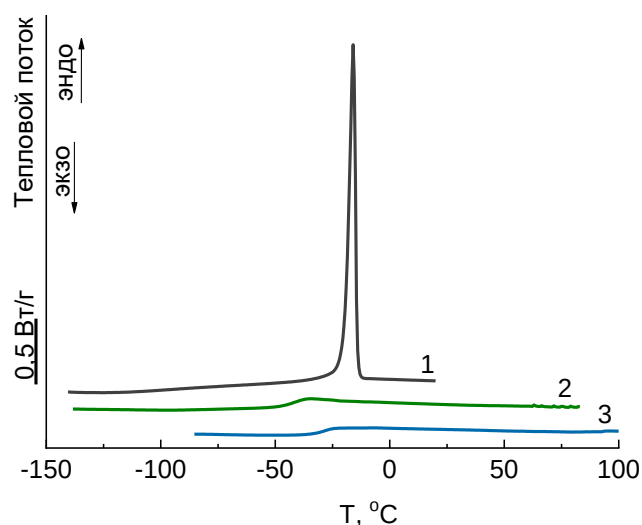


Рисунок 59. Кривые ДСК соединений 51 (1), 54 (2) и 55 (3) в среде аргона при скорости нагрева 10 °С/мин.

Таблица 4. Термические характеристики синтезированных циклосилсесквиоксанов 51, 54 и 55.

Соединение	Тио-фрагмент		T _с , °C	T _п , °C	ΔH _п , Дж/г	T _д ^{5%} , °C	
	структура	количество				Воздух	Аргон
51	-SC ₁₀ H ₂₁	4	-	-16	55	266	278
54	-SCH ₂ COOH		-42	-	-	207	203
55		8	-29	-	-	238	235

На примере соединения 54 для определения поведения стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов на границе раздела фаз вода/воздух была исследована изотерма поверхностного давления (π -А) (Рисунок 60). Увеличение поверхностного давления при сжатии начинается в области 200 Å² на молекулу. В области 110 Å² на молекулу и 36 мН·м⁻¹ на изотерме π -А наблюдается излом, однако после него поверхностное давление продолжает расти дальше. При расширении поверхностного слоя давление падает до нуля и при повторном сжатии изотерма π -А не воспроизводится. Стоит отметить, что тиогликольные группы обладают существенно большей гидрофильностью, чем триметилсилильные (ТМС), и будут погружены в субфазу, в то время как триметилсилильные группы будут обращены в сторону воздушной фазы. Также необходимо учесть, что ТМС-фрагменты связаны с циклическим остовом -SiOSi- связью, обладающей высокой гибкостью, поэтому можно предположить, что площадь в 110 Å² на молекулу, при которой у соединения 54 наблюдается излом на изотерме π -А соответствует плотной упаковке молекул исследуемого цикла. При дальнейшем сжатии, перестройки в слое

продолжаются, что приводит к коллапсу монослоя и формированию необратимой трехмерной фазы, обусловленной образованием водородных связей между карбоксильными группами.

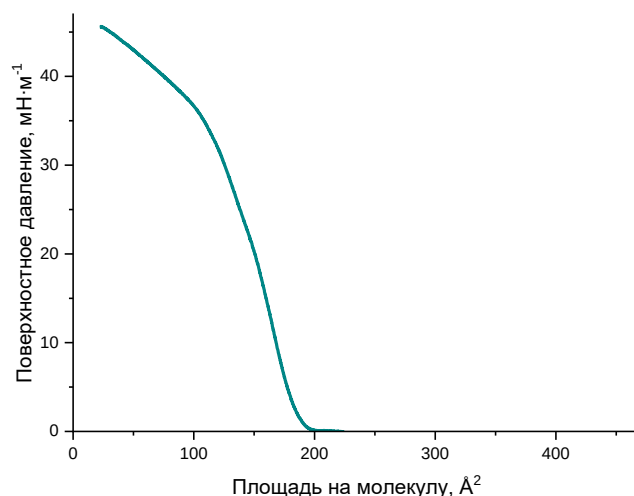


Рисунок 60. Изотерма поверхностного давления для соединения 54.

Таким образом, можно заключить, что использование реакции гидротиилирования винилсодержащих стереорегулярных циклосилесквиоксанов – эффективный подход для их модификации, позволяющий практически с количественными выходами получать целевые амфифильные соединения, содержащие в своей структуре различные полярные фрагменты [204].

3.1.4.3. Последовательное применение реакций гидротиилирования и гидросилилирования для модификации стереорегулярных органоциклосилесквиоксанов

Совместное применение реакций гидротиилирования и гидросилилирования к одному кремнийорганическому субстрату практически не встречается в современной литературе. Небольшое количество работ по данному направлению можно объяснить тем, что соединения, содержащие гетероатомы и, в особенности, серу в своём составе, обладают низкой реакционной способностью в реакциях каталитического гидросилилирования. Для расширения библиотеки производных силоксановых макроциклов была разработана методика последовательного использования реакций гидротиилирования и гидросилилирования (Рисунок 61).

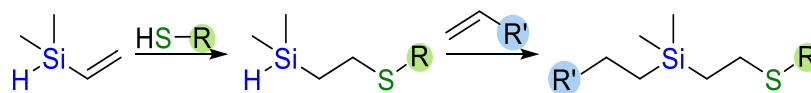


Рисунок 61. Общая схема методики последовательного использования реакций гидротиилирования и гидросилилирования.

На первом этапе разработки методики была изучена возможность сохранения Si-H связи в условиях радикального гидротиилирования (фото- и термическое инициирование) на примере взаимодействия винилдиметилсилана 56 и фенилтиола 57 [205]. Из приведенных на Рисунок 62 ^1H ЯМР спектров видно, что реакция протекает количественно, при этом связь Si-H (4-4.1 м.д.) не затрагивается.

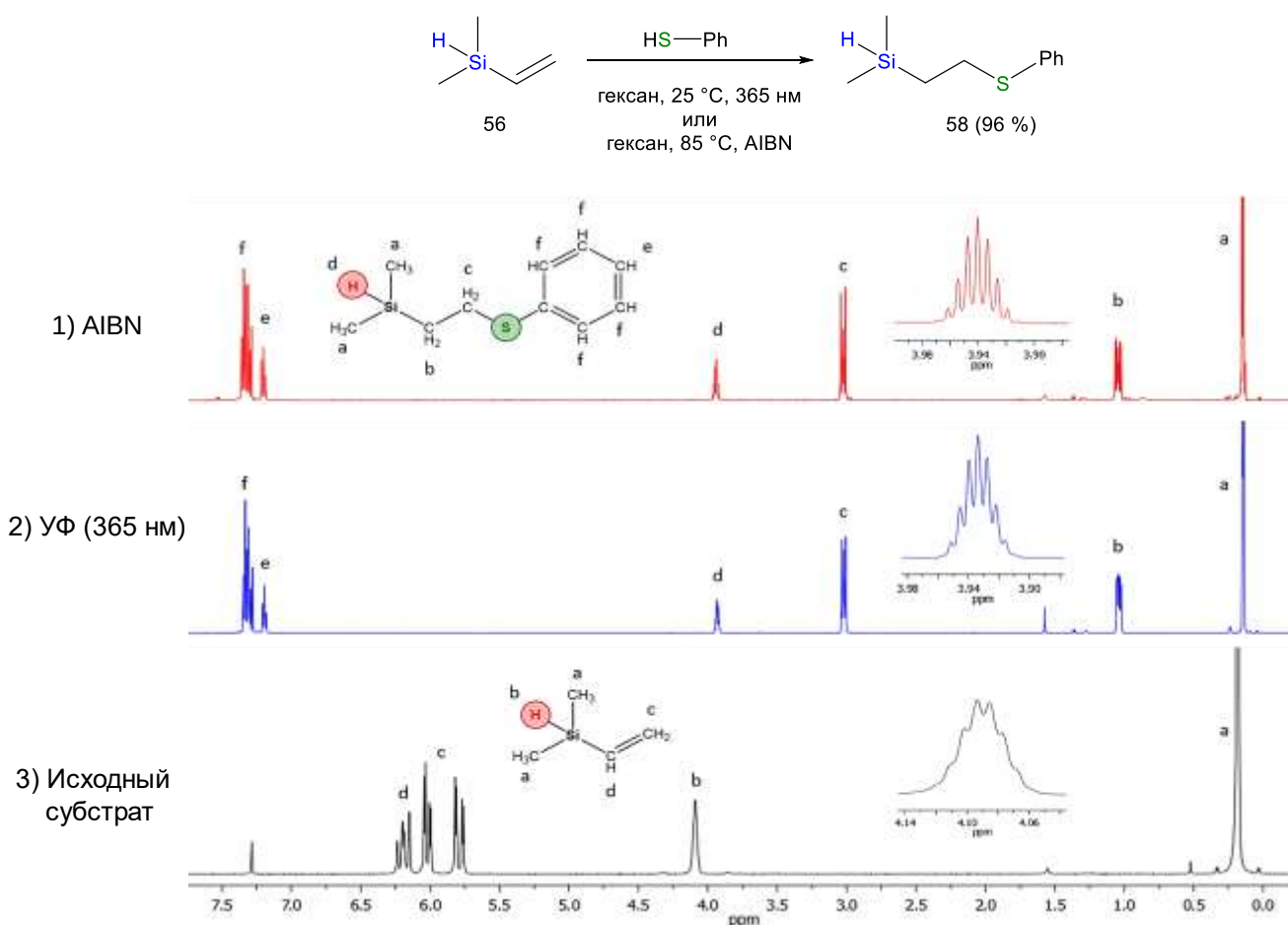


Рисунок 62. Схема реакции винилдиметилсилана и фенилтиола и ^1H ЯМР спектры винилдиметилсилана (3) и продуктов его взаимодействия в условиях фото- (2) и термического (1) инициирования.

Следующим этапом работы было исследование реакции гидротиилирования полифункционального субстрата – *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14с с тиолами различной природы (Рисунок 63).

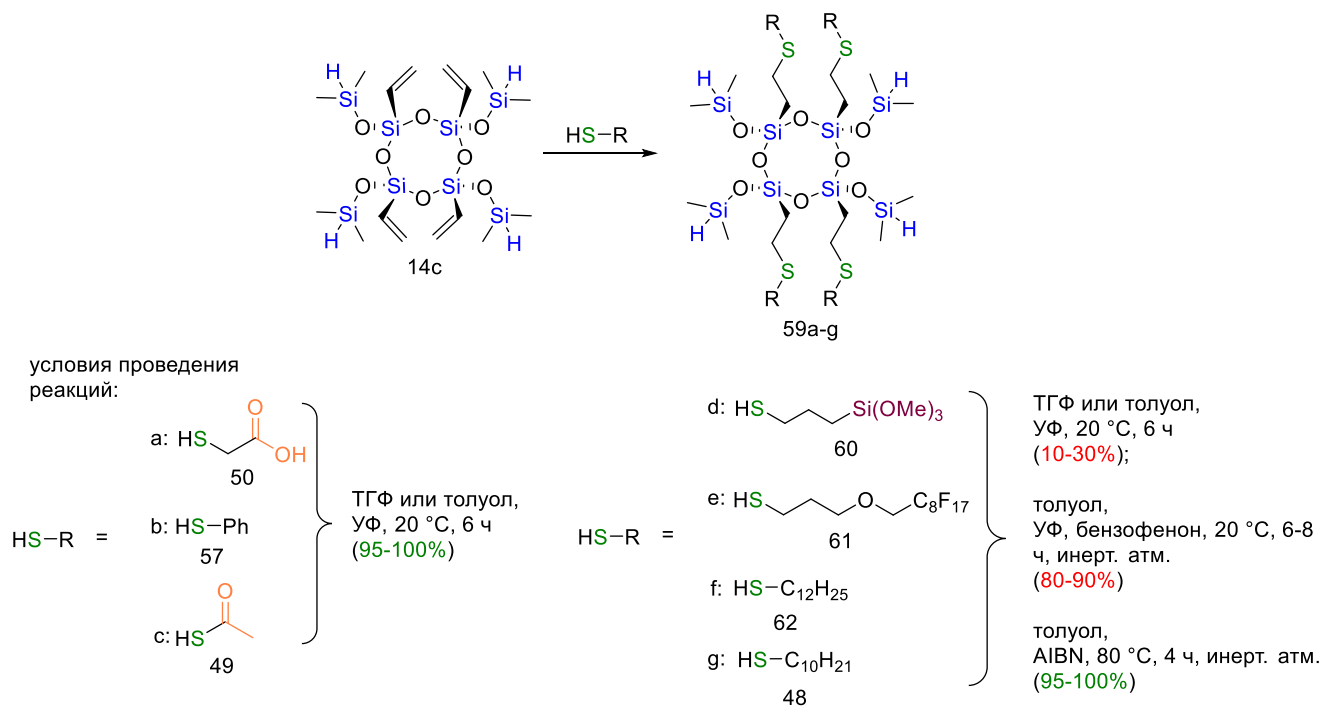


Рисунок 63. Общая схема реакции *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14с с различными тиолами.

Наилучшие результаты были получены при термическом иницировании (инициатор – азобисизобутиронитрил (AIBN), выходы 95-100%). Таким образом, данный подход позволяет по реакции гидротиолирования вводить различные по природе функциональные группы в стереорегулярные макроциклы, при этом силилгидридные группы $-\text{SiH}$ сохраняются. Полученные макроциклы 59а-г потенциально могут быть использованы в качестве модификаторов поверхности.

Разработанный подход был нами успешно применен для получения сшитых функциональных материалов (Рисунок 64).

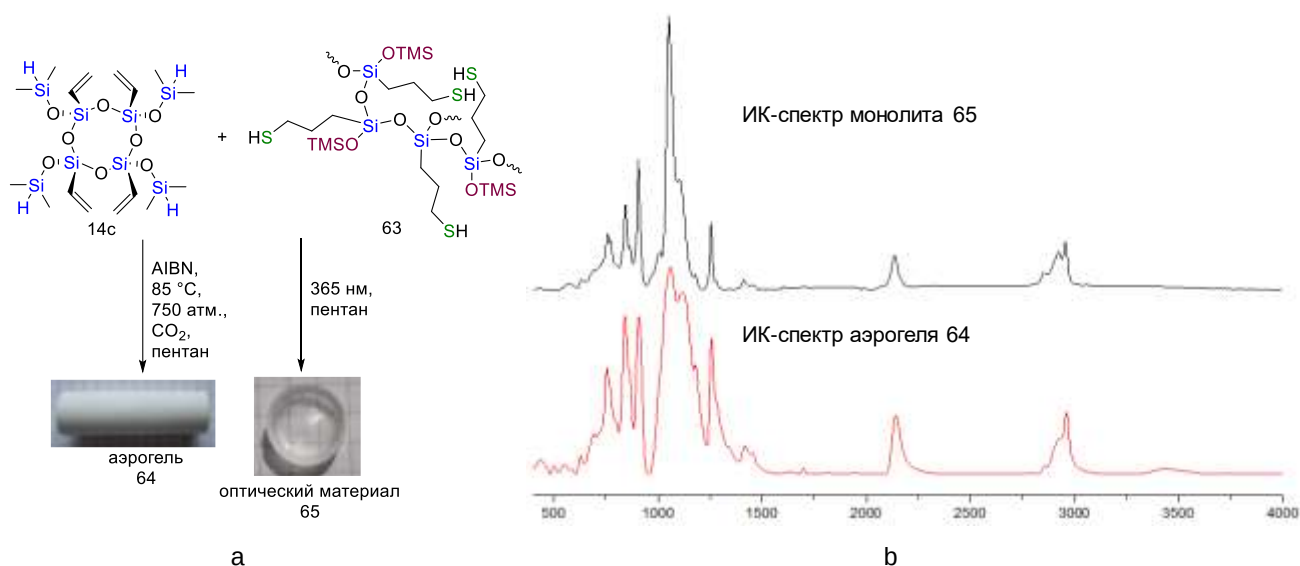


Рисунок 64. Общая схема получения сшитых материалов на основе *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана по реакции гидротиилирования (а); ИК-спектры полученных материалов 64 и 65 (b).

В случае реакции гидротиилирования *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана тиолсодержащим силсесквиоксановым олигомером в растворе пентана (фотоиницирование, длина волны 365 нм) с последующей сушкой был получен монолитный образец 65. Данный материал может быть потенциально использован в оптоэлектронике. В случае проведения реакции в сверхкритическом CO₂ (термическое инициирование, инициатор – азобисизобутиронитрил) был получен функциональный гидридсодержащий аэрогель 64. Дальнейшая химическая модификация данного материала открывает потенциальную возможность получения новых высокоэффективных сорбентов.

Заключительным этапом данного раздела было исследование реакции гидросилилирования серосодержащих соединений. В качестве исходных компонентов были выбраны гидрид- и серосодержащие соединения 58 и 66-68 и триметилсилиловый эфир аллилового спирта 41. Реакции проводили в растворе толуола в присутствии катализатора Карстеда (Рисунок 65) [206].

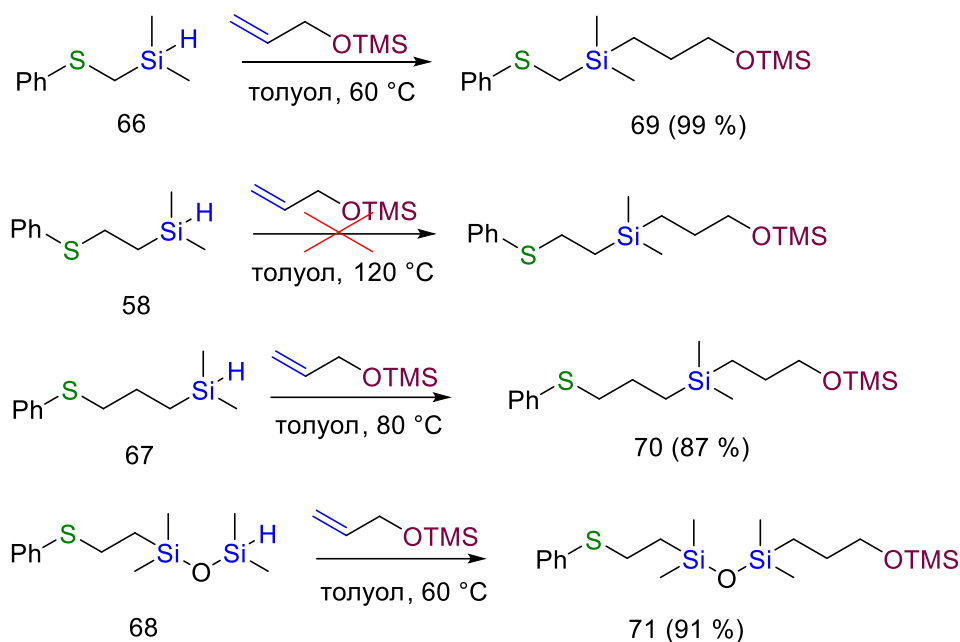


Рисунок 65. Общая схема реакции гидросилилирования серосодержащих кремнийорганических соединений триметилсилиловым эфиром аллилового спирта.

Было установлено, что реакционная способность серосодержащих кремнийорганических соединений зависит от положения, в котором атом серы находится относительно связи Si-H. В случае, когда атом серы находится при α-углероде (субстрат 66), реакция проходит полностью и в мягких условиях, в случае β-углерода (субстрат 58) – реакция не протекает даже в достаточно жестких условиях (2 % мол. [Pt], 100 °C). Если же расстояние между связью Si-H и атомом серы увеличить, реакционная способность повышается: в случае положения у γ-углерода (субстрат 67) реакция протекает, но только в жестких условиях и достаточно медленно, при использовании субстрата 68 на основе дисилоксана реакция снова протекает в мягких условиях и с количественным выходом. На основании полученных результатов, было высказано предположение о наличии специфического дезактивирующего взаимодействия силана с атомом серы при β-углероде с платиновыми катализаторами. В случае серосодержащих силанов, кроме связи Si-H есть ещё один центр, способный образовывать связь с Pt – это сульфидный атом серы. Следовательно, такой субстрат может работать как бидентантный лиганд, образующий стабильный (а следовательно – малоактивный) комплекс. Теоретическая возможность такого специфического взаимодействия была подтверждена комплексом квантово-химических расчётов. Также данная гипотеза была доказана экспериментально. Нами были выделены кристаллы 72 при взаимодействии диметил[2-(фенилтио)этил]силана с катализатором Карстеда, их молекулярная структура была установлена методом РСА монокристалла (Рисунок 66).

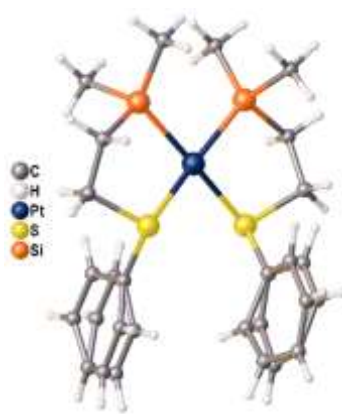


Рисунок 66. Молекулярная структура комплекса 72, установленная методом РСА монокристалла.

Чистота и структура комплекса также были подтверждены методами: ИК-, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения.

Далее отработанная нами методика также была применена для получения амфифильных макроциклов 73-75 с «Янус»-структурой (Рисунок 67) [206].

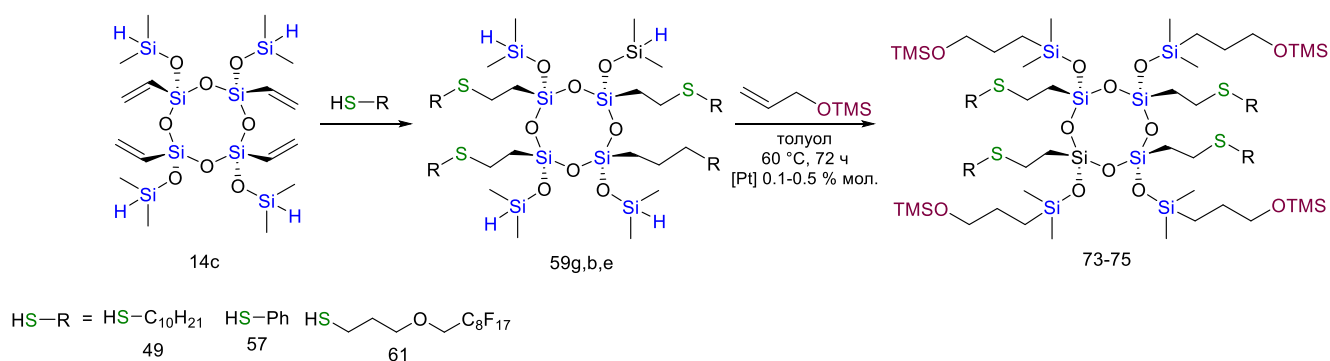
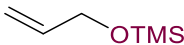


Рисунок 67. Общая схема получения амфифильных макроциклов 73-75 с «Янус»-структурой.

Исходный *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14с вступал в реакцию радикального гидротиолирования с тиолами, содержащими гидрофобный фрагмент в структуре (фенил- (57), децил- (49) и перфторированный алкил (61)). Гидрофильный фрагмент был введен реакцией гидросилилирования полученных макроциклов аллилтриметилсилиловым эфиром 41 в присутствии катализатора Карстеда. В результате, с высокими выходами (Таблица 5) были получены новые амфифильные макроциклы 73-75, которые могут быть использованы в качестве высокоэффективных органорастворимых ПАВ и модификаторов поверхности.

Таблица 5. Субстраты и суммарный выход продуктов реакции.

Соединение	R-SH субстрат	Vin-R' субстрат	Выход β-аддукта по ¹ H ЯМР, %
73	HS-Ph		95-100
74	HS-C ₁₀ H ₂₁		
75	HS-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₈ F ₁₇		

Данные соединения представляют потенциальный интерес в качестве органорастворимых ПАВ. Исследования поверхностной активности, а также защитных покрытий на их основе будут представлены в Разделе 3.4.3.

3.1.5. Получение стереорегулярных макроциклов с толильными заместителями при атомах кремния циклосилескквиоксанового остова

В предыдущем разделе были рассмотрены подходы к получению функциональных стереорегулярных органоциклосилескквиоксанов. Несмотря на то, что наличие в структуре таких соединений -SiH и -SiVin групп открывает широкие возможности для их дальнейшей модификации, интерес также представляет получение функциональных макроциклов, содержащих реакционноспособную группу в ароматическом заместителе при атоме кремния в силоксановом остове. С этой точки зрения перспективным являлось введение в молекулу циклосилескквиоксанов толильного заместителя. Возможность направленного превращения толильной группы в карбоксильную [207–209] позволит получать не только новые функциональные стереорегулярные циклосилескквиоксаны, но и уникальные соединения на их основе, например, амфифильные звездообразные полимеры.

Для получения циклосилескквиоксанов с толильными заместителями у атома кремния в качестве исходного органоалкоксисилана был выбран толилтриэтоксисилан TolSi(OEt)₃ 76. На первой стадии гидролитической конденсацией TolSi(OEt)₃ в присутствии эквимолярного количества гидроксида натрия (NaOH) в спиртовой среде были получены кристаллические *цис*-тритолилциклотрисилоксанолят натрия 77 и *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия 78 по схеме (Рисунок 68). Молекулярные структуры полученных толилсилоксанолятов натрия подтверждены методами РСА монокристалла и элементного анализа. Также было показано, что при варьировании соотношения H₂O/TolSi(OEt)₃ в процессе синтеза силоксанолята 77, количество молекул воды в координационной сфере катионов натрия меняется.

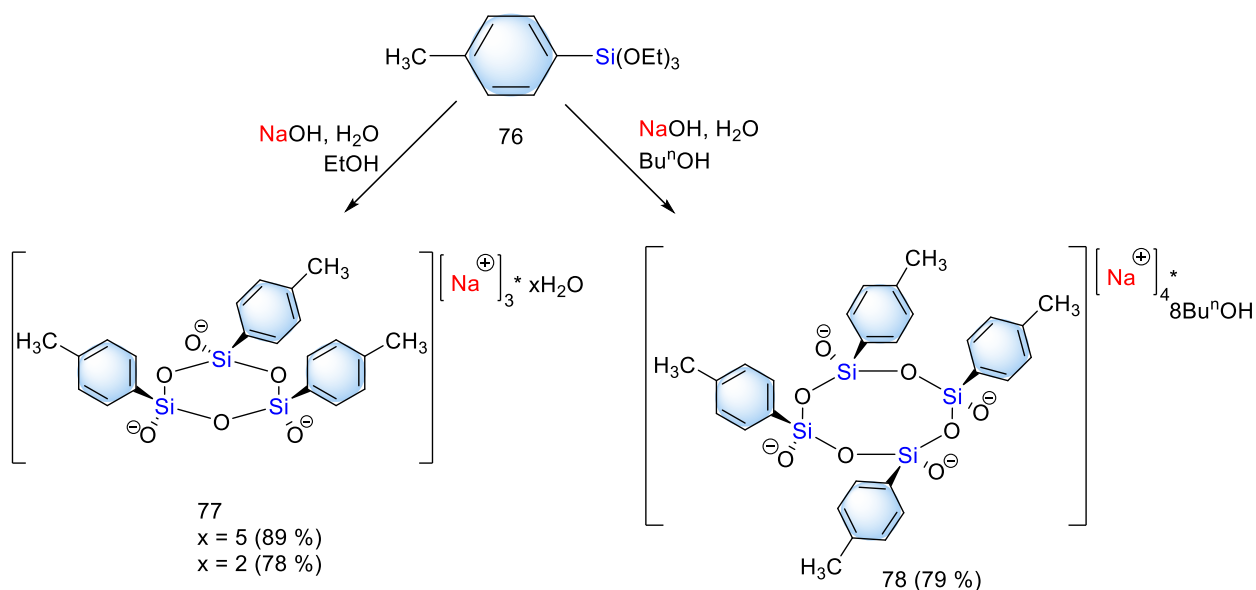


Рисунок 68. Схема получения три- и тетратолилциклоксиланолатов натрия 77 и 78.

Следует отметить, что при гидролизе органотриалкоксиланов в спиртовой среде в присутствии эквимольного количества щелочи происходит образование щелочных интермедиатов (Рисунок 69а), содержащих сольватированные ионные пары, которые находятся в равновесии со сложными агрегатами (Рисунок 69б), в которых ионная матрица, сольватированная молекулами спирта и воды, окружена кремнийорганическими фрагментами с функциональными гидроксид- и алкокси-группами. Это равновесие зависит от таких факторов, как плотность заряда иона щелочного металла, сольватирующая способность растворителя, нуклеофильность аниона и мольное соотношение органосилоксанолата и воды.

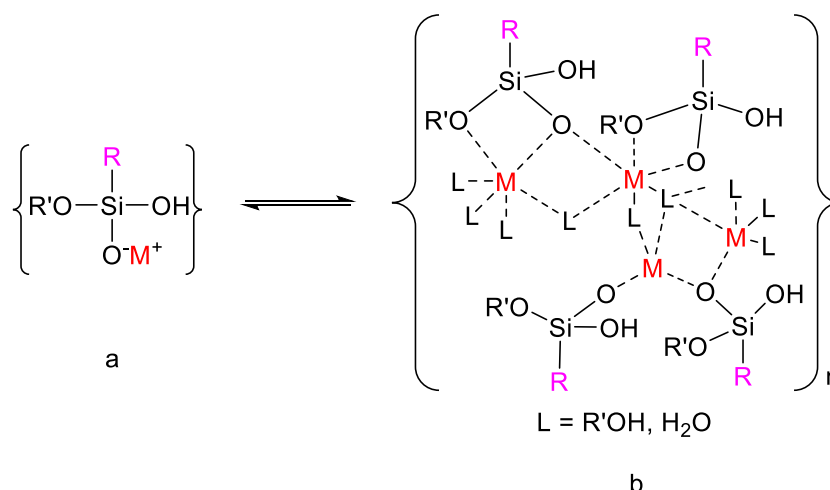


Рисунок 69. Схема равновесия между диссоциированными ионными парами (а) олигомерными агрегатами (b).

Далее была изучена возможность взаимного превращения полученных три- и тетрасилоксанолатов натрия 77 и 78. Так, перекристаллизацией *цис*-

тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия формулы $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_4(\text{Na}^+)_4\} \cdot 7\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из раствора этанола был получен *цис*-тритолилциклотрисилоксанолят натрия с выходом 74 % (Рисунок 70). Данный процесс был подтвержден методом рентгеноструктурного анализа монокристалла, выделенного из маточного раствора. Для изучения превращения *цис*-тритолилциклотетрасилоксанолята натрия в *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия был использован образец с небольшим количеством воды в координационной сфере – $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{ONa}]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его перекристаллизацией из *n*-бутанола была получена натриевая соль $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_4(\text{Na}^+)_4\} \cdot 8\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с выходом 65 %, что также было подтверждено методом РСА монокристалла.

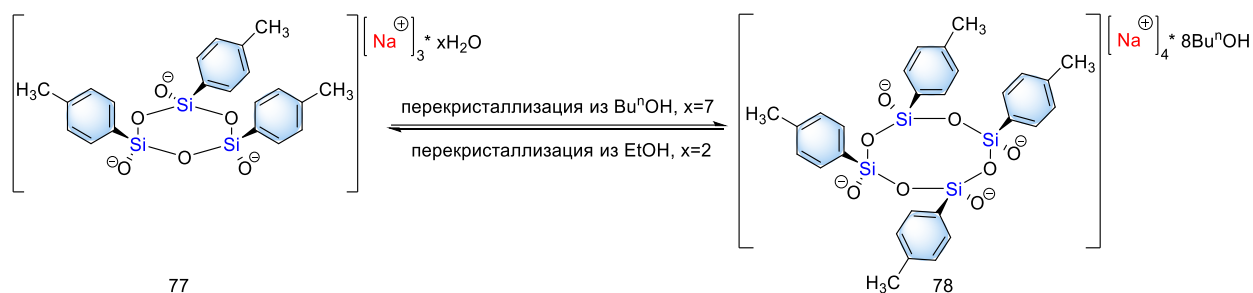


Рисунок 70. Взаимное превращение между *цис*-тритолилциклотрисилоксанолятом натрия 77 и *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолятом натрия 78.

Проведенные эксперименты показали, что растворение кристаллических толилсилоксанолятов натрия на основе *цис*-три- или *цис*-тетрасилоксанолятных фрагментов в спирте сопровождается полным расщеплением $-\text{SiOSi}-$ связи в силоксановых циклах, что и приводит к установлению равновесия между диссоциированными ионными парами и агрегатами (Рисунок 69). Причем взаимным превращением циклических силоксанолятов натрия можно управлять, меняя такие условия реакции, как растворитель и количество воды в системе [210].

Последующая обработка силоксанолятов 77 и 78 триорганохлорсиланами в присутствии пиридина позволяет получать соответствующие циклосилсесквиоксаны. Так, взаимодействием *цис*-тритолилциклотрисилоксанолята натрия и *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия с триметилхлорсиланом был получен *цис*-три[толил(триметилсилокси)]циклотрисилоксан 79 и *цис*-тетра[толил(триметилсилокси)]циклотетрасилоксан 80, соответственно (Рисунок 71).

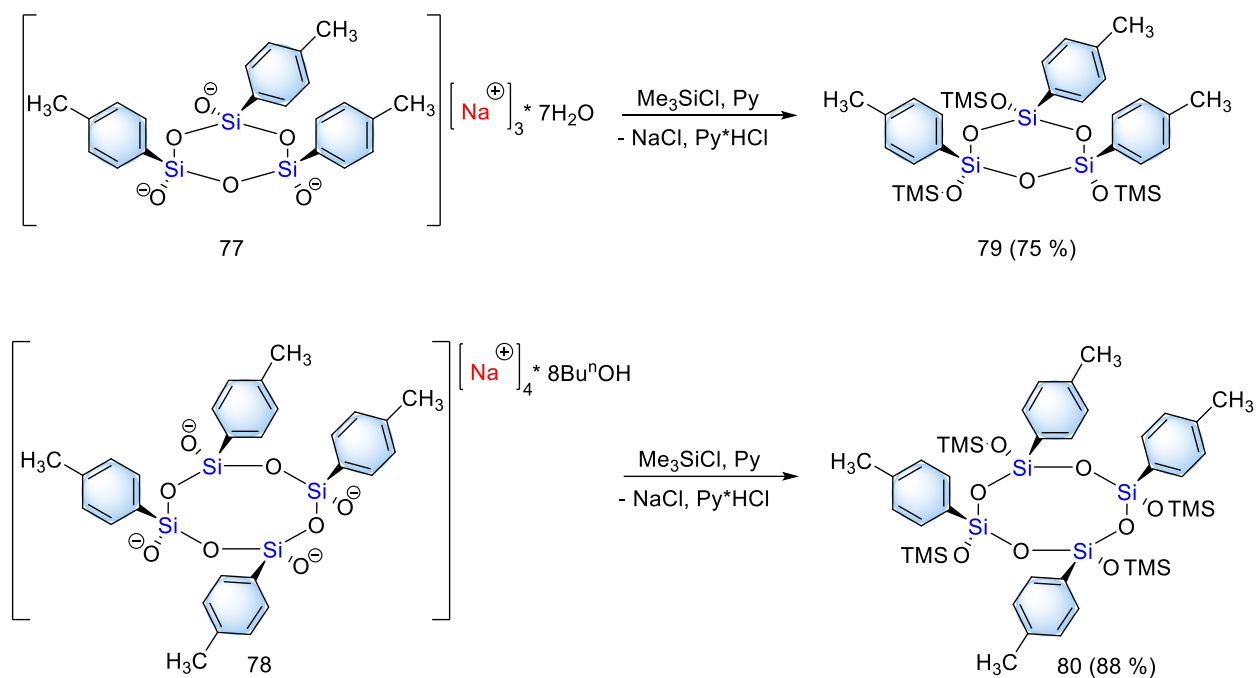


Рисунок 71. Схемы синтеза триметилсилильных производных *цис*-три- 79 и тетратолилциклосилсесквиоксанов 80.

Структуры полученных толилциклосилсесквиоксанов были подтверждены методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и PCA [210].

Помимо триметилсилильного производного *цис*-тетратолилциклотетрасилсесквиоксана, также были синтезированы его -SiH и -SiVin производные по методике, включающей получение в качестве промежуточного продукта *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола *цис*-[TolSi(O)(OH)]₄ (соединение 81). В данном случае интерес представляло не только получение циклотетрасилсесквиоксанов с различными функциональными группами, но и проведение сравнительного анализа физико-химических свойств толильных производных с их фенилсодержащими аналогами. Таким образом, обработкой *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия 78 разбавленным раствором соляной кислоты в смеси этанол/толуол был получен *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраол 81 с выходом 77% (Рисунок 72). Последующим взаимодействием тетраола 81 с диметилхлорсиланом Me₂SiHCl и винилдиметилхлорсиланом Me₂VinSiCl были получены *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан (82) и *цис*-тетра[толил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан (83), соответственно (Рисунок 72).

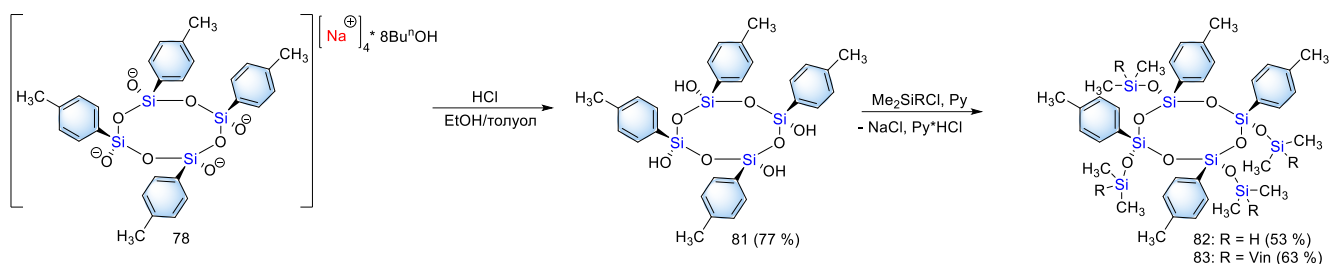


Рисунок 72. Общая схема синтеза *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксантетраола 81, *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 82 и *цис*-тетра[толил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксана 83.

Структуры полученных соединений также были подтверждены методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и РСА [211].

Термические свойства синтезированных толилсодержащих циклосилесквиоксанов 81-83 были исследованы методами ТГА и ДСК. В качестве образца сравнения был выбран *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (*цис*-[PhSi(O)(OH)]₄) (соединение 16) [146]. На Рисунок 73 представлены данные ТГА (а) и ДСК (b) образцов 81 (*цис*-[TolSi(O)(OH)]₄) и 16 (*цис*-[PhSi(O)(OH)]₄). Термическая деструкция *цис*-[TolSi(O)(OH)]₄ на воздухе протекает в два этапа (Рисунок 73а, кривая 1). Первый интервал наблюдается при 165-212 °С. При этом на кривой ДСК этого соединения в этом же температурном интервале наблюдается два эндотермических пика (Рисунок 73b, кривая 1) с максимумами при 172 °С ($\Delta H = 18$ Дж/г) и 204 °С ($\Delta H = 100$ Дж/г).

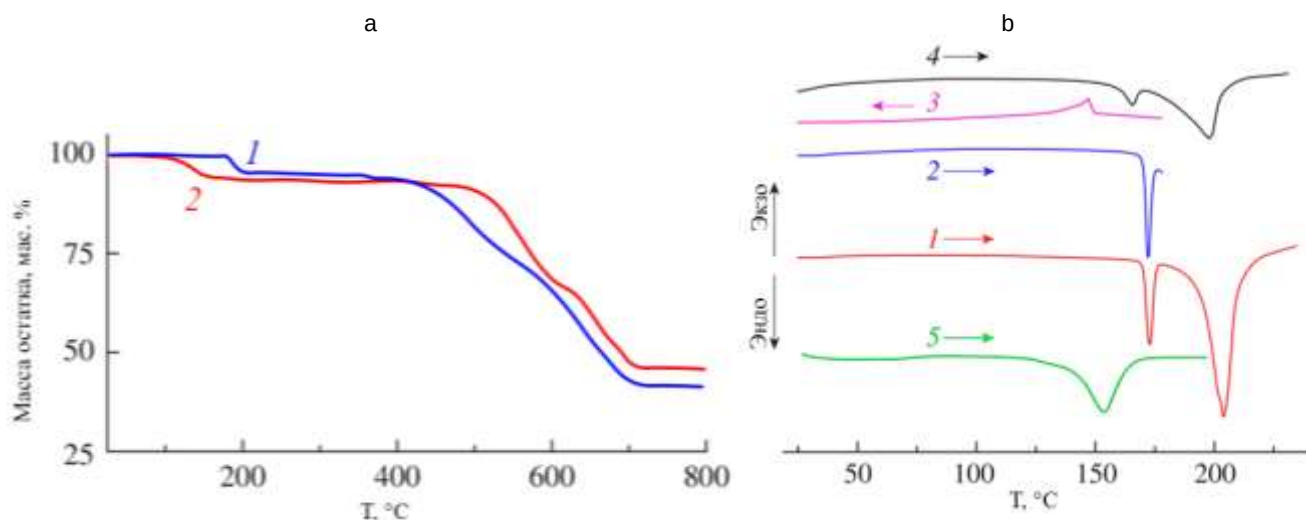


Рисунок 73. Кривые ТГА (а) образцов 81 (*цис*-[TolSi(O)(OH)]₄) (1) и 16 (*цис*-[PhSi(O)(OH)]₄) (2) на воздухе при скорости нагрева 10 °С/мин; Кривые ДСК (b) образцов 81 (*цис*-[TolSi(O)(OH)]₄) (1-4) и 16 (*цис*-[PhSi(O)(OH)]₄) (5): 1,2,5 при первом нагревании, 4 при втором нагревании, 3 при охлаждении на воздухе при скорости нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Нагревание образца 81 до 176 °С (конец первой эндотермы (Рисунок 73b, кривая 2)), охлаждение до комнатной температуры (Рисунок 73b, кривая 3) и последующий нагрев (Рисунок 73b, кривая 4) показали, что зарегистрированные тепловые переходы являются обратимыми. Однако при повторном нагревании температура и тепловой эффект первого пика оказываются заметно ниже (165 °С и 12 Дж/г, соответственно), второй эндотермический пик также смещается к более низкой температуре (198 °С) и характеризуется существенно меньшим тепловым эффектом ($\Delta H = 56$ Дж/г). Приведенные результаты позволяют предположить, что обратимая эндотерма при 172 °С обусловлена плавлением кристаллической фазы *цис*-[TolSi(O)(OH)]₄. Этот процесс протекает одновременно с конденсацией ОН-групп в молекуле, сопровождающейся элиминированием воды. По этой причине теплота и температура эндотермических эффектов уменьшаются при повторном нагревании. Наблюдаемая потеря массы на кривой ТГА близка к расчетному количеству воды, необходимому для гомоконденсации *цис*-[TolSi(O)(OH)]₄. В результате этого образуется нерастворимый и достаточно термостабильный полимерный продукт, деструктивные процессы в котором протекают при температуре выше 400 °С. Стоит отметить, что термическое поведение соединения 81 отличается от поведения *цис*-[PhSi(O)OH]₄ 16, конденсация (т.е. элиминирование воды) которого начинается при значительно более низких температурах (~150 °С). Температура плавления *цис*-[PhSi(O)OH]₄ лежит выше температуры начала конденсации, поэтому на кривой ДСК образца 16 (Рисунок 73b, кривая 5) наблюдается только один эндотермический пик в диапазоне температур, при которых наблюдается потеря массы образца (Рисунок 73a, кривая 2).

На Рисунок 74 приведены данные ТГА (а) и ДСК (b) соединений 82 и 83. Из приведенных данных видно, что термическое поведение соединения 83 на воздухе и в аргоне существенно отличается (Рисунок 74a, кривые 1 и 2): на воздухе (кривая 1) температура начала деструкции соответствует 250 °С, в то время как основные процессы термоокислительной деструкции происходят вблизи 550 °С. В аргоне (кривая 2) потеря массы при 250 °С значительно выше (~60 масс. %). Термическое поведение соединения 82 по данным ТГА (Рисунок 74a, кривые 3, 4) очень похоже на поведение соединения 83. Можно предположить, что взаимодействие функциональных групп исследуемых циклосилсесквиоксанов с кислородом воздуха приводит к образованию термостойкого материала со сшитой структурой.

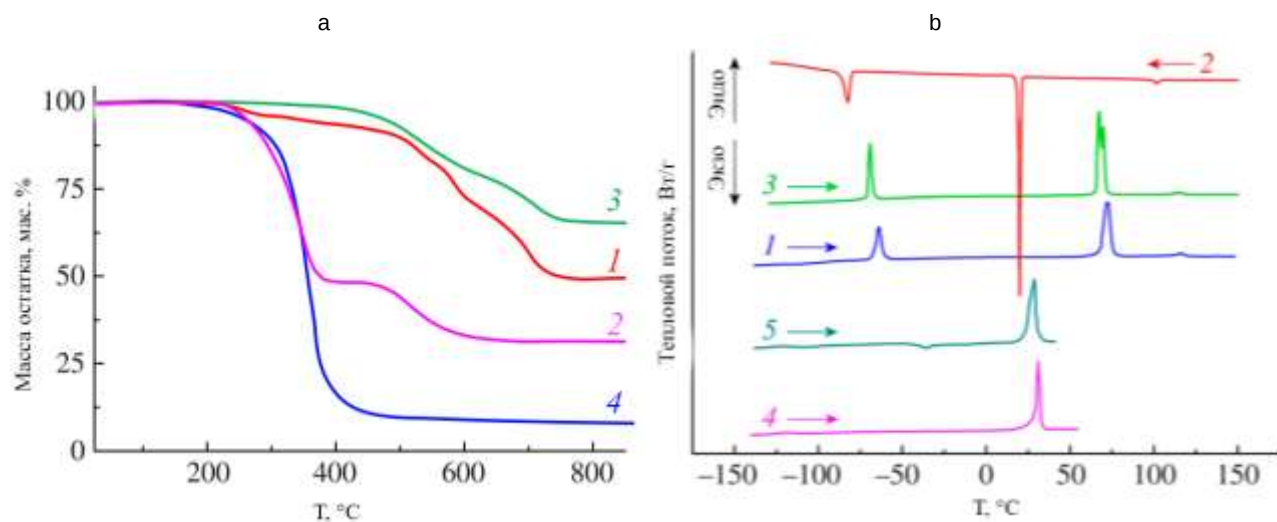


Рисунок 74. Кривые ТГА (а) образцов 83 (1, 2) и 82 (3, 4) на воздухе (1,3) и в среде аргона (2,4) при скорости нагрева 10 °С/мин; кривые ДСК (b) образцов 83 (1-3) и 82 (4, 5): 1,4 при первом нагревании; 3,5 при втором нагревании; 2 при охлаждении на воздухе при скорости нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Стоит отметить, что на кривой ДСК соединения 83 (Рисунок 74b, кривая 1) наблюдаются три эндотермических тепловых перехода при -64 °С ($\Delta H = 11$ Дж/г), 72 °С ($\Delta H = 24$ Дж/г) и 116 °С, $\Delta H = 1.5$ Дж/г, которые могут соответствовать переходу кристалл-кристалл, плавлению кристаллической фазы и мезофазо-изотропному переходу расплава, соответственно. При первом нагревании на кривой ДСК соединения 82 (Рисунок 74 b, кривая 4) наблюдается скачок теплоемкости при температуре стеклования (-125 °С), слабо выраженный экзотермический пик, соответствующий холодной кристаллизации (-110 °С, $\Delta H = 3.9$ Дж/г), и эндотермический пик, обусловленный плавлением кристаллической фазы (31 °С, $\Delta H = 21$ Дж/г). При повторном нагревании (Рисунок 74b, кривая 5) при температуре выше первого скачка теплоемкости появляется широкий пик холодной кристаллизации в области -100 °С с минимумом при $T = -35^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 11$ Дж/г), что соответствует процессу кристаллизации той части соединения 82, которая не кристаллизуется при охлаждении в условиях эксперимента, и эндотермический пик плавления при 29 °С ($\Delta H = 21$ Дж/г).

Таким образом, исследование термических свойств стереорегулярных толилтетрациclosилоксенов с различным функциональным обрамлением силоксанового остова позволяет заключить, что природа функциональных групп оказывает значительное влияние на физико-химические свойства данных соединений и может способствовать проявлению мезоморфных свойств.

Помимо детальных исследований стереорегулярных толилциклотетрасилоксанов была изучена возможность получения циклов большего размера. Так, по аналогии с синтезом

фенильных производных [146], Ni/Na-толилсилоксан был получен *in situ* в две стадии. Сначала взаимодействием толилтриэтоксисилана ($\text{ToSi}(\text{OEt})_3$) 76 с гидроксидом натрия в присутствии эквимольного количества воды получали раствор толилсилоксанолята натрия в *n*-бутаноле. Затем в реакционную смесь вводили $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (Рисунок 75). Оранжевые кристаллы $\{(\text{Na}^+)_2[\text{ToSi}(\text{O})\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{OH}^-)_2[\text{ToSi}(\text{O})\text{O}^-]_6\} \cdot (\text{EtOH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ni/Na-металласилоксан 84) были получены с выходом 66 % перекристаллизацией из раствора этанола. Строение соединения 84 было подтверждено методами элементного анализа и РСА монокристалла.

По аналогичной схеме был синтезирован Cu/Na-толилсилоксан. На первой стадии был получен раствор толилсилоксанолята натрия в *n*-бутаноле, а затем в реакционную смесь был добавлен раствор хлорида меди (II) в *n*-бутаноле (Рисунок 75). Темно-синие кристаллы $\{[\text{CuSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4\} \cdot (\text{EtOH})_8$ (Cu/Na-толилсилоксан 85) были получены с выходом 76 % перекристаллизацией из раствора этанола. Строение соединения 85 также было подтверждено методами элементного анализа и РСА. Стоит отметить, что Ni/Na-толилсилоксан 84 представляет собой сэндвичевую структуру, содержащую два двенадцатичленных силоксанолятных лиганда, имеющих *цис*-структуру, в то время как строение Cu/Na-толилсилоксана 85 соответствует глобулярному типу. При этом макроциклический силоксанолятный лиганд $\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ имеет трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурацию.

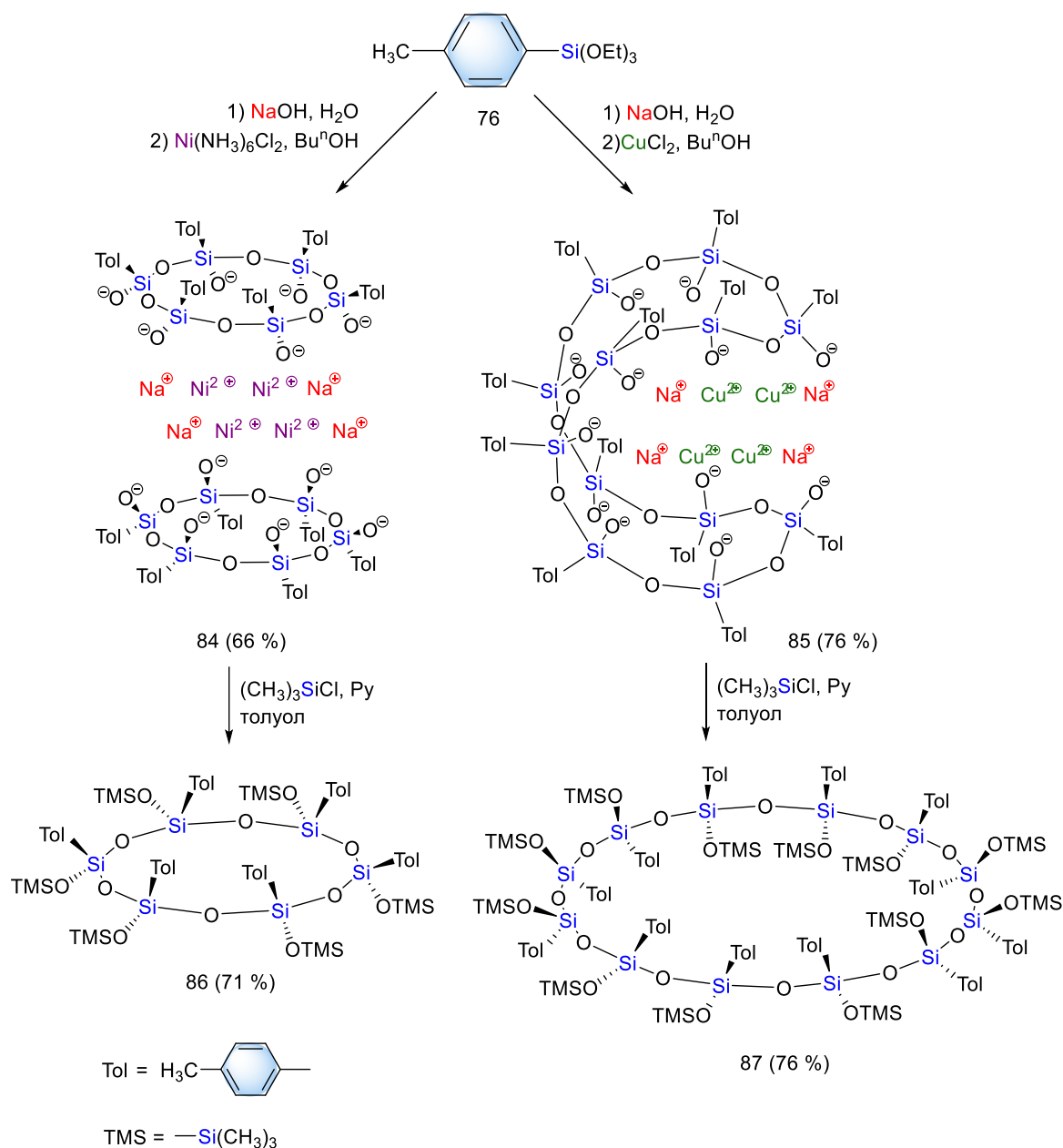


Рисунок 75. Общая схема получения Ni/Na- и Cu/Na-толилсилоксанов 84 и 85; *цис*-гекса[толил(триметилсилокси)]циклогексасилоксана 86 и трис-*цис*-трис-*транс*-додека[толил(триметилсилокси)]циклододекасилоксана 87.

Последующая обработка толилметаллосилоксанов 84 и 85 триметилхлорсиланом позволила получить соответствующие *цис*-гекса[толил(триметилсилокси)]циклогексасилоксан (86) и трис-*цис*-трис-*транс*-додека[толил(триметилсилокси)]циклододекасилоксан (87) с выходами более 70 % (Рисунок 75). Структуры полученных толилциклосилсесквиоксанов были подтверждены ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и PCA [212].

Таким образом, была показана возможность получения стереорегулярных макроциклов, содержащих толильные группы при атомах кремния, в рамках общей методологии синтеза такого класса кремнийорганических соединений.

3.2. Звездообразные ПДМС с макроциклическими разветвляющимися центрами

Известно, что структурная архитектура макромолекулы определяет свойства полимера. Среди огромного разнообразия макромолекулярных структур выделяют звездообразные полимеры (ЗП). В силу своих структурных особенностей данные макромолекулы имеют характеристики, заметно отличающиеся от их линейных аналогов, что делает перспективными для использования в различных областях науки и техники. ЗП уже зарекомендовали себя в качестве смазок и поверхностно-активных веществ, добавок к маслам и топливным материалам, модификаторов вязкости, также они могут использоваться для транспортировки лекарственных веществ и др.

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию подобных структур, существует небольшое количество работ, в которых описывается синтез и свойства ЗП, в которых все составные части – «лучи» и «ядро» - силоксановой природы. Интерес к полностью силоксановым системам обуславливается комплексом их уникальных свойств: высокой тепло- и морозостойкостью, гидрофобностью, биоинертностью и малым изменением физических характеристик в широком диапазоне температур. Сейчас в промышленности имеют широкое применение разветвленные полидиметилсилоксаны (ПДМС). Эти соединения используются в приборах и механизмах как охлаждающие и демпфирующие жидкости, в качестве дисперсионных сред и входят в состав низкотемпературных масел и смазок. Сложность состава таких полимеров, а также трудности, связанные с воспроизводимостью их синтеза - это основные причины того, что данные объекты исследованы менее полно по сравнению с их линейными аналогами. В связи с этим, разработка синтетических подходов к получению таких полимеров является актуальной задачей химии силиконов.

3.2.1. Синтез звездообразных ПДМС методом «прививка к»

Для получения полностью силоксановых звездообразных ПДМС была выбрана методика «прививка к». Данный подход позволяет получать высокомолекулярные соединения, которые обладают самым высоким уровнем структурного контроля, поскольку «ядро» и «лучи» ЗП могут быть синтезированы и охарактеризованы отдельно, еще до получения целевого продукта. В

данном подходе была использована реакция гидросилилирования в присутствии катализатора Карстедта в толуоле (Рисунок 76).

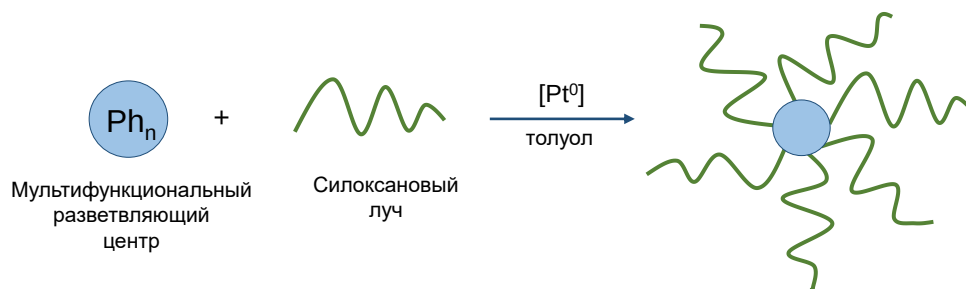


Рисунок 76. Общая схема получения звездообразных ПДМС методом "прививка к".

В качестве разветвляющего центра нами были выбраны гидридсодержащие стереорегулярные фенилциклосилсесквиоксаны *цис*-[PhSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14a (Ph₄), *цис*-[PhSi(O)OSi(Me)₂(H)]₅ 26 (Ph₅), *цис*-[PhSi(O)OSi(Me)₂(H)]₆ 19 (Ph₆), *цис*-[PhSi(O)OSi(Me)₂(H)]₈ 28 (Ph₈), трис-*цис*-трис-*транс*-[PhSi(O)OSi(Me)₂(H)]₁₂ 22a (Ph₁₂), которые сочетают в себе стереоспецифичность и гибкость силоксанового остова (Рисунок 77).

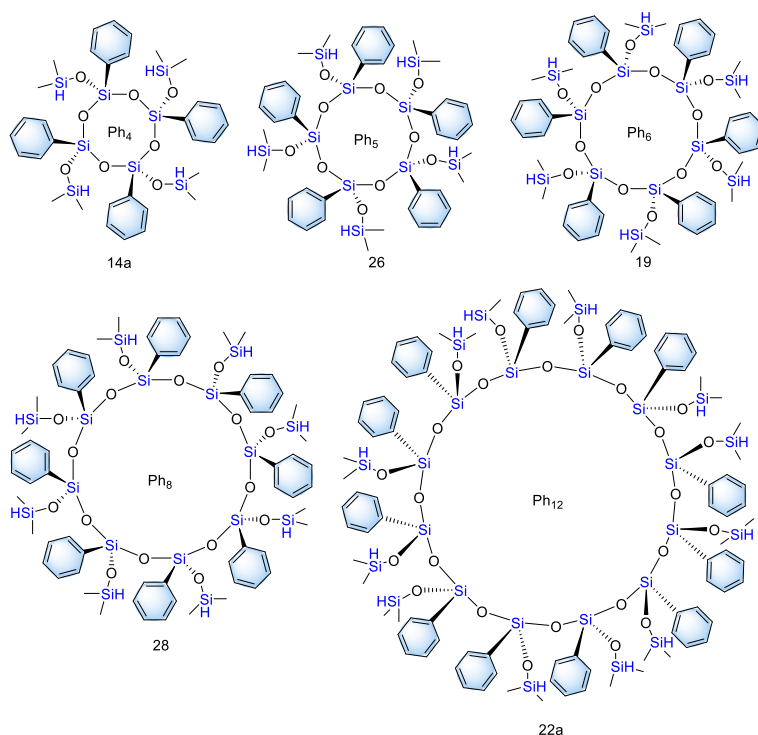


Рисунок 77. Структуры гидридсодержащих стереорегулярных фенилциклосилсесквиоксанов (Ph₄, Ph₅, Ph₆, Ph₈, Ph₁₂).

Полидиметилсилоксановые лучи были синтезированы методом живой анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в присутствии инициатора *n*-BuLi, с последующим блокированием винилдиметилхлорсиланом (Рисунок 78).

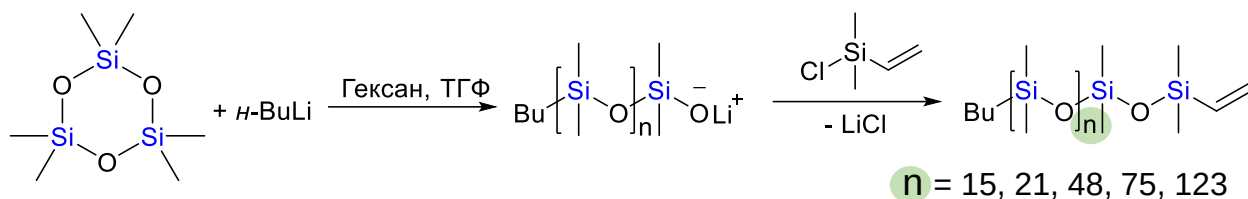


Рисунок 78. Общая схема получения ПДМС лучей.

С высокими выходами (80-95%) были получены полимеры со степенью полимеризации $n=15,21,48,75,123$ (соединения 88-92) (определено методом ^1H ЯМР-спектроскопии). Методом ГПХ были определены молекулярно-массовые характеристики ПДМС лучей (Таблица 6).

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики ПДМС лучей 88-92.

Соединение	$M_n^{\text{ЯМР}}$, кДа	$M_n^{\text{ГПХ}}$, кДа	$M_w^{\text{ГПХ}}$, кДа	PDI
88	1.3	2.4	2.7	1.13
89	1.7	3.0	3.4	1.13
90	3.7	4.9	5.6	1.16
91	5.7	8.5	9.5	1.06
92	9.3	11.0	12.0	1.08

Из Таблицы 6 видно, что все синтезированные полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение 1.06-1.16, что делает их идеальными прекурсорами для получения звездообразных ПДМС с четко определенной структурой.

3.2.2. Изучение влияния макроциклического ядра на физико-химические свойства звездообразных ПДМС

Для изучения влияния макроциклического ядра на свойства звездообразных ПДМС нами были получены полимеры Ph₄-21, Ph₅-21, Ph₆-21, Ph₈-21, Ph₁₂-21 (соединения 93-97) на основе гидрид-содержащих макроциклов Ph₄, Ph₅, Ph₆, Ph₈, Ph₁₂ и монофункционального полимера ПДМС-21 (Рисунок 79) [158; 213].

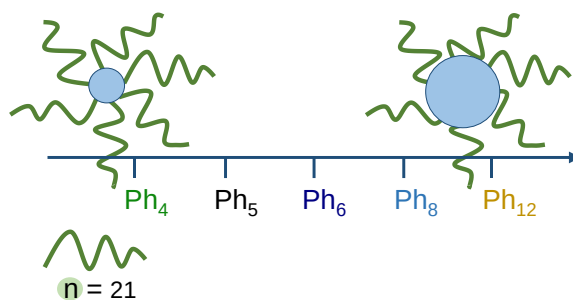


Рисунок 79. Звездообразные ПДМС с различным размером макроциклического ядра и количеством лучей.

В данном ряду изменяется как размер макроциклического ядра, так и количество лучей от 4 до 12. Молекулярно-массовые характеристики, полученных полимеров, приведены в Таблица 7.

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики и значения вязкостей полимеров 93-97 в растворе и блоке.

Соединение	Обозначение ЗП	M_w , кДа	PDI	$[\eta]$	η , Па·с	E_a , кДж/моль
93	Ph ₄ -21	12.7	1.12	0.054	0.14	17
94	Ph ₅ -21	13.3	1.16	0.057	0.11	16
95	Ph ₆ -21	17.5	1.11	0.067	0.15	16
96	Ph ₈ -21	17.1	1.09	0.063	0.2	17
97	Ph ₁₂ -21	22.9	1.07	0.063	0.22	19

Как видно из представленных данных (Таблица 7), полимеры 93-97 имеют небольшие значения характеристической вязкости (лежат в интервале 0.054-0.067) независимо от структуры разветвляющего центра макромолекулы, что может свидетельствовать о достаточно плотной упаковке макромолекулы ЗП в растворе. Данные значения характеристической вязкости меньше, чем у линейных ПДМС такой же молекулярной массы.

На Рисунок 80 показаны кривые течения для полимеров 93-97, видно, что вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютоновский характер течения. Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом размера ядра, что обуславливается общим увеличением ММ ЗП.

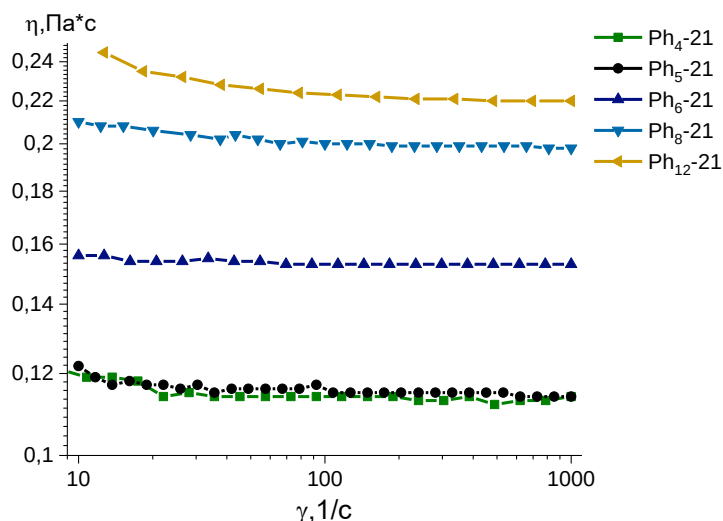


Рисунок 80. Кривые течения для полимеров 93-97 при 20 °С.

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль, и лишь для полимера 97 поднимается до значения в 19 кДж/моль, что можно объяснить тем, что ядро имеет пространственную трис-*цис*-трис-*транс*-изомерию и большое число фенильных заместителей у атомов кремния (Таблица 7) [158; 213].

В Таблица 8 представлены данные ДСК и ТГА для ряда полимеров 93-97.

Таблица 8. Термические свойства полимеров 93-97.

Образец	T _{ст} , °С	T _к , °С	T _п , °С	T _д ^{5%} , °С		М, % масс.	
				воздух	аргон	воздух	аргон
89	-132	-88	-55	281	280	49	4
93	-123	-	-	328	391	36	27
94	-124	-	-	349	327	40	23
95	-124	-	-	335	413	32	10
96	-124	-	-	328	424	10	9
97	-124	-	-	364	410	29	52

Согласно полученным данным для всех ЗП наблюдается полное подавление процесса кристаллизации луча ПДМС-21. Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -125 до -123°С, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы. Увеличивается термическая и термоокислительная стабильность по сравнению с исходным лучом (Таблица 8).

3.2.3. Изучение влияния длины луча на физико-химические свойства звездообразных ПДМС

Для изучения влияния длины луча на свойства звездообразных ПДМС нами были получены полимеры Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-75, Ph₄-123 (соединения 98-102) на основе гидрид-содержащего макроцикла Ph₄ и монофункциональных полимеров ПДМС-15, ПДМС-21, ПДМС-48, ПДМС-75, ПДМС-123 (соединения 88-92) (Рисунок 81) [213; 214].

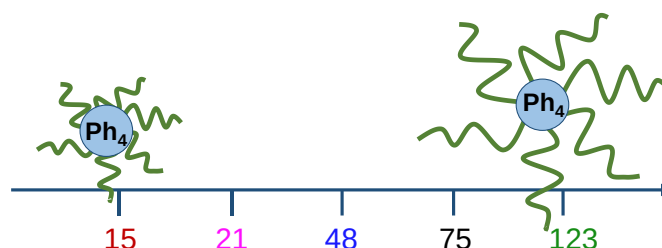


Рисунок 81. Звездообразные ПДМС с различной длиной луча и тетраилсесквиоксанным ядром.

В данном ряду изменяется степень полимеризации луча от 15 до 123, при этом используется одно ядро, которое позволяет ввести в структуру 4 луча. Молекулярно-массовые характеристики, полученных полимеров, приведены в Таблица 9.

Таблица 9. Молекулярно-массовые характеристики и значения вязкостей полимеров 98-102 в растворе и в блоке.

Полимер	Обозначение ЗП	M _w , кДа	PDI	[η]	η, Па·с	E _a , кДж/моль
98	Ph ₄ -15	7.6	1.14	0.049	0.081	16
99	Ph ₄ -21	12.7	1.13	0.054	0.14	17
100	Ph ₄ -48	18.0	1.07	0.095	0.18	16
101	Ph ₄ -75	29.2	1.16	0.155	0.34	15
102	Ph ₄ -123	35.4	1.07	0.255	2.5	15

Из данных Таблица 9 видно, что с увеличением длины ПДМС-луча ЗП наблюдается возрастание характеристической вязкости (от 0.044 до 0.255), т.е. наблюдается приближение к гидродинамическим параметрам линейных аналогов.

На Рисунок 82 показаны кривые течения для соединений 98-102, видно, что вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютонский характер течения.

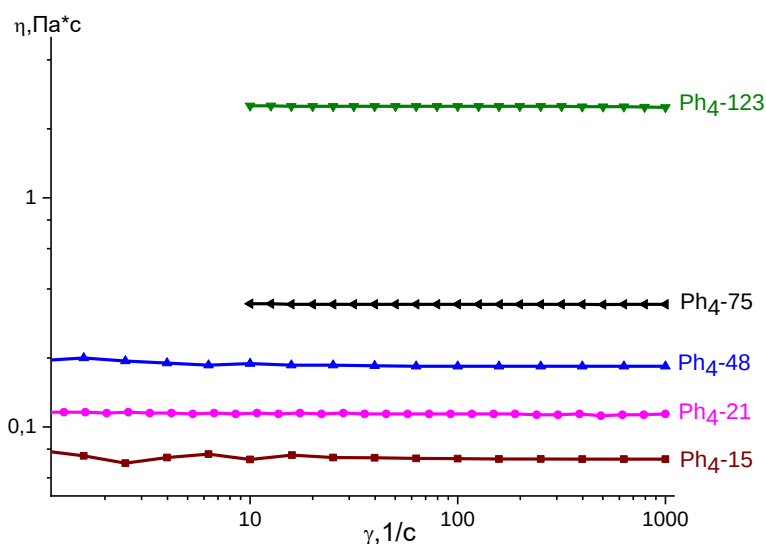


Рисунок 82. Кривые течения для полимеров 98-102 при 20 °С.

Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом длины ПДМС-луча, что обуславливается общим увеличением ММ ЗП. Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 15-17 кДж/моль, что характерно и для линейных аналогов (Таблица 9).

В Таблица 10 представлены данные ДСК и ТГА для ряда полимеров 88-92 и 98-102, согласно полученным данным, в образцах наблюдается полное подавление процесса кристаллизации лучей ПДМС-15, ПДМС-21 и ПДМС-48.

Таблица 10. Термические свойства полимеров 88-92 и 98-102.

Образец	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{к}, ^\circ C$	$T_{п}, ^\circ C$	$T_d^{5\%}, ^\circ C$		М, % масс.	
				воздух	аргон	воздух	аргон
88	-133	-83	-60	234	281	43	4
89	-132	-88	-55	281	280	49	4
90	-129	-91	-51(-39)*	353	353	38	7
91	-129	-90	-48(-34)*	350	470	51	12
92	-127	-87	-45(-33)*	410	491	24	12
98	-123	-	-	331	410	43	11
99	-123	-	-	328	391	36	27
100	-125	-	-	348	401	43	9
101	-125	-81	-46(-35)*	382	478	45	13
102	-125	-85	-48(-40)*	366	433	53	11

*-наблюдается бимодальный пик плавления

В случае полимеров 101 и 102 кристаллизация ПДМС-луча с $n = 75$ и 123 сохраняется. Учитывая тот факт, что для подавления кристаллизации в линейных ПДМС вводится 8-15 % мол. сополимерных звеньев, подавление кристаллизации за счет введения циклических фрагментов эффективнее более чем в четыре раза. Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -125 до -123 °С, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы. Данные ТГА, полученные для всех ЗП, говорят о повышении термической и термоокислительной стабильности ЗП по сравнению с исходными лучами, температуры начала деструкции в аргоне и на воздухе лежат в температурных пределах характерных для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 10).

3.2.4. Синтез звездообразных ПДМС методом «прививка от»

Для оптимизации методики получения звездообразных ПДМС необходимо было разработать простую и эффективную методику. В лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН активно ведутся работы по получению силиконов в среде аммиака с использованием как конденсационных, так и полимеризационных процессов [215; 216]. Было решено использовать *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол в качестве инициатора полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) в среде аммиака (Рисунок 83). Полученные ЗП далее вступали в реакцию с винилдиметилхлорсиланом.

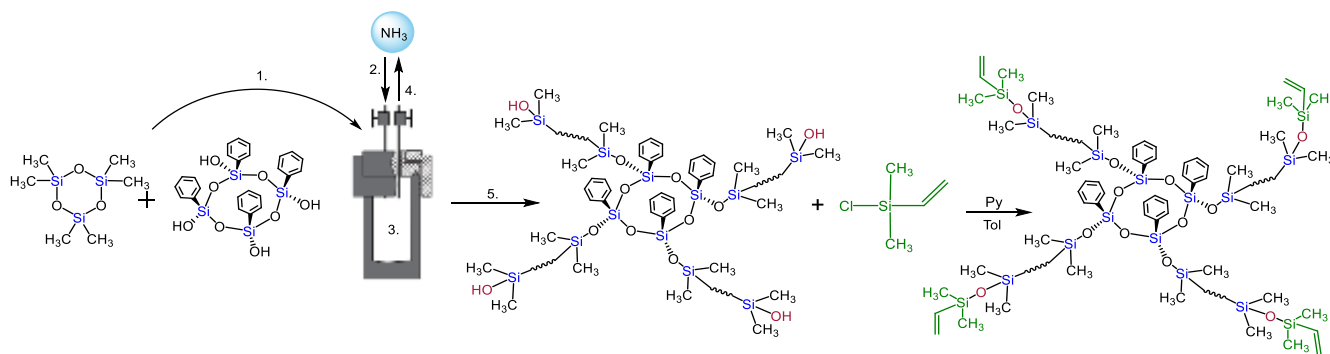


Рисунок 83. Общая схема получения звездообразных ПДМС методом «прививка от».

Таким образом были получены 3 новых звездообразных образца (соединения 103-105) с различными молекулярно-массовыми характеристиками, зависящими от количества инициатора (Таблица 11).

Таблица 11. Молекулярно-массовые характеристики ЗП 103-105, полученных методом «прививка от».

Образец	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI
103	10	7	1.4
104	8	5	1.6
105	11	4	2.8

Отличительной особенностью данных ЗП (полученных методом «прививка от») является наличие функциональных групп (гидроксильные, винильные), которые можно использовать для дальнейших превращений (введение гидрофильных фрагментов, отверждение и т.п.).

Получение ЗП в среде аммиака является перспективным подходом, т.к. существенно упрощает процедуру синтеза таких архитектурно сложных макромолекул.

3.2.5. Синтез «Янус»-звездообразных ПДМС методом последовательного гидротиилирования-гидросилилирования

Как уже обсуждалось в разделе 3.1.4.3, последовательное применение реакций гидротиилирования и гидросилилирования является перспективным методом модификации кремнийорганических субстратов. Нами был предложен подход получения звездообразных ПДМС «Янус»-типа, основанный на двухстадийной модификации *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14с (Рисунок 84) [217].

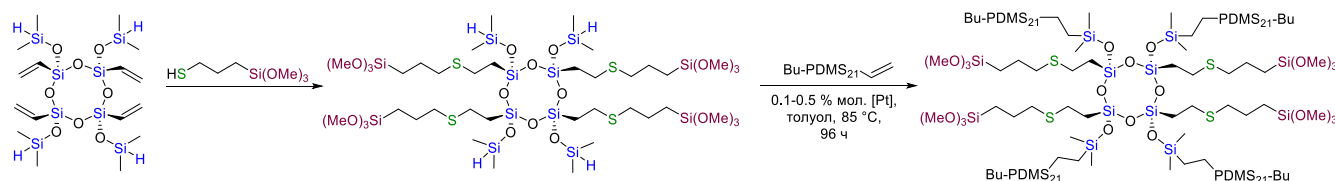


Рисунок 84. Общая схема получения звездообразного ПДМС «Янус»-типа.

На первой стадии *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14с вступал в реакцию гидротиилирования с γ -меркаптопропилтриметоксисилоаном с получением алкоксисилильного производного 106. Далее проводили реакцию гидросилилирования с узкодисперсным винил-содержащим ПДМС в присутствии катализатора Карстеда. Таким образом был получен целевой ПДМС «Янус»-типа с 12 метокси-группами в структуре (соединение 107). Молекулярно-массовые характеристики полимеров приведены в Таблица 12.

Таблица 12. Молекулярно-массовые характеристики исходного ПДМС 89 и ЗП «Янус»-типа 107.

Образец	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	$M_{расч}$, Да	MALDI, Да
89	3.0	2.6	1.15	1790 [M+Na ⁺]	1793 [M+Na ⁺]
107	9.9	9.3	1.06	8430 [M+K ⁺] 8391 [M+H ⁺]	8433 [M+K ⁺] 8394 [M+H ⁺]

Изучение термических свойств образца 107 методом ДСК показал, что в данном ЗП также подавляется процесс кристаллизации, а температура стеклования имеет значение -123 °С.

Уникальная структурная предорганизация и наличие большого количества функциональных групп позволяют рассматривать данные ЗП как высокоэффективные агенты для модификации различных поверхностей и как прекурсоры для получения смол специального назначения.

3.3. Лестничные полифенилсилсесквиоксаны

3.3.1. Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов различных молекулярных масс в среде аммиака

Как уже говорилось ранее, современные технологии требуют разработки полимерных материалов, обладающих большим разнообразием структурных форм, и как следствие, комплексом физико-химических свойств, который позволил бы использовать их в различных отраслях науки и техники. Поэтому, наряду со звездообразными полиорганосилоксанами, большой интерес вызывают лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС).

Л-ПФСС являются одной из структурных разновидностей полифенилсилсесквиоксанов. Они отличаются повышенной термической, термоокислительной и радиационной стабильностью, хорошими диэлектрическими свойствами, высоким показателем преломления, а также растворимостью в большинстве органических растворителей, что делает их перспективными объектами для использования в различных сферах научно-технической деятельности [218–221].

Классическим способом получения л-ПФСС является высокотемпературная полимеризация продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана [222]. Главным достоинством данного подхода является возможность получения полимеров с высокой молекулярной массой (~1000 кДа), однако, нужно отметить, что данный процесс является многостадийным, требует

проведения реакции в жестких условиях, а также использования катализатора и большого количества растворителей, что, несомненно, ограничивает его широкое применение.

В связи с этим, различными группами ученых были предложены альтернативные методы получения л-ПФСС, однако, не смотря на более мягкие условия синтеза, они также как и классический подход являются многостадийными, также требуют использования большого количества растворителей и катализатора [223–225]. Но главным их недостатком является то, что с их помощью нельзя получить полимеры с высокой молекулярной массой. Таким образом, разработка простого и эффективного метода получения высокомолекулярных л-ПФСС в настоящее время является актуальной задачей.

Как уже отмечалось, в настоящее время большой интерес представляет проведение реакций в неорганических средах. Для синтеза л-ПФСС в качестве неорганической среды нами был выбран аммиак, который является крупнотоннажным продуктом химической промышленности. Аммиак используется в различных областях, начиная от производства удобрений и заканчивая холодильными установками. Также стоит отметить, что он уже давно активно используется в органическом и неорганическом синтезе, а также для получения и переработки полимеров [216; 226–232].

В данной работе л-ПФСС были получены путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола 16 в среде аммиака (Рисунок 85) [233].

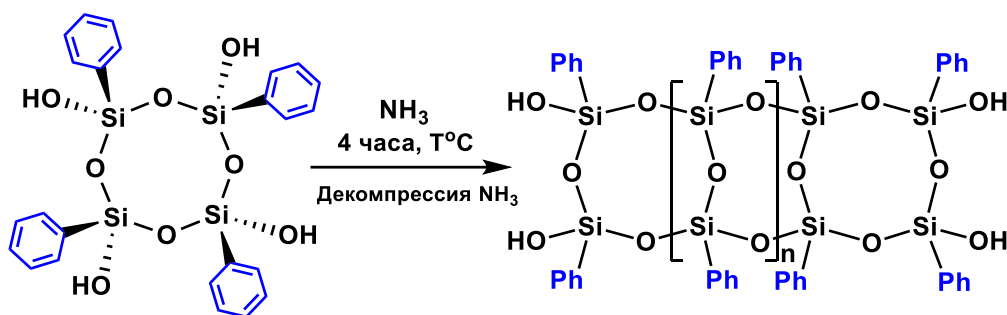


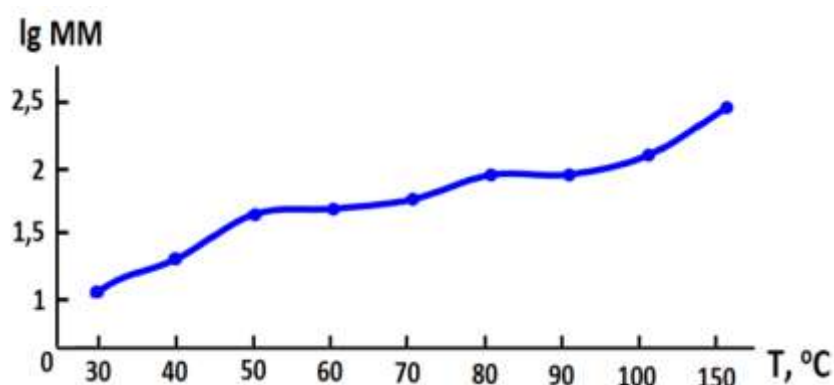
Рисунок 85. Общая схема синтеза л-ПФСС в среде аммиака.

Реакцию конденсации проводили в стальном автоклаве, в который загружали исходный мономер, а затем при захолаживании жидким азотом закачивали аммиак. Далее автоклав термостатировали при необходимой температуре в течении 4 часов, после чего проводили декомпрессию аммиака. В данном исследовании температура синтеза варьировалась от 30°C до 150°C . Концентрация исходного мономера составляла 20 % масс. по отношению к 5 г аммиака. Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов представлены в Таблица 13.

Таблица 13. Молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 108-116. Элюент – ТГФ.

Образец	Температура, °C	M _w , кДа	M _n , кДа	PDI	Размер пор хроматографической колонки, Å
108	30	19	13	1.46	10 ⁴
109	40	42	23	1.83	10 ⁴
110	50	65	43	1.51	10 ⁴
111	60	72	38	1.89	10 ⁴
112	70	86	51	1.69	10 ⁴
113	80	230	95	2.42	10 ⁵
114	90	298	103	2.89	10 ⁵
115	100	485	184	2.63	10 ⁵
116	150	496	196	2.53	10 ⁵

Как видно из представленных результатов, наблюдается зависимость молекулярной массы полученных продуктов реакции от температуры синтеза (Рисунок 86).

**Рисунок 86.** График зависимости логарифма молекулярной массы от температуры.

Таким образом, был сделан вывод, что температура проведения реакции конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в аммиаке является одним из главных факторов, оказывающих влияние на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС. Было показано, что путем варьирования температуры синтеза в пределах от 30 °C до 150 °C можно получать полимеры с регулируемыми (~ 20–500 кДа) молекулярными массами, чего невозможно достичь используя альтернативные методы синтеза л-ПФСС.

Также в ходе исследования было показано, что еще одним важным фактором, влияющим на молекулярную массу получаемых л-ПФСС, является наличие воды в системе. Известно, что в процессе гомофункциональной конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола происходит выделение воды. Для того, чтобы оценить влияние, которое вода может оказывать на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС, был проведен ряд опытов с дополнительным введением воды в систему при проведении реакции. Синтез л-ПФСС проводили при 150 °С в течение 4 часов и концентрацией исходного мономера 20 % масс. по отношению к 5 г аммиака. Количество введенной в систему воды составляло 3×10^{-2} , 15×10^{-2} и 30×10^{-2} мол.% по отношению к исходному мономеру (Таблица 14, Рисунок 87).

Таблица 14. Молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 117-119. Элюент – ТГФ.

Образец	Концентрация H ₂ O, % мол.	M _w , кДа	M _n , кДа	Размер пор хроматографической колонки, Å
117	3×10^{-2}	134	51	10^4
118	15×10^{-2}	121	72	10^4
119	30×10^{-2}	3	1	10^4

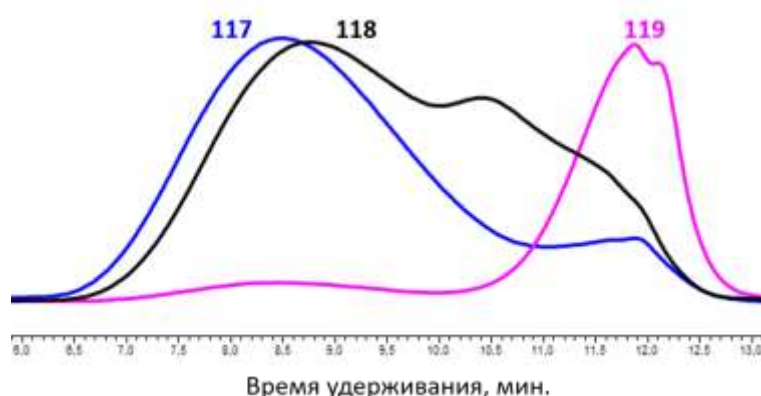


Рисунок 87. Кривые ГПХ образцов 117-119.

Полученные результаты говорят о том, что увеличение концентрации воды в системе приводит к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой. Вероятно, это может быть связано с тем, что введение дополнительного количества воды приводит к образованию в системе большего количества NH₄OH, который может выступать в качестве инициатора процесса конденсации. Увеличение его количества должно приводить к уменьшению молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции и увеличению доли побочных процессов (деполимеризация, перенос цепи).

Основываясь на полученных результатах, было выдвинуто предположение, что удаление воды из зоны реакции в процессе синтеза л-ПФСС может привести к образованию продуктов с

молекулярной массой, сопоставимой с молекулярными массами полимеров, полученных по классическому методу, предложенному Brown и соавторами [222].

Поэтому далее был проведен опыт, в котором после проведения реакции при 150°C в течение 4 часов, была осуществлена декомпрессия аммиака, в связи с чем из системы была удалена вода, выделившаяся в процессе гомофункциональной конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола. Далее, в автоклав закивали свежую порцию аммиака и повторно проводили реакцию при таких же условиях. В результате, был получен л-ПФСС с молекулярной массой порядка 1000 кДа (Таблица 15, Рисунок 88).

Таблица 15. Молекулярно-массовые характеристики образцов 120-121. Концентрация исходного мономера составляла 20 % масс. по отношению к 5 г аммиака. Элюент – ТГФ.

Образец	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Размер пор хроматографической колонки, Å
120	487	194	2.51	10^5
121	1071	481	2.23	10^5

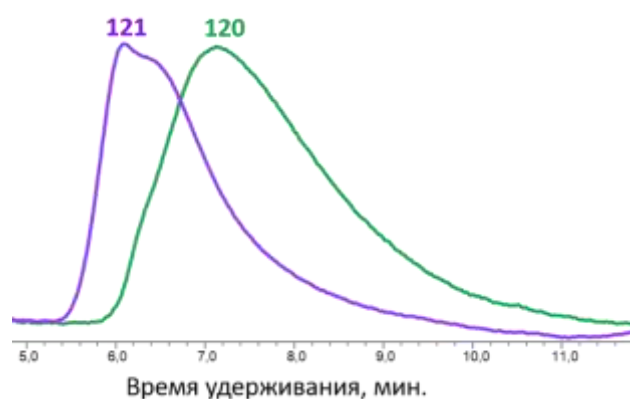


Рисунок 88. Кривые ГПХ образцов 120-121 (120 – л-ПФСС после первой реакции конденсации; 121 – л-ПФСС после второй реакции конденсации).

Таким образом, в ходе данного этапа исследования была показана возможность получения л-ПФСС с регулируемыми в широком диапазоне (~20-1000 кДа) молекулярными массами в среде аммиака. Были установлены факторы, оказывающие принципиально важное влияние на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

3.3.2. Исследование структуры и свойств синтезированных л-ПФСС

3.3.2.1. Исследование дефектности синтезированных л-ПФСС

Исследования, которые проводились еще в советские годы [234; 235], говорят о том, что л-ПФСС имеют дефектную структуру, т.е. содержание групп $-\text{SiOH}$ в полимерах превышает их теоретическое значение. Наличие таких дефектных фрагментов может оказывать влияние на свойства полимера, поэтому, важно было определить дефектность синтезированных в данной работе л-ПФСС.

Для этого, в выбранных образцах (л-ПФСС-108, л-ПФСС-113 и л-ПФСС-116, полученных при 30, 80 и 150 °С, соответственно), остаточные силанольные группы были заблокированы триметилхлорсиланом по реакции, представленной на Рисунок 89.

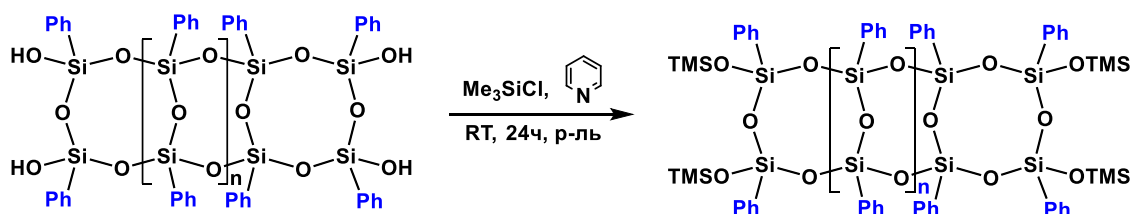


Рисунок 89. Схема реакции блокирования остаточных силанольных групп в л-ПФСС.

Далее с помощью метода ЯМР-спектроскопии, по отношению сигналов протонов от метильных групп к сигналам протонов от фенильных групп, нами была установлена дефектность исследуемых л-ПФСС (Таблица 16).

Таблица 16. Данные о дефектности образцов 108, 113 и 116.

Образец	M_w , кДа	$W_{\text{теор. OH}}$, %масс.	$W_{\text{ямр OH}}$, %масс.	$W_{\text{ямр}} / W_{\text{теор.}}$	Количество $\text{PhSiO}_{1.5}$ звеньев на одну OH-группу
108	19	0.550	0.623	1.13	21
113	230	0.074	0.107	1.45	120
116	496	0.035	0.068	1.94	193

Из данных, представленных в таблице 16 видно, что дефектность структуры синтезированных л-ПФСС возрастает с увеличением молекулярной массы образца.

3.3.2.2. Термическая стабильность л-ПФСС

Образцы л-ПФСС-108, л-ПФСС-113 и л-ПФСС-116 были изучены методом ТГА на воздухе и в аргоне. Полученные результаты представлены на Рисунок 90 и в Таблица 17.

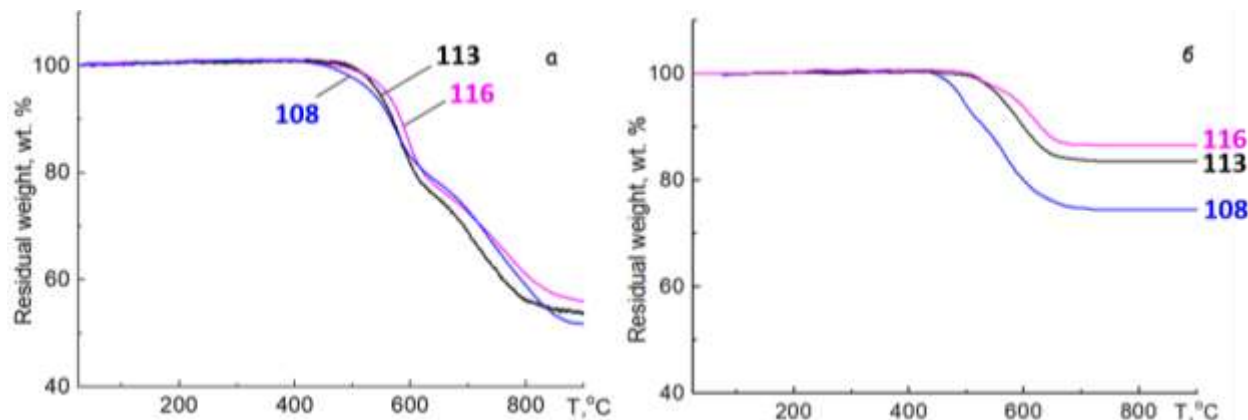


Рисунок 90. Кривые ТГА для л-ПФСС 108, 113 и 116: а - на воздухе, б - в аргоне, полученные при скорости нагрева 10 °С/мин.

Таблица 17. Термические свойства л-ПФСС 108, 113 и 116.

Образец	Воздух		Аргон	
	$T_d^{5\%}$, °С	Остаток, %	$T_d^{5\%}$, °С	Остаток, %
108	527	52	464	75
113	536	54	557	85
116	537	56	587	87

Термическое поведение исследуемых образцов и количество твердого остатка хорошо согласуются с литературными данными [236; 237]. Температура начала разложения л-ПФСС растет с увеличением молекулярной массы и превышает 527 °С и 464 °С на воздухе и в аргоне, соответственно.

Стоит отметить, что процентное содержание твердого остатка в атмосфере воздуха для всех образцов л-ПФСС незначительно отличается друг от друга (Рисунок 90а), в то время как процентное содержание твердого остатка в атмосфере аргона заметно изменяется (Рисунок 90б) с увеличением молекулярной массы. Этот эффект может быть обусловлен особенностями отрыва и разложения фенильных групп, которые ответственны за карбонизацию твердого остатка л-ПФСС с различной молекулярной массой.

3.3.2.3. Механические характеристики л-ПФСС

Из синтезированных полимеров были получены пленки из 1 %-ных растворов в толуоле путем полива на целлофановую подложку. Образцы л-ПФСС 113 и 116, образуют прозрачные, прочные, гибкие пленки, в то время как образец полимера 108 с более низкой молекулярной массой ($M_w = 19$ кДа), не способен к пленкообразованию (Рисунок 91).



Рисунок 91. Фотографии пленок из л-ПФСС.

Механические свойства полимеров, полученных при 80 и 150 °С (113 и 116) были изучены методом одноосного растяжения (Рисунок 92, Таблица 18).

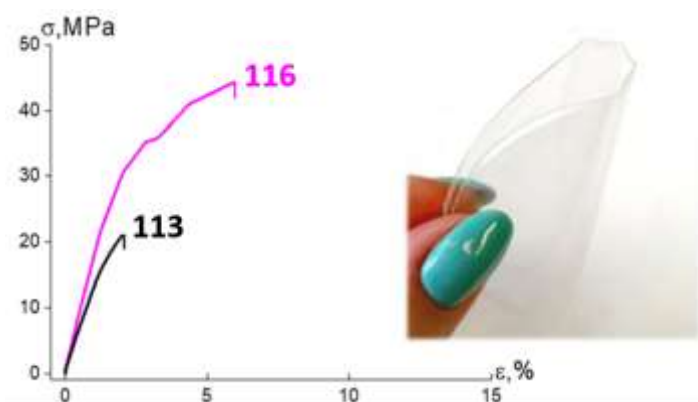


Рисунок 92. Кривые растяжения л-ПФСС 113 и 116.

Таблица 18. Механические характеристики л-ПФСС 113 и 116.

Образец	Е, МПа	σ, МПа	ε, %
113	1300	21 ± 2.1	2 ± 0.2
116	1700	44 ± 4.4	6 ± 0.6

Из представленных данных видно, что механические характеристики образца л-ПФСС-116 превышают соответствующие показатели для образца л-ПФСС-113. Это может быть связано с большим, по сравнению с образцом 113, содержанием дефектных звеньев в образце 116

(Таблица 16), а также с частично разветвленной структурой данного соединения (о структуре исследуемых л-ПФСС будет говориться в разделе 3.3.2.4).

Ветвления и дефектные фрагменты нарушают структуру двухтяжевой цепи образуя гибкие «шарниры», в которых возможно вращение вокруг силоксановой связи, что, в свою очередь, может приводить к увеличению механических характеристик.

Также было проведено исследование механических характеристик л-ПФСС при различных температурах. Для этого были выбраны образцы, имеющие наибольшие молекулярные массы – л-ПФСС-116 ($M_w = 496$ кДа) и л-ПФСС-121 ($M_w = 1071$ кДа). Температура испытания варьировалась от 25 до 250 °С и от 25 до 200 °С для полимеров 116 и 121, соответственно (Таблица 19, Рисунок 93).

Таблица 19. Механические характеристики л-ПФСС 116 и 121 при различных температурах.

Образец	Температура испытаний, °С	Е, Мпа	σ , МПа	ϵ , %
116	25	1331	31 ± 3.1	5 ± 0.5
	100	665	28 ± 2.8	14 ± 1.4
	200	394	16 ± 1.6	22 ± 2.2
	250	236	12 ± 1.2	31 ± 3.1
121	25	1167	39 ± 3.9	9 ± 0.9
	100	695	26 ± 2.6	16 ± 1.6
	200	327	16 ± 1.6	42 ± 4.2

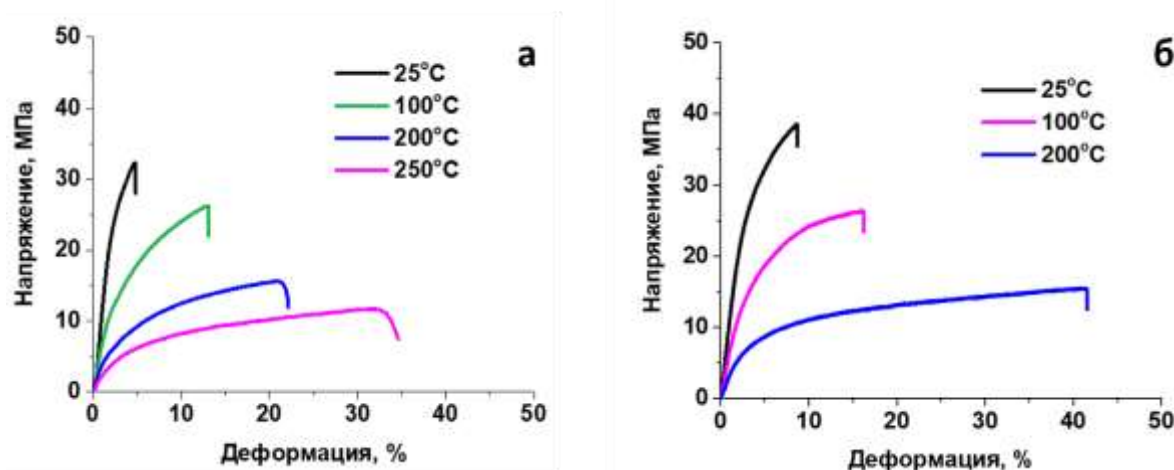


Рисунок 93. Кривые растяжения л-ПФСС-116 (а) и л-ПФСС-121 (б) при различных температурах.

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры испытаний резко возрастает значение деформации (до 42 и 31 % для л-ПФСС-116 и л-ПФСС-121, соответственно).

Стоит отметить, что в литературе есть данные о подобных результатах, полученные для лестничных полимеров, в которых помимо фенильных радикалов, присутствуют аллильные заместители [238]. Для фенильных л-ПФСС такие значения деформации не характерны. Данный эффект, вероятно, также как и в случае исследований механических характеристик при комнатной температуре, может быть связан с частично разветвленной структурой синтезируемых соединений.

Стоит отметить, что сочетание улучшенных механических и термических характеристик синтезированных в работе л-ПФСС, делает их перспективными функциональными материалами для различного применения. Подробнее о практическом применении л-ПФСС будет говориться в разделе 3.4.4.

3.3.2.4. Исследование гидродинамических свойств л-ПФСС

Следующим этапом работы стало исследование гидродинамических свойств синтезируемых л-ПФСС. На Рисунок 94 представлен график зависимости логарифма вязкости от логарифма молекулярной массы для л-ПФСС 108-115, с молекулярной массой 19-485 кДа и фракций л-ПФСС-121, с молекулярной массой от 500 до 1000 кДа [239].

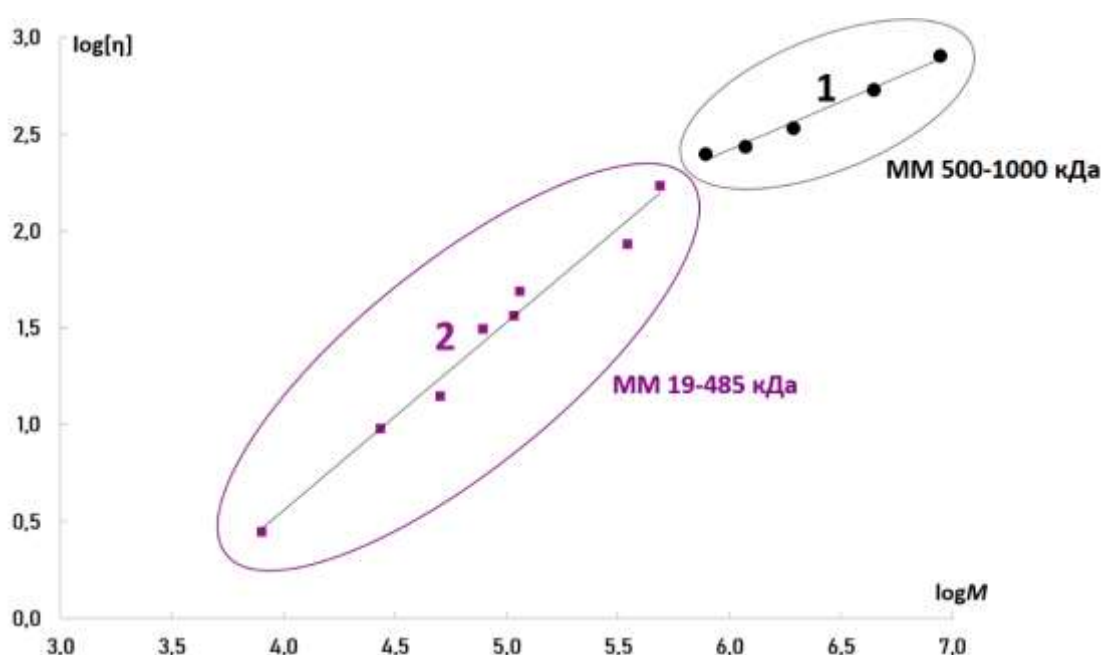


Рисунок 94. График зависимости логарифма вязкости от логарифма молекулярной массы для л-ПФСС 108-115 и фракций л-ПФСС-121.

Как видно из представленных данных, на прямой присутствует перегиб в области, соответствующей образцу с молекулярной массой 485 кДа. Данный перелом означает, что при дальнейшем увеличении молекулярной массы образцов, в макромолекулах появляются точки

ветвления, которые, вероятно, оказывают влияние на механические свойства л-ПФСС, а именно, на способность образовывать гибкие, прочные пленки.

Сделанный вывод о наличии ветвлений в макромолекулах л-ПФСС был подтвержден проведенным анализом л-ПФСС методом АСМ. Для того, чтобы увидеть макромолекулы в вытянутом состоянии, образцы исследуемых полимеров в *о*-дихлорбензоле были нанесены на слюдяную подложку с помощью спин-коутинга.

На Рисунок 95 представлены АСМ-изображения вытянутых макромолекул л-ПФСС-121 ($M_w \sim 1000$ кДа), а также л-ПФСС-115 ($M_w \sim 500$ кДа), который находится в точке перегиба прямой на графике зависимости логарифма вязкости от логарифма молекулярной массы.

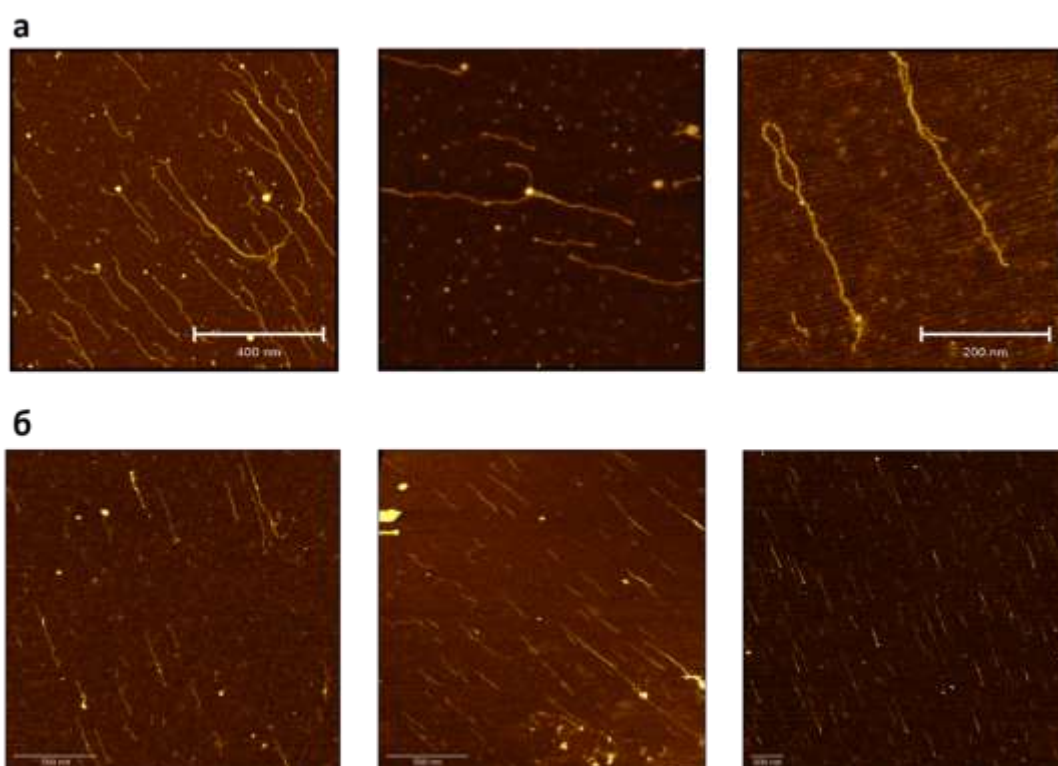


Рисунок 95. АСМ-изображения л-ПФСС-121 (а) и л-ПФСС-115 (б).

В обоих исследуемых образцах отчетливо видны точки ветвлений макромолекул, однако, стоит отметить, что для более низкомолекулярного л-ПФСС-115, их число значительно ниже, чем для л-ПФСС-121, что позволяет сделать вывод о том, что при дальнейшем понижении молекулярной массы, л-ПФСС будут иметь линейную, а не частично разветвленную структуру.

В заключении главы можно сказать, что на данном этапе работы было проведено исследование свойств синтезированных л-ПФСС комплексом физико-химических методов анализа. Главным, на что следует обратить внимание, является то, что в ходе работы были получены л-ПФСС, которые отличаются высокими механическими характеристиками и меньшей хрупкостью по сравнению с л-ПФСС, полученными альтернативными методами.

Исследование структуры полученных полимеров показало, что при достижении определенной молекулярной массы они представляют собой частично разветвленные макромолекулы. Стоит отметить, что такие результаты получены впервые за все время исследований л-ПФСС и имеют принципиально важное значение для решения главного на сегодняшний день вопроса о зависимости «структура-свойство».

3.3.3. Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии»

В настоящее время в химии особое внимание уделяется разработке высокоэкологических подходов к синтезу соединений различных классов. Одними из важных требований, которые предъявляются к таким методам, являются возможность регенерации используемых растворителей, а также переработка синтезированных полимеров.

3.3.3.1. Регенерация аммиака

В данной работе было показано, что аммиак, используемый в синтезе, можно регенерировать при помощи осушающей колонны и использовать повторно для последующих реакций (Рисунок 96) [240].

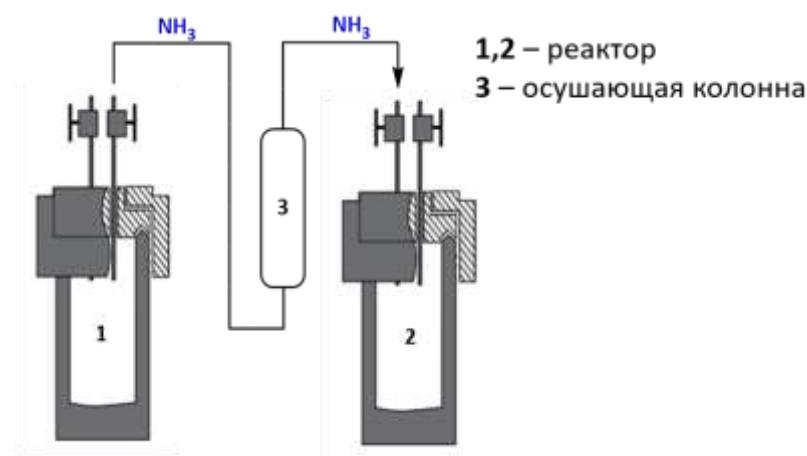


Рисунок 96. Схема установки для рецикла аммиака.

По окончании реакции конденсации, аммиак из реактора 1 перекачивается через осушающую колонну 3 в реактор 2, в котором он может быть повторно использован в следующей реакции.

Данный вывод был подтвержден экспериментально (Рисунок 97).

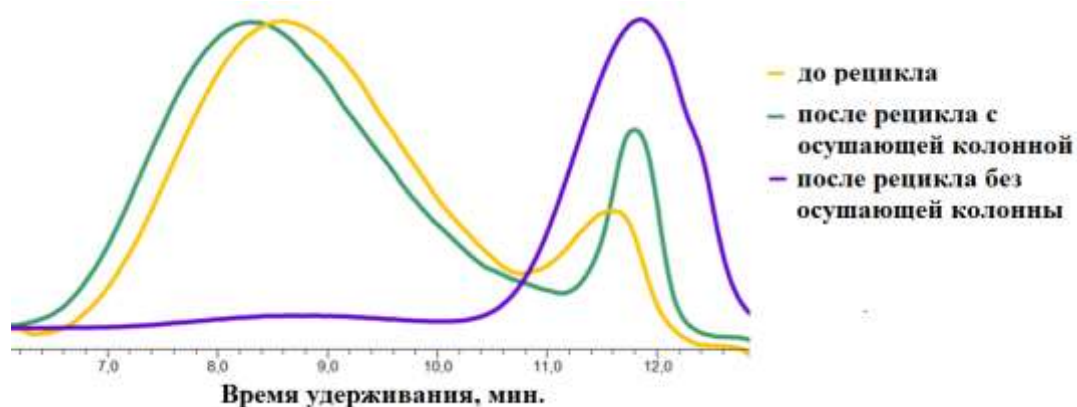


Рисунок 97. Кривые ГПХ экспериментов с рециклом аммиака.

Из представленных данных ГПХ видно, что молекулярная масса л-ПФСС, синтезированного с использованием регенерированного аммиака, совпадает с молекулярной массой л-ПФСС, синтезированного с исходным аммиаком. В случае, когда аммиак использовался повторно без осушающей колонны, был получен низкомолекулярный продукт.

3.3.3.2. Переработка л-ПФСС до исходного мономера

Другой актуальной проблемой, требующей внимания, является переработка л-ПФСС. В данной работе нами был разработан метод переработки л-ПФСС до мономерных соединений – *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола и фенилтрибутоксисилана, которые могут быть использованы в дальнейшем для синтеза различных кремнийорганических соединений (Рисунок 98).

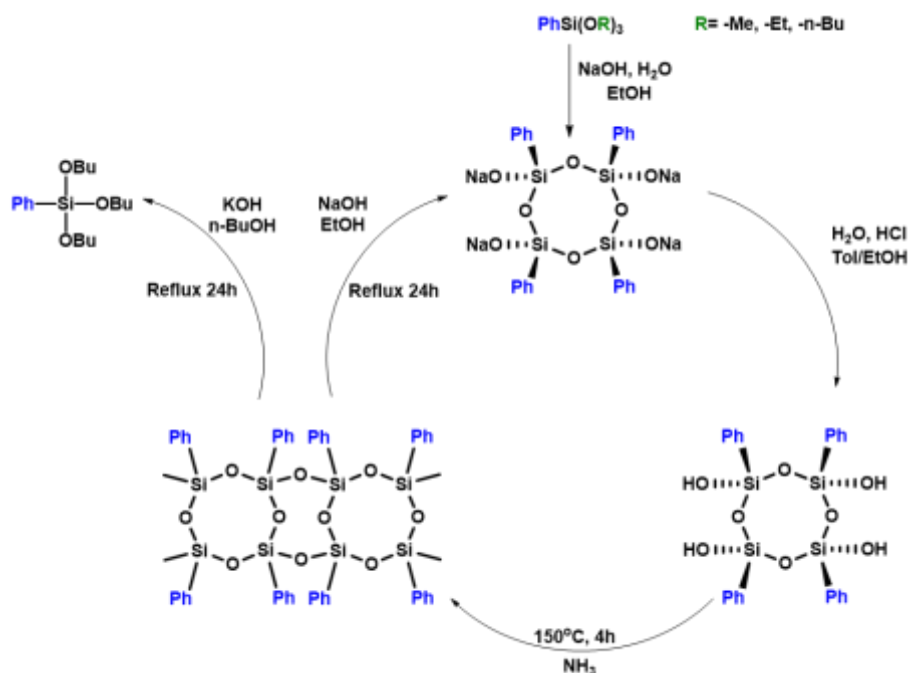


Рисунок 98. Схема переработки л-ПФСС до мономерных соединений.

В первом случае реакцию проводили в течение 24 часов в этаноле с добавлением гидроксида натрия в количествах, эквивалентных содержанию атома кремния в продуктах расщепления. В результате с выходом 79 % был получен *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия, который далее подвергался кислотному гидролизу. В результате с выходом 87 % был получен исходный мономер – *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол.

Во втором случае л-ПФСС кипятили в *n*-бутаноле в течение 24 часов в присутствии 5 %-ного количества КОН, после чего посредством перегонки при пониженном давлении был получен целевой продукт – фенилтрибутоксисилан, выход которого составил 77 %.

3.4. Потенциальное практическое применение полученных веществ

3.4.1. Органорастворимые поверхностно-активные вещества

Стереорегулярные фенилциклосилесквиоксаны со спиртовыми группами в структуре (от 4 до 8 ОН-групп) (Рисунок 99) способны понижать поверхностное натяжение на границе вода-толуол в низких концентрациях (Рисунок 100), что делает их перспективными органорастворимыми ПАВ для различных применений.

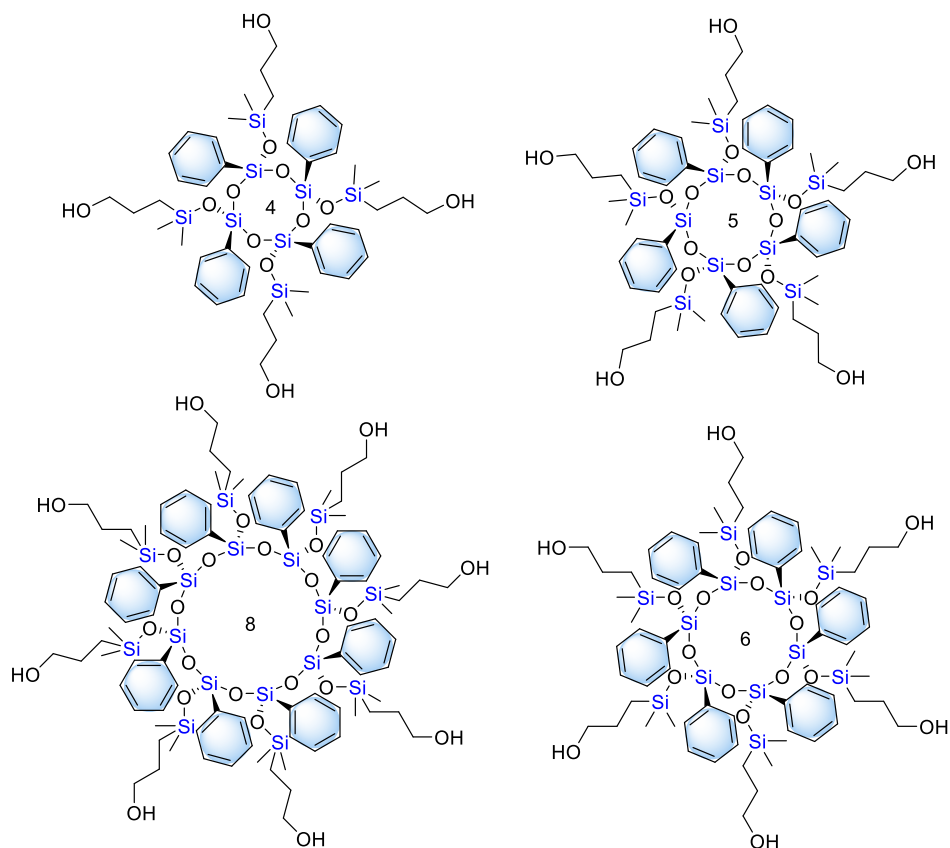


Рисунок 99. Структуры стереорегулярных фенилциклосилесквиоксанов со спиртовыми группами.

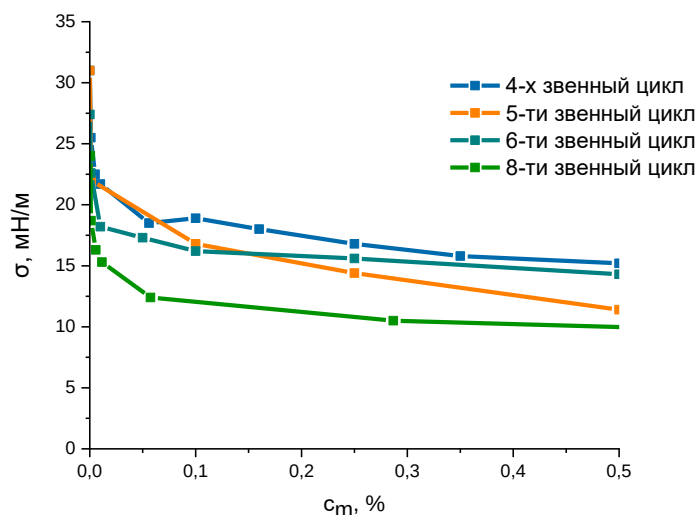


Рисунок 100. Зависимость поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода-толуол для макроциклов со спиртовыми группами.

3.4.2. Силоксановые жидкости специального назначения

Как уже обсуждалось выше, звездообразные ПДМС с макроциклическими ядрами до определенной степени полимеризации луча имеют ряд преимуществ по сравнению с линейными аналогами: пониженные значения вязкости в растворе и в блоке, широкий рабочий температурный диапазон, регулируемая молекулярная масса (Таблица 20).

Таблица 20. Физико-химические характеристики звездообразных ПДМС 93-97.

Образец	M_w , кДа	$T_{ст}$, °C	$T_{к}$, °C	$T_{п}$, °C	$T_d^{5\%}$, °C воздух	M , % масс.	η , Па·с	E_a , кДж/моль
93	12.7	-123	-	-	328	36	0.14	17
94	13.3	-124	-	-	349	40	0.11	16
95	17.5	-124	-	-	335	32	0.15	16
96	17.1	-124	-	-	328	10	0.2	17
97	22.9	-124	-	-	364	29	0.22	19

Вышеперечисленные характеристики делают потенциально перспективными данные полимеры для использования в качестве:

- Модифицирующих добавок для снижения коэффициента трения и придания гидрофобности покрытиям [241];

- Демпфирующих жидкостей с широким рабочим температурным интервалом;
- Новых типов незамерзающих жидкостей и смазок для экстремальных условий эксплуатации.

3.4.3. Защитные покрытия на основе функциональных макроциклов

Конверсионными называют покрытия, образованные в ходе реакций химических соединений с обрабатываемыми поверхностями. Такие покрытия наносят для придания обрабатываемым поверхностям требуемых свойств, таких как стойкость к коррозии, антиобледенение, антиобрастание и т.д. Кремнийорганические покрытия достаточно активно используются в данных сферах, так как алкокси-группы, имеющиеся в их составе, очень удобно использовать для ковалентного связывания модификатора с поверхностью. В результате образуется покрытие, несмываемое водой или органическими растворителями, свойства которого будут зависеть от строения использованного модификатора. По описанной ранее методике, в две стадии было синтезировано соединение 123, в структуре которого по одну сторону плоскости цикла располагаются додецильные фрагменты, по другую - 12 алкокси-групп (Рисунок 101).

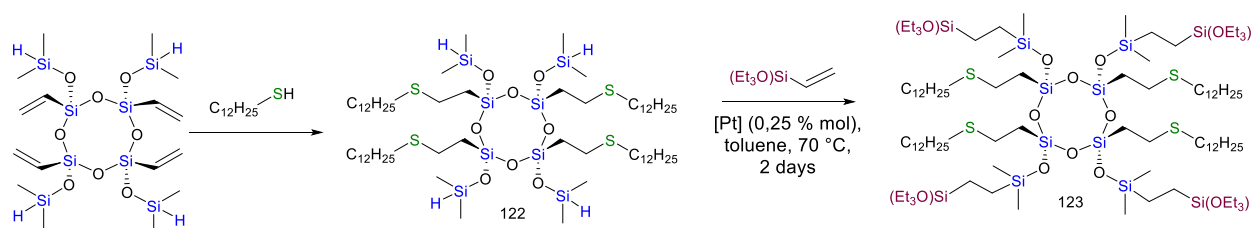


Рисунок 101. Схема синтеза модификатора 123.

Исходя из данных о положительном влиянии предорганизации фрагментов на поверхностную активность, было сделано предположение о том, что предорганизация фрагментов должна способствовать росту антикоррозионных свойств конверсионных покрытий. Чтобы проверить данное предположение, были получены и исследованы конверсионные покрытия на основе соединений 123, C-12, C-Ph и АГМ-9 (Рисунок 102).

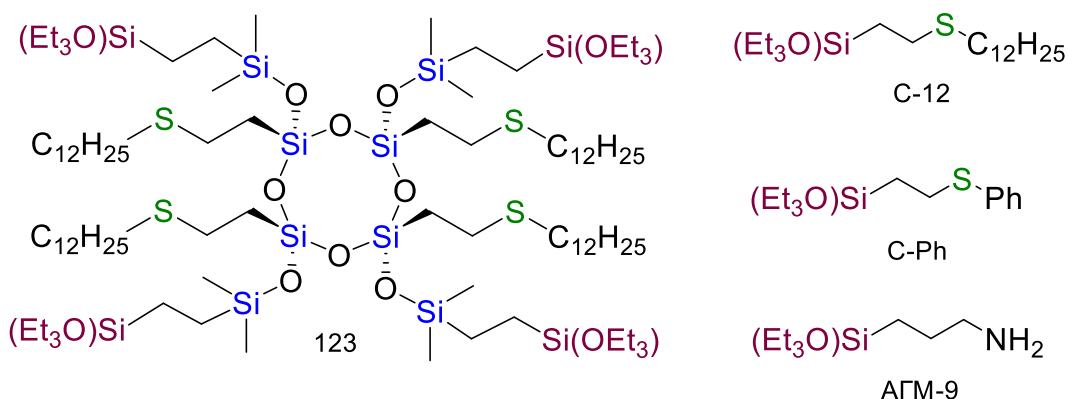


Рисунок 102. Структурные формулы и названия соединений, использованных в данном разделе.

Далее будут представлены результаты исследований, выполненных коллегами из РХТУ им. Д.И. Менделеева.

На первом этапе исследования были подобраны оптимальные условия нанесения покрытия. Материалом подложки для нанесённых покрытий послужил дюралюмин марки **Д16** (состав сплава – Al (94%), Cu, Zn, Mg). В качестве критериев оптимизации были использованы толщина покрытия, гидрофобность (которую оценивали по углу смачивания) и защитная способность полученного покрытия. Последняя хорошо коррелировала с толщиной покрытия. Методика нанесения покрытия заключалась в выдерживании подложки в растворе соединения 123 в течение определённого времени при определённой температуре с последующим прокаливанием в сушильном шкафу при определённой температуре. В результате оптимизации этих условий было получено покрытие толщиной 120-130 нм (угол смачивания 130°), с выдерживанием подложки в растворе соединения 123 при температуре раствора 50°C в течение часа.

Исследование угла смачивания при более высоких температурах позволило не только подобрать оптимальные условия отжига нанесённого покрытия (140°C), но и определить для покрытия диапазон рабочих температур. Покрытие на основе соединения 123 сохраняет свои свойства до $140\text{-}150^\circ\text{C}$ (Рисунок 103).

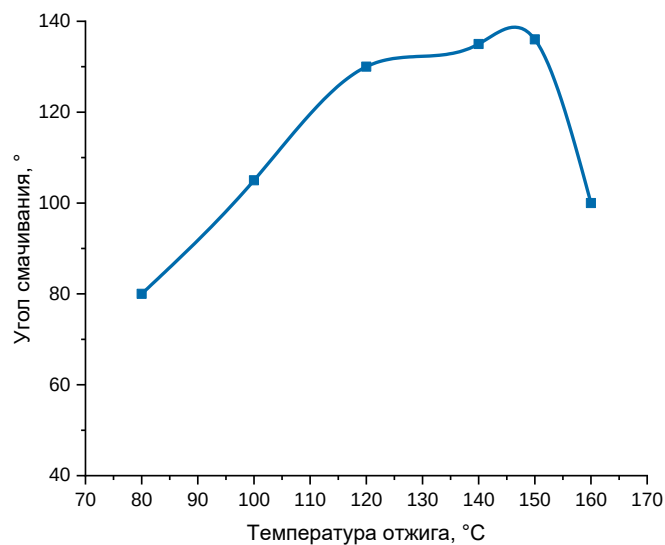


Рисунок 103. График зависимости угла смачивания от температуры отжига покрытия на основе соединения 123.

Испытания покрытия, полученного в оптимальных условиях, на машине Табера показало, что несмотря на небольшую толщину, покрытие всё же обладает некоторой износостойкостью (Таблица 21).

Таблица 21. Испытания на износостойкость конверсионного покрытия на основе соединения 123 на машине Табера.

Нагрузка круга, г	Количество оборотов, шт	Результат испытания	Время до коррозии, ч
250	500	Видимые изменения на образце отсутствуют	400
250	1000	Покрытие полностью износилось	82
500	500	Покрытие полностью износилось	78

Из данных, полученных ранее, ясно, что покрытие может работать при температуре до +150 °C. Чтобы проверить свойства при низких температурах, было проведено исследование антиобледенительных свойств (Таблица 22).

Таблица 22. Результаты исследования антиобледенительных свойств конверсионного покрытия на основе соединения 123.

T, °C	Время до примерзания капель, сутки						
	1	2	3	4	5	6	7
-10	+	+	+	+	+	+	+
-15	+	+	+	+	+	+	+
-20	+	+	+	+	+	+	-
-25	+	+	+	+	+	-	-

Капли примерзли только на 7 день при температуре -20 °C и на 6 день при температуре -25 °C, а значит покрытие способно работать при низких (хотя и не экстремально низких) температурах.

Ещё одной важной эксплуатационной характеристикой является устойчивость к перепадам давления. Чтобы проверить способно ли покрытие выдержать одновременно перепад давлений и температур, был проведён стресс-тест: образец прикрепили к метеозонду, который поднялся на высоту 32 километра и пролетел около 120 км. После приземления видимых изменений на образце обнаружено не было и покрытие полностью сохранило свои антикоррозионные свойства (Таблица 23).

Таблица 23. Результаты испытания конверсионных покрытий на основе соединений 123 и C-12 в камере соляного тумана.

	Д16	Д16 + C-12	Д16 + 123	Д16 + 123 (после стресс-теста)
Время до появления коррозии, ч	21	132	510	510

Исследование защитной способности конверсионных покрытий в камере соляного тумана было проведено по ГОСТ 28207-89. В рамках данного испытания, подложку с нанесённым на неё покрытием выдерживают в камере, в которой поддерживают температуру 35-40 °C и постоянно распыляют 5 % раствор NaCl.

3.4.4. Материалы на основе л-ПФСС

Как было показано, синтезированные в работе л-ПФСС обладают повышенными термическими и механическими характеристиками, что делает их перспективными материалами для использования в различных областях научно-технической деятельности.

3.4.4.1. Получение сшитых блок-сополимеров на основе л-ПФСС и ПДМС

На данном этапе работы, были получены материалы на основе винильных производных л-ПФСС и гидридных дифункциональных полидиметилсилоксанов путем реакции гидросилилирования.

В качестве лестничного блока был выбран л-ПФСС-108, молекулярно-массовые характеристики которого представлены на Рисунок 104 и в Таблица 24.

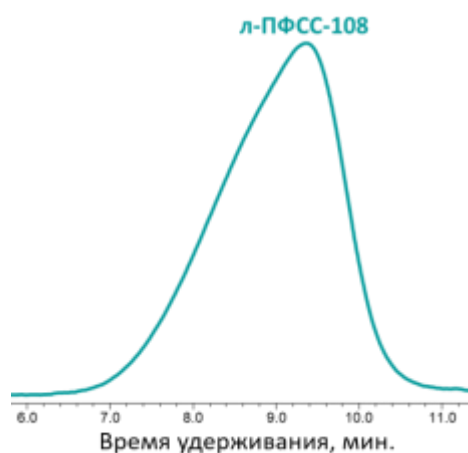


Рисунок 104. Кривая ГПХ л-ПФСС-108.

Таблица 24. Молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС-108. Элюент – ТГФ.

Образец	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Размер пор хроматографической колонки, Å
108	19	13	1.46	10^4

Для дальнейшего проведения реакции гидросилилирования, остаточные силанольные группы в л-ПФСС-108 были заблокированы винилдиметилхлорсиланом по представленной схеме (Рисунок 105).

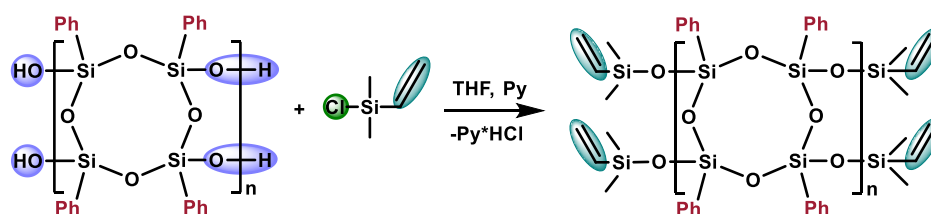


Рисунок 105. Общая схема реакции блокирования остаточных силанольных групп в л-ПФСС винилдиметилхлорсиланом.

В качестве полидиметилсилоксанового блока был взят коммерческий ПДМС, подобранный таким образом, чтобы его молекулярная масса была близка к молекулярной массе

выбранного л-ПФСС. Молекулярно-массовые характеристики ПДМС определяли методом ГПХ (Рисунок 106, Таблица 25).

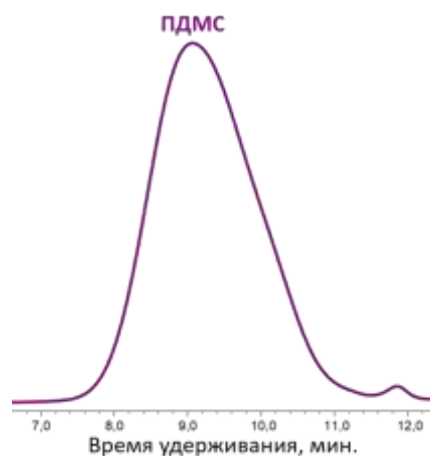


Рисунок 106. Кривая ГПХ образца ПДМС.

Таблица 25. Молекулярно-массовые характеристики образца ПДМС. Элюент – толуол.

Образец	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Размер пор хроматографической колонки, Å
ПДМС	21	15	1.40	10^4

Также как и в случае л-ПФСС, для проведения реакции гидросилилирования, ОН-группы в ПДМС блокировали диметилхлорсиланом (Рисунок 107).

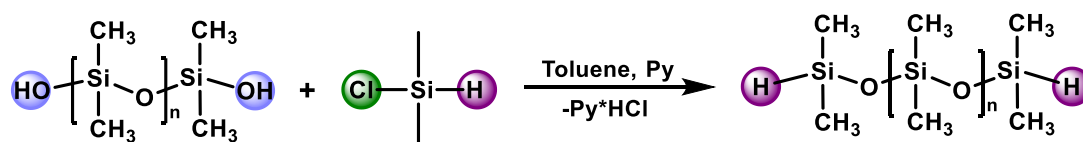


Рисунок 107. Общая схема реакции блокирования силанольных групп в ПДМС диметилхлорсиланом.

Далее по реакции гидросилилирования винильных групп л-ПФСС и кремнийгидридных групп ПДМС в присутствии катализатора Карстеда был получен сшитый блок-сополимер **БС-1** (Рисунок 108).

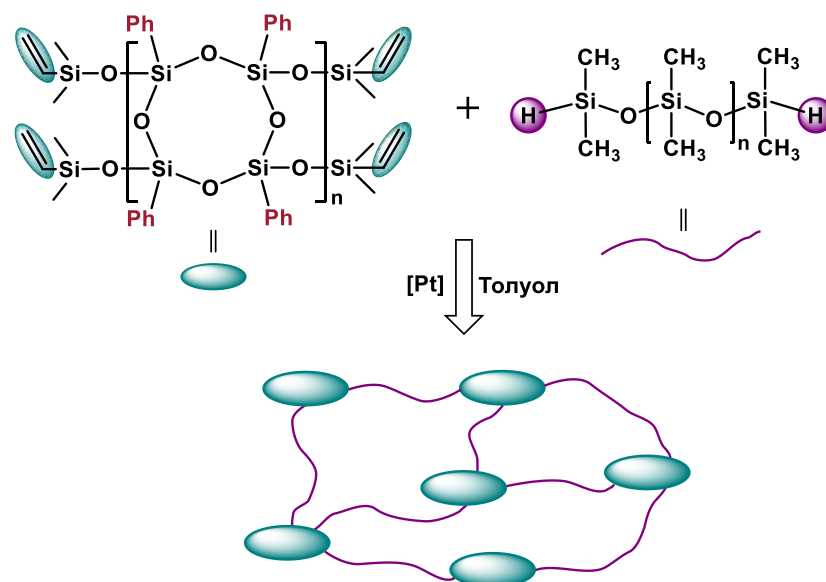


Рисунок 108. Общая схема получения сшитых блок-сополимеров на основе л-ПФСС и ПДМС.

Были приготовлены два раствора – 3%-ный раствор л-ПФСС-108 в толуоле, в который было добавлено 2 мкл катализатора Карстеда, и 3%-ный раствор ПДМС в толуоле. Оба раствора были отфильтрованы и объединены. Пленку сшитого блок-сополимера **БС-1** получали путем полива на целлофановую подложку. После удаления растворителя, пленку сушили в вакуум-сушильном шкафу при 150 °С в течение 24 часов. Соотношение блока л-ПФСС к блоку ПДМС было взято из расчета, что на одну ОН-группу в л-ПФСС приходится две ОН-группы в ПДМС. Количество ОН-групп в л-ПФСС-108 было рассчитано с помощью метода ^1H ЯМР-спектроскопии. Образец **БС-1** представлял из себя однородную, ровную, гибкую, прозрачную пленку.

Механические свойства образца **БС-1** были исследованы методом одноосного растяжения. Из приведенных на Рисунок 109 и в Таблица 26 данных видно, что данный блок-сополимер обладает высоким значением деформации – 360 % при разрывном напряжении равном 6.2 МПа. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [242].

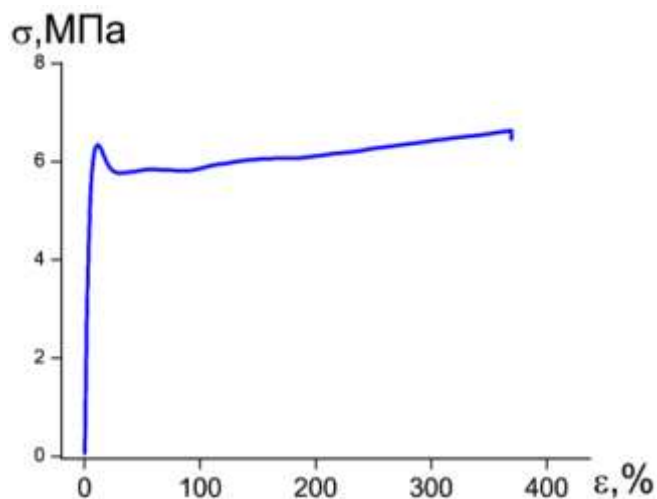


Рисунок 109. Кривая растяжения сшитого блок-сополимера БС-1.

Таблица 26. Механические характеристики сшитого блок-сополимера БС-1.

Образец	Е, МПа	σ, МПа	ε, %
БС-1	200	6.2 ± 0.62	360 ± 36

Также для образца **БС-1** был определен процент сшивки методом гель-фракции, который составил 94 %.

3.4.4.2. Устойчивость л-ПФСС к атомарному кислороду

В современном мире широко востребованы различные космические системы, работающие на околоземной орбите, которая является крайне агрессивной средой. Высокий вакуум, ультрафиолетовое излучение, перепады температур, заряженные частицы, микрометеориты, атомарный кислород (АО) – все эти факторы оказывают сильное негативное влияние на материалы, из которых изготавливают космическое оборудование [243; 244]. Наибольший ущерб для полимеров, используемых во внешних элементах конструкции космических аппаратов, наносит АО, который вызывает их эрозию и деструкцию, что приводит к сокращению срока службы [245].

В данном исследовании была проведена оценка устойчивости синтезированных л-ПФСС к атомарному кислороду [246]. В качестве исследуемого образца был выбран л-ПФСС-121 с молекулярной массой 1000 кДа.

На Рисунок 110 представлена зависимость удельной потери массы от флюенса АО (F) для образца л-ПФСС-121.

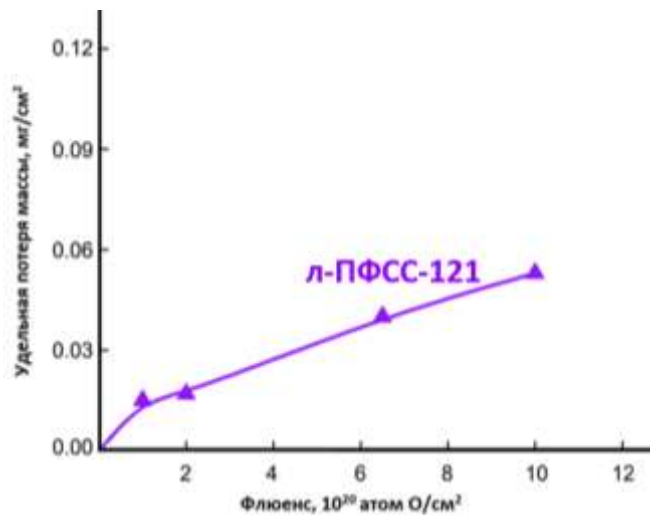


Рисунок 110. Зависимость удельной потери массы от флюенса АО для л-ПФСС-121.

Видно, что значение удельной потери массы монотонно увеличиваются с увеличением F , однако, оно невелико и не превышает 0.055 мг/см^2 в исследуемом диапазоне. Также было установлено, что при одинаковых условиях испытаний, значение коэффициента эрозии для исследуемого образца л-ПФСС-121 на два порядка ниже, чем у полиимида марки «Каптон» – материала, который на данный момент считается эталоном устойчивости к АО.

Также нужно отметить, что воздействие кислородной плазмы не влияет на пленку из л-ПФСС-121. Она сохраняет целостность, не растрескивается, а также обладает высокой прозрачностью ($T \sim 85\%$) (Рисунок 111).

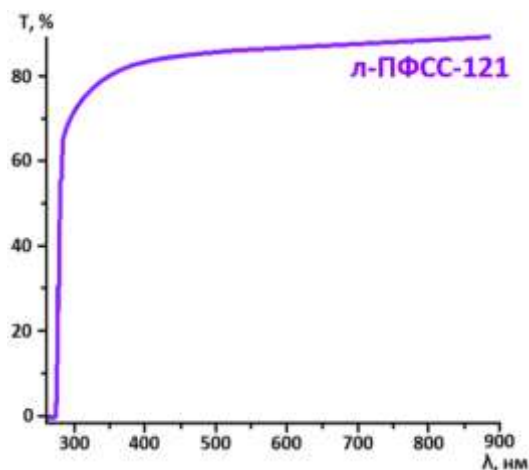


Рисунок 111. Спектр пропускания л-ПФСС-121 после воздействия АО.

Следовательно, л-ПФСС являются перспективными материалами для создания оптически прозрачных защитных покрытий, устойчивых к воздействию атомарного кислорода, которые могут быть использованы в конструкции небольших космических аппаратов, эксплуатирующихся на околоземной орбите.

3.4.4.3. Мембранные свойства л-ПФСС

Для решения задачи выделения индивидуальных газов из смесей и разделения ароматических/алифатических углеводородов перспективными являются мембранные процессы разделения.

Полисилоксаны получили широкую популярность в качестве мембранных материалов [247–249] в первую очередь благодаря их высокой проницаемости, стабильности транспортных свойств, а также химической и термической стабильности.

Мембраны на основе линейных полидиметилсилоксановых, полиметилоктилсилоксановых и замещенных полисилоксанов используются в большинстве процессов, где используются мембраны с непрерывным селективным слоем: газоразделение [250], разделение паров [251], первапорация [252], нанофильтрация органических сред [253], перстракция [254], газожидкостные мембранные контакторы [255] и даже электродиализ [256].

В данной работе была проведена оценка первапорационных и газоразделительных свойств синтезированных лестничных полифенилсилсесквиоксанов.

Результаты исследования мембраны, изготовленной из л-ПФСС-116 с молекулярной массой порядка 500 кДа путем вакуумной первапорации, представлены в Таблица 27.

Таблица 27. Результаты вакуумной первапорации мембраны, изготовленной из л-ПФСС-116.

Мембрана	Условия	Поток пермеата, г·мкм/м ² ·ч	Фактор разделения
116	Бензол/гексан 5/95% T = 20°C	0.035	126
116	Бензол/гексан 10/90% T = 20°C	0.037	64
116	Бензол/гексан 15/85% T = 20°C	0.039	32

Исследования проводились на примере смеси бензол/гексан. Концентрацию бензола в гексане варьировали от 5 до 15 % масс. Температура обрабатываемого раствора составляла 20 °C, а давление в подмембранном пространстве 0.2 мбар. Было установлено, что л-ПФСС обладает высоким фактором разделения при разделении ароматических и алифатических углеводородов, максимальное значение которого достигает 126. Следует отметить, что с увеличением концентрации бензола в гексане с 5 до 15 % масс., фактор разделения снижается почти в 4 раза. Вероятно, это связано с набуханием мембраны при высоких концентрациях бензола в смеси, что вызывает лучшее проникновение гексана через мембрану. При сравнении полученных

результатов с литературными данными, исследуемые в данной работе мембраны из л-ПФСС продемонстрировали максимальные значения фактора разделения бензол/гексан.

Газотранспортные свойства синтезированного в работе л-ПФСС были определены по методу Дайнесса-Баррера. Измерены коэффициенты проницаемости и диффузии по индивидуальным газам He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₄H₁₀, коэффициенты растворимости (S) были рассчитаны как отношение коэффициентов проницаемости к коэффициентам диффузии (Таблица 28).

Таблица 28. Газотранспортные свойства л-ПФСС.

Газ	Коэфф. газопрониц., Баррер	Коэфф. дифф., см ² /с	Коэфф. раств., см ³ /(см ³ *смHg)
He	60	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
H ₂	98	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$
N ₂	11	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
O ₂	33	$8.1 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	230	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
CH ₄	22	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₆	29	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
C ₄ H ₁₀	25	$4.7 \cdot 10^{-9}$	$5.3 \cdot 10^{-1}$

Наибольшие коэффициенты диффузии характерны для газов с наименьшими диффузионными диаметрами, т.е. для He и H₂ ($\text{def}(\text{He}) = 2.10 \text{ \AA}$ и $\text{def}(\text{H}_2) = 1.80 \text{ \AA}$). Благодаря высокой диффузии газов с малыми кинетическими диаметрами, синтезированный в данной работе л-ПФСС обладает избирательной проницаемостью для He и H₂. Таким образом, этот материал может обладать высокой избирательностью по проницаемости для He/CH₄ = 2.7 и для H₂/CH₄ = 4.5. В случае смесей этан/метан и н-бутан/метан, селективность проникновения близка к 1, несмотря на высокую селективность растворения (7.7 и 40.8 соответственно).

Наиболее интересным свойством является то, что исследуемая мембрана обладает высоким коэффициентом газопроницаемости для диоксида углерода. Стоит отметить, что л-ПФСС, полученный в данной работе, демонстрирует более чем в два раза более высокий коэффициент проницаемости, чем его сшитые аналоги [257]. Такое значение коэффициента

проницаемости для CO_2 обеспечивает более высокую селективность материала по диоксиду углерода: $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 10.5$ и $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20.9$. Полученные таким образом разделительные свойства материала расширяют спектр потенциальных применений для извлечения CO_2 из природных и дымовых газов. Похожие результаты были получены в начале 1990-х годов. Было показано [258], что селективность по отношению к газовой паре CO_2/CH_4 при использовании л-ПФСС составляет около 9. Это значение заметно выше, чем у других полисилоксанов, таких как, например, полидиметилсилоксан. Однако авторы отмечают низкую механическую прочность и высокую хрупкость исследованных пленок л-ПФСС, что затрудняло и даже делало невозможным их использование в качестве мембранообразующих материалов.

Другим важным результатом, полученным в ходе работы, стала показанная возможность формирования полволоконных мембран из л-ПФСС (Рисунок 112). В данном случае мембраны были получены из 10 %-ого раствора л-ПФСС в N-метилпирролидоне. Раствор полимера на игле-носителе выдерживали в осадителе (вода) в течение 120 минут.

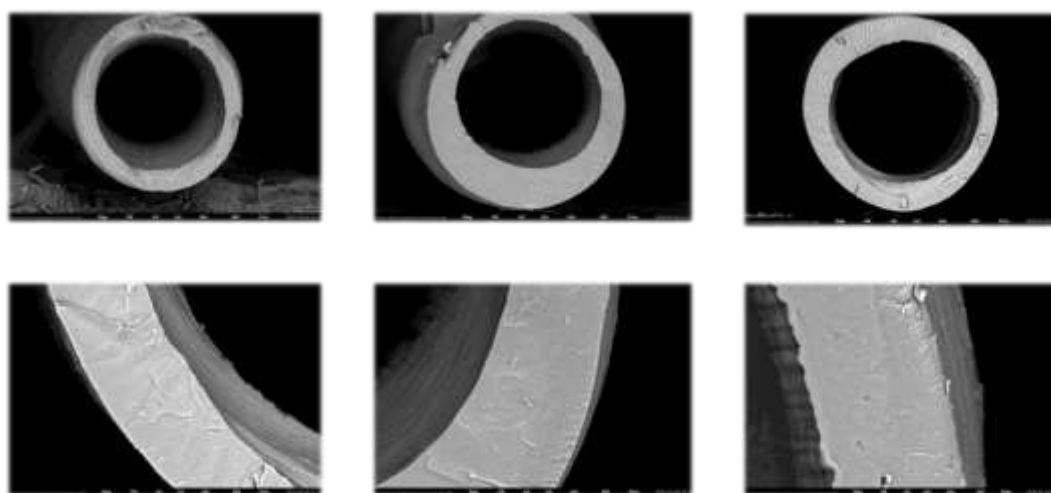


Рисунок 112. Полволоконные мембраны из л-ПФСС.

Главным отличием полволоконных мембран от мембран других типов, является очень большая площадь фильтрующей поверхности при минимальных габаритах самой системы. Другим немаловажным достоинством является возможность их регенерации от накопленных загрязнений методом обратной промывки.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Реагенты и методы исследования

4.1.1. Реагенты

Все растворители были очищены перед использованием методами, описанными ранее [259].

Фенилтриэтоксисилан $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$, метилтриэтоксисилан $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$, винилтриэтоксисилан $\text{VinSi}(\text{OEt})_3$, гидроксид натрия NaOH , гидроксид калия KOH , хлорид меди (I) CuCl , хлорид меди (II) CuCl_2 , пиридин, *n*-бутанол, ДМФА, диметилхлорсилан Me_2SiHCl , винилдиметилхлорсилан $\text{Me}_2\text{VinSiCl}$, триметилхлорсилан Me_3SiCl , меркаптопропилтриметоксисилан, тиоуксусная кислота, фенилтиол, 1-декантиол, тиогликолевая кислота – коммерческие продукты (Acros Organics).

Бензофенон, азобисизобутиронитрил (AIBN), катализатор Карстеда (раствор платинового комплекса (0) в ксилоле с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, $\text{Pt} \sim 2\%$), *n*-бутиллитий (1.6 М раствор в гексане), гексааммиакат никеля $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ – коммерческие продукты (Aldrich).

Гексаметилциклотрисилоксан (D_3) - коммерческий продукт (abcr).

CO_2 (>99.997%) – коммерческий продукт (АО Линде Газ Рус).

Безводный аммиак – коммерческий продукт (Spectra Gases Inc).

9-Аллил-*m*-карборан синтезирован по описанной ранее методике [260].

n-Толилтриэтоксисилан (*p*- $\text{TolSi}(\text{OEt})_3$) синтезирован по описанной ранее методике [261].

4.1.2. Методы исследования

^1H , $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$, ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si ЯМР спектры регистрировали на приборах Bruker AvanceTM 500 и Bruker AvanceTM 600 (Германия) (при 500.13 (600.22), 160.46, 125.47 (151.93), 470.55 и 99.36 (119.26) МГц для ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si , соответственно). Химические сдвиги ^1H были измерены относительно ТМС с использованием остаточного сигнала растворителей CDCl_3 (7.26 м.д.), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (2.05 м.д.) и C_6D_6 (7.16 м.д.). Химические сдвиги ^{13}C были измерены относительно ТМС с использованием сигнала растворителей CDCl_3 (77.16 м.д.), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (2.05 м.д.) и C_6D_6 (128.06 м.д.). Химические сдвиги ^{29}Si были измерены относительно ТМС, использованного в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги ^{11}B были измерены относительно $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, использованного в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги ^{19}F были измерены относительно CCl_3F , использованного в качестве внешнего стандарта.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Bruker “Tensor 37” с Фурье-преобразователем. Образцы готовили путем прессования таблеток с KBr.

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали с помощью прибора Bruker micrOTOF II с ионизацией электроспреем (ESI) (Германия).

Масс-спектры MALDI регистрировали на спектрометре Axima Confidence time-of-flight (Shimadzu Biotech) с азотным лазером ($\lambda = 337$ нм) в режиме высокого разрешения. В качестве матрицы для эксперимента использовали DCTB (2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]-малононитрил)). Мишень подготавливали следующим образом: получали раствор образца в ТГФ концентрацией 6 мг/мл; 20 мкл полученного раствора смешивали с 20 мкл раствора матрицы концентрацией 20 мг/мл в ТГФ. Полученную смесь наносили на мишень из нержавеющей стали и сушили на воздухе.

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографах: "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор – рефрактометр RID - 20А, колонка (Phenogel) – аналитическая 50-10⁴ Å (размер 300 x 8 мм), калибровка по полистирольным стандартам (PSS), элюент – тетрагидрофуран; "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор – рефрактометр RID - 20А, колонка (Phenogel) – аналитическая 50-10⁴ Å (размер 300 x 8 мм), калибровка по полистирольным стандартам (PSS), элюент – толуол.

Хроматографическую очистку соединений проводили с использованием препаративного хроматографа «Reveleris PREP», колонки «Agilent», сорбент Phenogel (10 мкм), размер пор от 100 Å до 104 Å.

Исследования методом ДСК проводили на приборе DSC-822е (Меттлер-Толедо, Швейцария) при скорости нагревания 10 °С/мин.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе Derivatograph-C (MOM, Венгрия) на воздухе и в среде аргона при скорости нагревания 10 °С/мин.

Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре Bruker Smart APEX DUO (Германия). Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Создание и изучение свойств монослоев Ленгмюра проводили на установке Minitrough Extended Langmuir trough (KSV, Финляндия) с максимальной площадью межфазной поверхности 558 см². Скорость сжатия и расширения составляла 7/5 см²/мин. В качестве субфазы использовалась вода с удельным сопротивлением 18.2 М см⁻¹ (при 25 °С), очищенная и деминерализованная с помощью системы MilliQ Integral Water Purification System (Millipore, Burlington, США). Субфаза поддерживалась при температуре 20 °С с помощью термостата. В качестве растворителя использовался хлороформ. Поверхностное давление измеряли с точностью до 0.1 мН/м по методу Вильгельми с использованием шероховатой платиновой пластины. Поверхностный потенциал измеряли с точностью до 1 мВ методом вибрирующего электрода с помощью датчика SPOT (KSV, Финляндия). Морфологию пленок Ленгмюра непосредственно на поверхности воды визуализировали с помощью микроскопа BAM-300

Brewster (KSV, Финляндия). Доверительные интервалы для значений, полученных из изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала, составляют ± 0.1 мН/м для поверхностного давления, $\pm 10 \text{ \AA}^2$ для площади на молекулу и ± 5 мВ для поверхностного потенциала.

Приведенную вязкость разбавленных растворов полученных соединений определяли в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде с “висящим” уровнем в диапазоне концентраций 1-7 г/дл при 25 ± 0.05 °С.

Реологические исследования были проведены на реометре Anton Paar MCR 302 (Австрия) в режиме постоянной скорости сдвига; режим измерения плоскость-плоскость, конус СР-25-1, диаметр - 25 мм, угол 1° .

Измерения методом АСМ проводились в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре на микроскопе Multimode 8 (Bruker, США) с контроллером Nanoscope V (Bruker, США). В качестве зондов АСМ использовались кантилеверы из нитрида кремния SNL10 (Bruker, США) с номинальной резонансной частотой 65 кГц и силовой константой 0.35 Н/м.

Механические исследования проводили на испытательной машине LLOYD Instruments LR5K Plus (Великобритания) со скоростью растяжения 100 мм/мин.

Межфазное натяжение между водной и масляной фазами определяли методом вращающейся капли на тензиометре Krüss SDT при температуре 25 °С.

Краевой угол смачивания определяли на приборе Krüss DSA25.

Коррозионные испытания образцов проводились в соответствии с международным стандартом ИСО 9223, принятым в автомобильной промышленности, и в соответствии с ГОСТ 9.401 – 91. В камеру соляного тумана марки Ascott S120Ip образцы помещались под углом 20° испытываемой поверхностью вверх. Затем происходило непрерывное распыление раствора хлористого натрия (50 г/л) при температуре 35 °С (ASTM B117).

Испытания на износостойкость проводили на машине Табера. Принцип действия ротационного абразиметра основан на том, что абразивные круги с заданной нагрузкой (250, 500 или 1000 г) и частотой вращения 60 об/мин производят истирание поверхности образцов. После чего проводится оценка устойчивости к истиранию. Абразивные круги фактически представляют собой точильные камни в форме круга. Используются различные типы этих кругов. Силы, создаваемые грузами, прижимают абразивные круги к образцу. Абразивные круги за счёт движения диска вращаются и истирают поверхность образца, результаты обрабатывались ГОСТ Р ИСО 17076-1-2014.

Исследование устойчивости к атомарному кислороду проведены на имитационной установке НИИЯФ МГУ.

Измерения газопроницаемости проводились при температуре 30.0 ± 0.1 °C и давлении 0.8 бар с использованием экспериментальной установки с постоянным объемом и переменным давлением (GKSSS Time-Lag Machine).

4.2. Методики синтезов и характеристики соединений

1. Синтез соединения 2.

Смесь фенилтриэтоксисилана 1a (5 г, 0.021 моль), NaOH (0.83 г, 0.021 моль) и воды (0.38 г, 0.021 моль) в сухом пиридине (30 мл) перемешивали при кипячении в течение 2 ч в атмосфере аргона. Затем в реакционную смесь присыпали CuCl (2.08 г, 0.021 моль) и перемешивали еще 1 ч. После охлаждения раствор отфильтровали от NaCl. После выдерживания при 5 °C в течение 60 дней в растворе образовалось 0.67 г желтых кристаллов 5-членного полиэдрического Си-металласилоксана 2. Структура соединения была подтверждена методом РСА.

2. Синтез соединения 3.

Аналогично синтезу 2 из фенилтриэтоксисилана 1a (5 г, 0.021 моль), NaOH (0.83 г, 0.021 моль), воды (0.38 г, 0.021 моль), CuCl₂ (2.82 г, 0.021 моль) и сухого пиридина (30 мл). Кристаллы 3 (2.2 г) образовались через несколько дней. Структура соединения была подтверждена методом РСА.

3. Синтез соединения 5 — $Na_2(\mu-H_2O)_2(n-BuOH)_2\{[C_6H_5SiO_2]_6 \cdot Ni_4Na_4(\mu_3-OH)_2[C_6H_5SiO_2]_6\} \cdot 8(n-BuOH) \cdot 2NH_3$.

Газообразный аммиак пропускали в течение 12 ч через раствор соединения 4 (0.50 г, 0.214 ммоль) в смеси толуола (20 мл) и этанола (3 мл). Зеленые кристаллы, выпавшие на следующий день, отфильтровали и высушили. Выход комплекса 5 составил 0.38 г (66.6%). Из раствора был отобран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Высушенные кристаллы были проанализированы методом элементного анализа.

CHN: Рассчитано для C₁₀₄H₁₄₈N₂O₃₄Si₁₂Na₆Ni₄ %: C, 46.89; H, 5.60; N, 1.05; Na, 5.18; Ni, 8.81; Si, 12.65. Найдено, %: C, 45.91; H, 5.73; N, 1.12; Na, 4.93; Ni, 8.40; Si, 12.84.

4. Синтез соединения 6 — $\{[C_6H_5SiO_2]_6Ni_4Na_6(\mu_3-OH)_2 \cdot [C_6H_5SiO_2]_6\} \cdot 4(\mu-C_3H_7NO) \cdot 6(C_3H_7NO) \cdot 2.8(H_2O) \cdot 0.6(C_3H_7NO)$.

Комплекс 4 (0.97 г, 0.416 ммоль) растворяли в ДМФА (50 мл) при кипячении. Через несколько дней выпавшие оранжевые кристаллы отфильтровали и высушили. Выход комплекса 6 составил 0.71 г (46,2%). Из раствора был отобран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Высушенные кристаллы были проанализированы методом элементного анализа.

CHN: Рассчитано для $C_{132}H_{222}N_{20}O_{56}Si_{12}Na_6Ni_4$ %: C, 42.19; H, 6.06; N, 7.58; Na, 3.73; Ni, 6.35; Si, 9.12. Найдено, %: C, 42.17; H, 6.08; N, 7.48; Na, 3.73; Ni, 6.33; Si, 9.11.

5. Синтез соединения 7 – $\{[PhSi(O)O]_6(Ni^{2+})_6(Na^+)_2(\mu_3-OH)_2[PhSi(O)O]_6\} \cdot 2(BIPY) \cdot 4(DMF)$.

Раствор комплекса 4 (1.5 г, 0.64 ммоль) в ДМФА (30 мл) добавляли к раствору 2,2'-бипиридина (0.43 г, 2.75 ммоль) в ДМФА (30 мл). Через несколько дней выпавшие оранжевые кристаллы отфильтровали и высушили. Выход комплекса 7 составил 0.59 г (51.9%). Из раствора был отобран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Высушенные кристаллы были проанализированы методом элементного анализа.

CHN: Рассчитано для $C_{101}H_{109}N_7O_{34}Si_{12}Na_2Ni_6$ %: C, 44.92; H, 4.07; N, 3.62; Na, 1.70; Ni, 13.04; Si, 12.48. Найдено, %: C, 44.40; H, 4.12; N, 4.08; Na, 1.52; Ni, 11.54; Si, 11.14.

6. Синтез соединения 8 – $\{[PhSi(O)O]_6(Ni^{2+})_3(Na^+)_6(\mu_5-OH)_2[PhSi(O)O]_5\} \cdot 7(PY) \cdot 2(n-BuOH) \cdot 2(H_2O)$.

Комплекс 4 1.8 г (0.771 ммоль) растворяли в пиридине (2 мл) при кипячении. Через несколько дней выпавшие зеленые кристаллы отфильтровали и высушили. Выход комплекса 8 составил 0.62 г (48.4%). Из раствора был отобран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Высушенные кристаллы были проанализированы методом элементного анализа.

CHN: Рассчитано для $C_{95}H_{110}N_5O_{34}Si_{11}Na_6Ni_3$ %: C, 45.84; H, 4.45; N, 2.81; Na, 5.54; Ni, 7.07; Si, 12.41. Найдено, %: C, 46.17; H, 4.42; N, 2.60; Na, 4.74; Ni, 7.12; Si, 12.60.

7. Синтез цис-гексафенилциклогексасилоксангексаола 10a.

В герметизируемый мини-автоклав, снабженный магнитной мешалкой, загружали 2 г Ni,Na -металлосилоксана (9) и 10 мл дистиллированной воды. После закрытия мини-автоклава его подсоединяли к системе, в которую впускали жидкий CO_2 . Далее с помощью генератора повышали давление жидкого CO_2 в реакторе до 150 атм при комнатной температуре ($\sim 23^\circ C$). При таких условиях водная фаза в нижней части герметичного мини-автоклава, верхняя часть которого наполняется жидким CO_2 ($\rho \sim 0,9$ г/см³), становится кислой ($pH \approx 2.8$). Процесс протекал в течение 10 минут при постоянном перемешивании. Реакцию завершали также при комнатной температуре посредством сравнительно медленной декомпрессии: полное удаление нерастворенного в водной фазе CO_2 из реактора занимало около 2–3 минут. После чего полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шота с дополнительным бумажным фильтром, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Фильтрат высушивали на воздухе. В результате было получено 1.24 г порошка бледно-зеленого цвета с выходом 62 %.

8. Синтез цис-гексафенилциклогексасилоксангексаола 10b.

Этот эксперимент проводился аналогично опыту 7, также в герметизируемый мини-автоклав загружали 2 г Ni₂Na-металлосилоксана 9 и 10 мл дистиллированной воды. Процесс протекал в течение 10 минут при постоянном перемешивании в аналогичных условиях. Отличие эксперимента состояло в том, что полученную после реакции смесь после фильтрования на фильтре Шота с дополнительным бумажным фильтром, промывали ледяной уксусной кислотой, а затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтрат высушивали на воздухе. В результате было получено 0.81 г белого порошка с выходом 54 %.

¹H ЯМР (500.13 МГц, ацетон-*d*₆, ppm): δ 7.62-7.61 (d, *J* = 7.2 Гц, 2H, -Ph), 7.35-7.32 (t, *J* = 7.4 Гц, 1H, -Ph), 7.19-7.16 (t, *J* = 7.5 Гц, 2H, -Ph), 6.45 (s, 1H, -OH).

²⁹Si ЯМР (99.36 МГц, *d*-ацетон, ppm): δ -70.66.

CHN: Рассчитано для C₃₆H₃₆Si₆O₁₂ %: C, 52,14; H, 4,38; Si, 20,32. Найдено, %: C, 52.50; H, 4.48; Si, 20.19.

9. Синтез трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола 12.

В герметизируемый мини-автоклав, снабженный магнитной мешалкой, загружали 2 г (0.0007 моль) соединения 11 и 10 мл деионизированной воды. После закрытия мини-автоклава его подсоединяли к системе, в которую впускали жидкий CO₂. Далее с помощью генератора повышали давление жидкого CO₂ в реакторе до 150 атм при комнатной температуре (~23 °C). При таких условиях водная фаза в нижней части герметичного мини-автоклава, верхняя часть которого наполняется жидким CO₂ (ρ ~ 0,9 г/см³), становится кислой (pH ≈ 2.8). Процесс протекал в течение 10 минут при постоянном перемешивании. Реакцию проводили в течение 6 часов. Реакцию завершали также при комнатной температуре посредством сравнительно медленной декомпрессии: полное удаление нерастворенного в водной фазе CO₂ из реактора занимало около 2–3 минут. После чего полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шота с дополнительным бумажным фильтром, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Полученный после фильтрации продукт дополнительно промывали 10%-ным раствором уксусной кислоты для удаления нерастворимого в воде Cu(HCO₃)₂, а затем остатки уксусной кислоты нейтрализовали бикарбонатом натрия. Полученный белый твердый продукт промыли дистиллированной водой и высушили над CaCl₂. Было получено 0.95 г белого кристаллического порошка с выходом 81.9%.

¹H ЯМР (600.22 МГц, ацетон-*d*₆, ppm): δ 7.72-7.71 (d, *J* = 6.9 Гц, 8H, *цис/цис*-o-Ph), 7.59-7.58 (d, *J* = 7.0 Гц, 16H, *цис/транс*-o-Ph), 7.39-7.33 (m, 12H, p-Ph), 7.20-7.17 (t, *J* = 7.5 Гц, 8H, *цис/цис*-m-Ph), 7.15-7.13 t, *J* = 7.5 Гц, 16H, *цис/транс*-m-Ph), 6.88 (s, 8H, *цис/транс*-OH), 6.83 (s, 4H, *цис/цис*-OH).

²⁹Si ЯМР (119.26 МГц, *d*-ацетон, ppm): δ -70.96, -70.99.

CHN: Рассчитано для $C_{72}H_{72}Si_{12}O_{24}$ %: C, 52.14; H, 4.38; Si, 20.32. Найдено, %: C, 52.65; H, 4.42; Si, 20.21.

10. Общая методика синтеза соединений 14b-с.

Цис-тетраорганосилоксанолят калия 13b-с (0.01 моль) медленно добавляли к раствору диметилхлорсилана Me_2SiHCl (0.06 моль) и пиридина (0.06 моль) в толуоле (50 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Твердый осадок отфильтровывали и промывали фильтрат водой. Органический слой отделяли и высушивали над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Соединения 14b-с были получены в виде бесцветного масла.

10a. Синтез цис-тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14b.

Цис-тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14b был получен с выходом 87 %.

1H ЯМР (500.13 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.07 (s, 12H, $-SiCH_3$), 0.22 (d, 24H, $J = 2.7$ Гц, $-Si(CH_3)_2$), 4.72 (spt, 4H, $-SiH$).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -3.2, 0.5.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -65.35, -5.24.

ИК (ν/cm^{-1}): 2966, 2135, 1269, 1254, 1124, 1078, 1053, 910.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{12}H_{40}NaO_8Si_8$ $[(M+Na)^+]$: 559.0770, найдено 559.0761.

CHN: Рассчитано для $C_{12}H_{40}O_8Si_8$ %: C, 26.83; H, 7.51; Si, 41.83. Найдено, %: C, 27.17; H, 7.84; Si, 41.62.

10b. Синтез цис-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14c.

Цис-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14c был получен с выходом 84 %.

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.24 (d, 24H, $J = 2.8$ Гц, $-Si(CH_3)_2$), 4.76 (spt, 4H, $J = 2.8$ Гц, $-SiH$), 5.84-5.87 (m, 8H, $-Vin$), 5.96-6.01 (m, 4H, $-Vin$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.5, 131.3, 135.2.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -79.66, -4.07.

ИК (ν/cm^{-1}): 2959, 2137, 1409, 1254, 1114, 1067, 903, 772, 580.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{16}H_{40}NaO_8Si_8$ $[(M+Na)^+]$: 607.0770, найдено 607.0761.

CHN: Рассчитано для $C_{16}H_{40}O_8Si_8$ %: C, 32.84; H, 6.89; Si, 38.40. Найдено, %: C, 32.84; H, 6.81; Si, 38.32.

II. Общая методика синтеза соединений 15b-с.

Аналогично методике 10 из *цис*-тетраорганосилоксанолята калия 13b-с (0.01 моль), винилдиметилхлорсилана Me_2ViSiCl (0.06 моль), пиридина (0.06 моль) в растворе толуола (50 мл).

IIa. Синтез *цис*-тетра[метил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксана 15b.

Цис-тетра[метил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 15b был получен с выходом 82 %.

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.05 (s, 12H, $-\text{SiCH}_3$), 0.18 (s, 24H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.78 (dd, 4H, $J = 20.4, 3.9$ Гц, -Vin), 5.96 (dd, 4H, $J = 14.9, 3.9$ Гц, -Vin), 6.17 (dd, 4H $J = 20.4, 14.9$ Гц, -Vin).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -2.8, 0.1, 131.9, 138.9.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -66.41, -2.54.

ИК (v/cm^{-1}): 2964, 3051, 1408, 1269, 1255, 1126, 1041, 957, 852.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{NaO}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 663.1396, найдено 663.1395.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Si}_8$ %: C, 37.46; H, 7.54; Si, 35.04. Найдено, %: C, 37.27; H, 7.55; Si, 34.90.

IIb. Синтез *цис*-тетра[винил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксана 15c.

Цис-тетра[винил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 15c был получен с выходом 91 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.23 (s, 24H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.77-5.81 (dd, 4H, $J^1 = 20.4$ Гц, $J^2 = 3.8$ Гц, -Vin), 5.86-5.99 (m, 16H, -Vin), 6.14-6.20 (dd, 4H, $J^1 = 20.5$ Гц, $J^2 = 14.9$ Гц, -Vin).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.2, 131.9, 132.1, 134.9, 138.7.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, C_6D_6 , ppm): δ -80.50, -1.48.

ИК (v/cm^{-1}): 2960, 2599, 1600, 1408, 1255, 1116, 1061, 1008, 838, 789.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{NaO}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 711.1396, найдено 711.1398.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Si}_8$ %: C, 41.82; H, 7.02; Si, 32.60. Найдено, %: C, 41.72; H, 7.00; Si, 32.65.

12. Синтез *цис-тетра*[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14а.

Цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14а был получен аналогично методике 10 из *цис-тетра*фенилциклотетрасилоксантетраола 16 (0.0044 моль), Me_2SiHCl (0.022 моль), пиридина (0.022 моль) в растворе толуола (60 мл) с выходом 76 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, C_6D_6 , ppm): δ 0.38 (d, 24H, $J = 2.9$ Гц, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.25 (spt, 4H, $J = 2.8$ Гц, $-\text{SiH}$), 6.99 (t, 8H, $J = 7.4$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.06 (t, 4H, $J = 7.4$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.65 (d, 8H, $J = 6.7$ Гц, $-\text{Ph}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.6, 127.5, 130.0, 132.4, 133.9.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, C_6D_6 , ppm): δ -77.65, -3.38.

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2135, 1258, 1135, 1120, 1067, 901, 698, 486.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NaO}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 807.1396, найдено 807.1384.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Si}_8$ %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61. Найдено, %: C, 49.18; H, 6.15; Si, 28.35.

13. Синтез *цис-тетра*[фенил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 15а.

Цис-тетра[фенил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 15а был получен аналогично методике 11 из *цис-тетра*фенилциклотетрасилоксантетраола 16 (0.0044 моль), Me_2ViSiCl (0.022 моль), пиридина (0.022 моль) в растворе толуола (60 мл) с выходом 82 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.27 (s, 24H, $-\text{SiCH}_3$), 5.81 (dd, 4H, $J^1 = 20.5$ Гц, $J^2 = 3.7$ Гц, $-\text{Vin}$), 5.97 (dd, 4H, $J^1 = 14.9$ Гц, $J_2 = 3.7$ Гц, $-\text{Vin}$), 6.20 (dd, 4H, $J^1 = 20.4$ Гц, $J^2 = 14.9$ Гц, $-\text{Vin}$), 7.10 (t, 8H, $J = 7.5$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.28 (t, 4H, $J = 7.4$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.32 (d, 8H, $J = 7.4$ Гц, $-\text{Ph}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.3, 127.3, 129.7, 132.3, 132.8, 134.0, 138.7.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -79.55, -1.06.

ИК (v/cm^{-1}): 2961, 1408, 1256, 1135, 1110, 1061, 837, 788, 698, 571, 488.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{NaO}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 911.2022, найдено 911.2028.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{Si}_8$ %: C, 54.01; H, 6.35; Si, 25.26. Найдено, %: C, 54.20; H, 6.64; Si, 25.03.

14. Никельнатрийфенилсилоксан 17 и *цис-гекса*фенилциклогексасилоксангексаол 18 были получены по методике [146].

15. Синтез *цис-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксана 19*.

Цис-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан 19 был получен аналогично методике 10 из *цис-гексафенилциклогексасилоксангексаола 18* (0.0029 моль), Me_2SiHCl (0.021 моль), пиридина (0.021 моль) в растворе толуола (60 мл) с выходом 76 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.28 (d, 36H, $J = 2.9$ Гц, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.25 (spt, 6H, $J = 2.7$ Гц, $-\text{SiH}$), 6.99 (t, 12H, $J = 7.6$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.21-7.23 (m, 18H, $-\text{Ph}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.7, 127.3, 129.5, 132.9, 134.0.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -80.45, -4.42.

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2137, 1254, 1132, 1067, 905, 697, 573, 488.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{KO}_{12}\text{Si}_{12}$ $[(\text{M}+\text{K})^+]$: 1215.1887, найдено 1215.1853.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_{12}$ %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61. Найдено, %: C, 49.18; H, 6.14; Si, 28.15.

16. Синтез *цис-гекса[фенил(диметилвинилсилокси)]циклогексасилоксана 20*.

Цис-гекса[фенил(диметилвинилсилокси)]циклогексасилоксан 20 был получен аналогично методике 11 из *цис-гексафенилциклогексасилоксангексаола 18* (0.0029 моль), Me_2ViSiCl (0.021 моль), пиридина (0.021 моль) в растворе толуола (60 мл) с выходом 70 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.21 (s, 36H, $-\text{SiCH}_3$), 5.74 (dd, 6H, $J^1 = 20.5$ Гц, $J^2 = 3.7$ Гц, $-\text{Vin}$), 5.91 (dd, 6H, $J^1 = 14.9$ Гц, $J^2 = 3.7$ Гц, $-\text{Vin}$), 6.15 (dd, 6H, $J^1 = 20.5$ Гц, $J^2 = 14.9$ Гц, $-\text{Vin}$), 6.89 (t, 12H, $J = 7.5$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.14 (d, 12H, $J = 7.2$ Гц, $-\text{Ph}$), 7.16 (t, 6H, $J = 7.5$ Гц, $-\text{Ph}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.5, 127.1, 129.3, 132.1, 133.3, 134.2, 138.9.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -81.48, -1.73.

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 1408, 1256, 1132, 1064, 837, 787, 698, 572, 487.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{NO}_{12}\text{Si}_{12}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1350.3532, найдено 1350.3515.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{O}_{12}\text{Si}_{12}$ %: C, 54.01; H, 6.35; Si, 25.26. Найдено, %: C, 54.20; H, 6.64; Si, 25.03.

18. Общая методика синтеза соединений 22b-с.

Металлосилоксан 21b-с (0.0063 моль) медленно добавляли к раствору Me_2SiHCl (0.15 моль) и пиридина (0.075 моль) в гексане (180 мл). Смесь перемешивали при 50 °C в течение 6 ч. Твердый осадок отфильтровывали и промыли водой. Органический слой отделяли и высушивали над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/360 мбар. Соединения 22b-с были получены в виде бесцветного твердого вещества.

18a. Синтез *трис-цис-трис-транс-додека[(метил)диметилсилокси)] додекасилоксана 22b*.

Трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(метил)диметилсилокси)]додекасилоксан 22b был получен с выходом 65 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.11 (s, 12H, $-\text{SiCH}_3$), 0.20-0.21 (m, 24H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.73 (spt, 4H, $J = 2.8$ Гц, $-\text{SiH}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -2.63, -2.60, 0.5.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -66.39, -66.14, -6.32, -6.28.

ИК (v/cm^{-1}): 2965, 2134, 1268, 1127, 1048, 909, 836, 794, 773.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{124}\text{NO}_{24}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1626.2970, найдено 1626.2946.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{120}\text{O}_{24}\text{Si}_{24}$ %: C, 26.83; H, 7.51; Si, 41.83. Найдено, %: C, 26.80; H, 7.56; Si, 41.90.

18b. Синтез трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(винил)диметилсилокси)] додекасилоксана 22c.

Трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(винил)диметилсилокси)]додекасилоксан 22c был получен с выходом 60 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.18 (d, 72H, $J = 2.7$ Гц, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.72 (spt, 12H, $J = 2.7$ Гц, $-\text{SiH}$), 5.83-5.98 (m, 36H, $-\text{Vin}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.58, 0.60, 131.8, 132.0, 135.01, 135.14.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -80.96, -80.85, -5.34, -5.23.

ИК (v/cm^{-1}): 2960, 2136, 1409, 1254, 1131, 1059, 905, 772, 543, 436.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{124}\text{NO}_{24}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1770.2970, найдено 1770.2986.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{120}\text{O}_{24}\text{Si}_{24}$ %: C, 32.84; H, 6.89; Si, 38.40. Найдено, %: C, 32.69; H, 6.64; Si, 38.30.

19. Общая методика синтеза соединений 23b-с.

Аналогично методике 18 из металлосилоксана 21b-с (0.0063 моль), винилдиметилхлорсилана Me_2ViSiCl (0.15 моль), пиридина (0.15 моль) в растворе гексана (180 мл).

19a. Синтез трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(метил)диметилвинилсилокси)] додекасилоксана 23b.

Трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(метил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксан 23b был синтезирован с выходом 71 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.08 (s, 36H, $-\text{SiCH}_3$), 0.17 (s, 72H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.73 (dd, 12H, $J^1 = 20.5$ Гц, $J^2 = 3.8$ Гц, $-\text{Vin}$), 5.92 (dd, 12H, $J^1 = 14.9$ Гц, $J^2 = 3.7$ Гц, $-\text{Vin}$), 6.13 (dd, 12H, $J^1 = 20.4$ Гц, $J^2 = 14.9$ Гц, $-\text{Vin}$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -2.04, -1.98, 0.23, 0.24, 137.75, 139.11, 139.12.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -67.28, -67.01, -3.60, -3.55.

ИК (v/cm^{-1}): 2964, 1407, 1267, 1125, 1046, 840, 787.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{148}\text{NO}_{24}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1938.4848, найдено 1938.4832.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{144}\text{O}_{24}\text{Si}_{24}$ %: C, 37.46; H, 7.54; Si, 35.04. найдено, %: C, 37.30; H, 7.58; Si, 35.10.

19b. Синтез трис-цис-трис-транс-додека[(винил)диметилвинилсилокси)] додекасилоксана 23с.

Трис-цис-трис-транс-додека[(винил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксан 23с был синтезирован с выходом 66 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ 0.15 (s, 72H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.70 (dd, 12H, $J' = 20.4$ Гц, $J'' = 3.9$ Гц, -Vin), 5.84-5.95 (m, 48H, -Vin), 6.11 (dd, 12H, $J' = 20.3$ Гц, $J'' = 14.9$ Гц, -Vin).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.4, 131.8, 132.3, 132.5, 134.9, 135.1, 139.1.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -81.69, -2.72, -2.58.

ИК (v/cm^{-1}): 2959, 1409, 1253, 1128, 1058, 1007, 957, 839, 787.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{72}\text{H}_{148}\text{NO}_{24}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 2082.4848, найдено 2082.4842.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{72}\text{H}_{144}\text{O}_{24}\text{Si}_{24}$ %: C, 41.82; H, 7.02; Si, 32.60. Найдено, %: C, 41.78; H, 7.06; Si, 32.54.

20. Трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаол 24 был синтезирован по методике [146].

21. Синтез трис-цис-трис-транс-додека[(фенил)диметилсилокси)] додекасилоксана 22а.

Трис-цис-трис-транс-додека[(фенил)диметилсилокси)]додекасилоксан 22а был получен аналогично методике 10 из трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола 24 (0.004 моль), Me_2SiHCl (0.06 моль), пиридина (0.06 моль) в растворе толуола (100 мл) с выходом 71 %.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -0.21 (d, 24H, $J = 2.8$ Гц, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -0.20 (d, 24H, $J = 2.8$ Гц, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -0.09 (d, 24H, $J = 2.8$ Гц, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.44 (spt, 8H, $J = 2.7$ Гц, -SiH), 4.59 (spt, 4H, $J = 2.7$ Гц, -SiH), 7.13-7.16 (m, 24H, -Ph), 7.27-7.32 (m, 12H, -Ph), 7.37 (d, 8H, $J = 7.2$ Гц, -Ph), 7.47 (d, 16H, $J = 7.2$ Гц, -Ph).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.14, 0.16, 0.4, 127.36, 127.39, 129.60, 129.62, 133.27, 133.30, 134.26, 134.29.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -79.52, -4.73, -3.95.

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2136, 1254, 1142, 1051, 904, 772, 698, 574, 487.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{96}H_{144}KO_{24}Si_{24}$ $[(M+K)^+]$: 2391.4142, найдено 2391.4145.

CHN: Рассчитано для $C_{96}H_{144}O_{24}Si_{24}$ %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61. Найдено, %: C, 49.25; H, 6.27; Si, 28.15.

22. Синтез *трис-цис-трис-транс-додека*[(фенил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксана 23а.

Трис-цис-трис-транс-додека[(фенил)диметилвинилсилокси)]додекасилоксан 23а был получен аналогично методике 11 из трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола 24 (0.004 моль), $Me_2ViSiCl$ (0.06 моль), пиридина (0.06 моль) в растворе толуола (100 мл) с выходом 75 %.

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -0.26 (s, 24H, $-Si(CH_3)_2$), -0.24 (s, 24H, $-Si(CH_3)_2$), -0.05 (s, 24H, $-Si(CH_3)_2$), 5.40 (dd, 8H, $J^1 = 20.0$ Гц, $J^2 = 4.4$ Гц, -Vin), 5.57 (dd, 4H, $J^1 = 20.4$ Гц, $J^2 = 3.9$ Гц, -Vin), 5.95 (dd, 4H, $J^1 = 20.4$ Гц, $J^2 = 14.8$ Гц, -Vin), 5.63-5.77 (m, 20H, -Vin), 7.08-7.13 (m, 24H, -Ph), 7.25 (t, 4H, $J = 7.3$ Гц, -Ph), 7.30 (t, 8H, $J = 7.6$ Гц, -Ph), 7.33 (d, 8H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 7.44 (d, 16H, $J = 7.3$ Гц, -Ph).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -0.21, -0.15, 0.23, 127.30, 127.34, 129.45, 129.53, 131.42, 131.80, 133.46, 133.71, 134.58, 134.65, 138.87, 138.98.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -81.02, -80.98, -2.65, -1.76.

ИК (ν/cm^{-1}): 2962, 1596, 1432, 1408, 1257, 1149, 1055, 836, 787, 735, 698, 487.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{120}H_{168}KO_{24}Si_{24}$ $[(M+K)^+]$: 2703.6020, найдено 2703.7588.

CHN: Рассчитано для $C_{120}H_{168}O_{24}Si_{24}$ %: C, 54.01; H, 6.35; Si, 25.26. Найдено, %: C, 53.84; H, 6.48; Si, 24.89.

23. Медьнатрийфенилсилоксан 25 был синтезирован по методике [262].

24. Синтез *цис-пента*[(фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана 26.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали 12 мл толуола, 1.97 г (20.8 ммоль) Me_2SiHCl и 1.1 г (13.9 ммоль) пиридина. Затем при постоянном перемешивании добавляли 1.22 г (0.69 ммоль) медьнатрийфенилсилоксана 25. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный раствор отфильтровывали через бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный раствор сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Соединение 26 было получено в виде белого воскоподобного вещества с выходом 97 % (0.33 г).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 7.26 (d, 15H, $J = 6.7$ Гц, -Ph), 7.07 (t, 10H, $J = 7.4$ Гц, -Ph), 4.93 (spt, 5H, $J = 2.8$ Гц, -SiH), 0.31 (d, 30H, $J = 2.9$ Гц, $-Si(CH_3)_2$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 133.97, 132.79, 129.71, 127.39, 0.69.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -4.11, -80.18.

ИК (v/cm^{-1}): 3074, 3053, 3029, 2903, 2137, 1430, 1253, 1132, 1116, 1068, 999, 904, 836, 771, 741, 732, 717, 697, 627, 572, 489.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{NO}_{10}\text{Si}_{10}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 998.2223, найдено 998.2217.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{Si}_{10}$ %: C, 48.94; H, 6.16; O, 16.30; Si, 28.61. Найдено, %: C, 48.93; H, 6.13; Si, 28.62. 25. Синтез диспрозийнатрийфенилсилоксана 27.

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 60 мл *n*-бутанола, 9.96 г (41.4 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$, 1.86 г (46.6 ммоль) NaOH и 0.37 г (20.7 ммоль) H_2O . Реакционную смесь перемешивали при кипячении до получения прозрачного раствора, после чего кипятили еще 20 мин. В отдельной колбе при нагревании растворяли 3.92 г (10.4 ммоль) $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл *n*-бутанола и прикапывали через капельную воронку к реакционному раствору, после чего реакционную смесь перемешивали при кипячении еще 20 мин. Затем горячий раствор отфильтровали от NaCl на бумажном фильтре. Далее профильтрованный раствор упаривали до сухого остатка. Полученный продукт растворяли в 40 мл смеси этанол/толуол. Выпавшие кристаллы отфильтровали на фильтре Шотта. Было получено 1.26 г (59%).

28. Синтез *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксана 28.

В одногорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали 27 мл толуола, 7 г (73.99 ммоль) Me_2SiHCl и 4.68 г (59.19 ммоль) пиридина. Затем при непрерывном перемешивании добавляли 2.72 г (0.92 ммоль) диспрозийнатрийфенилсилоксана 27. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную смесь отфильтровали через бумажный фильтр и промыли дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный раствор сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Соединение 28 было получено в виде белого воскоподобного вещества с выходом 82 % (1.19 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.16 (d, 24H, $J = 6.7$ Гц, -Ph); 6.94 (t, 16H, $J = 7.4$ Гц, -Ph); 4.83 (spt, 8H, $J = 2.8$ Гц, -SiH); 0.21 (d, 48H, $J = 2.9$ Гц, -Si(CH₃)₂).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.08, 133.06, 129.36, 127.19, 0.63.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -4.61, -80.55.

ИК (v/cm^{-1}): 3074, 3052, 3011, 2962, 2903, 2136, 1595, 1430, 1256, 1133, 1115, 1064, 905, 835, 770, 736, 697, 647, 627, 572, 486.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{64}H_{100}NO_{16}Si_{16}$ $[(M+NH_4)^+]$: 1586.3350, найдено 1586.3345; рассчитано для $C_{64}H_{96}NaO_{16}Si_{16}$ $[(M+Na)^+]$: 1591.2904, найдено 1591.2899.

CHN: Рассчитано для $C_{64}H_{96}O_{16}Si_{16}$ %: C, 48.87; H, 6.28; Si, 28.57. Найдено, %: C, 48.85; H, 6.30; Si, 28.55. 29. Синтез (4-бромфенил)диметил(винил)силана 30.

К раствору 1,4-дибромбензола (5.0 г, 21.2 ммоль) в сухом ТГФ (25 мл) при перемешивании прикапывали 1.6М *n*-BuLi (13.2 мл, 21.2 ммоль) в атмосфере аргона при -78 °С. Реакционную смесь перемешивали при -78 °С в течение 1 ч, после чего прикапывали 2.81 г (23.3 ммоль) $Me_2ViSiCl$, смесь перемешивали в течение 0.5 ч при охлаждении и далее нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч, а затем экстрагировали диэтиловым эфиром (2x50 мл). Органическую фазу отделяли и промывали рассолом, а затем дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный раствор сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/357 мбар. Чистый продукт 30 был выделен вакуумной дистилляцией при 87 °С/1 мбар в виде прозрачной жидкости с выходом 88 % (4.49 г).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm) δ : 7.49 (d, 2H, $J = 8.3$ Гц, -Ph), 7.37 (d, 2H, $J = 8.3$ Гц, -Ph), 6.25 (dd, 2H, $J' = 14.5$ Гц, $J^2 = 20.25$ Гц, -Vin), 6.06 (dd, 1H, $J' = 3.6$ Гц, $J^2 = 14.6$ Гц, -Vin), 5.75 (dd, 1H, $J' = 3.9$ Гц, $J^2 = 20.1$ Гц, -Vin), 0.33 (s, 6H, $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, $CDCl_3$, ppm) δ : 137.33, 137.22, 135.45, 133.31, 130.92, 123.85, -2.99.

CHN: Рассчитано для $C_{10}H_{13}BrSi$ %: C, 49.80; H, 5.43; Br, 33.13; Si, 11.64. Найдено, %: C, 49.78; H, 5.42; Si, 11.59.

30. Синтез соединения 31.

К раствору (4-бромфенил)диметил(винил)силана 30 (5.1 г, 21.1 ммоль) в сухом ТГФ (20 мл) при перемешивании прикапывали 1.6М *n*-BuLi (13.2 мл, 21.2 ммоль) в атмосфере аргона при -78 °С. Реакционную смесь перемешивали при -78 °С в течение 1 ч, после чего прикапывали 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (IPTMDOB) (3.97 г, 21.4 ммоль), и перемешивали смесь еще в течение 0.5 ч при -78 °С и далее нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч, а затем экстрагировали диэтиловым эфиром (2x50 мл). Органическую фазу отделяли и промыли рассолом, а затем дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный раствор сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/357 мбар. Соединение 31 было получено в виде желтоватой жидкости с выходом 96 % (5.85 г).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm) δ : 7.79 (d, 2H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 7.37 (d, 2H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 6.28 (dd, 2H, $J' = 14.6$ Гц, $J^2 = 20.1$ Гц, -Vin), 6.06 (dd, 1H, $J' = 4.0$ Гц, $J^2 = 14.7$ Гц, -Vin), 5.75 (dd, 1H, $J' = 3.8$ Гц, $J^2 = 20.1$ Гц, -Vin), 1.36 (s, 12H, $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 142.10, 137.70, 133.87, 133.10, 83.73, 24.82, -3.02.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 10.80.

^{11}B ЯМР (160.46 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 30.87.

ИК (v/cm^{-1}): 2983.96, 1394.40, 1359.37, 1144.11, 1074.82, 813.46, 658.02.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BO}_2\text{Si}$ %: C, 66.67; H, 8.74; B, 3.75; O, 11.10; Si, 9.74. Найдено, %: C, 66.65; H, 8.72; Si, 9.69.

31. Общая методика синтеза соединений 32-34.

В однокорпусную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол, стереорегулярный фенилциклосилсесквиоксан и модификатор 31. Затем при перемешивании добавляли катализатор Карстеда. Реакцию проводили в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем раствор отфильтровали на силикагеле для удаления Pt. Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Все соединения были очищены методом препаративной хроматографии.

31a. Синтез соединения 32.

Циклосилсесквиоксан 32 был получен из *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14a (0.2 г, 0.25 ммоль), модификатора 31 (0.33 г, 1.15 ммоль) в растворе толуола (5 мл) в присутствии катализатора Карстеда (2 μL) в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 80 % (0.38 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): 7.85-7.84 (d, 8H, -Ph), 7.53-7.51 (d, 8H, -Ph), 7.35-7.34 (m, 12H, -Ph), 7.12-7.14 (d, 8H, -Ph), 1.41 (s, 48H, -CH₃), 0.68-0.65 (m, 8H, -CH₂-), 0.53-0.50 (m, 8H, -CH₂-), 0.25 (s, 24H, -CH₃), 0.23 (s, 24H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 143.30, 134.03, 133.87, 133.19, 133.01, 129.74, 127.44, 83.75, 68.03, 24.92, 10.06, 6.91, -0.30, -3.66.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 11.41, -1.11, -79.75.

ИК (v/cm^{-1}): 3058.58, 2978.49, 2957.07, 2909.24, 2248.04, 1603.31, 1502.24, 1361.15, 1250.02, 1131.65, 1073.55, 832.43, 731.58, 488.59.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{96}\text{H}_{152}\text{B}_4\text{NO}_{16}\text{Si}_{12}$ [(M+NH₄)⁺]: 1955.8748, найдено 1955.8755; рассчитано для $\text{C}_{96}\text{H}_{148}\text{B}_4\text{NaO}_{16}\text{Si}_{12}$ [(M+Na)⁺]: 1960.8302, found 1960.8312.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{96}\text{H}_{148}\text{B}_4\text{O}_{16}\text{Si}_{12}$ %: C, 59.48; H, 7.70; B, 2.23; O, 13.21; Si, 17.39. Найдено, %: C, 66.69; H, 8.69%; Si, 9.68.

31b. Синтез соединения 33.

Циклосилсесквиоксан 33 был получен из *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксана 19 (0.3 г, 0.25 ммоль), модификатора 31 (0.39

г, 1.71 ммоль) в растворе толуола (7 мл) в присутствии катализатора Карстеда (4 μL) в виде белого порошка с выходом 80 % (0.52 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.80-7.79 (d, 12H, -Ph), 7.46-7.45 (d, 12H, -Ph), 7.19-7.16 (m, 6H, -Ph), 7.14-7.12 (d, 12H, -Ph), 6.88-6.85 (d, 12H, -Ph), 1.37 (s, 72H, $-\text{CH}_3$), 0.56-0.54 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.45-0.42 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.18-0.15 (m, 72H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 143.36, 134.13, 133.99, 133.81, 133.55, 132.95, 129.31, 127.17, 127.15, 83.70, 25.08, 10.11, 6.93, -0.18, -3.75.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 10.55, -1.22, -81.69.

ИК (v/cm^{-1}): 3057.33, 2978.85, 2958.48, 2909.89, 1393.12, 1363.02, 1253.23, 1145.28, 1073.17, 832.21, 701.36, 488.16.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{144}\text{H}_{226}\text{B}_6\text{NO}_{24}\text{Si}_{18}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 2923.2970, найдено 2923.2973; рассчитано для $\text{C}_{144}\text{H}_{222}\text{B}_6\text{NaO}_{24}\text{Si}_{18}$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 2928.2524, найдено 2928.2527; рассчитано для $\text{C}_{144}\text{H}_{222}\text{B}_6\text{KO}_{24}\text{Si}_{18}$ $[(\text{M}+\text{K})^+]$: 2945.2227, найдено 2945.2260.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{144}\text{H}_{222}\text{B}_6\text{O}_{24}\text{Si}_{18}$ %: C, 59.48; H, 7.70; B, 2.23; O, 13.21; Si, 17.39. Найдено, %: C, 66.62; H, 8.73; Si, 9.71.

31с. Синтез соединения 34.

Циклосилсесквиоксан 34 был получен из трис-*цис*-трис-*транс*-додека[(фенил)диметилсилокси]додекасилоксана 22а (0.59 г, 0.25 ммоль), модификатора 31 (0.99 г, 3.45 ммоль) в растворе толуола (10 мл) в присутствии катализатора Карстеда (6 μL) в виде белого порошка с выходом 80 % (0.69 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.93-7.88 (d, 24H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.61-7.53 (d, 24H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.47 (s, 12H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.34 (s, 24H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.15 (s, 24H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 1.43 (s, 144H, $-\text{CH}_3$), 0.37 (s, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.30 (s, 36H, $-\text{CH}_3$), 0.23 (s, 36H, $-\text{CH}_3$), 0.17 (s, 24H, $-\text{CH}_2-$), -0.11-(-0.26) (m, 72H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 143.59, 134.61, 133.95, 133.90, 133.05, 133.00, 129.73, 129.12, 127.48, 83.74, 68.02, 24.96, 9.99, 9.65, 7.07, 6.88, -0.44, -0.58, -0.79, -3.49, -3.53.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 10.44, 9.66, -1.18, -1.27, -81.01, -81.11.

ИК (v/cm^{-1}): 3057.24, 2978.49, 2911.22, 1603.51, 1392.60, 1362.91, 1252.94, 1144.45, 1073.53, 1049.03, 831.76, 703.34, 488.27.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{288}\text{H}_{444}\text{B}_{12}\text{O}_{48}\text{Si}_{36}$ %: C, 59.48; H, 7.70; B, 2.23; O, 13.21; Si, 17.39. Найдено, %: C, 66.64; H, 8.68%; Si, 9.74.

32. Общая методика синтеза соединений 36-40.

В однокорпусную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол, стереорегулярный фенилциклосилсесквиоксан и 9-аллил-*м*-карборан 35. Затем при перемешивании добавляли катализатор Карстеда. Реакцию проводили в течение 8-24 часов при

комнатной температуре. Затем раствор отфильтровали на силикагеле для удаления Pt. Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Все соединения были очищены методом препаративной хроматографии.

32a. Синтез *цис-тетра*[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 36.

Цис-тетра[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 36 был получен из *цис-тетра*[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14a (0.96 г, 1.2 ммоль), 9-аллил-*м*-карборана 35 (1.1 г, 5.8 ммоль) в растворе толуола (20 мл) в присутствии катализатора Карстеда (10 μ L). Реакцию проводили в течение 8 часов. Циклосилсесквиоксан 36 был получен в виде белого порошка с выходом 82 % (1.51 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.27 – 7.25 (m, 8H, -Ph); 7.19 – 7.15 (m, 4H, -Ph); 7.02 – 6.99 (m, 8H, -Ph); 2.77 (br s, 8H, $-\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$); 3.00 – 1.80 (36H, B-H); 1.37 – 1.31 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 0.84 – 0.81 (t, 8H, $-\text{BCH}_2\text{-}$); 0.67 – 0.64 (m, 8H, $-\text{SiCH}_2\text{-}$); 0.14 (s, 24H, $-\text{SiCH}_3$).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.03, 133.40, 129.32, 127.14, 53.88, 23.83, 21.52, 19.84, 0.38.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 10.60, -80.02.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР (160.46 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 1.11, -6.61, -10.13, -13.38, -14.21, -17.84, -20.48.

ИК (v/cm^{-1}): 3059.59 ($\text{v C}_{\text{carb}}\text{-H}$), 2588.39 (v B-H), 1430.03 (v Si-Ph).

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{52}\text{H}_{116}\text{B}_{40}\text{NO}_8\text{Si}_8[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1540.0831, найдено 1540.0879.

32b. Синтез *цис-пента*[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклопентасилоксана 37.

Цис-пента[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклопентасилоксан 37 был получен из *цис-пента*[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана 26 (0.69 г, 0.7 ммоль), 9-аллил-*м*-карборана 35 (0.8 г, 4.2 ммоль) в растворе толуола (15 мл) в присутствии катализатора Карстеда (10 μ L). Реакцию проводили в течение 10 часов. Циклосилсесквиоксан 37 был получен в виде белого порошка с выходом 79 % (1.05 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.22 – 7.20 (m, 10H, -Ph); 7.19 – 7.15 (m, 5H, -Ph); 6.97 – 6.94 (m, 10H, -Ph); 2.84 (br s, 10H, $-\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$); 3.00 – 1.80 (45H, B-H); 1.43 – 1.36 (m, 10H, $-\text{CH}_2\text{-}$); 0.90 – 0.87 (t, 10H, $-\text{BCH}_2\text{-}$); 0.74 – 0.71 (m, 10H, $-\text{SiCH}_2\text{-}$); 0.22 (s, 30H, $-\text{SiCH}_3$).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.18, 133.74, 129.10, 127.04, 53.94, 23.95, 21.68, 20.33, 0.56.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 10.24, -81.60.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР (160.46 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 1.27, -6.53, -10.06, -13.30, -14.15, -17.77, -20.56.

ИК (v/cm^{-1}): 3064.08 ($\text{v C}_{\text{carb}}\text{-H}$), 2591.63 (v B-H), 1429.28 (v Si-Ph).

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{65}H_{144}B_{50}NO_{10}Si_{10}$ $[(M+NH_4)^+]$: 1919.3499, найдено 1919.3552.

32c. Синтез *цис-гекса[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклогексасилоксана 38.*

Цис-гекса[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклогексасилоксан 38 был получен из *цис-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксана 19* (0.94 г, 0.8 ммоль), 9-аллил-*м*-карборана 35 (1.07 г, 5.7 ммоль) в растворе толуола (20 мл) в присутствии катализатора Карстеда (10 μ L). Реакцию проводили в течение 12 часов. Циклосилсесквиоксан 38 был получен в виде белого порошка с выходом 80 % (1.45 г).

1H ЯМР (500.13 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 7.19 – 7.18 (m, 12H, -Ph); 7.16 – 7.13 (m, 6H, -Ph); 6.91 – 6.88 (m, 12H, -Ph); 2.85 (br s, 12H, -C_{carb}-H); 3.00 – 1.80 (54H, B-H); 1.41 – 1.35 (m, 12H, -CH₂-); 0.90 – 0.87 (t, 12H, -BCH₂-); 0.74 – 0.71 (m, 12H, -SiCH₂-); 0.21 (s, 36H, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 134.27, 133.91, 128.95, 126.99, 53.95, 24.00, 21.75, 19.81, 0.63.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 10.00, -81.82.

$^{11}B\{H\}$ ЯМР (160.46 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 1.30, -6.52, -10.03, -13.30, -14.15, -17.76, -20.39.

ИК (ν/cm^{-1}): 3063.28 (ν C_{carb}-H), 2591.41 (ν B-H), 1429.56 (ν Si-Ph).

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{78}H_{172}B_{60}NO_{12}Si_{12}$ $[(M+NH_4)^+]$: 2299.6130, найдено 2299.6196.

32d. Синтез *цис-окта[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклооктасилоксана 39.*

Цис-окта[фенил(1(3-(9-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклооктасилоксан 39 был получен из *цис-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксана 28* (1.0 г, 0.6 ммоль), 9-аллил-*м*-карборана 35 (1.13 г, 6.1 ммоль) в растворе толуола (21 мл) в присутствии катализатора Карстеда (10 μ L). Реакцию проводили в течение 16 часов. Циклосилсесквиоксан 39 был получен в виде белого порошка с выходом 75 % (1.41 г).

1H ЯМР (500.13 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 7.15 – 7.13 (m, 16H, -Ph); 7.08 – 7.05 (m, 8H, -Ph); 6.87 – 6.84 (m, 16H, -Ph); 2.85 (br s, 16H, -C_{carb}-H); 3.00 – 1.80 (72H, B-H); 1.35 – 1.29 (m, 16H, -CH₂-); 0.87 – 0.84 (t, 16H, -BCH₂-); 0.63 – 0.60 (m, 16H, -SiCH₂-); 0.11 (s, 48H, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 134.39, 134.00, 128.81, 126.94, 53.93, 24.08, 21.70, 19.97, 0.58.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 9.68, -81.96.

$^{11}B\{H\}$ ЯМР (160.46 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 1.20, -6.51, -10.03, -13.30, -14.14, -17.77, -20.35.

ИК (ν/cm^{-1}): 3060.02 (ν C_{carb}-H), 2588.60 (ν B-H), 1429.73 (ν Si-Ph).

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{104}H_{228}B_{80}NO_{16}Si_{16} [(M+NH_4)^+]$: 3061.1425, найдено 3061.1455.

32e. Синтез трис-цис-трис-транс-додека[фенил(1(3-(9-м-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилоксана 40.

Трис-цис-трис-транс-додека[фенил(1(3-(9-м-карборанил)пропил)диметилсилокси)]циклододекасилоксан 40 был получен из трис-цис-трис-транс-додека[фенил(диметилсилокси)]циклододекасилоксана 22a (0.92 г, 0.4 ммоль), 9-аллил-м-карборана 35 (1.3 г, 7.0 ммоль) в растворе толуола (22 мл) в присутствии катализатора Карстеда (10 μ L). Реакцию проводили в течение 24 часов. Циклосилсесквиоксан 40 был получен в виде белого порошка с выходом 71 % (1.28 г).

1H ЯМР (500.13 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 7.50 – 7.49 (d, $J^3(H,H) = 6.9$ Гц, 16H (*o*-Ph, *cis/trans*)), 7.40 – 7.39 (d, $J^3(H,H) = 6.9$ Гц, 8H (*o*-Ph, *cis/cis*)), 7.34 – 7.30 (35 m, 12H (*p*-Ph) (*cis/trans*, *cis/cis*)), 7.21 – 7.14 (m, 24H, C-H (*m*-Ph) (*cis-trans*, *cis-cis*)), 2.87 (br s, 8H, -C_{carb}-H (*cis/cis*)), 2.84 (br s, 16H, -C_{carb}-H (*cis/trans*)), 3.22 – 2.50 (108H, B-H); 1.29 – 1.23 (m, 8H, -CH₂- (*cis/cis*)), 1.13 – 1.07 (m, 16H, -CH₂- (*cis/trans*)), 0.85 – 0.82 (m, 8H, -BCH₂- (*cis/cis*)), 0.75 – 0.71 (m, 16H, -BCH₂- (*cis/trans*)), 0.50 – 0.47 (m, 8H, -SiCH₂- (*cis/cis*)), 0.26 – 0.23 (m, 16H, -SiCH₂- (*cis/trans*)), -0.12 (c, 24H, -SiCH₃ (*cis/cis*)), -0.24 (c, 24H, -SiCH₃ (*cis/trans*)), -0.32 (c, 24H, -SiCH₃ (*cis/trans*)).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 134.67, 134.26, 133.87, 129.50, 129.31, 127.37, 127.34, 53.92, 24.12, 24.00, 21.60, 21.22, 19.87, 0.36, 0.17, -0.05.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 9.56, 8.89 -81.16, -81.23.

$^{11}B\{H\}$ ЯМР (160.46 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 1.46, -6.49, -10.05, -13.30, -14.14, -17.74, -20.27.

ИК (v/cm^{-1}): 3065.97 (ν C_{carb}-H), 2596.97 (ν B-H), 1430.02 (ν Si-Ph).

33. Общая методика синтеза соединений 42-46.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол, стереорегулярный фенилциклосилсесквиоксан и аллилтриметилсилиловый эфир 41. Затем при перемешивании добавляли катализатор Карстеда. Реакцию проводили в атмосфере аргона в течение 4 часов при температуре 80 °С. Затем раствор отфильтровали через слой цеолита для удаления Pt. Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар.

33a. Синтез $\{PhSi[OSi(CH_3)_2(CH_2)_3OTMS]O\}_4$ 42.

Циклосилсесквиоксан 42 был получен из цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 14a (0.4 г, 0.51 ммоль), аллилтриметилсилилового эфира 41 (1.05 мл, 6.36 ммоль) в растворе толуола (1.6 мл) в присутствии катализатора Карстеда (11 μ L). Циклосилсесквиоксан

$\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_4$ 42 был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 96 % (0.64 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.28 – 7.23 (m, 12H, -Ph), 7.06 (t, 8H, $J = 7.6$ Гц, -Ph), 3.47 (t, 8H, $J = 7.0$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.56 – 1.50 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.59 – 0.54 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.19 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 0.08 (s, 36H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.1, 133.1, 129.8, 127.5, 65.5, 26.5, 13.9, 0.3, -0.3.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 16.8, 11.1, -79.6.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3052, 2957, 2933, 2916, 2900, 2878, 2859, 1595, 1475, 1431, 1411, 1384, 1251, 1189, 1132, 1097, 1062, 923, 881, 841, 698.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{56}\text{H}_{104}\text{O}_{12}\text{Si}_{12}\text{Ag}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 1411.38, найдено 1411.39.

33b. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_5$ 43.

Циклосилсесквиоксан 43 был получен из *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана 26 (0.25 г, 0.25 ммоль), аллилтриметилсилилового эфира 41 (0.65 мл, 3.94 ммоль) в растворе толуола (1.0 мл) в присутствии катализатора Карстеда (7 μL). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_5$ 43 был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 98 % (0.40 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.21 – 7.14 (m, 15H, -Ph), 6.95 (t, 10H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 3.45 (t, 10H, $J = 7.0$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.55 – 1.48 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.58 – 0.52 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.20 (s, 30H, $-\text{CH}_3$), 0.09 (s, 45H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.2, 133.3, 129.6, 127.3, 65.5, 26.6, 13.9, 0.4, -0.3.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 16.8, 10.7, -81.3.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3052, 2957, 2932, 2916, 2900, 2878, 2859, 1595, 1475, 1430, 1412, 1384, 1251, 1189, 1131, 1097, 1066, 923, 880, 841, 698.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{70}\text{H}_{130}\text{O}_{15}\text{Si}_{15}\text{Ag}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 1737.50, найдено 1737.99.

33c. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_6$ 44.

Циклосилсесквиоксан 44 был получен из *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксана 19 (0.25 г, 0.21 ммоль), аллилтриметилсилилового эфира 41 (0.62 мл, 3.78 ммоль) в растворе толуола (1.0 мл) в присутствии катализатора Карстеда (7 μL). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_6$ 44 был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 98 % (0.41 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.18 – 7.10 (m, 18H, -Ph), 6.89 (t, 12H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 3.42 (t, 12H, $J = 7.0$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.52 – 1.43 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.57 – 0.49 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.18 (s, 36H, $-\text{CH}_3$), 0.09 (s, 54H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.3, 133.5, 129.4, 127.3, 65.5, 26.6, 14.0, 0.5, -0.3.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 16.7, 10.4, -81.6.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3052, 2957, 2933, 2916, 2900, 2878, 2859, 1595, 1474, 1430, 1412, 1384, 1251, 1188, 1130, 1097, 1069, 923, 881, 840, 698.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{84}\text{H}_{156}\text{O}_{18}\text{Si}_{18}\text{Ag}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 2063.62, найдено 2063.20.

33d. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_8$ 45.

Циклосилсесквиоксан 45 был получен из *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксана 28 (0.25 г, 0.16 ммоль), аллилтриметилсилилового эфира 41 (0.63 мл, 3.84 ммоль) в растворе толуола (1.0 мл) в присутствии катализатора Карстеда (7 μL). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_8$ 45 был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 99 % (0.41 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.10 – 7.05 (m, 24H, -Ph), 6.84 (t, 16H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 3.38 (t, 16H, $J = 7.2$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.43 – 1.35 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.42 – 0.35 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.09 (s, 72H, $-\text{CH}_3$), 0.08 (s, 48H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.4, 133.6, 129.3, 127.3, 65.5, 26.6, 13.8, 0.5, -0.3.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 16.7, 10.1, -81.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3051, 2957, 2933, 2915, 2901, 2880, 2859, 1595, 1474, 1430, 1412, 1384, 1251, 1188, 1129, 1095, 1059, 923, 881, 840, 698.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{112}\text{H}_{208}\text{O}_{24}\text{Si}_{24}\text{Ag}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 2715.86, найдено 2716.91.

33e. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_{12}$ 46.

Циклосилсесквиоксан 46 был получен из трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(диметилсилокси)]циклододекасилоксана 22a (0.40 г, 0.51 ммоль), аллилтриметилсилилового эфира 41 (3.03 мл, 18.36 ммоль) в растворе толуола (1.0 мл) в присутствии катализатора Карстеда (7 μL). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_{12}$ 46 был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 99 % (1.18 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.41 (d, 16H, $J = 6.8$ Гц, -Ph), 7.35 – 7.27 (m, 20H, -Ph), 7.14 (t, 24H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 3.36 (t, 8H, $J = 7.2$ Гц, $-\text{CH}_2-$, *cis/cis*), 3.24 (t, 16H, $J = 7.3$ Гц, $-\text{CH}_2-$, *cis/trans*), 1.37 – 1.30 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$, *cis/cis*), 1.18 – 1.12 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, *cis/trans*), 0.30 – 0.24 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$, *cis/cis*), 0.11 (s, 36H, $-\text{CH}_3$, *cis/cis*), 0.07 (s, 72H, $-\text{CH}_3$, *cis/trans*), 0.00 – -0.06 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, *cis/trans*), -0.14 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), -0.28 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), -0.35 (s, 24H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 134.7, 134.7, 134.0, 133.7, 129.9, 129.8, 127.6, 127.6, 77.4, 77.2, 76.9, 65.6, 65.5, 26.6, 26.5, 13.7, 13.2, 0.3, 0.00, -0.2, -0.2, -0.3.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 16.6, 10.2, 9.5, -81.0, -81.1.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3051, 2957, 2933, 2915, 2901, 2881, 2859, 1595, 1474, 1431, 1412, 1384, 1250, 1189, 1138, 1096, 1062, 923, 881, 840, 699.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{168}\text{H}_{312}\text{O}_{36}\text{Si}_{36}\text{Ag}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 4020.33, найдено 4024.20.

34. Общая методики синтеза соединений 42а-46а.

Полученные по методике 33 циклосилсесквиоксаны 42-46 растворяли в EtOH (ректификат), добавляли CH_3COOH и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Растворитель отгоняли на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/175 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар.

34а. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_4$ 42а.

Циклосилсесквиоксан 42а был получен из $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_4$ 42 (0.52 г, 0.40 ммоль) в растворе этанола (5.2 мл) в присутствии CH_3COOH (6 μL , 0.10 ммоль). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_4$ 42а был получен в виде воскообразного вещества с выходом 95 % (0.39 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 7.39 (d, 8H, $J = 6.8$ Гц, -Ph), 7.31 (t, 4H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 7.14 (t, 8H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 3.51 (t, 8H, $J = 6.8$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.65 – 1.58 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.73 – 0.68 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.25 (s, 24H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 134.8, 133.9, 130.9, 128.4, 65.4, 27.4, 14.7, 0.6.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 11.4, -79.5.

ИК (ν/cm^{-1}): 3335 (br), 3074, 3052, 2956, 2932, 2875, 1594, 1472, 1430, 1412, 1252, 1180, 1131, 1103, 1058, 868, 841, 698.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{AgSi}_8$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 1123.22, найдено 1123.45.

34b. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_5$ 43а.

Циклосилсесквиоксан 43а был получен из $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_5$ 43 (0.29 г, 0.18 ммоль) в растворе этанола (3.0 мл) в присутствии CH_3COOH (6 μL , 0.10 ммоль). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_5$ 43а был получен в виде вязкой прозрачной бесцветной жидкости с выходом 94 % (0.21 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 7.28 (d, 10H, $J = 6.8$ Гц, -Ph), 7.25 (t, 5H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 7.02 (t, 10H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 3.49 (t, 10H, $J = 6.4$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 1.63 – 1.56 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.73 – 0.68 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.26 (s, 30H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 134.9, 134.2, 130.6, 128.2, 65.4, 27.5, 14.8, 0.8.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 10.9, -81.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 3335 (br), 3074, 3052, 2956, 2932, 2875, 1594, 1472, 1430, 1412, 1252, 1180, 1131, 1103, 1058, 868, 841, 698.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{55}\text{H}_{90}\text{AgO}_{15}\text{Si}_{10}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 1377.30, найдено 1376.70.

34с. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_6$ 44а.

Циклосилсесквиоксан 44а был получен из $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_6$ 44 (0.31 г, 0.16 ммоль) в растворе этанола (3.0 мл) в присутствии CH_3COOH (6 μL , 0.10 ммоль). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_6$ 44а был получен в виде воскообразного вещества с выходом 90 % (0.22 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 7.26 (d, 12H, $J = 6.8$ Гц, -Ph), 7.22 (t, 6H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 6.96 (t, 12H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 3.50 – 3.44 (m, 12H, -CH₂-), 1.60 – 1.53 (m, 12H, -CH₂-), 0.74 – 0.66 (m, 12H, -CH₂-), 0.23 (s, 36H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 135.1, 134.4, 130.4, 128.1, 65.4, 27.5, 14.9, 0.9.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 10.6, -81.5.

ИК (ν/cm^{-1}): 3334 (br), 3074, 3051, 2955, 2932, 2874, 1594, 1472, 1430, 1412, 1252, 1178, 1130, 1108, 1063, 868, 841, 699.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{66}\text{H}_{108}\text{AgO}_{18}\text{Si}_{12}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 1631.38, найдено 1631.60.

34d. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_8$ 45а.

Циклосилсесквиоксан 45а был получен из $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_8$ 45 (0.29 г, 0.11 ммоль) в растворе этанола (3.0 мл) в присутствии CH_3COOH (6 μL , 0.10 ммоль). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_8$ 45а был получен в виде белого порошка с выходом 92 % (0.21 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 7.21 (d, 16H, $J = 6.8$ Гц, -Ph), 7.15 (t, 8H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 6.93 (t, 16H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 3.47 – 3.43 (m, 16H, -CH₂-), 1.52 – 1.46 (m, 16H, -CH₂-), 0.63 – 0.57 (m, 16H, -CH₂-), 0.14 (s, 48H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 135.2, 134.5, 130.3, 128.1, 65.5, 27.5, 14.9, 0.9.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 10.2, -81.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 3334 (br), 3074, 3051, 2955, 2932, 2875, 1594, 1471, 1430, 1412, 1252, 1180, 1130, 1107, 1057, 868, 842, 699.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{88}\text{H}_{144}\text{AgO}_{24}\text{Si}_{16}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 2139.54, найдено 2141.29.

34e. Синтез $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_{12}$ 46а.

Циклосилсесквиоксан 45а был получен из $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OTMS}]\text{O}\}_{12}$ 46 (0.29 г, 0.08 ммоль) в растворе этанола (3.0 мл) в присутствии CH_3COOH (6 μL , 0.10 ммоль). Циклосилсесквиоксан $\{\text{PhSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}]\text{O}\}_{12}$ 46а был получен в виде воскообразного вещества с выходом 93 % (0.21 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 7.58 (d, 16H, $J = 6.9$ Гц, -Ph, *cis/trans*), 7.48 (d, 8H, $J = 6.9$ Гц, -Ph, *cis/cis*), 7.42 (t, 8H, $J = 7.5$ Гц, -C₆H₅), 7.37 (t, 4H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 7.29 – 7.22 (m, 24H, -Ph), 3.39 (t, 8H, $J = 6.9$ Гц, -CH₂-, *cis/cis*), 3.30 (t, 16H, $J = 6.9$ Гц, -CH₂-, *cis/trans*), 1.44 – 1.37 (m, 8H, -CH₂-, *cis/cis*), 1.26 – 1.20 (m, 16H, -CH₂-, *cis/trans*), 0.51 – 0.41 (m, 8H, -CH₂-, *cis/cis*), 0.25 – 0.16 (m, 16H, -CH₂-, *cis/trans*), -0.03 (s, 24H, -CH₃), -0.21 (s, 24H, -CH₃), -0.28 (s, 24H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 135.6, 135.6, 135.0, 134.6, 130.8, 130.7, 128.5, 65.5, 65.4, 27.6, 27.4, 14.7, 14.3, 0.9, 0.5, 0.4.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 10.3, 9.5, -80.9, -81.0.

ИК (ν/cm^{-1}): 3336 (br), 3074, 3051, 2954, 2932, 2875, 1594, 1472, 1430, 1412, 1253, 1178, 1131, 1113, 1058, 867, 842, 700.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{132}\text{H}_{216}\text{AgO}_{36}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 3155.86, найдено 3159.85.

35. Общая методика синтеза соединений 51-55.

В одногорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали *цис*-тетра[винил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 15с или *цис*-тетра[винил(триметилсилокси)]циклотетрасилоксан 47, 1-децилтиол 48, тиоуксусную 49 или тиогликолевую кислоту 50 и ТГФ или пентан. Затем реакцию инициировали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм). Перемешивание продолжалось в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/357(850) мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар.

35a. Синтез соединения 51.

Циклосилсесквиоксан 51 был получен из *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(Vin)]₄ 15с (0.1 г, 0.15 ммоль) и 1-децилтиола 48 (0.41 г, 2.29 ммоль) в растворе пентана (4.3 мл) с выходом 95 % (0.29 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.19 (s, 24H, -SiCH₃), 0.89-0.93 (m, 30H, -Si-CH₂-), 0.95-0.98 (m, 8H, -C₁₀H₂₁), 1.21-1.34 (m, 102H, -C₁₀H₂₁), 1.35-1.43 (m, 16H, -C₁₀H₂₁), 1.56-1.62 (m, 18H, -C₁₀H₂₁), 2.49-2.60 (m, 28, -C₁₀H₂₁; -S-CH₂-).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 39.23, 34.07, 32.26, 32.10, 31.95, 31.93, 29.69, 29.67, 29.63, 29.42, 29.40, 29.37, 29.11, 22.71, 22.70, 18.72, 15.13, 14.13, 0.35.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 8.98, -70.93.

ИК (ν/cm^{-1}): 2954, 2924, 2853, 1462, 1417, 1376, 1273, 1255, 1173, 1109, 1060, 1006, 886, 841, 787, 721.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{104}\text{H}_{228}\text{NO}_8\text{S}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 2099.3375, найдено 2099.3379, рассчитано для $\text{C}_{104}\text{H}_{224}\text{NaO}_8\text{S}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 2104.2939, найдено 2104.2933.

35b. Синтез соединения 52.

Циклосилсесквиоксан 52 был получен из *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₃]₄ 47 (0.1 г, 0.16 ммоль) и тиоуксусной кислоты 49 (0.1 г, 1.25 ммоль) в растворе ТГФ (2 мл) с выходом 95 % (0.14 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 0.23 (s, 36H, -SiCH₃), 1.02-1.05 (m, 8H, -Si-CH₂-), 2.3 (s, 12H, -C(O)CH₃), 2.97-3.00 (m, 8H, -S-CH₂-).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 194.58, 29.72, 23.91, 15.11, 1.13.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 10.14, -71.46.

ИК (ν/cm^{-1}): 2999, 2900, 1695, 1412, 1278, 1253, 1118, 1062, 845, 757, 627.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{NO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 962.1778, найдено 962.1773, рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{NaO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 967.1332, найдено 967.1327.

35c. Синтез соединения 53.

Циклосилсесквиоксан 53 был получен из *цис*- $[\text{VinSi}(\text{O})\text{OSi}(\text{Me})_2(\text{Vin})]_4$ 15с (0.1 г, 0.15 ммоль) и тиоуксусной кислоты 49 (0.18 г, 2.32 ммоль) в растворе ТГФ (2.8 мл) с выходом 95 % (0.18 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 0.30 (s, 24H, -SiCH₃), 1.04-1.11 (m, 16H, -Si-CH₂-), 2.3 (s, 24H, -C(O)CH₃), 2.97-3.01 (m, 16 H, -S-CH₂-).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 194.59, 29.75, 24.05, 23.88, 18.88, 15.08, -0.37.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 9.09, -71.14.

ИК (ν/cm^{-1}): 2998, 2928, 2898, 1689, 1411, 1354, 1255, 1134, 1057, 956, 841, 788, 704, 626.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{NO}_{16}\text{S}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1314.1710, найдено 1314.1704, рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{NaO}_{16}\text{S}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 1319.1264, найдено 1319.1258.

35d. Синтез соединения 54.

Циклосилсесквиоксан 54 был получен из *цис*- $[\text{VinSi}(\text{O})\text{OSi}(\text{Me})_3]_4$ 47 (0.5 г, 0.78 ммоль) и тиогликолевой кислоты 50 (0.6 г, 6.24 ммоль) в растворе ТГФ (6 мл) с выходом 98 % (0.78 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 0.20 (s, 36H, -SiCH₃), 1.00-1.04 (m, 8H, -Si-CH₂-), 2.79-2.82 (m, 8H, -S-CH₂-), 3.31 (br s, 12H, -CH₂-COOH).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 171.36, 32.65, 26.87, 14.21, 1.12.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 10.0, -70.96.

ИК (ν/cm^{-1}): 2958, 2675, 1720, 1709, 1422, 1286, 1252, 1181, 1116, 1060, 843, 757, 687. 575, 447.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{NO}_{16}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1026.1575, найдено 1026.1570, рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{NaO}_{16}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 1031.1129, найдено 1031.1124.

35e. Синтез соединения 55.

Циклосилсесквиоксан 55 был получен из *цис*- $[\text{VinSi}(\text{O})\text{OSi}(\text{Me})_2(\text{Vin})]_4$ 15с (0.1 г, 0.15 ммоль) и тиогликолевой кислоты 50 (0.21 г, 2.32 ммоль) в растворе ТГФ (2.1 мл) с выходом 93 % (0.19 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 0.27 (s, 24H, -SiCH₃), 1.06-1.09 (m, 16H, -Si-CH₂-), 2.79-2.84 (m, 16H, -S-CH₂-), 3.30-3.33 (m, 20H, -CH₂COOH).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 171.57, 171.27, 32.74, 32.68, 27.00, 26.85, 17.91, 14.14, -0.27.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 9.19 (Si-CH₃), -70.69 (SiO_{1.5}).

ИК (ν/cm^{-1}): 2955, 1708, 1422, 1283, 1254, 1109, 1058, 892, 841, 785, 683, 576.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{NO}_{24}\text{S}_8\text{Si}_8$ [(M+NH₄)⁺]: 1442.1303, найдено 1442.1298, рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{NaO}_{24}\text{S}_8\text{Si}_8$ [(M+Na)⁺]: 1447.0857, найдено 1447.0852.

36. Винилдиметилсилан 56 был получен по методике [263].

37a. Синтез диметил(2-(фенилтио)этил)силана 58.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали фенилтиол (0.3 г, 2.7 ммоль), винилдиметилсилан 56 (0.47 г, 5.4 ммоль) и гексан. Затем реакцию инициировали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм). Перемешивание продолжалось в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/360 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар. Диметил(2-(фенилтио)этил)силан 58 был получен с выходом 98 % (0.52 г).

37b. Синтез диметил(2-(фенилтио)этил)силана 58.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали пентан (1 мл), виметил(винил)силан (0.1 г, 1.15 ммоль), фенилтиол (0.13 г, 1.2 ммоль) и AIBN (3 мг). Реакцию проводили в течение 3 часов при температуре 85 °C. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/850 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар. Диметил(2-(фенилтио)этил)силан 58 был получен с выходом 98 % (0.22 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, C₆D₆, ppm): δ 7.28 (d, 2H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 7.03 (t, 2H, $J = 7.7$ Гц, -Ph), 6.93 (t, 1H, $J = 7.4$ Гц, -Ph), 4.00 – 3.95 (sept, 1H, -SiH), 2.83 – 2.78 (m, 2H, -S-CH₂-), 0.90 – 0.85 (m, 2H, -Si-CH₂-), -0.10 (d, 6H, $J = 3.7$ Гц, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, C₆D₆, ppm): δ 137.49, 129.04, 128.77, 125.53, 29.56, 14.27, -4.96.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, C₆D₆, ppm): δ -13.76.

ИК (ν/cm^{-1}): 3075, 3060, 2958, 2920, 2857, 2115, 1585, 1481, 1439, 1262, 1250, 1164, 1092, 1069, 1026, 1012, 906, 886, 837, 738, 691 cm^{-1} .

CHN: Рассчитано для C₆H₁₆OSi₂ %: C, 61.16; H, 8.21; S, 16.33; Si, 14.30. Найдено, %: C, 61.14; H, 8.23; S, 16.32; Si, 14.31 %.

38. Синтез соединения 59a.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали тиогликолевую кислоту 50 (0.24 г, 1.37 ммоль), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.10 г, 0.17 ммоль) и ТГФ (1.3 мл). Затем реакцию инициировали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм). Перемешивание продолжалось

в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/357 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар. Циклосилсесквиоксан 59a был получен с выходом 73 % (0.16 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 0.27–0.31 (d, 24H, $J = 2.0$ Гц, -SiCH₃); 1.00–1.10 (m, 8H, -Si-CH₂-); 2.78–2.83 (m, 8H, -S-CH₂-); 3.30–3.32 (m, 8H, S-CH₂-COOH); 4.78–4.83 (sept, 4H, -SiH).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 171.33, 32.16, 26.65, 13.68, -0.10

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ -4.29, -69.60

ИК (ν/cm^{-1}): 2961, 2136, 1711, 1422, 1286, 1255, 1114, 1068, 904, 837, 772.

39. Синтез соединения 59b.

В одногорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали фенилтиол 57 (0.45 г, 4.1 ммоль), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.3 г, 0.51 ммоль) и пентан (8 мл). Затем реакцию инициировали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм). Перемешивание продолжалось в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/850 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар. Циклосилсесквиоксан 59b был получен с выходом 99 % (0.56 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, ppm): δ 0.23–0.26 (d, 24H, $J = 1.6$ Гц, -SiCH₃); 0.93–1.01 (m, 8H, -Si-CH₂-); 2.91–2.98 (m, 8H, -S-CH₂-); 4.75–4.78 (sept, 4H, -SiH); 7.19–7.16 (m, 4H, -Ph) 7.21–7.33 (m, 16H, -Ph).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl₃, ppm): δ 136.47, 129.25, 129.00, 126.04, 28.39, 14.16, 0.56.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl₃, ppm): δ -4, -69.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3059, 2959, 2923, 2136, 1584, 1480, 1438, 1277, 1253, 1112, 1066, 904.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для C₄₀H₆₈NO₈S₄Si₈ [M+NH₄]⁺: 1042.1976, найдено 1042.1967; рассчитано для C₄₀H₆₄NaO₈S₄Si₈ [M+Na]⁺: 1047.1530, найдено 1047.1937; рассчитано для C₄₀H₆₄KO₈S₄Si₈ [M+K]⁺: 1063.1270, найдено 1063.1291; рассчитано для C₄₀H₆₅O₈S₄Si₈ [M+H]⁺: 1025.1711, найдено 1025.1681.

40. Синтез соединения 59с.

В одногорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали тиоуксусную кислоту 49 (0.1 г, 1.37 ммоль), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.1 г, 0.17 ммоль) и пентан (2 мл). Затем реакцию инициировали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм). Перемешивание продолжалось в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/850 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар. Циклосилсесквиоксан 59с был получен с выходом 90 % (0.13 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 0.30–0.34 (d, 24H, $J = 2.0$ Гц, -SiCH₃); 1.01–1.11 (m, 8H, -Si-CH₂-); 2.27–2.33 (m, 12H, -CH₃-COOH); 2.95–3.04 (m, 8H, -S-CH₂-); 4.80–4.85 (sept, 4H, -SiH).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 194.57, 29.71, 23.70, 14.57, -0.12.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ -4.07, -70.08

ИК (ν/cm^{-1}): 2961, 2930, 2902, 2136, 1735, 1699, 1695, 1684, 1412, 1353, 1282, 1254, 1183, 1116, 1073, 1011, 954, 903, 866, 837, 772, 627, 592.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{NO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: 908.1119, найдено 908.1113; рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{NaO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 911.0701, найдено 911.0713; рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{KO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[\text{M}+\text{K}]^+$: 927.0440, найдено 927.0452.

41. Синтез соединения 59d.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (1 мл), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.1 г, 1.17 ммоль), 3-(меркаптопропил)триметоксисилан (0.2 г, 0.98 ммоль) и AIBN (2 мг). Реакцию проводили в течение 5 часов при температуре 80 °С в инертной атмосфере. Затем растворитель отгоняли на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Чистый продукт выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар. Циклосилсесквиоксан 59d был получен с выходом 97 % (0.19 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, ppm): δ 4.75 (sept, 4H, -SiH), 3.57 (s, 36H, -OCH₃), 2.55 (t, 16H, $J = 7.6$ Гц, -S-CH₂-), 1.74–1.67 (m, 8H, -CH₂-), 0.94–0.90 (m, 8H, -CH₂-), 0.80–0.76 (m, 8H, -CH₂-), 0.24 (d, $J = 2.8$ Гц, 24H).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl₃, ppm): δ 50.51, 34.96, 26.27, 22.83, 14.63, 8.64, 0.51.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl₃, ppm): δ -4.37, -42.27, -69.77.

ИК (ν/cm^{-1}): 2943, 2840, 2136, 1456, 1418, 1341, 1281, 1254, 1180, 1088, 1009, 953, 907, 816, 771, 630.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{108}\text{NO}_{20}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: 1388.3548, найдено 1388.3507; рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{104}\text{NaO}_{20}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1392.3126, найдено 1392.3123; рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{104}\text{KO}_{20}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[\text{M}+\text{K}]^+$: 1409.2645, найдено 1409.2841.

MALDI-ToF m/z : рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{104}\text{AgO}_{20}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[(\text{M} + \text{Ag})]^+$ 1475.23, найдено 1477.33.

42. Синтез соединения 59e.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (1 мл), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.04 г, 0.08 ммоль), 3-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гептадекафторнонил)окси)пропан-1-тиол 61 (0.2 г, 0.39 ммоль) и

AIBN (4 мг). Реакцию проводили в течение 5 часов при температуре 80 °С в инертной атмосфере. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Чистый продукт выделяли методом препаративной хроматографии. Циклосилсесквиоксан 59e был получен с выходом 85 % (0.17 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 4.78 – 4.74 (sept, 4H, -SiH), 3.95 (t, 8H, $J = 14.0$ Гц, -CH₂-O-), 3.72 (t, 8H, $J = 6.1$ Гц, -O-CH₂-), 2.62 (t, 8H, $J = 7.2$ Гц, -S-CH₂-), 2.59 – 2.55 (m, 8H, -CH₂-S-), 1.93 – 1.86 (m, 8H, -CH₂-), 0.96 – 0.90 (m, 8H, -Si-CH₂-), 0.25 (d, 24H, $J = 2.7$ Гц, -CH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 118.26, 117.68, 115.97, 115.63, 114.02 – 113.45, 113.35 – 112.57, 111.43 – 110.17, 109.02 – 108.01, 71.51, 67.85, 29.35, 28.36 – 28.01, 26.36, 14.50, 0.40.

^{19}F ЯМР (470.55 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -80.88 (t, $J = 9.5$ Гц), -119.81 (s), -122.10 (s), -122.85 (s), -123.52 (s), -126.25 (s).

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, C_6D_6 , ppm): δ -4.0, -69.4.

ИК (ν/cm^{-1}): 2961, 2920, 2137, 1203, 1148, 1064, 903, 771, 667.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{64}\text{H}_{77}\text{F}_{68}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 2681.1366, найдено 2681.1181.

42. Синтез соединения 59f.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (1 мл), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.30 г, 0.513 ммоль), додецил-1-тиол 62 (0.539 г, 2.67 ммоль) и AIBN (40 мг). Реакцию проводили в течение 5 часов при температуре 80 °С в инертной атмосфере. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Избыток тиола отделяли трёхкратным переосаждением в системе толуол-ацетонитрил (1:5, 10% раствор в толуоле). Циклосилсесквиоксан 59f был получен с выходом 88 % (0.17 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 5.08 (sept, 4H, $J = 5.5, 2.7$ Гц, -SiH), 2.87 – 2.81 (t, 8H, -S-CH₂-), 2.58 – 2.53 (t, 8H, -S-CH₂-), 1.67 (m, 8H, -CH₂-), 1.42 (t, 8H, -CH₂-), 1.33 (s, 48H, -CH₂-), 1.26 – 1.21 (t, 8H, -Si-CH₂-), 0.93 (t, 12H, $J = 6.9$ Гц, -CH₃), 0.32 (d, 24H, $J = 2.8$ Гц, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 32.50, 30.35 – 30.05, 29.89, 29.52, 27.00, 23.1, 15.25.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -4.45, -69.28.

ИК (ν/cm^{-1}): 2956, 2924, 2854, 2138, 1467, 1420, 1378, 1278, 1253, 1176, 1115, 1068, 1008, 906, 836, 771, 722.

42. Синтез соединения 59g.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (1 мл), *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (0.1 г, 0.17 ммоль), децил-1-тиол 48 (0.18 г, 1.02 ммоль) и AIBN (14 мг). Реакцию проводили в течение 5 часов при температуре 80 °С в инертной атмосфере. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при

температуре 50 °C/77 мбар. Избыток тиола отделяли трёхкратным переосаждением в системе толуол-ацетонитрил (1:5, 10% раствор в толуоле). Циклосилсесквиоксан 59f был получен с выходом 88 % (0.17 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 4.75 – 4.77 (sept, 4H, -SiH), 2.59 – 2.56 (m, 8H, -S-CH₂-), 2.53 (t, 8H, $J = 7.4$ Гц, -S-CH₂-), 1.63 – 1.56 (m, 8H, -CH₂-), 1.42 – 1.37 (m, 8H, -CH₂-), 1.32 – 1.27 (m, 48H, -CH₂-), 0.96 – 0.92 (m, 8H, -Si-CH₂-), 0.90 (t, 12H, $J = 7.0$ Гц, -CH₃), 0.25 (d, 24H, $J = 2.7$ Гц, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 32.07, 31.93, 29.64, 29.61, 29.37, 29.09, 26.43, 22.70, 14.65, 14.12, 0.54.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -4.35, -69.75.

ИК (ν/cm^{-1}): 2924, 2853, 2137, 1466, 1253, 1176, 1116, 1065, 907, 836, 771.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{56}\text{H}_{129}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1281.6724, найдено 1281.6719.

43. Синтез тиолсодержащего силсесквиоксанового олигомера 63.

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 3-меркаптопропилтриметоксисилан 60 (50 г, 0.25 моль), уксусную кислоту (178.33 г, 2.97 моль), гексаметилдисилоксан (23 г, 0.14 моль) и ацетилхлорид (0.5 г, 0.0064 моль). Реакцию проводили при кипячении в течение 24 ч. Затем к реакционной смеси добавляли толуол (200 мл). Далее раствор промывали дистиллированной водой и сушили над Na_2SO_4 . Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Силсесквиоксан 63 был получен с выходом 98 %.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.17 – 0.07 (m, 9H, -SiCH₃), 0.80 – 0.53 (m, 2H, -CH₂-), 1.39 – 1.26 (m, 1H, -SH), 1.78 – 1.58 (m, 2 H, -CH₂-SH), 2.61 – 2.47 (m, 2H, -Si-CH₂-).

Данные ГПХ: $M_n = 780$ Да, $M_w = 840$ Да, PDI = 1.08.

44. Синтез аэрогеля 64.

Аэрогель 64 был получен в пять последовательных стадий. На первом этапе все компоненты – *цис*-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с, силсесквиоксан 63, AIBN (5 мг) и пентан в качестве соразтворителя, загружали в стальной автоклав высокого давления (20 мл). Затем при комнатной температуре реактор заполняли CO_2 до давления 250 атм с помощью насоса (SCF-24, Scientific systems Inc., США). После этого реакционную смесь диспергировали в ультразвуковой бане при 40 °C в течение 10 мин. Последняя процедура необходима для солюбилизации всех компонентов в scCO_2 . На следующем этапе реактор помещали в воздушную печь и выдерживали при температуре 85 °C в течение 1 ч. Следует отметить, что в этих условиях давление в реакторе повышается до 750 атм. Затем реактор охлаждали до 40 °C и тщательно удаляли CO_2 . На

последнем этапе реактор открывали и извлекали аэрогель. Плотность аэрогеля составила 0.26 г/мл.

ИК (ν/cm^{-1}): 755, 841, 907, 1059, 1116, 1180, 1257, 1340, 1418, 1451, 1698, 2141, 2858, 2928, 2961.

45. Синтез монолита 65.

цис-[VinSi(O)OSi(Me)₂(H)]₄ 14с (1.15 г, 1.97 ммоль) и силсесквиоксан 63 (1.77 г, 7.88 ммоль) смешивали на тефлоновой подложке. Реакцию инициировали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм) в течение 5 минут при комнатной температуре. В результате был получен жесткий прозрачный сшитый продукт 65.

ИК (ν/cm^{-1}): 840, 902, 1049, 1101, 1252, 2137, 2855, 2925, 2158.

46. Диметил((фенилтио)метил)силан 66 был синтезирован по методике [264].

47. Синтез (3-(диметил((фенилтио)метил)силил)пропокси)-триметилсилана 69.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (0.5 мл), диметил((фенилтио)метил)силан 66 (0.051 г, 0.28 ммоль), триметилсилиловый эфир аллилового спирта 41 (0.11 г, 0.84 ммоль) катализатор Карстеда (0.001% мол). Реакцию проводили в течение 48 часов при температуре 60 °С. Затем растворитель отгоняли на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Выход целевого продукта 69 составил 99 % (0.087 г).

¹H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, ppm): δ 7.34 – 7.28 (m, 4H, -Ph), 7.14 (t, 1H, $J = 7.0, 1.7$ Гц, -Ph), 3.59 (t, 2H, $J = 7.0$ Гц, -CH₂-O-), 2.23 (s, 2H, -S-CH₂-), 1.68 – 1.59 (m, 2H, -CH₂-), 0.71 – 0.64 (m, 2H, -CH₂-), 0.20 (s, 6H, -CH₃), 0.16 (s, 9H, -CH₃).

¹³C ЯМР (125.47 МГц, CDCl₃, ppm): δ 140.34, 128.69, 126.05, 124.66, 65.37, 26.94, 16.96, 10.81, -0.40, -3.29.

²⁹Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl₃, ppm): δ 17.22, 3.33.

ИК (ν/cm^{-1}): 3075, 3060, 2956, 2930, 2886, 2724, 1583, 1480, 1439, 1410, 1391, 1296, 1250, 1189, 1159, 1095, 1052, 1026, 1007, 922, 879, 842, 737, 697, 689.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для C₁₅H₂₉OSSi₂ [M+H]⁺: 313.1472, найдено 313.1475; рассчитано для C₁₅H₃₂NOSSi₂ [M+NH₄]⁺: 330.1738, найдено 330.1732; рассчитано для C₁₅H₂₈NaOSSi₂ [M+Na]⁺: 335.1292, найдено 335.1293.

48. Синтез соединения 70.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (0.5 мл), диметил(3-(фенилтио)пропил)силан 67 (0.051 г, 0.24 ммоль), триметилсилиловый эфир аллилового спирта 41 (0.09 г, 0.73 ммоль) катализатор Карстеда (в разных сериях использовали 0.1, 0.3, 1 и 3% мол). 72 часов при 60, 80 или 100 °С. Исследование

полученной смеси методом ^1H ЯМР показало медленное и неполное образование продукта гидросилилирования.

49. Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1-(2-(фенилтио)этил)-3-(3-((триметилсилил)окси)пропил)дисилоксана 71.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (0.5 мл), 1,1,3,3-тетраметил-1-(2-(фенилтио)этил)дисилоксан 68 (0.18 г, 0.67 ммоль), триметилсилиловый эфир аллилового спирта 41 (0.17 г, 1.33 ммоль) катализатор Карстеда (0.5% мол). Реакцию проводили в течение 24 часов при температуре 60 °С. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Выход целевого продукта 71 составил 95 % (0.26 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 0.08 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 0.12 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 0.14 (s, 9H, $-\text{CH}_3$); 0.48 – 0.51 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 0.95 – 0.98 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.52 – 1.59 (m, 2H); 2.96 – 3.02 (m, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$); 3.52 – 3.56 (t, 2H, $J = 4.8$ Гц, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 7.18 – 7.20 (m, 2H, $-\text{Ph}$), 7.28 – 7.33 (m, 3H, $-\text{Ph}$).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 137.17, 128.91, 128.83, 125.66, 65.46, 28.79, 26.56, 18.58, 14.05, 0.44, 0.29, - 0.39.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 17.02, 8.72, 5.93.

ИК (ν/cm^{-1}): 2956, 1252, 1092, 1060, 840, 796, 737, 691.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NaO}_2\text{SSi}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 423.1636, найдено 423.1621.

50. Синтез циклосилсесквиоксана 73.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (1.5 мл), соединение 59g (0.1 г, 0.1 ммоль), триметилсилиловый эфир аллилового спирта 41 (0.09 г, 0.8 ммоль), катализатор Карстеда (0.2% мол). Реакцию проводили в течение 48 часов при комнатной температуре. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Выход целевого продукта 73 составил 98 % (0.15 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.45 (d, 8H, $-\text{Ph}$), 7.18 (t, 8H, $-\text{Ph}$), 7.03 (t, 4H, $-\text{Ph}$), 3.66 (t, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.18 (t, 8H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 1.44 – 1.36 (m, 8H), 1.76 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.21 (t, 8H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.79 (t, 8H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.33 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 0.24 (s, 36H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 137.03, 129.44, 129.11, 126.01, 65.07, 28.77, 26.72, 14.86, 14.05, 0.17, -0.50.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 15.73, 10.93, -70.90.

ИК (ν/cm^{-1}): 3060, 2956, 2929, 1585, 1481, 1439, 1252, 1177, 1110, 1060, 922, 841, 789, 737, 690. 51. Синтез циклосилсесквиоксана 74.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (0.5 мл), соединение 59b (0.15 г, 0.12 ммоль), триметилсилиловый эфир

аллилового спирта 41 (0.25 г, 1.44 ммоль), катализатор Карстеда (0.2% мол). Реакцию проводили в течение 24 часов при температуре 60 °С. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Выход целевого продукта 74 составил 94 % (0.2 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ 3.53 (t, 8H, $J = 7.0$ Гц, -O-CH₂-), 2.58 – 2.50 (m, 16H, -S-CH₂-), 1.62 – 1.51 (m, 16H, -CH₂-), 1.44 – 1.36 (m, 8H, -Si-CH₂-), 1.28 (s, 56H, -C₁₀H₂₁), 0.90 (t, 20H, $J = 6.9$ Гц, -C₁₀H₂₁), 0.59 – 0.53 (m, 8H, -Si-CH₂-), 0.15 (s, 24H, -CH₃), 0.13 (s, 36H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ 65.30, 32.16, 31.93, 29.66, 29.64, 29.40, 29.38, 29.12, 26.66, 26.42, 22.70, 15.23, 14.12, 13.77, 0.13, -0.43.

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ 16.91, 10.48, -71.25.

ИК (ν/cm^{-1}): 2956, 2925, 2855, 1251, 1176, 1098, 1064, 1008, 922, 879, 841, 789.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{80}\text{H}_{188}\text{NO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: 1821.0218, найдено 1821.0185; рассчитано для $\text{C}_{80}\text{H}_{184}\text{NaO}_{12}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1823.9794, найдено 1824.0050.

52. Синтез циклосилесквиоксана 75.

В пробирку для работы под высоким давлением, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (0.5 мл), соединение 59e (0.1 г, 0.037 ммоль), триметилсилиловый эфир аллилового спирта 41 (0.19 г, 1.48 ммоль), катализатор Карстеда (0.6% мол). Реакцию проводили в течение 24 часов при температуре 60 °С. Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Выход целевого продукта 75 составил 90 % (0.11 г).

^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ 3.95 (t, 8H, $J = 14.0$ Гц, -O-CH₂-), 3.72 (t, 8H, $J = 6.1$ Гц, -O-CH₂-), 3.53 (t, 8H, $J = 6.9$ Гц, -O-CH₂-), 2.62 (t, 8H, $J = 7.1$ Гц, -S-CH₂-), 2.58 – 2.53 (m, 8H, -S-CH₂-), 1.90 (m, 8H, Si-CH₂-), 1.59 – 1.51 (m, 8H, -CH₂-), 0.93 – 0.87 (m, 8H, -CH₂-), 0.59 – 0.54 (m, 8H, Si-CH₂-), 0.15 (s, 24H, -CH₃), 0.12 (s, 36H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (125.47 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ 118.25, 117.70, 115.96, 115.64, 113.90 – 113.29, 113.23 – 112.54, 111.28 – 110.26, 108.96 – 107.98, 71.51, 67.82, 65.24, 29.35, 28.24, 26.53, 26.39, 15.10, 13.74, 0.06, -0.54.

^{19}F ЯМР (470.55 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ -80.93 (t, $J = 10.3$ Гц, 12H), -119.86 (s, 8H), -122.13 (s, 24H), -122.89 (s, 8H), -123.55 (s, 8H), -126.29 (s, 8H).

^{29}Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl_3 , ppm.): δ 16.98, 10.76, -71.48.

ИК (ν/cm^{-1}): 2959, 2930, 2882, 1334, 1243, 1212, 1135, 1098, 1063, 1009, 922, 879, 843, 790, 745, 722, 704, 660, 557, 531.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{88}\text{H}_{136}\text{F}_{68}\text{NO}_{16}\text{S}_4\text{Si}_{12}$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: 3218.4887, найдено 3218.4882.

53a. Синтез цис-тритолилциклотрисилоксанолята натрия 77.

Толилтриэтоксисилан 76 (1.43 г, 5.6 ммоль) растворяли в 20 мл этанола, содержащего H_2O (1 мл, 55.6 ммоль) ($\text{H}_2\text{O}:\text{Si} = 10$), и при перемешивании добавляли (0.252 г, 6.3 ммоль) гидроксида натрия. Наблюдалось помутнение реакционной смеси. Затем реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 10 минут до выпадения продукта в виде белых кристаллов. Продукт отфильтровывали и выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар/70 °С. $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_3(\text{Na}^+)\}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ был получен с выходом 89 % (1.02 г) в виде кристаллического порошка.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Na}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ %: C, 41.16; H, 5.10; Si, 13.75; Na, 11.26. Найдено, %: C, 41.10; H, 5.16; Si, 13.42; Na, 11.42.

53b. Синтез цис-тритолилциклотрисилоксанолята натрия 77.

Толилтриэтоксисилан 76 (1.17 г, 4.6 ммоль), этанол (17 мл), воду (0.83 мл, 46 ммоль) ($\text{H}_2\text{O}:\text{Si} = 10$) и гидроксид натрия (0.184 г, 4.6 ммоль) смешивали при перемешивании и нагревании. Когда реакционная масса помутнела, по каплям при перемешивании добавляли дополнительное количество воды (2.2 мл, 122 ммоль), пока реакционная масса не стала прозрачной. Конечное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ составило 36.5. При охлаждении наблюдалось выпадение белых кристаллов из прозрачного раствора. Кристаллы отфильтровывали и выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар/70 °С. Полученный продукт был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции. $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_3(\text{Na}^+)\}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был получен с выходом 78 % (0.88 г) в виде кристаллического порошка.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Na}_3\text{Si}_3\text{O}_8$ %: C, 44.96; H, 4.51; Si, 15.08; Na, 12.32. Найдено, %: C, 43.77; H, 4.22; Si, 15.23; Na, 12.43.

54. Синтез цис-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия 78.

Толилтриэтоксисилан 76 (4.74 г, 18.6 ммоль), *n*-бутанол (60 мл), гидроксид натрия (0.744 г, 18.6 ммоль) и воду (0.334 мл, 18.6 ммоль) перемешивали при нагревании, пока реакционная масса не стала прозрачной, и затем перемешивали еще 30 минут. Белые кристаллы выпадали из раствора в течение нескольких дней при -18 °С. Из маточного раствора был выделен монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Продукт отфильтровывали и выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар/70 °С. $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_4(\text{Na}^+)_4\} \cdot 7\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ был получен с выходом 79 % (4.8 г) в виде белого кристаллического порошка.

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{56}\text{H}_{110}\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{21}$ %: C, 50.80; H, 8.37; Si, 8.48; Na, 6.95. Найдено, %: C, 50.39; H, 8.24; Si, 8.75; Na, 7.08.

55. Перегруппировка цис-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия в цис-тритолилциклотрисилоксанолят натрия.

1.6 г цис-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия 78 ($\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_4(\text{Na}^+)_4\} \cdot 7\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяли в 5 мл этанола при нагревании,

содержащего 0.25 мл воды. Из горячего раствора образовывались бесцветные квадратные кристаллы. Из маточного раствора был выделен монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Продукт отфильтровывали и выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар/70 °С. *Цис*-тритолилциклотрисилоксанолят натрия $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_3(\text{Na}^+)_3\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ был получен с выходом 74 % (0.73 г).

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Na}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ %: C, 41.16; H, 5.10; Si, 13.75; Na, 11.26. Найдено, %: C, 40.98; H, 5.26; Si, 13.35; Na, 11.29.

56. *Перегруппировка цис- тритолилциклотрисилоксанолята натрия в цис-тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия.*

0.32 г *цис*-тритолилциклотрисилоксанолята натрия (эксперимент 2) формулы $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_3(\text{Na}^+)_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 6 мл *n*-BuOH при нагревании. В течение нескольких дней после фильтрации опалесцирующего раствора и его последующего охлаждения до комнатной температуры образовались белые игольчатые кристаллы. Из маточного раствора был выделен монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Продукт отфильтровывали и выделяли вакуумной дистилляцией при 1 мбар/70 °С. *Цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия $\{[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{O})\text{O}^-]_4(\text{Na}^+)_4\} \cdot 8\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ был получен с выходом 65 % (0.39 г).

CHN: Рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{120}\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ %: C, 55.87; H, 8.43; Si, 8.71; Na, 7.13. Найдено, %: C, 50.39; H, 8.55; Si, 8.20; Na, 7.00.

57. *Синтез цис-три[толил(триметилсилокси)]циклотрисилоксана 79.*

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (15 мл), Me_3SiCl (0.73 мл, 5.7 ммоль) и пиридин (0.23 мл, 3 ммоль). Затем при перемешивании добавляли (0.5 г, 0.96 ммоль) *цис*-тритолилциклотрисилоксанолят натрия 77. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. После этого осадок отфильтровывали. Раствор промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили над Na_2SO_4 . Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Чистый продукт получали перекристаллизацией из раствора горячего этанола. Из маточного раствора был выделен монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. *Цис*-три[толил(триметилсилокси)]циклотрисилоксан 79 был получен с выходом 75 % (0.49 г) в виде белого кристаллического вещества.

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.40 (d, 6H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 7.08 (d, 6H, $J = 7.6$ Гц, -Ph) 2.33 (s, 9H, -Ph-CH₃), 0.22 (s, 27H, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц CDCl_3 , ppm): δ 139.9, 134.0, 129.0, 128.4, 21.6, 1.8.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц CDCl_3 , ppm): δ 11.0, -70.1.

ИК (ν/cm^{-1}): 3072, 3016, 2921, 1606, 1255, 1127, 1036.

CHN: рассчитано для $C_{30}H_{48}Si_6O_6$ %: C, 53.26; H, 7.38; Si, 24.70. Найдено, %: C, 51.54; H, 7.17; Si, 24.96.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{30}H_{49}O_6Si_6$ $[(M+H)^+]$: 673.21, найдено 673.21; рассчитано для $C_{30}H_{52}NO_6Si_6$ $[(M+NH_4)^+]$: 690.24, найдено 690.24; рассчитано для $C_{30}H_{48}NaO_6Si_6$ $[(M+Na)^+]$: 695.20, найдено 695.20; рассчитано для $C_{30}H_{48}KO_6Si_6$ $[(M+K)^+]$: 711.17, найдено 711.17.

58. Синтез *цис-тетра*[толил(триметилсилокси)]циклотетрасилоксана 80.

Цис-тетра[толил(триметилсилокси)]циклотетрасилоксан 80 был получен аналогично методике 57 *цис-тетратолилциклотетрасилоксанолята* натрия 78 (1.68 г, 1.27 ммоль), Me_3SiCl (6.31 мл, 49.6 ммоль), пиридина (3.54 мл, 44 ммоль) в растворе толуола (30 мл) с выходом 88 % (1.10 г). Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был выделен из раствора этанола.

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 7.24 (d, 6H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 6.95 (d, 6H, $J = 7.6$ Гц, -Ph) 2.30 (s, 9H, -Ph-CH₃), 0.20 (s, 27H, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц $CDCl_3$, ppm): δ 139.3, 134.1, 129.9, 128.1, 21.6, 1.9.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц $CDCl_3$, ppm): δ 10.1, -79.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 3071, 3017, 2960-2921, 1606, 1255, 1133, 1055.

CHN: рассчитано для $C_{40}H_{64}Si_8O_8$ %: C, 53.52; H, 7.19; Si, 25.03. Найдено, %: C, 52.54; H, 7.17; Si, 24.96.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{40}H_{68}NO_8Si_8$ $[(M+NH_4)^+]$: 914.31, найдено 914.31; рассчитано для $C_{40}H_{64}NaO_8Si_8$ $[(M+Na)^+]$: 919.27, найдено 919.27; рассчитано для $C_{40}H_{64}KO_8Si_8$ $[(M+K)^+]$: 935.24, найдено 935.24.

59. Синтез *цис-тетратолилциклотетрасилоксантетраола* *цис*-[TolSi(O)(OH)]₄ 81.

К раствору *цис-тетратолилциклотетрасилоксанолята* натрия 78 (10.85 г, 8.31 ммоль) в смеси толуол/этанол (70:4 мл) при 0 °С прикапывали воду (200 мл) и концентрированную соляную кислоту (10.3 мл). Через 2-3 мин перемешивания органический слой отделяли и добавляли к 490 мл воды при энергичном перемешивании. Полученный белый кристаллический продукт отфильтровывали, промывали водой до нейтрального значения pH и сушили над $CaCl_2$ при 1 мбар/25 °С в течение нескольких дней. *Цис*-[TolSi(O)(OH)]₄ 81 был получен с выходом 81 % (4.04 г).

1H ЯМР (600.22 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 7.42 – 7.41 (d, 8H, -Ph), 7.05 – 7.04 (d, 8H, -Ph), 6.27 (br s, 4H, -OH) 2.29 (s, 12H, -Ph-CH₃), 2.04 (s, 36H, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ 20.67, 128.13, 130.02, 134.17, 139.59.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, ацетон- d_6 , ppm): δ -69.9.

ИК (ν/cm^{-1}): 3256, 3072, 2912, 2851, 1609, 132, 1102, 927, 897.

CHN: Рассчитано для $C_{28}H_{32}O_8Si_4$. %: C, 55.23; H, 5.30; Si, 18.45. Найдено, %: C, 55.38; H, 5.25; Si, 18.22.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{28}H_{32}NaO_8Si_4 [(M+Na)^+]$: 631.1072, найдено 631.1066.

60. Синтез *цис-тетра*[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана 82.

Цис-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 82 был получен аналогично методике 10 из *цис-тетратолилциклотетрасилоксантетраола* 81 (1 г, 1.64 ммоль), Me_2SiHCl (0.93 г, 9.85 ммоль), пиридина (0.78 г, 9.85 ммоль) в растворе толуола (10 мл) с выходом 70 % (0.96 г) в виде белого воскоподобного вещества.

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.32 (d, 24H, -SiCH₃), 2.33 (s, 12H, -Ph-CH₃), 4.1 (spt, 4H, -SiH), 7.01 (d, 8H, -Ph), 7.30 (d, 8H, -Ph).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.68, 21.61, 128.33, 129.16, 134.09, 139.77.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -77.95, -4.

ИК (ν/cm^{-1}): 3072-3016, 2921, 2136, 1606, 1255, 1127, 1048.

CHN: Рассчитано для $C_{36}H_{56}O_8Si_8$ %: C, 51.43; H, 6.67; Si, 26.67. Найдено, %: C, 51.39; H, 6.83; Si, 26.55.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{36}H_{60}NO_8Si_8 [(M+NH_4)^+]$: 858.2473, найдено 858.2468; рассчитано для $C_{36}H_{56}NaO_8Si_8 [(M+Na)^+]$: 863.2027, найдено 863.2022.

61. Синтез *цис-тетра*[толил(иметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксана 83.

Цис-тетра[толил(диметилвинилсилокси)]циклотетрасилоксан 83 был получен аналогично методике 11 из *цис-тетратолилциклотетрасилоксантетраола* 81 (0.38 г, 0.62 ммоль), $Me_2ViSiCl$ (0.45 г, 3.74 ммоль), пиридина (0.3 г, 3.74 ммоль) в растворе толуола (4 мл) с выходом 63 % (0.37 г) в виде белого воскоподобного вещества.

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.24 (d, 24H, -SiCH₃), 2.29 (s, 12H, -Ph-CH₃), 5.77 – 5.81 (dd, 4H, -Vin), 5.94 – 5.97 (dd, 4H, -Vin), 6.15 – 6.21 (dd, 4H, -Vin), 6.92 (d, 8H, -Ph), 7.21 (d, 8H, -Ph).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 0.36, 21.54, 128.08, 129.54, 132.13, 134.13, 138.87, 139.40.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ -79.10, -1.48.

ИК (ν/cm^{-1}): 3072-3016, 2921, 1606, 1255, 1127, 1048.

CHN: рассчитано для $C_{44}H_{64}O_8Si_8$ %: C, 55.93; H, 6.78; Si, 23.73. Найдено, %: C, 55.72; H, 6.84; Si, 23.48.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $C_{44}H_{68}NO_8Si_8$ $[(M+NH_4)^+]$: 962.3099, найдено 962.3094; рассчитано для $C_{44}H_{64}NaO_8Si_8$ $[(M+Na)^+]$: 967.2653, найдено 967.2648.

62. Синтез Ni/Na-толилсилоксана $\{(Na^+)_2[TolSi(O)O^-]_6(Ni^{2+})_4(Na^+)_4(OH)_2[TolSi(O)O^-]_6\} \cdot (EtOH)_{14}(H_2O)_2$ 84.

TolSi(OEt)₃ 76 (4 г, 15.7 ммоль), NaOH (0.87 г, 22 ммоль) и H₂O (0.29 г, 15.7 ммоль) добавляли к 50 мл *n*-BuOH при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 40 минут. Затем в реакционную смесь добавляли Ni(NH₃)₆Cl₂ (1.60 г, 6.92 ммоль), перемешивали еще 40 минут, и горячий раствор отфильтровали для удаления NaCl. Фильтрат упаривали, а остаток растворяли в этаноле при нагревании. Через час из раствора выпадали желто-зеленые кристаллы. После отделения кристаллы были высушены при 1 мбар/70 °С. Ni/Na-толилсилоксан 84 был получен с выходом 66 % (2.25 г).

CHN: рассчитано для $C_{94}H_{136}Si_{12}Ni_4Na_6O_{41}$ %: C, 43.12; H, 5.23; Si, 12.88; Na, 5.23; Ni, 8.96. Найдено, %: C, 43.61; H, 4.46; Si, 13.04; Na, 5.8; Ni, 7.8.

63. Синтез Cu/Na-толилсилоксана $\{[CuSi(O)O^-]_{12}(Cu^{2+})_4(Na^+)_4\} \cdot (EtOH)_8$ 85.

Смесь *n*-BuOH (50 мл), TolSi(OEt)₃ 76 (5.25 г, 21 ммоль), NaOH (0.84 г, 21 ммоль) и H₂O (0.38 мл, 21 ммоль) перемешивали при нагревании в течение 1 часа. Затем в реакционную смесь прикапывали раствор безводного CuCl₂ (0.93 г, 6.92 ммоль) в *n*-BuOH. После завершения реакции реакционную смесь кипятили еще 30 минут. Горячий раствор отфильтровали для удаления NaCl. Фильтрат упаривали, а остаток растворяли в этаноле при нагревании. Выпавшие голубые кристаллы отфильтровывали и сушили при 1 мбар/70 °С. Cu/Na-толилсилоксан 85 был получен с выходом 76 % (3.09 г).

CHN: рассчитано для $C_{86}H_{104}Cu_4Na_4O_{32}Si_{12}$ %: C, 44.28; H, 4.49; Si, 14.45; Na, 3.94; Cu, 10.90. Найдено, %: C, 44.42; H, 4.19; Si, 14.52; Na, 4.23; Cu, 10.70.

64. Синтез *цис*-гекса[толил(триметилсилокси)]циклогексасилоксана 86.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол (30 мл), Me₃SiCl (4.03 мл, 31.7 ммоль) и пиридин (1.85 мл, 23 ммоль). Затем при перемешивании добавляли (1.9 г, 0.72 ммоль) Ni/Na-толилсилоксана 84. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. После этого осадок отфильтровывали. Раствор промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили над Na₂SO₄. Затем растворитель отгоняли на ротормом вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Чистый продукт получали вакуумной дистилляцией при 1 мбар/50 °С с последующей перекристаллизацией из раствора этанола. *Цис*-гекса[толил(триметилсилокси)]циклогексасилоксана 86 был получен с выходом 71 % (1.38 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.07 (d, 12H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 6.74 (d, 12H, $J = 7.5$ Гц, -Ph) 2.25 (s, 18H, -Ph-CH₃), 0.17 (s, 54H, -SiCH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц CDCl_3 , ppm): δ 138.6, 134.2, 130.4, 127.8, 21.5, 2.1.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц CDCl_3 , ppm): δ 9.1, -81.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 3072-3016, 2921, 1606, 1255, 1127, 1048.

CHN: рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}$ %: C, 53.52; H, 7.19; Si 25.03. Найдено, %: C, 53.60; H, 7.31; Si, 24.89.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{100}\text{NO}_{12}\text{Si}_{12}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1362.4477, найдено 1362.4471, рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{NaO}_{12}\text{Si}_{12}$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 1367.4031, найдено 1367.4025.

65. Синтез трис-цис-трис-транс-додека[толил(триметилсилокси)]циклододекасилоксана 87.

Трис-цис-трис-транс-додека[толил(триметилсилокси)]циклододекасилоксан 87 был получен аналогично методике 64 из Cu/Na-толилсилоксана 85 (1.8 г, 0.77 ммоль), Me_3SiCl (2.94 мл, 23.1 ммоль) и пиридина (1.11 мл, 13.8 ммоль) в растворе толуола (50 мл) с выходом 70 % (1.45 г).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.39 (d, 18H, $J = 7.8$ Гц, -Ph), 7.22 (d, 6H, $J = 7.9$ Гц, -Ph), 6.93 (d, 18H, $J = 7.5$ Гц, -Ph), 6.85 (d, 6H, $J = 7.6$ Гц, -Ph), 2.34 (s, 24H, -Ph-CH₃), 2.27 (s, 12H, -Ph-CH₃), -0.08 (s, 36H, -OSiCH₃), -0.27 (s, 72H, -OSiCH₃).

^{13}C ЯМР (151.93 МГц CDCl_3 , ppm): δ 138.54, 138.50, 134.73, 134.67, 130.95, 130.88, 127.89, 127.86, 21.61, 21.49, 1.95, 1.54.

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц CDCl_3 , ppm): δ 9.2, 7.9, -80.9, -81.1.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3019, 2959, 2865, 1608, 1255, 1133, 1050.

CHN: рассчитано для $\text{C}_{120}\text{H}_{192}\text{Si}_{24}\text{O}_{24}$ %: C, 53.26; H, 7.38; Si, 24.70. Найдено, %: C, 51.54; H, 7.17; Si, 24.96.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{120}\text{H}_{196}\text{NO}_{24}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 2708.8639, найдено 2709.8626; рассчитано для $\text{C}_{120}\text{H}_{192}\text{NaO}_{24}\text{Si}_{24}$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 2713.8193.

66. Общая методика синтеза соединений 88-92.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали гексан, D_3 и $n\text{-BuLi}$. Через 12 часов вводили в систему ТГФ. Спустя 6 часов после введения ТГФ, вводили винилдиметилхлорсилан. Реакционную смесь фильтровали через бумажный фильтр от LiCl и упаривали до постоянного веса.

66a. Синтез соединения 88.

Гексан (132 мл), гексаметилциклотрисилоксан (D_3) (45.06 г, 202.5 ммоль), *n*-BuLi (18.1 мл, 28.9 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (75 мл), винилдиметилхлорсилан (7 г, 57.9 ммоль). Получено 42.85 г (Выход 95%).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 6.25–5.75 (m, -Vin); 1.41–1.32 (m, -Bu); 0.96–0.92 (m, -Bu); 0.62–0.57 (m, -Bu); 0.21–0.10 (m, -SiCH₃).

ИК (ν/cm^{-1}): 3052, 2963, 2905, 2875, 2860, 2799, 1944, 1596, 1445, 1410, 1260, 1191, 1092, 1022, 958, 862, 798, 702, 687, 669, 517.

66b. Синтез соединения 89.

Гексан (123 мл), D_3 (41.45 г, 180 ммоль), *n*-BuLi (11.7 мл, 180 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (70 мл), винилдиметилхлорсилан (4.5 г, 37 ммоль). Получено 36.14 г (Выход 80%).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 6.18–5.73 (m, -Vin); 1.36–1.28 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.18–0.07 (m, -SiCH₃).

ИК (ν/cm^{-1}): 2962, 2918, 1600, 1411, 1260, 1093, 1023, 864, 799, 700.66с. Синтез соединения 90.

Гексан (21 мл), D_3 (10 г, 45 ммоль), *n*-BuLi (1.2 мл, 1.87 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (12 мл), винилдиметилхлорсилан (0.45 г, 3.75 ммоль). Получено 9.02 г (Выход 90%).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 6.25–5.75 (m, -Vin); 1.40–1.33 (m, -Bu); 0.97–0.92 (m, -Bu); 0.62–0.57 (m, -Bu); 0.33–0.11 (m, -SiCH₃).

ИК (ν/cm^{-1}): 2963, 2917, 1601, 1410, 1261, 1094, 1024, 865, 798, 701.

66d. Синтез соединения 91.

Гексан (90 мл), гексаметилциклотрисилоксан (D_3) (30 г, 134.9 ммоль), *n*-BuLi (2.1 мл, 1.87 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (12 мл), винилдиметилхлорсилан (0.45 г, 3.29 ммоль). Получено 25.7 г (Выход 86%).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 6.18–5.73 (m, -Vin); 1.39–1.28 (m, -Bu); 0.95–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.18–0.03 (m, -SiCH₃).

ИК (ν/cm^{-1}): 2963, 2905, 1445, 1412, 1260, 1093, 1021, 863, 797, 703, 687, 661.

66e. Синтез соединения 92.

Гексан (89 мл), D_3 (30 г, 134.9 ммоль), *n*-BuLi (1.83 мл, 2.9 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (51 мл), винилдиметилхлорсилан (0.71 г, 5.9 ммоль). Получено 27,5 г (Выход 92%).

1H ЯМР (600.22 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 6.17–5.73 (m, -Vin); 1.35–1.31 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.19–0.01 (m, -SiCH₃).

ИК (ν/cm^{-1}): 3052, 2963, 2905, 2808, 1945, 1597, 1444, 1410, 1261, 1097, 1013, 865, 798, 701, 665.

67. Общая методика синтеза соединений 93–97.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол, стереорегулярный фенилциклосилсесквиоксан (14а, 26, 19, 28 или 22а), монофункциональный ПДМС 89 и катализатор Карстеда. Перемешивание длилось в течение 2 дней. Затем толуольный раствор фильтровали через силикагель для удаления Pt и упаривали. Все полимеры были выделены методом препаративной хроматографии.

67a. Синтез соединения 93.

Толуол (34 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14а (0.35 г, 0.44 ммоль), ПДМС 89 (3 г, 1.7 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 2.41 г (Выход 72%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.31–7.25 (m, -Ph); 7.09–7.06 (m, -Ph); 1.36–1.28 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.49–0.39 (m, -SiCH₂CH₂); 0.21–0.02 (m, -SiCH₃).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2918, 1411, 1260, 1093, 1023, 864, 799, 700.

67b. Синтез соединения 94.

Толуол (12 мл), *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан 26 (0.12 г, 0.12 ммоль), ПДМС 89 (1.04 г, 0.61 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 0.81 г (Выход 73%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.25–7.19 (m, -Ph); 7.00–6.96 (m, -Ph); 1.39–1.35 (m, -Bu); 0.96–0.92 (m, -Bu); 0.62–0.57 (m, -Bu); 0.49–0.43 (m, -SiCH₂CH₂); 0.25–0.04 (m, -SiCH₃).

ИК (v/cm^{-1}): 3074, 3053, 2962, 2905, 2875, 2795, 1943, 1595, 1445, 1430, 1412, 1260, 1090, 1021, 863, 798, 698, 662, 572, 491.

67c. Синтез соединения 95.

Толуол (35 мл), *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан 19 (0.35 г, 0.29 ммоль), ПДМС 89 (3.15 г, 1.8 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 3.22 г (Выход 96%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.16–7.11 (m, -Ph); 6.89–6.86 (m, -Ph); 1.36–1.29 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.45–0.33 (m, -CH₂CH₂); 0.19–0.01 (m, -SiCH₃).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2905, 2875, 1412, 1260, 1091, 1021, 863, 798, 699, 572, 489.

67d. Синтез соединения 96.

Толуол (11 мл), *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан 28 (0.12 г, 0.07 ммоль), ПДМС 89 (1 г, 0.58 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 0.74 г (Выход 67%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.13–7.06 (m, -Ph); 6.84–6.82 (m, -Ph); 1.36–1.28 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.38–0.22 (m, -SiCH₂CH₂); 0.19–0.00 (m, -SiCH₃).

ИК (v/cm^{-1}): 3074, 3052, 2962, 2905, 2875, 1943, 1595, 1445, 1430, 1412, 1260, 1089, 1020, 863, 798, 741, 699, 662, 569, 488.

67e. Синтез соединения 97.

Толуол (35 мл), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(диметилсилокси)]циклододекасилоксан 22a (0.41 г, 0.17 ммоль), ПДМС 89 (3.15 г, 1.8, ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 3.18 г (Выход 81%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.05–7.55 (m, -Ph); 1.36–1.29 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.29–0.23 (m, - SiCH_2CH_2); 0.19–0.23 (m, - SiCH_3).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2905, 2875, 1412, 1260, 1091, 1023, 904, 863, 798, 699, 570, 489.

68. Общая методика синтеза соединений 98-102.

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали толуол, *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14a, монофункциональный ПДМС (соединение 88, 89, 90, 91 или 92) и катализатор Карстеда. Перемешивание длилось в течение 2 дней. Затем толуольный раствор фильтровали через силикагель для удаления Pt и упаривали. Все полимеры были выделены методом препаративной хроматографии.

68a. Синтез соединения 98.

Толуол (23 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14a (0.3 г, 0.38 ммоль), ПДМС 88 (2 г, 1.6 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 2.11 г (Выход 96%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.30–7.24 (m, SiPh); 7.09–7.06 (m, SiPh); 1.37–1.30 (m, SiBu); 0.92–0.89 (m, SiBu); 0.57–0.54 (m, SiBu); 0.50–0.39 (m, SiCH_2CH_2); 0.21–0.02 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2910, 1409, 1260, 1091, 1027, 801, 740, 697.

68b. Синтез соединения 99.

Толуол (34 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14a (0.35 г, 0.44 ммоль), ПДМС 89 (3 г, 1.7 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 2.41 г (Выход 72%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.31–7.25 (m, -Ph); 7.09–7.06 (m, -Ph); 1.36–1.28 (m, -Bu); 0.91–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.49–0.39 (m, - SiCH_2CH_2); 0.21–0.02 (m, - SiCH_3).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2918, 1411, 1260, 1093, 1023, 864, 799, 700.

68c. Синтез соединения 100.

Толуол (21 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14a (0.1 г, 0.14 ммоль), ПДМС 90 (2 г, 0.54 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 1.74 г (83%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.30–7.24 (m, -Ph); 7.08–7.05 (m, -Ph); 1.36–1.31 (m, -Bu); 0.92–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.50–0.38 (m, - SiCH_2CH_2); 0.21–0.02 (m, - SiCH_3).

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2907, 1408, 1260, 1090, 1024, 864, 800, 695.

68d. Синтез соединения 101.

Толуол (30 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан 14a (0.094 г, 0.12 ммоль), ПДМС 90 (3.02 г, 0.094 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 2.74 г (89%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): 7.30–7.24 (m, -Ph); 7.08–7.05 (m, -Ph); 1.37–1.28 (m, -Bu); 0.98–0.89 (m, -Bu); 0.57–0.54 (m, -Bu); 0.50–0.37 (m, -SiCH₂CH₂); 0.21–0.03 (m, -SiCH₃).

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2905, 1445, 1412, 1260, 1091, 1019, 864, 798, 699, 687, 665.

68e. Синтез соединения 102.

Толуол (20 мл), *цис*-тетра[(диметилсилокси)фенил]циклотетрасилоксан 14a (0.04 г, 0.054 ммоль), ПДМС 92 (2 г, 0.22 ммоль) и катализатор Карстеда (4 μL). Получено 2 г (98%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.30–7.23 (m, -Ph); 7.09–7.05 (m, -Ph); 1.37–1.31 (m, -Bu); 0.92–0.89 (m, -Bu); 0.58–0.54 (m, -Bu); 0.50–0.37 (m, -SiCH₂CH₂); 0.10–0.09 (m, -SiCH₃).

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2905, 1412, 1260, 1097, 1022, 864, 799, 699, 687, 661.

69. Общая методика синтеза соединений 103–105.

Гексаметилциклотрисилоксан и *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол 16 загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до $-50\text{ }^\circ\text{C}$ закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее реактор термостатировали при $30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. По окончании реакции, проводили декомпрессию аммиака, таким образом выделяя целевой продукт. После выделения синтезированного полимера, проводили реакцию блокирования концевых силанольных групп винилдиметилхлорсиланом по методике 10.

69a. Синтез соединения 103.

D_3 (1 г, 4.5 ммоль), *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол 16 (0.031 г, 0.06 ммоль), аммиак (5 г, 0.29 моль). Получено 0.99 г (Выход 96%).

Блокирование остаточных силанольных групп соединения 103 винилдиметилхлорсиланом.

Толуол (10 мл), соединение 103 (0.99 г, 0.13 ммоль), винилдиметилхлорсилан (0.03 г, 0.28 ммоль), пиридин (0.02 г, 0.28 ммоль). Получено 0.87 г (Выход 87%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 8.00–7.55 (d, 8H, -Ph); 7.51–7.18 (m, 12H, -Ph); 6.25–6.13 (dd, 4H, -Vin); 6.04–5.98 (dd, 4H, -Vin); 5.87–5.73 (dd, 4H, -Vin); 0.15 (s, 1776H, -SiCH₃).

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -4.25, -21.10, -22.11, -79.18.

69b. Синтез соединения 104.

D_3 (1 г, 4.5 ммоль), *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол 16 (0.062 г, 0.11 ммоль), аммиак (5 г, 0.29 моль). Получено 0.97 г (Выход 91%).

Блокирование остаточных силанольных групп соединения 104 винилдиметилхлорсиланом.

Толуол (10 мл), соединение 104 (0.97 г, 0.21 ммоль), винилдиметилхлорсилан (0.05 г, 0.42 ммоль), пиридин (0.03 г, 0.42 ммоль). Получено 0.91 г (Выход 93%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm): δ 7.68–7.66 (d, 8H, -Ph); 7.41–7.24 (m, 12H, -Ph); 6.20–6.12 (dd, 4H, -Vin); 5.98–5.94 (dd, 4H, -Vin); 5.80–5.74 (dd, 4H, -Vin); 0.12 (s, 1776H, -SiCH₃).

^{29}Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl_3 , ppm): δ -4.21, -21.05, -22.05, -79.24.

69c. Синтез соединения 105.

D₃ (1 г, 4.5 ммоль), *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (0.124 г, 0.22 ммоль), аммиак (5 г, 0.29 моль). Получено 0.99 г (Выход 96%).

Блокирование остаточных силанольных групп соединения 105 винилдиметилхлорсиланом.

Толуол (10 мл), соединение 105 (0.99 г, 0.24 ммоль), винилдиметилхлорсилан (0.06 г, 0.48 ммоль), пиридин (0.04 г, 0.48 ммоль). Получено 0.91 г (Выход 92%).

¹H ЯМР (600.22 МГц, CDCl₃, ppm): δ 7.89-7.62 (d, 8H, -Ph); 7.50-7.33 (m, 12H, -Ph); 6.24-6.16 (dd, 4H, -Vin); 5.99-5.93 (dd, 4H, -Vin); 5.84-5.79 (dd, 4H, -Vin); 0.16 (s, 1776H, -SiCH₃).

²⁹Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl₃, ppm): δ -4.18, -21.03, -21.98, -79.13.

70. Синтез соединения 106.

Смесь (3-меркаптопропил)триметоксисилана (1.34 г, 6.84 ммоль) и *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]тетрациклосилоксана 14с (1 г, 1.71 ммоль), 15 мг AIBN (0.6 % масс.) в сухом толуоле (2 мл) перемешивали в течение 6 часов при 70 °С. После этого смесь упаривали при 1 мбар до получения постоянной массы. Получено 2.27 г (Выход 97%).

¹H ЯМР (600.22 МГц, CDCl₃, ppm): δ 4.75 (sept, 4H, -SiH), 3.57 (s, 36H, -SiOCH₃), 2.55 (t, 16H, *J* = 7.6 Гц, -S-CH₂-), 1.74 – 1.67 (m, 8H, -CH₂-), 0.94 – 0.90 (m, 8H, -CH₂-), 0.80 – 0.76 (m, 8H, -CH₂-), 0.24 (d, 24H, *J* = 2.8 Гц, -SiCH₃).

¹³C ЯМР (151.93 МГц, CDCl₃, ppm): δ 50.51, 34.96, 26.27, 22.83, 14.63, 8.64, 0.51.

²⁹Si ЯМР (119.26 МГц, CDCl₃, ppm): δ -4.37, -42.27, -69.77.

ИК (ν/см⁻¹): 2943, 2840, 2136, 1456, 1418, 1341, 1281, 1254, 1180, 1088, 1009, 953, 907, 816, 771, 630.

Масс-спектрометрия высокого разрешения HRMS (ESI) *m/z* рассчитано для C₄₀H₁₀₈NO₂₀S₄Si₁₂ ([M+NH₄⁺]) 1386.3579, найдено 1386.7573; рассчитано для C₄₀H₁₀₄NaO₂₀S₄Si₁₂ ([M+Na⁺]) 1391.3133, найдено 1391.3127.

MALDI-ToF *m/z*: рассчитано для C₄₀H₁₀₄O₂₀S₄Si₁₂Ag ([M+Ag⁺]) 1475.23, найдено 1477.33. *71. Синтез соединения 107.*

Смесь соединения 106 (0.1 г, 0.07 ммоль), ПДМС 89 (0.71 г, 0.29 ммоль) и катализатора Карстеда (0.5 % масс.) в сухом толуоле (3 мл) перемешивали в течение 5 дней при 80 °С. После этого смесь упаривали при 1 мбар. до получения постоянной массы. Получено 0.73 г (Выход 90 %).

¹H ЯМР (600.22 МГц, C₆D₆, ppm): δ 3.50 (s, 1H), 2.91 – 2.83 (m, 1H), 2.70 – 2.63 (m, 1H), 1.90 (dt, *J* = 15.6, 7.7 Гц, 1H), 1.39 (d, *J* = 3.8 Гц, 1H), 1.27 – 1.20 (m, 1H), 0.94 (t, *J* = 6.9 Гц, 1H), 0.92 – 0.84 (m, 1H), 0.84 – 0.75 (m, 1H), 0.76 – 0.67 (m, 1H), 0.67 – 0.59 (m, 1H), 0.26 (s, 17H).

¹³C ЯМР (151.93 МГц, C₆D₆, ppm): δ 50.40, 35.60, 27.08, 26.83, 25.93, 23.54, 18.38, 14.10, 10.08, 9.97, 9.25, 1.41.

²⁹Si ЯМР (119.26 МГц, C₆D₆, ppm): δ 10.94, 8.59, 7.77, -21.67, -42.57, -69.43, -70.28, -70.39.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2963, 2907, 2841, 1446, 1412, 1261, 1176, 1091, 1023, 863, 799, 704, 663.

Масс-спектр MALDI-ToF демонстрирует распределение полимерной цепи с максимумом при 8433 (8430 рассчитано для $[(M+K^+)]$, найдено 8433; 8391 рассчитано для $[(M+H^+)]$, найдено 8394) для полимера звездообразной структуры. Разница между пиками составляет 74, что соответствует диметилсилоксановому звену.

72. Общая методика синтеза соединений 108-116.

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол 16 (1 г. 1.81 ммоль) загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ закачивали аммиак (5 г, 0.29 моль) при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при необходимой температуре в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии.

72a. Синтез соединения 108.

Автоклав термостатировали при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.98 г (98%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.04 – 7.97 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3369, 2918 – 2848, 1588, 1460, 1381, 1129 – 1031, 730, 693, 506.

72b. Синтез соединения 109.

Автоклав термостатировали при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.99 г (99%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.94 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3320, 2923 – 2841, 1594, 1454, 1389, 1123 – 1030, 723, 701, 499.

72c. Синтез соединения 110.

Автоклав термостатировали при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.99 г (99%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.00 – 7.96 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3401, 2915 – 2833, 1589, 1463, 1396, 1126 – 1035, 733, 698, 502.

72d. Синтез соединения 111.

Автоклав термостатировали при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.98 г (98%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.02 – 7.94 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3350, 2899 – 2825, 1593, 1455, 1400, 1131 – 1034, 728, 703, 496.

72e. Синтез соединения 112.

Автоклав термостатировали при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.97 г (97%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.02 – 7.90 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3374, 2922 – 2851, 1591, 1461, 1374, 1133 – 1039, 726, 690, 500.

72f. Синтез соединения 113.

Автоклав термостатировали при температуре 80 °С. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.98 г (98%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.05 – 7.92 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3365, 2916 – 2857, 1585, 1470, 1367, 1128 – 1041, 716, 697, 504.

72g. Синтез соединения 114.

Автоклав термостатировали при температуре 90 °С. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.97 г (97%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.01 – 7.94 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3343, 2930 – 2842, 1601, 1469, 1379, 1131 – 1036, 730, 703, 497. *72h. Синтез соединения 115.*

Автоклав термостатировали при температуре 100 °С. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.98 г (98%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.08 – 8.01 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3393, 2909 – 2826, 1591, 1466, 1372, 1129 – 1042, 724, 698, 501.

72i. Синтез соединения 116.

Автоклав термостатировали при температуре 150 °С. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.99 г (99%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.05 – 7.96 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3403, 2918 – 2835, 1600, 1489, 1365, 1135 – 1040, 732, 701, 498.

73. Общая методика синтеза соединений 117-119.

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол 16 (1 г, 1.81 ммоль) и воду ($3 \cdot 10^{-2}$, $15 \cdot 10^{-2}$, $30 \cdot 10^{-2}$ % мол. для соединения 117, 118 и 119 соответственно) загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захлаживании азотом до -50 °С закачивали аммиак (5 г, 0.29 моль) при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при 150 °С в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии.

73a. Синтез соединения 117.

Продукт реакции 117 был получен в виде порошка белого цвета с выходом 97 % (0.97 г).

73b. Синтез соединения 118.

Продукт реакции 118 был получен в виде порошка белого цвета с выходом 98 % (0.98 г).

73c. Синтез соединения 119.

Продукт реакции 119 был получен в виде порошка белого цвета с выходом 97 % (0.97 г).

74. Методика синтеза соединения 120.

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол 16 (1 г. 1.81 ммоль) загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ закачивали аммиак (5 г, 0.29 моль) при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.99 г (99 %).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.92 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3350, 2924 – 2842, 1604, 1498, 1361, 1143 – 1049, 728, 689, 507.

75. Методика синтеза соединения 121.

Соединение 120 (0.99 г. 7.67 ммоль) загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ закачивали аммиак (5 г, 0.29 моль) при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукт реакции был получен в виде порошка белого цвета. Выход составил 0.90 г (91%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : 6.00 – 7.89 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3358, 2894 – 2821, 1589, 1464, 1403, 1129 – 1034, 734, 701, 499.

76. Общая методика блокирования остаточных силанольных групп соединений 108, 113 и 116.

Реакцию блокирования остаточных силанольных групп проводили аналогично методике 10.

76a. Синтез соединения 108b.

ТГФ (15 мл), соединение 108 (0.98 г, 7.6 ммоль), триметилхлорсилан (1.64 г, 15.19 ммоль), пиридин (1.2 г, 15.19 ммоль). Получено 0.91 г (Выход 92%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : - 0.82 – 0.03 (br. s), 6.06 – 7.99 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 2930 – 2855, 1601, 1459, 1375, 1133 – 1014, 739, 702, 506.

76b. Синтез соединения 113b.

ТГФ (15 мл), соединение 113 (0.98 г, 7.6 ммоль), триметилхлорсилан (1.64 г, 15.19 ммоль), пиридин (1.2 г, 15.19 ммоль). Получено 0.88 г (Выход 89%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : - 0.71 – 0.02 (br. s), 6.01 – 7.94 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 2922 – 2852, 1594, 1462, 1380, 1130 – 1024, 727, 694, 494.

76c. Синтез соединения 116b.

ТГФ (15 мл), соединение 116 (0.99 г, 7.7 ммоль), триметилхлорсилан (1.66 г, 15.4 ммоль), пиридин (1.22 г, 15.4 ммоль). Получено 0.91 г (Выход 92%).

^1H ЯМР (600.22 МГц, CDCl_3 , ppm) δ : - 0.95 – 0.04 (br. s), 6.02 – 7.94 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 2921 – 2852, 1594, 1460, 1377, 1134 – 1035, 726, 695, 502.

5. ВЫВОДЫ

1. Разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из металлоорганосилоксанов с высокими выходами (от 70 до 90%), определенным размером цикла (3,4, 5, 6, 8 и 12 Si-O звеньев), конфигурацией (*цис*- и *трис-цис-трис-транс*-) и функциональностью (фенил-, толил-, метил-, гидрид-, винил-, гидроксигруппами у атома кремния). Впервые получены и полностью охарактеризованы 19 макроциклов. Синтезирована библиотека (23 соединения) различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, борорганические, спиртовые, алифатические) с использованием реакций гидросилилирования и гидротиилирования.
2. Впервые разработан синтетический подход последовательного применения реакций гидротиилирования и гидросилилирования для модификации макроциклов, содержащих в структуре винильную и гидридную группы. Методами рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования (DFT-расчеты) установлено определяющее влияние положения атома серы относительно Si-H группы на процесс гидросилилирования. Разработанный метод позволяет получать широкий спектр амфифильных соединений с «Янус»-структурой как мономерной, так и полимерной природы.
3. Разработана схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами с выходами 67-98% методом «прививка к». Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. Показано, что наличие циклического разветвляющего центра приводит к подавлению кристаллизации ПДМС при концентрациях модифицирующих звеньев в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами, и не оказывает влияния на температуру стеклования. Изучено влияние длины ПДМС-луча на свойства образующихся звездообразных полимеров на примере *цис*-тетрафенилциклотетрасилсесквиоксанового разветвляющего ядра и ПДМС-лучей со степенью полимеризации $n = 15, 21, 48, 75$ и 123 .
4. Разработан альтернативный способ получения звездообразных ПДМС методом «прививка от» путем полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в среде жидкого аммиака с использованием *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в качестве инициатора. Этот подход позволяет существенно расширить перспективы практического применения таких звездообразных ПДМС.
5. Разработан не имеющий аналогов метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Установлено

определяющее влияние температуры и содержания воды в системе на регулирование молекулярно-массовых характеристик л-ПФСС в широких пределах (20-1000 кДа). Полимеры с молекулярной массой до 100 кДа могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения блок-сополимеров. Показано, что высокомолекулярные л-ПФСС (от 500 кДа) способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), прочные ($\sigma = 44$ МПа), гибкие ($\epsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_d^{5\%} = 537$ °С) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587$ °С) деструкции. Разработанные методы синтеза в среде аммиака являются универсальными для проведения многих химических процессов и относятся к экологически безопасным технологиям, соответствующим принципам «зеленой химии».

6. Проведены комплексные исследования синтезированных соединений и выявлены закономерности изменения их свойств по мере направленного изменения структуры:

- для макроциклических амфифильных соединений определены значения поверхностной энергии на межфазных границах в диапазоне от 10 до 15 мН/м. Покрытия на основе функциональных макроциклов обладают высокими антиобледенительными, износостойкими и антикоррозионными свойствами;

- для звездообразных ПДМС определены границы длин лучей, которые обеспечивают подавление кристаллизации (до $n=75$);

- для лестничных полимеров выявлено наличие разветвлений при достижении значений молекулярных масс >500 кДа, что, вероятно, является главным отличием синтезированных л-ПФСС от известных ранее; диапазон термической стабильности л-ПФСС варьируется от температуры жидкого азота до 530 °С на воздухе; устойчивость к воздействию атомарного кислорода превосходит результаты эталонных материалов, использующихся в настоящее время; л-ПФСС характеризуются высокими газоразделительными свойствами для смесей, содержащих CO_2 и N_2 , а также высоким фактором разделения при первапорации ароматических и алифатических углеводородов.

7. Установлена взаимосвязь «структура-свойство» и экспериментально подтверждены перспективы практического применения синтезированных индивидуальных соединений и полимеров заданной архитектуры, а именно:

- для амфифильных макроциклических функциональных органосилсесквиоксанов показана возможность использования их в качестве маслорастворимых ПАВ и в качестве конверсионных покрытий;

- для звездообразных ПДМС с макроциклическим разветвляющим центром показана перспективность их использования в качестве ПМС жидкостей с рабочим температурным

интервалом от -124°C до 350°C , Ньютоновским характером течения и диапазоном изменения вязкости от 0.14 до 0.22 Па·с;

- для лестничных ПФСС продемонстрирована возможность их использования в качестве эффективных газоразделительных и первапорационных мембран, в том числе половолоконных; в качестве основы пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и элементов изоляции для электротехнических устройств высокой мощности; в качестве жестких блоков для синтеза силоксановых и иных блок-сополимеров.

Перспективы дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в:

- синтезе новых полимерных и индивидуальных металлоорганосилоксанов и материалов на их основе;
- синтезе новых стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, отличающиеся структурой силоксанового остова и природой функциональных групп;
- синтезе и исследовании свойств новых амфифильных макроциклических органоциклосилсесквиоксанов;
- синтезе и исследовании свойств звездообразных ПДМС с «Янус»-структурой;
- разработке получения новых силиконовых материалов на основе л-ПФСС и синтезе новых лестничных полиорганосилсесквиоксанов с различными заместителями у атома кремния (винил-, метил-, толил- и т.д.);
- дальнейших исследованиях по установлению взаимосвязи «структура-свойство» в системах на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Su K. Molecular Routes to Metal Oxides and Metal Silicates. Synthesis and Thermal Decomposition Studies of Eclipsed $\text{Mo}_2[\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ and $\text{W}_2(\text{NHMe}_2)_2[\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2[\text{OSi}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ / K. Su, T. D. Tilley // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9. – № 2. – P. 588-595.
2. Terry K. W. Tris(tret-butoxy)siloxy Complexes as Single-Source Precursors to Homogeneous Zirconia- and Hafnia-Silica Materials. An Alternative to the Sol-Gel Method / K. W. Terry, C. G. Lugmair, T. D. Tilley // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119. – № 41. – P. 9745-9756.
3. Fajdala K. L. Design and synthesis of heterogeneous catalysts: the thermolytic molecular precursor approach / K. L. Fajdala, T. D. Tilley // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 216. – № 1-2. – P. 265-275.
4. Titania–Silica Materials from the Molecular Precursor $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4$: Selective Epoxidation Catalysts / M. P. Coles, C. G. Lugmair, K. W. Terry, T. D. Tilley // Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12. – № 1. – P. 122-131.
5. Fajdala K. L. Thermolytic Transformation of Tris(alkoxy)siloxychromium (IV) Single-Source Molecular Precursors to Catalytic Chromia–Silica Materials / K. L. Fajdala, T. D. Tilley // Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13. – № 5. – P. 1817-1827.
6. Kriesel J. W. A new molecular precursor for magnesia–silica materials / J. W. Kriesel, T. D. Tilley // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – Vol. 11. – № 4. – P. 1081-1085.
7. Psaro R. Metal Clusters in Catalysis / R. Psaro, R. Ugo; eds. B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger. – Amsterdam : Elsevier, 1986. – 427 p.
8. Lamb H. H. Molecular Organometallic Chemistry on Surfaces: Reactivity of Metal Carbonyls on Metal Oxides / H. H. Lamb, B. C. Gates, H. Knözinger // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1988. – Vol. 27. – № 9. – P. 1127-1144.
9. Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis / J. M. Basset, B. C. Gates, J. P. Candy [et al.]; eds. J.-M. Basset, B. C. Gates, J.-P. Candy [et al.]. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1988. – 330 p.
10. Somorjai G. A. Chemistry in Two Dimensions: Surfaces / G. A. Somorjai 3. – New York, USA : Cornell University Press, 1981.
11. Ladenburg A. Ueber die Silicoheptylreihe / A. Ladenburg // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1871. – Vol. 4. – № 2. – P. 901-903.
12. Авторское свидетельство № 71115 СССР, МПК C08G 77/58. Способ получения искусственных смол: № 1766 : заявл. 17.03.1947 : опубл. 01.01.1948 / К.А. Андрианов.

13. Андрианов К. А. Синтез полиорганосилоксанов / К. А. Андрианов, А. А. Жданов // Доклады Академии Наук СССР. – 1957. – № 114. – С. 1005-1007.
14. Андрианов К. А. Синтез полиферроорганосилоксанов и полиферроалюмоорганосилоксанов / К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1962. – № 4. – Т. 5. – С. 678-682.
15. Жданов А. А. Синтез моноватриевых солей органосилантриолов и алюмоорганосилоксанов на их основе / А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий // Известия Академии Наук СССР. Серия химическая. – 1974. – № 3. – С. 653-657.
16. Жданов А. А. Синтез и исследование свойств полиметаллоорганосилоксанов / А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1976. – Т. 18. – № 10. – С. 2264-2269.
17. Исследование структуры полижелезофенилсилоксана / И. В. Благодатских, Ю. А. Позднякова, О. И. Щеголихина, А. А. Жданов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 1996. – № 4. – С. 964-970.
18. Андрианов К. А. Полититанометилсилоксаны и полититаноэтилсилоксаны / К. А. Андрианов, Э. З. Аснович // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1960. – № 1. – С. 136-140.
19. Аснович Э. З. Полиоловоорганосилоксаны / Э. З. Аснович, К. А. Андрианов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1962. – Т. 4. – № 2. – С. 216-220.
20. Синтез и исследование термической конденсации магнийорганосилоксанов / А. А. Жданов, Г. М. Андрианов, К. А. Колесников, И. М. Панченков, М. М. Левицкий, Н. Н. Белов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1975. – № 17. – С. 149-151.
21. Andrianov K. A. Polyphenylpolyaluminosiloxanes: Infusible, but soluble polymers / K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, É. Z. Asnovich // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1959. – Vol. 8. – № 10. – P. 1687-1692.
22. Авторское свидетельство № 285156 СССР, МПК C08K 5/56, C08L 1/12, D01F 2/10. Способ модификации ацетата целлюлозы : № 1334374 : заявл. 29.05.1969 : опубл. 29.10.1970 / Н.В. Михайлов, В.Н. Смирнова, В.Т. Быков, Т.П. Авилова, Г.Н. Золотарь, В.П. Маринин, Н.П. Шапкин, Г.Д. Несонова.
23. Андрианов К. А. О направленном изменении свойств высокомолекулярных соединений / К. А. Андрианов // Доклады Академии Наук СССР. – 1963. – Т. 151. – № 5. – С. 1093-1096.
24. Авторское свидетельство № 594995 СССР, МПК C07C 17/12. Катализатор для хлорирования бензола : № 2119173 : заявл. 03.04.1975 : опубл. 28.02.1978 / И.М. Колесников, Г.М. Панченков, К.А. Андрианов, Н.Н. Белов, В.И. Зеткин, А.А. Жданов, И.И. Куприянов, Э.С.

Стародубцев, Л.Г. Дорофеева; заявитель : Московский ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимической и Газовой Промышленности им. И. М. Губкина.

25. Каталитическая активность магнийорганосилоксанов / И. М. Колесников, Г. М. Панченко, А. А. Жданов [и др.] // Известия Академии Наук СССР. Серия химическая. – 1976. – № 6. – С. 473-474.

26. Lundford J. Ethylene polymerization over a highly dispersed form of Cr(III) on silica / J. Lundford // Journal of Catalysis. – 1988. – Vol. 111. – № 1. – P. 231-234.

27. Авторское свидетельство № 491396 СССР, МПК B01J 11/00. Катализатор для дегидратации этилового спирта до диэтилового эфира и этилена : № 1991236 : заявл. 28.01.1974 : опубл. 15.11.1975 / И.М. Колесников, Г.М. Панченков, К.А. Андрианов, А.А. Жданов, Н.Н. Белов, М.М. Левицкий, М.В. Павловская; заявитель : Московский ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимической и Газовой Промышленности им. И. М. Губкина.

28. Авторское свидетельство № 810733 СССР, МПК C08G 77/58. Полититанорганогидросилоксаны в качестве отвердителей эпоксидных смол и способ их получения : № 2696360/23-05 : заявл. 14.12.1978 : опубл. 10.03.1981 / Л.В. Пясецкая, В.О. Рейхсфельд, Л.А. Степанова, Д.А. Ханходжаева; заявитель : Ленинградский ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. Ленсовета.

29. Хананашвили Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: Учебник для вузов / Л. М. Хананашвили. – Москва : Химия, 1998. – 528 с.

30. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими цепями молекул / К. А. Андрианов. – Москва : Изд-во АН СССР, 1962. – 331 с.

31. Voronkov M. G. Heterosiloxanes / M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman // Soviet Scientific Review Supplement. Ser. Chemistry. – London : Academic Press, 1981.

32. Коршак В. В. Успехи в области синтеза элементоорганических соединений / В. В. Коршак. – Москва : Наука, 1988. – 300 с.

33. Stone F. G. A. Inorganic Polymers / F. G. A. Stone, W. A. G. Graham; eds. F. G. A. Stone, W. A. G. Graham. – London : Academic Press; First Edition, 1962. – 631 p.

34. Schmidbaur H. Über Germano-siloxane, I. Darstellung und Eigenschaften von Alkyl-germano-siloxanen / H. Schmidbaur, M. Schmidt // Chemische Berichte. – 1961. – Vol. 94. – № 4. – P. 1138-1142.

35. Schmidbaur H. Methyl-stanno-siloxanes and methyl-plumbo-siloxanes / H. Schmidbaur, M. Schmidt // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – Vol. 83. – № 13. – P. 2963-2964.

36. Pauer F. Structure of potassium silanolate at 153 K / F. Pauer, G. M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. – 1993. – Vol. 49. – № 7. – P. 1283-1284.

37. Schmidbaur H. Tris-trimethylsiloxy-eisen und Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate / H. Schmidbaur // *Chemische Berichte*. – 1964. – Vol. 97. – № 3. – P. 836-841.
38. Schindler F. Heterosiloxanes of Zinc and Cadmium / F. Schindler, H. Schmidbaur, U. Krüger // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1965. – Vol. 4. – № 10. – P. 876-876.
39. Schmidbaur H. Recent Development in the Chemistry of Heterosiloxanes / H. Schmidbaur // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1965. – Vol. 4. – № 3. – P. 201-211.
40. Schindler F. Siloxane Compounds of the Transition Metals / F. Schindler, H. Schmidbaur // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1967. – Vol. 6. – № 8. – P. 683-694.
41. The Intriguing Structural Characteristics of the Heterosiloxane Molecule $\text{Na}_4[\text{Sb}_2\text{O}(\text{OSiMe}_3)_8]$ / M. Baier, P. Bissinger, J. Blümel, H. Schmidbaur // *Chemische Berichte*. – 1993. – Vol. 126. – № 4. – P. 947-950.
42. Marciniec B. Transition metal-siloxide complexes; synthesis, structure and application to catalysis / B. Marciniec, H. Maciejewski // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2001. – Vol. 223. – № 1. – P. 301-335.
43. Kristallstruktur des Lithium-Trimethylsilanolats $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$ / B. Kern, H. Vitze, M. Bolte [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2008. – Vol. 634. – № 11. – P. 1830-1832.
44. Modellreaktionen zur Verankerung von Molybdän-und Vanadium-Oxiden auf Silicium-Sauerstoff-Oberflächen / H. Gosink, H. W. Roesky, M. Noltemeyer [et al.] // *Chemische Berichte*. – 1993. – Vol. 126. – № 2. – P. 279-283.
45. Hursthouse M. B. The crystal and molecular structure of hexadecaphenyloctasiloxyspiro(9,9)titanate(IV) / M. B. Hursthouse, M. A. Hossain // *Polyhedron*. – 1984. – Vol. 3. – № 1. – P. 95-97.
46. Кристаллическая структура кремнийорганических соединений. XL. Бис-(3-дихлороалюминиодисилоксан-1,3-диолато)-алюминийхлорид / В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, М. М. Левицкий, А. А. Жданов // *Журнал Структурной Химии*. – 1986. – Т. 27. – № 6. – С. 120.
47. Жданов А. А. Реакция хлористого алюминия с диалкилциклосилоксанами / А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Богданова // *Известия Академии Наук СССР. Серия химическая*. – 1961. – № 7. – С. 1261-1266.
48. Synthesis, Structural and Spectroscopic Characterization, Catalytic Properties, and Thermal Transformations of New Cyclic Di- and Trisiloxanediolato Tantalum Complexes / R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, C. F. Campana [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45. – № 5. – P. 2203-2208.
49. Cyclic cobaltadisiloxane compounds. Crystal structures of a pyridinolithium

[bis(cyclosiloxy)cobalt] cobalt chloride and a bis(tetramethylethylenediaminolthium)-bis(cyclosiloxy)cobaltate / M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, M. Motevalli [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1990. – Vol. 381. – № 2. – P. 43-46.

50. Synthesis and Structures of Cyclic and Acyclic Metallasiloxanes of Groups 5-7 / H.-J. Gosink, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt [et al.] // *Organometallics*. – 1994. – Vol. 13. – № 9. – P. 3420-3426.

51. Veith M. An $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ Eight-Membered Ring in a Molecular Aluminopolysiloxane and Its Behavior with Bases / M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1997. – Vol. 36. – № 12. – P. 117-119.

52. King L. Main group and transition metal compounds with silanediolate $[\text{R}_2\text{SiO}_2]^{2-}$ and α,ω -siloxane diolate $[\text{O}(\text{R}_2\text{SiO})_n]^{2-}$ ligands / L. King, A. C. Sullivan // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1999. – Vol. 189. – № 1. – P. 19-57.

53. Hetero- and Metallasiloxanes Derived from Silanediols, Disilanols, Silanetriols, and Trisilanols / R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky // *Chemical Reviews*. – 1996. – Vol. 96. – № 6. – P. 2205-2236.

54. Disiloxanediolates and polyhedral metallasilsesquioxanes of the early transition metals and f-elements / V. Lorenz, A. Fischer, S. Gießmann [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vols. 206-207. – P. 321-368.

55. Si–O–based inorganic ring systems containing f-elements: structural characterization of novel siloxanediolates of the lanthanides and actinides† / V. Lorenz, A. Fischer, W. Brüser [et al.] // *Chemical Communications*. – 1998. – № 20. – P. 2217-2218.

56. Gießmann S. An Unusual Heterobimetallic Disiloxanediolate Cluster of Samarium(III) / S. Gießmann, S. Blaurock, F. T. Edelmann // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2008. – Vol. 634. – № 1. – P. 186-189.

57. Disiloxanediolates and Metallasilsesquioxanes of the Rare Earth Elements / V. Lorenz, A. Edelmann, S. Gießmann [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2010. – Vol. 636. – № 12. – P. 2172-2191.

58. Synthesis and structure of a heterotrimetallic (Li/Er/In), heptacyclic metallasiloxane cage compound / V. Lorenz, C. G. Hrib, P. G. Jones, F. T. Edelmann // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2014. – Vol. 49. – P. 37-40.

59. Structural Varieties in Heterobimetallic Lanthanide Disiloxanediolates: “Inorganic Metallocenes” versus In-Plane Metallacrowns / S. Giessmann, S. Blaurock, V. Lorenz, F. T. Edelmann // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46. – № 24. – P. 10383-10389.

60. Heterometallic Europium Disiloxanediolates: Synthesis, Structural Diversity, and Photoluminescence Properties / J. Rausch, V. Lorenz, C. G. Hrib [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2014.

– Vol. 53. – № 21. – P. 11662-11674.

61. Synthesis and structure of hexaphenyltrisiloxanediolates of sodium, titanium, and iron / A. Ali, M. Langer, V. Lorenz [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. – Vol. 776. – P. 163-169.

62. High-yield synthesis of a unique Mn(III) siloxide complex through KMnO₄ oxidation of a Mn(II) precursor / V. Lorenz, S. Ehle, P. Liebing [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 1. – P. 62-66.

63. Unusual Inorganic Ring Systems of Scandium and Yttrium Containing Group 13 Metals: Coordination of Monomeric Me₂InOMe to Yttrium / S. Giessmann, S. Blaurock, V. Lorenz, F. T. Edelmann // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46. – № 26. – P. 10956-10958.

64. Murugavel R. Organosilanetriols: model compounds and potential precursors for metal-containing silicate assemblies / R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1999. – Vol. 13. – № 4. – P. 227-243.

65. Murugavel R. Discrete Silanetriols: Building Blocks for Three-Dimensional Metallasiloxanes / R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky // *Accounts of Chemical Research*. – 1996. – Vol. 29. – № 4. – P. 183-189.

66. Polyhedral Ferrous and Ferric Siloxanes / U. N. Nehete, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – № 29. – P. 3832-3835.

67. Synthesis of metallasiloxanes of group 13–15 and their application in catalysis / Y. Li, J. Wang, Y. Wu [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – № 37. – P. 13715.

68. Synthesis and X-ray Crystal Structure of [(THF)Zn(O₂(OH)SiR)]₄ (R = (2,6-i-Pr₂C₆H₃)N(SiMe₃)): Enroute to Larger Aggregates / G. Anantharaman, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 42. – № 4. – P. 970-973.

69. Polyhedral Cobalt(II) and Iron(II) Siloxanes: Synthesis and X-ray Crystal Structure of [(RSi(OH)O₂)Co(OPMe₃)]₄ and [(RSiO₃)₂(RSi(OH)O₂)₄(μ₃-OH)₂Fe₈(THF)₄] (R = (2,6-i-Pr₂C₆H₃)N(SiMe₃)) / U. N. Nehete, H. W. Roesky, H. Zhu [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 44. – № 20. – P. 7243-7248.

70. Polyhedral antimony(III) and bismuth(III) siloxanes: Synthesis, spectral studies, and structural characterization of [Sb(O₃SiR)]₄ and [Bi₁₂(O₃SiR)₈(μ₃-O)₄Cl₄(THF)₈] (R=(2,6-iPr₂C₆H₃)N(SiMe₃)) / U. N. Nehete, H. W. Roesky, V. Jancik [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 360. – № 4. – P. 1248-1257.

71. Cu₂₄O₂₄Si₈R₈: Organic Soluble 56-Membered Copper(I) Siloxane Cage and Its Use in Homogeneous Catalysis / G. Tan, Y. Yang, C. Chu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 35. – P. 12231-12233.

72. Feher F. J. Polyhedral oligometallasilsesquioxanes (POMSS) as models for silica-supported transition-metal catalysts. Synthesis and characterization of $(C_5Me_5)Zr[(Si_7O_{12})(c-C_6H_{11})_7]$ / F. J. Feher // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – Vol. 108. – № 13. – P. 3850-3852.
73. Feher F. J. Silsesquioxanes as models for silica surfaces / F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111. – № 5. – P. 1741-1748.
74. Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes: $[(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3]$, $[(c-C_7H_{13})_7Si_7O_9(OH)_3]$, and $[(c-C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4]$ / F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski [et al.] // *Organometallics*. – 1991. – Vol. 10. – № 7. – P. 2526-2528.
75. Feher F. J. Dimeric versus monomeric titanium(III) siloxide complexes. Syntheses and characterization of $[(c-C_6H_{11})_7(Si_7O_{12})Ti]_2$ and $[(c-C_6H_{11})_7(Si_7O_{12})Ti(C_5H_5N)]_2$ / F. J. Feher, S. L. Gonzales, J. W. Ziller // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – Vol. 27. – № 20. – P. 3440-3442.
76. Feher F. J. Antiferromagnetic exchange in an isomorphous series of siloxy-bridged early-transition-metal dimers: comparisons of antiferromagnetic exchange interactions in isomorphous d1-d1, d1-d2, d2-d2, and d2-d3 exchange-coupled dimers / F. J. Feher, J. F. Walzer // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29. – № 9. – P. 1604-1611.
77. Feher F. J. Polyhedral aluminosilsesquioxanes: soluble organic analogs of aluminosilicates / F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111. – № 18. – P. 7288-7289.
78. Feher F. J. Synthesis and characterization of vanadium-containing silsesquioxanes / F. J. Feher, J. F. Walzer // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – Vol. 30. – № 8. – P. 1689-1694.
79. Feher F. J. Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry / F. J. Feher, T. A. Budzichowski // *Polyhedron*. – 1995. – Vol. 14. – № 22. – P. 3239-3253.
80. Кобальтоорганосилоксан необычного строения / Ю. А. Овчинников, А. А. Жданов, М. М. Левицкий [и др.] // *Известия Академии Наук СССР. Серия химическая*. – 1986. – № 5. – С. 1206-1209.
81. Duchateau R. Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts / R. Duchateau // *Chemical Reviews*. – 2002. – Vol. 102. – № 10. – P. 3525-3542.
82. Annand J. Lanthanide silsesquioxanes: monomeric and functionalised complexes / J. Annand, H. C. Aspinall // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. – № 12. – P. 1867-1871.
83. Fully Metalated Silsesquioxanes: Building Blocks for the Construction of Catalyst Models / V. Lorenz, S. Gießmann, Y. K. Gun'ko [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – № 35. – P. 4603-4606.
84. The First Ce (IV) Metallasilsesquioxane Complex: $[Ce\{(c-C_6H_{11})_8Si_8O_{13}\}_2(py)_3]$ / Y. K.

Gun'ko, R. Reilly, F. T. Edelmann, H.-G. Schmidt // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – № 7. – P. 1279-1281.

85. Coupling of Silsesquioxane Cages in the Coordination Sphere of Erbium / V. Lorenz, S. Blaurock, C. G. Hrib, F. T. Edelmann // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 2010. – № 18. – P. 2605-2608.

86. Synthesis and molecular structure of a tetrameric neodymium-silsesquioxane cage complex: $\{[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{Nd}]_4\text{NaCl}\}$ / G. Wu, Y. Chen, D.-J. Xu [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – Vol. 694. – № 9-10. – P. 1571-1574.

87. Levitsky M. M. Modern concepts and methods in the chemistry of polyhedral metallasiloxanes / M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – Vol. 306. – P. 235-269.

88. Quadrelli E. A. On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis / E. A. Quadrelli, J.-M. Basset // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – Vol. 254. – № 5-6. – P. 707-728.

89. Cyclosiloxane sandwich complexes of lanthanide metal: $\text{Na}_6\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2)_8]_2\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})\}$ / O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, S. V. Lindeman [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1996. – Vol. 514. – P. 29-36.

90.

Hexakis(dimethylformamide)bis(hexaphenylcyclohexasiloxanehexaolato)hexacopper(II) Dimethylformamide Solvate / S. V. Lindeman, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Molodtsova, A. A. Zhdanov // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 1997. – Vol. 53. – № 3. – P. 305-309.

91. Structures of complexes of copper with macrocyclic organosiloxanates ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, Y. T. Struchkov [et al.] // *Organometallic Chemistry in the USSR*. – 1991. – Vol. 4. – P. 672-676.

92. Synthesis and structure of unusual skeletal cylindrical nickel cyclohexasiloxanates / O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov, V. A. Igonin [et al.] // *Organometallic Chemistry in the USSR*. – 1991. – Vol. 4. – P. 39-44.

93. The structure of sandwich complexes of Ni with macrocyclic 12-membered cis-hexaphenylcyclohexasiloxanolate ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, K. A. Potekhin [et al.] // *Organometallic Chemistry in the USSR*. – 1991. – Vol. 4. – № 383-388.

94. Структура калий-медного комплекса с шестичленными макроциклическими этилсилоксанолятными лигандами / В. А. Игонин, С. В. Линдеман, Ю. Т. Стручков [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 1993. – № 4. – С. 752-756.

95. Кристаллическая структура сэндвичевых комплексов Nd, Gd и Dy с 8-членными

макроциклическими фенилсилоксанолятными лигандами / В. А. Игонин, С. В. Линдеман, Ю. Т. Стручков [и др.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 1993. – № 1. – С. 193-198.

96. Crystal structure of the Ln^{3+} sandwich complex based on 8-membered macrocyclic siloxanolate ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, Y. T. Struchkov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 1993. – Vol. 42. – P. 168-173.

97. Novel class of transition metal coordination compounds with macrocyclic organosiloxanolate ligands; their synthesis and crystal structure / V. A. Igonin, O. I. Shchegolikhina, S. V. Lindeman [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 1992. – Vol. 423. – № 3. – P. 351-360.

98. Template recognition of organosiloxane stereoregular macrocycles. Computational and experimental modeling of sol-gel systems formation / T. V. Timofeeva, R. D. Clark, O. I. Shchegolikhina, N. L. Allinger // Technical proceedings of the second Interantional conference on Modeling and Simulation of Microsystems. – San Juan, Puerto Rico, USA, 1999.

99. A new approach to the synthesis of cage-like metallasiloxanes / Y. A. Molodtsova, Y. A. Pozdniakova, K. A. Lyssenko [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 1998. – Vol. 571. – № 1. – P. 31-36.

100. Copper/sodium-directed hydrolytic condensation of methyltriethoxysilane: Self-assembly of polyhedral Cu/Na-methylsiloxane. Synthesis and properties of new stereoregular macrocyclosiloxane / Y. A. Molodtsova, K. A. Lyssenko, I. V. Blagodatskikh [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2008. – Vol. 693. – № 10. – P. 1797-1807.

101. Нанодисперсные системы как переходное состояние при формировании кристаллических органометаллосилоксанов / И. В. Благодатских, Ю. А. Молодцова, Ю. А. Позднякова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2008. – № 4. – С. 447-456.

102. Alkali-Metal-Directed Hydrolytic Condensation of Trifunctional Phenylalkoxysilanes / Y. A. Pozdniakova, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 2004. – № 6. – P. 1253-1261.

103. Synthesis and Structure of Sodium Phenylsiloxanolate / O. Shchegolikhina, Y. Pozdniakova, M. Antipin [et al.] // Organometallics. – 2000. – Vol. 19. – № 6. – P. 1077-1082.

104. Heteroligand nickel siloxane with 4-vinylbenzyl substituents / A. A. Korlyukov, M. A. Eskova, I. M. Tkachenko [et al.] // Mendeleev Communications. – 2015. – Vol. 25. – № 3. – P. 226-228.

105. Синтез, структура и свойства цис-тетраэтилциклотетрасилоксанолята натрия и нового мезоморфного цис-тетра[этил(триметилсилокси)]циклотетрасилоксана / Ю. А. Позднякова, А. А. Четвериков, К. А. Лысенко [и др.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2007. – № 1. – С. 74-79.

106. Structural and magnetic investigations on new molecular quantum rings / V. Pashchenko, M. Lang, B. Wolf [et al.] // Comptes Rendus Chimie. – 2007. – Vol. 10. – № 1-2. – P. 89-95.

107. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Hexanuclear Copper Methylsiloxane Complex / L. Zherlitsyna, N. Auner, M. Bolte [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 2007. – № 30. – P. 4827-4838.
108. Alkali metal organocyclotrisiloxanates $[\text{RSi}(\text{O})\text{OM}]^+$ with vinyl and alkyl substituents at the silicon center / Y. A. Pozdnyakova, A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2013. – Vol. 729. – P. 86-94.
109. Цис-тетра[(органо)(триметилсилокси)]циклотетрасилоксаны: Синтез и мезоморфные свойства / О. И. Щеголихина, Ю. А. Позднякова, А. А. Четвериков [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 2007. – № 1. – С. 80-86.
110. New mesomorphic organocyclosiloxanes I. Thermal behaviour and mesophase structure of organocyclotetrasiloxanes / E. V. Matukhina, O. I. Shchegolikhina, N. N. Makarova [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2001. – Vol. 28. – № 6. – P. 869-879.
111. New mesomorphic organocyclosiloxanes II. Thermal behaviour and mesophase structure of organocyclohexasiloxanes / E. V. Matukhina, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Molodtsova [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2004. – Vol. 31. – № 3. – P. 401-420.
112. Синтез и мезоморфные свойства цис-пента[(фенил)(триметилсилокси)]циклопентасилоксана / Ю. А. Молодцова, О. И. Щеголихина, А. С. Перегудов [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 2007. – № 7. – С. 1353-1358.
113. Tris- cis -tris- trans -dodeca[organo(dimethylorganosiloxy)]cyclododecasiloxanes $\{\text{RSi}(\text{O})[\text{OSiMe}_2\text{R}']\}_{12}$. Self-Ordering Features / E. V. Matukhina, Y. A. Molodtsova, Y. A. Pozdnyakova [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – № 20. – P. 10033-10040.
114. Rebrov E. A. Monosodiumoxyorganoalkoxysilanes: Synthesis and properties / E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov // *Heteroatom Chemistry*. – 2006. – Vol. 17. – № 6. – P. 514-541.
115. Muzafarov A. M. (Monosodiumoxy)organoalkoxysilanes (Rebrov Salts)—Polyfunctional Monomers for Silicone Syntheses / A. M. Muzafarov // *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*. – Academic Press, 2016. – P. 179-181.
116. Polyfunctional branched metallasiloxane oligomers and composites based on them / N. A. Tebeneva, I. B. Meshkov, A. N. Tarasenko [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 868. – P. 112-121.
117. Nanocomposites based on polyarylene ether ketones from sol–gel process: Characterizations and prospect applications / U. S. Andropova, N. A. Tebeneva, O. A. Serenko [et al.] // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 160. – P. 1052-1058.
118. Luminescent polymer films based on blocksil siloxane copolymers and phenyleuropiumsiloхane molecular filler / N. V. Pol'shchikova, N. V. Sergienko, A. S. Belova [et al.] //

Reactive and Functional Polymers. – 2023. – Vol. 186. – P. 105541.

119. Структура и свойства органо-неорганических нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетона / Н. А. Тебенева, А. Н. Тарасенков, М. И. Бузин [и др.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2016. – № 4. – С. 1097-1103.

120. Structure and properties of nanocomposites based on poly(arylene ether ketones) and metalalkoxysiloxanes / U. S. Andropova, M. S. Parshina, N. A. Tebenev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – Vol. 67. – P. 230-237.

121. Atomic oxygen erosion resistance of polyimides filled hybrid nanoparticles / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva [et al.] // Polymer Testing. – 2020. – Vol. 84. – P. 106404.

122. Influence of the Composition of the Hybrid Filler on the Atomic Oxygen Erosion Resistance of Polyimide Nanocomposites / O. Serenko, U. Andropova, N. Tebeneva [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 14. – P. 3204.

123. New oligomeric metallosiloxane - polyimide nanocomposites for anti-atomic-oxygen erosion / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2021. – Vol. 183. – P. 109424.

124. New functional metallosiloxanes with partially siloxy substituted metall atom and their use in silicone compositions / A. N. Tarasenkova, N. A. Tebeneva, M. S. Parshina [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 906. – P. 121034.

125. Синтез и газотранспортные свойства железо- и цирконийсодержащих полидиметилсилоксанов / Н. А. Белов, А. Н. Тарасенков, Н. А. Тебенева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 250-258.

126. Monitoring the curing processes of epoxy oligomers with partially substituted polyethoxymetallosiloxanes by IR spectroscopy and thermomechanical analysis / M. S. Parshina, A. N. Tarasenkova, R. R. Aysin [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138. – № 36. – P. 50918.

127. Well-defined cyclic silanol derivatives / Y. Liu, T. Chaiprasert, A. Ouali, M. Unno // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – № 11. – P. 4227-4245.

128. Stereoregular hybrid azobenzene-cyclosiloxanes with photoinduced reversible solid to liquid transition properties / D. Migulin, Y. Vysochinskaya, M. Buzin [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – Vol. 407. – P. 113033.

129. Synthesis and photophysical properties of a new BODIPY-based siloxane dye / A. A. Pakhomov, Y. N. Kononevich, M. V. Stukalova [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2016. – Vol. 57. – № 9. – P. 979-982.

130. Solvent-controlled intramolecular excimer emission from organosilicon derivatives of naphthalene / A. S. Belova, Y. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov [et al.] // Tetrahedron. – 2021. – Vol. 93.

– P. 132287.

131. Second-Order Nonlinear Optical (NLO) Properties of a Multichromophoric System Based on an Ensemble of Four Organic NLO Chromophores Nanoorganized on a Cyclotetrasiloxane Architecture / M. Ronchi, M. Pizzotti, A. Orbelli Biroli [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 7. – P. 2745-2760.

132. Thiolated Janus Silsesquioxane Tetrapod: New Precursors for Functional Materials / M. Laird, C. Carcel, M. Unno [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 22. – P. 7680.

133. A stereoregular macrocyclic oligomeric silsesquioxane bearing epoxide groups: synthesis and its nanocomposites with polybenzoxazine / K. Wei, N. Liu, L. Li, S. Zheng // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 94. – P. 77274-77287.

134. Lorenz V. Metallasilsesquioxanes / V. Lorenz, F. T. Edelmann // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 2005. – P. 101-153.

135. Molecule-Based Magnets: Ferro- and Antiferromagnetic Interactions in Nickel(II) Cyclohexasiloxanolate Sandwich Complexes / A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – Vol. 34. – № 21. – P. 5383-5387.

136. Molecule-Based Magnets: Ferro- and Antiferromagnetic Interactions in Copper(II)-Polyorganosiloxanolate Clusters / E. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – Vol. 35. – № 15. – P. 4427-4431.

137. Towards Stepwise Cluster Assembly: A Decacopper(II) Complex Obtained by Controlled Expansion of a Metallasiloxane Cage / G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – № 23. – P. 4517-4520.

138. Family of Polynuclear Nickel Cagelike Phenylsilsesquioxanes; Features of Periodic Networks and Magnetic Properties / A. N. Bilyachenko, A. Yalymov, M. Dronova [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 21. – P. 12751-12763.

139. Unusual penta- and hexanuclear Ni(II)-based silsesquioxane polynuclear complexes / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 17. – P. 7320-7327.

140. First cage-like pentanuclear Co(II)-silsesquioxane / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, M. M. Levitsky [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 35. – P. 13663-13666.

141. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Linear Cu II -Trimer Complex / V. Pashchenko, B. Brendel, B. Wolf [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 2005. – № 22. – P. 4617-4625.

142. Synthesis and structures of novel tetra- and pentanuclear copper sandwich-like metallasiloxanes with pyridine ligands / Y. N. Kononevich, A. A. Anisimov, A. A. Korlyukov [et al.] // *Mendelevov Communications*. – 2017. – Vol. 27. – № 4. – P. 332-334.

143. Solvent-controlled synthesis of tetranuclear cage-like copper(II) silsesquioxanes. Remarkable features of the cage structures and their high catalytic activity in oxidation with peroxides / M. S. Dronova, A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov [et al.] // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – № 2. – P. 872-882.
144. Heterometallic Na₆Co₃ Phenylsilsesquioxane Exhibiting Slow Dynamic Behavior in its Magnetization / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2015. – Vol. 21. – № 51. – P. 18563-18565.
145. Synthesis and crystal structure of the salt Na₆[(PhSiO_{1.5})₂Co₃O₆]·7H₂O containing a cobaltasiloxane anionic framework / Y. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 1988. – Vol. 347. – № 1-2. – P. 253-267.
146. Synthesis and Properties of Stereoregular Cyclic Polysilanol: cis -[PhSi(O)OH]₄ , cis -[PhSi(O)OH]₆ , and Tris- cis -tris- trans -[PhSi(O)OH]₁₂ / O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, Y. A. Molodtsova [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2002. – Vol. 41. – № 25. – P. 6892-6904.
147. Replacement of Ligands in a Molecule of Polyhedral Phenylmetallosiloxane Containing Nickel and Sodium Ions / Y. S. Vysochinskaya, P. V. Zhemchugov, A. A. Anisimov [et al.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – № 11. – P. 653-659.
148. Каркасный биядерный металлоорганосилоксан, содержащий ионы Cr(III) / А. Н. Биляченко, А. А. Корлюков, М. М. Левицкий [и др.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2008. – № 10. – С. 2162-2164.
149. Metallosiloxanes containing period 5 transition metals: synthesis and X-ray studies of three cadmium siloxanes / N. V. Sergienko, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov [et al.] // Mendeleev Communications. – 2016. – Vol. 26. – № 4. – P. 344-346.
150. Polyhedral phenylnickelsodiumsiloxanolate transformation in the presence of aromatic nitrogen-containing ligands / A. A. Anisimov, Y. S. Vysochinskaya, Y. N. Kononevich [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 517. – P. 120160.
151. Niemeyer E. D. The pH within PFPE Reverse Micelles Formed in Supercritical CO₂ / E. D. Niemeyer, F. V. Bright // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Vol. 102. – № 8. – P. 1474-1478.
152. Swelling of Polystyrene Latex Particles in Water by High-Pressure Carbon Dioxide / K. Otake, S. E. Webber, P. Munk, K. P. Johnston // Langmuir. – 1997. – Vol. 13. – № 11. – P. 3047-3051.
153. pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates / K. L. Toews, R. M. Shroll, C. M. Wai, N. G. Smart // Analytical Chemistry. – 1995. – Vol. 67. – № 22. – P. 4040-4043.
154. Synthesis of Macrocyclic Siloxane Polyol in Carbonic Acid / O. I. Shchegolikhina, A. A. Anisimov, M. V. Shchemelinina [et al.] // Macroheterocycles. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 193-198.

155. Synthesis of macrocyclic tris -cis- tris -trans - dodeca[(phenyl)(hydroxy)]cyclododecasiloxane in carbonic acid solution / M. V. Shchemelinina, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Molodtsova [et al.] // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2016. – Vol. 9. – № 1. – P. 69-75.
156. Synthesis and Structure of Sodium Phenylsiloxanolate / O. Shchegolikhina, Y. Pozdniakova, M. Antipin [et al.] // *Organometallics*. – 2000. – Vol. 19. – № 6. – P. 1077-1082.
157. Convenient Synthesis of New Si-H and Si-Vinyl Functionalized Stereospecific 8-, 12- and 24-Membered Cyclosiloxanes / A. A. Anisimov, Y. N. Kononevich, M. I. Buzin [et al.] // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9. – № 4. – P. 442-452.
158. Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties / Y. S. Vysochinskaya, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 57. – № 11. – P. 1233-1246.
159. Nakajima Y. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives / Y. Nakajima, S. Shimada // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 26. – P. 20603-20616.
160. Thiol–Ene Photopolymerization Kinetics of Vinyl Acrylate/Multifunctional Thiol Mixtures / T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jonsson [et al.] // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – № 10. – P. 3606-3613.
161. Cramer N. B. Photopolymerizations of Thiol–Ene Polymers without Photoinitiators / N. B. Cramer, J. P. Scott, C. N. Bowman // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – № 14. – P. 5361-5365.
162. Okay O. Molecular Weight Development during Thiol–Ene Photopolymerizations / O. Okay, S. K. Reddy, C. N. Bowman // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 10. – P. 4501-4511.
163. Franc G. “Click” methodologies: efficient, simple and greener routes to design dendrimers / G. Franc, A. K. Kakkar // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – № 5. – P. 1536.
164. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? / I. Krizhanovskiy, M. Temnikov, Y. Kononevich [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 15. – P. 3079.
165. Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions / E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 22. – P. 13752-13990.
166. Shape Memory Polymers Based on Supramolecular Interactions / Z.-C. Jiang, Y.-Y. Xiao, Y. Kang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – № 24. – P. 20276-20293.
167. Moreira L. Supramolecular Complexation of Carbon Nanostructures by Crown Ethers / L. Moreira, B. M. Illescas, N. Martín // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82. – № 7. – P. 3347-3358.
168. Murphy P. Systematic Study of the Effect of Lower-Rim Methylation on Small Guest

Binding within the Host Cavity of Calix[4]arene / P. Murphy, S. J. Dalgarno, M. J. Paterson // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Vol. 121. – № 41. – P. 7986-7992.

169. Ductile Glass of Polyrotaxane Toughened by Stretch-Induced Intramolecular Phase Separation / K. Kato, K. Nemoto, K. Mayumi [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – № 38. – P. 32436-32440.

170. Brooks W. L. A. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine / W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 3. – P. 1375-1397.

171. Boronic acid building blocks: tools for self assembly / R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – № 4. – P. 1124-1150.

172. Clair S. Growth of boronic acid based two-dimensional covalent networks on a metal surface under ultrahigh vacuum / S. Clair, M. Abel, L. Porte // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – № 68. – P. 9627-9635.

173. Sugar complexation to silicone boronic acids / M. A. Brook, L. Dodge, Y. Chen [et al.] // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – № 14. – P. 1392.

174. Seven-membered ring boronates at trans-diol moieties of carbohydrates / M. Meiland, T. Heinze, W. Guenther, T. Liebert // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – Vol. 50. – № 4. – P. 469-472.

175. Facile Phenylboronate Modification of Silica by a Silaneboronate / R. Pelton, Y. Cui, D. Zhang [et al.] // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – № 2. – P. 594-598.

176. Organoboron Derivatives of Stereoregular Phenylcyclsilsesquioxanes / A. A. Anisimov, F. V. Drozdov, Y. S. Vysochinskaya [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – № 50. – P. 11404-11407.

177. Grimes R. Carboranes / R. Grimes. – 2nd ed. – Elsevier Inc, 2011.

178. Калинин В. Н. Некоторые аспекты химического поведения икосаэдрических карборанов / В. Н. Калинин, В. А. Ольшевская // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 2008. – № 4. – С. 801-822.

179. Electrochemistry and Photoluminescence of Icosahedral Carboranes, Boranes, Metallocarboranes, and Their Derivatives / R. Núñez, M. Tarrés, A. Ferrer-Ugalde [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 23. – P. 14307-14378.

180. New keys for old locks: carborane-containing drugs as platforms for mechanism-based therapies / P. Stockmann, M. Gozzi, R. Kuhnert [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 13. – P. 3497-3512.

181. Polyanionic Carbosilane and Carbosiloxane Metallodendrimers Based on Cobaltabisdicarbollide Derivatives / E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – № 18. – P. 5550-5559.

182. m-Carborane as a Novel Core for Periphery-Decorated Macromolecules / I. Bennour, F. Teixidor, Z. Kelemen, C. Viñas // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – № 12. – P. 2814.
183. Viñas C. Boron clusters-based metallodendrimers / C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez // *Inorganica Chimica Acta*. – 2014. – Vol. 409. – P. 12-25.
184. Boron-Functionalized Carbosilanes: Insertion of Carborane Clusters into Peripheral Silicon Atoms of Carbosilane Compounds / R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas [et al.] // *Organometallics*. – 2005. – Vol. 24. – № 26. – P. 6351–6357.
185. Icosahedral boron clusters: a perfect tool for the enhancement of polymer features / R. Núñez, I. Romero, F. Teixidor, C. Viñas // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – Vol. 45. – № 19. – P. 5147-5173.
186. Too Persistent to Give Up: Aromaticity in Boron Clusters Survives Radical Structural Changes / J. Poater, C. Viñas, I. Bennour [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 20. – P. 9396-9407.
187. Modular Construction of Neutral and Anionic Carboranyl-Containing Carbosilane-Based Dendrimers / A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor [et al.] // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – № 16. – P. 5644-5652.
188. Boron clusters: Do they receive the deserved interest? / F. Teixidor, C. Viñas, A. Demonceau, R. Nuñez // *Pure and Applied Chemistry*. – 2003. – Vol. 75. – № 9. – P. 1305-1313.
189. Teixidor F. Synthesis of Periphery-Decorated and Core-Initiated Borane Polyanionic Macromolecules / F. Teixidor, A. Pepiol, C. Viñas // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 30. – P. 10650-10653.
190. Synthesis of Small Carboranylsilane Dendrons as Scaffolds for Multiple Functionalizations / R. Núñez, A. González-Campo, A. Laromaine [et al.] // *Organic Letters*. – 2006. – Vol. 8. – № 20. – P. 4549-4552.
191. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 157. – P. 104746.
192. Polyfunctional carboranyl substituted octasilsesquioxane: Synthesis and characterization / A. A. Anisimov, V. A. Ol'shevskaya, R. A. Novikov [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 822. – P. 1-4.
193. Carborane-containing stereoregular cyclic phenylsiloxanes: synthesis, structure and properties / E. O. Minyaylo, A. I. Kudryavtseva, A. A. Anisimov [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2024. – Vol. 48. – № 18. – P. 8304-8313.
194. Thioether Derivatives of Carbosilane Dendrimers of Lower Generations: Synthesis and Complexation with CuCl₂ / A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova [et al.] // *Macromolecular*

Symposia. – 2012. – Vols. 317-318. – № 1. – P. 293-300.

195. Синтез тиоэфирсодержащих карбосилоновых дендримеров со стерически экранированными атомами серы / А. Н. Тарасенков, Е. В. Гетманова, Е. А. Татарина [и др.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2017. – № 9. – С. 1675-1685.

196. New hybrid materials based on cyclophosphazene and polysiloxane precursors: Synthesis and properties / D. A. Khanin, Y. N. Kononevich, M. N. Temnikov [et al.] // Polymer. – 2020. – Vol. 186. – P. 122011.

197. The Effect of the Co-Solvent on the Aerogel Formation Directly in Supercritical CO₂ Medium / M. N. Temnikov, Y. N. Kononevich, A. Y. Popov [et al.] // ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5. – № 17. – P. 5014-5021.

198. Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO₂ / M. N. Temnikov, Y. N. Kononevich, I. B. Meshkov [et al.] // Polymer. – 2018. – Vol. 138. – P. 255-266.

199. Carboxyl-Containing Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Properties / V. V. Gorodov, S. A. Milenin, N. V. Demchenko, A. M. Muzafarov // INEOS OPEN. – 2020. – Vol. 3. – № 2. – P. 43-54.

200. Zhdanov A. A. Linear polydimethylcarbosiloxanes with carboxyl groups in side radicals / A. A. Zhdanov, E. A. Kashutina, O. I. Shchegolikhina // Polymer Science U.S.S.R. – 1980. – Vol. 22. – № 7. – P. 1699-1706.

201. The reversible network formation in polydimethyl-siloxanes with side carboxyl groups / L. Z. Rogovina, O. A. Tchegolikhina, V. G. Vasiliev [et al.] // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – 1991. – Vol. 45. – № 1. – P. 53-61.

202. Модификация частиц карбонильного железа карбоксилсодержащими полидиметилсилоксанами / В. В. Городов, С. А. Костров, Р. А. Камышинский [и др.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2018. – № 9. – С. 1639-1647.

203. Undecenoic acid-based polydimethylsiloxanes obtained by hydrosilylation and hydrothiolation reactions / S. A. Milenin, F. V. Drozdov, E. V. Selezneva [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 907. – P. 121074.

204. Synthesis of functional derivatives of stereoregular organocyclosilsesquioxanes by thiol-ene addition / Y. Vysochinskaya, A. Anisimov, F. Krylov [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – Vols. 954-955. – P. 122072.

205. A thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds / A. A. Anisimov, M. N. Temnikov, I. Krizhanovskiy [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – № 13. – P. 5764-5769.

206. Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon

compounds with preset structures / I. Krizhanovskiy, M. Temnikov, F. Drozdov [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – Vol. 8. – № 5. – P. 1005-1014.

207. Use of MnCl_2 / $^t\text{BuOOH}$ oxidizing system for conversion of p -tolylidisiloxanes to p -carboxyphenylidisiloxanes / I. K. Goncharova, A. V. Arzumanyan, S. A. Milenin, A. M. Muzafarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 862. – P. 28-30.

208. Aerobic Co-/ N -Hydroxysuccinimide-Catalyzed Oxidation of p- Tolylsiloxanes to p-Carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of Functionalized Siloxanes as Promising Building Blocks for Siloxane-Based Materials / I. K. Goncharova, K. P. Silaeva, A. V. Arzumanyan [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 5. – P. 2143-2151.

209. Synthesis of Octacarboxy Spherosilicate / H. Liu, S. Kondo, N. Takeda, M. Unno // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 31. – P. 10074-10075.

210. Sodium cis-tetratolylcyclotetrasiloxanolate and cis-tritolylcyclotrisiloxanolate: Synthesis, structure and their mutual transformations / A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov, S. A. Milenin [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 823. – P. 103-111.

211. New all-cis-tetra(p-tolyl)cyclotetrasiloxanetetraol and its functionalization / Y. S. Vysochinskaya, A. A. Anisimov, S. A. Milenin [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2018. – Vol. 28. – № 4. – P. 418-420.

212. Synthesis and structure of new polyhedral Ni, Na- and Cu, Na-metallasiloxanes with tolyl substituent at the silicon atom / A. A. Anisimov, Y. N. Kononevich, P. V. Zhemchugov [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 26. – P. 22052-22060.

213. Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasiloxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties / Y. S. Dyuzhikova, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 2.

214. The effect of the polydimethylsiloxane chain length on the properties of four-arm siloxane stars / Y. S. Dyuzhikova, A. A. Anisimov, V. V. Gorodov [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2023. – Vol. 989. – P. 122650.

215. A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia / T. Ershova, A. Anisimov, F. Krylov [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 247. – P. 116916.

216. Low Dispersity Telechelic Polydimethylsiloxanes Synthesized in Ammonia Medium / E. Minyaylo, M. Temnikov, A. Anisimov [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Vol. 4. – № 8. – P. 5696-5707.

217. Janus star-shaped siloxane polymers with oriented alkoxy functional groups. Synthesis and properties / I. N. Krizhanovskiy, I. V. Frank, P. D. Shkinev [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2024. – Vol. 1022. – P. 123374.

218. Yang H. Applied Surface Science Thermal stable superhydrophobic polyphenylsilsesquioxane / nanosilica composite coatings / H. Yang, Y. Cheng, F. Xiao // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258. – № 4. – P. 1572-1580.
219. Improvement of thermal ageing and transparency of methacrylate based poly (siloxane-silsesquioxane) for optoelectronic application / T. C. Loh, C. M. Ng, R. N. Kumar [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Vol. 134. – P. 45285.
220. Linear / Ladder-Like Polysiloxane Block Copolymers with Methyl-, Trifluoropropyl- and Phenyl- Siloxane Units for Surface Modification / S. A. Ostanin, A. V Kalinin, Y. Y. Bratsyhin [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 2063.
221. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs): an important building block for organic optoelectronic materials / Z. Li, J. Kong, F. Wang, C. He // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Vol. 5. – № 22. – P. 5283-5298.
222. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane / J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – Vol. 82. – № 23. – P. 6194-6195.
223. Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template / X. Yang, C. Cao, Z. Chen [et al.] // Chinese Journal of Polymer Science. – 2015. – Vol. 33. – № 9. – P. 1305-1312.
224. Structural Control of Fully Condensed Polysilsesquioxanes: Ladderlike vs Cage Structured Polyphenylsilsesquioxanes / S. S. Choi, A. S. Lee, S. S. Hwang, K. Y. Baek // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – № 17. – P. 6063-6070.
225. A Well-Defined Ladder Polyphenylsilsesquioxane (Ph-LPSQ) Synthesized via a New Three-Step Approach: Monomer Self-Organization–Lyophilization—Surface-Confined Polycondensation / Z.-X. Zhang, J. Hao, P. Xie [et al.] // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – № 4. – P. 1322-1330.
226. Higginson W. C. E. Anionic Polymerisation. Part I. The Polymerisation of Xtyrene in Liquid Ammonia Xolution catalysed by Potassium Amide. / W. C. E. Higginson, N. S. Wooding // Journal of the Chemical Society. – 1952. – P. 760-774.
227. Condensation of α,ω -Oligodimethylsiloxanols in Ammonia: A New Method for the Synthesis of Polydimethylsiloxanes with the Low Content of Cyclosiloxanes / E. O. Minyaylo, T. O. Ershova, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov // INEOS OPEN. – 2022. – Vol. 5. – № 5. – P. 133-137.
228. Lentz H. Chemical recycling of polyurethanes and separation of the components by supercritical ammonia / H. Lentz, W. Mormann // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – 1992. – Vol. 57. – № 1. – P. 305-310.
229. Hatakeyama K. Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal conditions / K. Hatakeyama, T. Kojima, T. Funazukuri // Journal of Material Cycles

and Waste Management. – 2014. – Vol. 16. – № 1. – P. 124-130.

230. Mormann W. Silylation of poly(vinyl alcohol) with hexamethyldisilazane in liquid ammonia / W. Mormann, T. Wagner // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. – Vol. 33. – № 7. – P. 1119-1124.

231. Bredereck V. K. Persilylierung von Cellulose, Amylose und Polyvinylalkohol / V. K. Bredereck, K. Strunk, H. Menrad // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1969. – Vol. 126. – № 1. – P. 139-146.

232. Mormann W. Silylcellulose from silylation/desilylation of cellulose in ammonia / W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner // *Macromolecular Symposia*. – 2001. – Vol. 163. – № 1. – P. 49-58.

233. A Versatile Equilibrium Method for the Synthesis of High-Strength, Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes with Finely Tunable Molecular Parameters / T. O. Ershova, A. A. Anisimov, M. N. Temnikov [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 24. – P. 4452.

234. Hydrodynamic properties and optical anisotropy of molecules of linear and cycloliner polyphenylsiloxanes in solution / V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. L. Vinogradov [et al.] // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 1968. – Vol. 23. – № 1. – P. 385-391.

235. Synthesis and conformational characteristics of some ladder polyphenylsiloxanes / K. A. Andrianov, S. V. Bushin, M. G. Vitovskaya [et al.] // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1977. – Vol. 19. – № 3. – P. 536-543.

236. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation / A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 440. – № 1. – P. 36-42.

237. Brown J. F. Double Chain Polymers and Nonrandom Crosslinking / J. F. Brown // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 1963. – Vol. 97. – № 1. – P. 83-97.

238. Квачев Ю. П. Физические свойства и структура лестничных кремнийорганических полимеров / Ю. П. Квачев. – 1975. – 144 с.

239. Structure and conformation of ladder-like polyphenylsilsesquioxane obtained in ammonia / T. Kirila, T. Ershova, E. Bashkova [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2025. – Vol. 1335. – № September 2024. – P. 141935.

240. Pervaporation and Gas Separation Properties of High-Molecular Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes / T. S. Anokhina, T. O. Ershova, A. A. Anisimov [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15. – P. 3277.

241. Влияние воды на трение сегрегированных эпокси-силоксановых ультратонких покрытий / Ю. С. Высочинская, А. П. Краснов, А. В. Наумкин [и др.] // *Трение и износ*. – 2017. – Т. 38. – № 60. – С. 532–539.

242. Структура и свойства полидиметилфенилсилсесквиоксановых блок-сополимеров / В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия*

A. – 1989. – T. 31. – № 3. – C. 552-558.

243. System for space materials evaluation in LEO environment / P. Gordo, T. Frederico, R. Melicio [et al.] // *Advances in Space Research*. – 2020. – Vol. 66. – № 2. – P. 307-320.

244. Ground testing of an on-orbit atomic oxygen flux and ionizing radiation dose sensor based on material degradation by the space environment / R. Verker, A. Bolker, Y. Carmiel [et al.] // *Acta Astronautica*. – 2020. – Vol. 173. – P. 333-343.

245. Complete Atomic Oxygen and UV Protection for Polymer and Composite Materials in a Low Earth Orbit / C. T. G. Smith, M. Delkowki, J. V. Anguita [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 5. – P. 6670-6677.

246. Ladder Polyphenylsilsesquioxanes and Their Niobium–Siloxane Composite as Coating Materials: Spectroscopy and Atomic Oxygen Resistance Study / U. S. Andropova, R. R. Aysin, O. A. Serenko [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15.

247. Grushevenko E. A. High-Selectivity Polysiloxane Membranes for Gases and Liquids Separation (A Review) / E. A. Grushevenko, I. L. Borisov, A. V Volkov // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61. – № 9. – P. 959-976.

248. Separation and Purification Technology Modified rubbery siloxane membranes for enhanced C₃ + hydrocarbon recovery from natural gas: Pure and multicomponent gas permeation evaluation / J. Yang, M. M. Vaidya, D. J. Harrigan [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 242. – P. 116774.

249. Yampolskii Y. Polymeric gas separation membranes / Y. Yampolskii // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – № 8. – P. 3298-3311.

250. Steady-state and Transient Transport Studies of Gas Permeation Through Dense Membranes Using On-line Mass Spectrometry / S. C. Fraga, M. A. Azevedo, I. M. Coelho [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2017.

251. Separation and Purification Technology Separation of organic compounds from gaseous mixtures by vapor permeation / Z. Petrusová, K. Machanová, P. Stanovský, P. Izák // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 217. – P. 95-107.

252. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification Silica Filled Polyphenylsulfone / Polydimethylsiloxane Composite Membranes for Pervaporation Separation of Biobutanol from ABE Mixtures / A. Çalhan, S. Deniz, W. Kujawski, J. Kujawa // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. – 2020. – Vol. 156. – P. 1-15.

253. Postel S. Solvent dependent solute solubility governs retention in silicone based organic solvent nanofiltration / S. Postel, C. Schneider, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 497. – P. 47-54.

254. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification Efficient membrane-

based affinity separations for chemical applications : A review / G. Van Eygen, B. Van Der Bruggen, A. Buekenhoudt, P. Luis // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2021. – Vol. 169. – P. 108613.

255. Tilahun E. Performance of polydimethylsiloxane membrane contactor process for selective hydrogen sulfide removal from biogas / E. Tilahun, A. Bayrakdar, E. Sahinkaya. – 2017. – P. 1-8.

256. Abidin M. N. Z. Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review / M. N. Z. Abidin, M. M. Nasef, J. Veerman // *Desalination*. – 2022. – Vol. 537. – P. 115854.

257. Side-chain engineering of ladder-structured polysilsesquioxane membranes for gas separations / S. Park, A. S. Lee, Y. S. Do [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 516. – P. 202-214.

258. Mi Y. Gas Permeability of a New Silicone Ring Polymer: Isotactic Poly(phenylsilsesquioxane) / Y. Mi, S. A. Stern // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1991. – Vol. 29. – P. 389-393.

259. Gordon A. J. The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references / Gordon A. J., Ford R. A. – New York, USA : Wiley-VCH Verlag GmbH, 1972.

260. Synthesis of B-organo-substituted 1,2-, 1,7-, and 1,12-dicarbaclosododecarboranes(12) / L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Z. S. Shaugumbekova // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1982. – Vol. 226. – № 3. – P. 217-222.

261. Improved Synthesis of Aryltrialkoxysilanes via Treatment of Aryl Grignard or Lithium Reagents with Tetraalkyl Orthosilicates / A. S. Manoso, C. Ahn, A. Soheili [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – № 24. – P. 8305-8314.

262. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Linear Cu II -Trimer Complex / V. Pashchenko, B. Brendel, B. Wolf [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 2005. – № 22. – P. 4617-4625.

263. Voronkov M. G. Cyclodimethylsilethenes (Me₂SiCH=CH)_n / M. G. Voronkov, O. G. Yarosh, G. Y. Turkina // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. – Vol. 491. – № 1-2. – P. 215-217.

264. Synthesis, properties and reactions of sila-functional α-heteroatom-substituted organosilicon compounds / J. Yoshida, H. Tsujishima, K. Nakano, S. Ise // *Inorganica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 220. – № 1-2. – P. 129-135.

7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах

1. Shchegolikhina O.I., Anisimov A.A., Shchemelinina M.V., Zhemchugov P.V., Goloveshkin A.S., Korlukov A.A., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Galliamov M.O., Muzafarov A.M. / Synthesis of macrocyclic siloxane polyol in carbonic acid // *Macroheterocycles*. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 193-198.
2. Anisimov A.A., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Goloveshkin A.S., Tsareva U.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Takazova R.U., Molodtsova Yu A., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. / Sodium cis-tetratolylcyclotetrasiloxanolate and cis-tritolylcyclotrisiloxanolate: Synthesis, structure and their mutual transformations // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 823. – P. 103-111.
3. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Peregudov A.S., Dorovatovskii P.V., Molodtsova Yu.A., Takazova R.U., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Synthesis and structure of new polyhedral Ni, Na- and Cu, Na-metallasiloxanes with tolyl substituent at the silicon atom // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 26. – P. 22052-22060.
4. Shchegolikhina O.I., Matukhina E.V., Anisimov A.A., Molodtsova Yu.A., Buzin M.I., Lyssenko K.A., Muzafarov A.M. / Study of thermotropic transformation of tris-cis-tris-transdodeca-phenylcyclododecasiloxanedodecaol - Precursor for the preparation of phenylsilsesquioxane polymers of unusual architecture // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9. – № 1. – P. 11-16.
5. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Buzin M.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Convenient synthesis of new Si-H and Si-Vinyl functionalized stereospecific 8-, 12- and 24-membered cyclosiloxanes // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9. – № 4. – P. 442-452.
6. Shchemelinina M.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Anisimov A.A., Goloveshkin A.S., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O., Muzafarov A.M. / Synthesis of macrocyclic tris-cis-tris-trans- dodeca[(phenyl)(hydroxy)]cyclododecasiloxane in carbonic acid solution // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2016. – Vol. 9. – № 1. – P. 69-75.
7. Vysochinskaya Yu. S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties and application // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2017. – Vol. 66. – № 6. – P. 1094-1098.
8. Краснов А.П., Наумкин А.В., Щеголихина О.И., Паршина М.С., Горошков М.В., Маслаков К.И., Гаврюшенко Н.С., Фомин Л.В., Локшин Б.В., АНИСИМОВ А.А., Высочинская

Ю.С., Волков И.О. / Влияние воды на трение сегрегированных эпокси-силоксановых ультратонких покрытий // Трение и износ. — 2017. — Т. 38, № 6. — С. 532–539.

9. Kononevich Yu.N., Anisimov A.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Synthesis and structures of novel tetra- and pentanuclear copper sandwich-like metallasiloxanes with pyridine ligands // *Mendeleev Communications*. — 2017. — Vol. 27. — № 4. — P. 332-334.

10. Vysochinskaya Yu S., Zhemchugov P.V., Anisimov A.A., Dolgushin F.M., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Replacement of Ligands in a Molecule of Polyhedral Phenylmetallo-siloxane Containing Nickel and Sodium Ions // *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*. — 2018. — Vol. 44. — № 11. — P. 653-659.

11. Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Carborane–Siloxanes: Synthesis and Properties. New Possibilities for Structure Control // *Ineos Open*. — 2018. — Vol. 1. — № 2. — P. 71-84.

12. Vysochinskaya Yu.S., Anisimov A.A., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Kononova E.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / New all-cis-tetra(p-tolyl)cyclotetrasiloxanetetraol and its functionalization // *Mendeleev Communications*. — 2018. — Vol. 28. — № 4. — P. 418-420.

13. Vysochinskaya Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. — 2019. — Vol. 57. — № 11. — P. 1233-1246.

14. Anisimov A.A., Polshchikova N.V., Vysochinskaya Yu.S., Zader P.A., Nikiforova G.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes // *Mendeleev Communications*. — 2019. — Vol. 29. — № 4.

15. Anisimov A.A., Drozdov F.V., Vysochinskaya Yu.S., Minyaylo E.O., Peregudov A.S., Dolgushin F.M., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Organoboron Derivatives of Stereoregular Phenylcyclotetrasiloxanes // *Chemistry - A European Journal*. — 2020. — Vol. 26. — № 50. — P. 11404-11407.

16. Anisimov A.A., Vysochinskaya Yu.S., Kononevich Yu.N., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. / Polyhedral phenylnickelsodiumsiloxanolate transformation in the presence of aromatic nitrogen-containing ligands // *Inorganica Chimica Acta*. — 2020. — Vol. 517. — P. 120160.

17. Vysochinskaya Yu.S., Anisimov A.A., Krylov F.D., Buzin M.I., Buzin A.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Synthesis of functional derivatives of stereoregular

organocyclosilsesquioxanes by thiol-ene addition // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2021. – Vols. 954-955. – P. 122072.

18. Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Novikov M.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Dyuzhikova Yu.S., Ushakov I.E., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / A Versatile Equilibrium Method for the Synthesis of High-Strength, Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes with Finely Tunable Molecular Parameters // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. 4452.

19. Anisimov A.A., Temnikov M.N., Krizhanovskiy I.N., Timoshina E.I., Milenin S.A., Peregodov A.S., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M. / Thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 45. – P. 5764.

20. Krizhanovskiy I.N., Temnikov M.N., Kononevich Yu.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. – № 15.

21. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Peregodov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasilsesquioxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 2. – P.285.

22. Ershova T.O., Anisimov A.A., Krylov F.D., Polshchikova N.V., Temnikov M.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 247. – P. 116916.

23. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Gorodov V.V., E A.Olenich, Buzin M.I., Nikiforova G.G., Kostrov S.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / The effect of the polydimethylsiloxane chain length on the properties of four-arm siloxane stars // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2023. – Vol. 989. – P. 122650.

24. Andropova U.S., Aysin R.R., Serenko O.A., Ershova T.O., Anisimov A.A., Chernik V.N. / Ladder Polyphenylsilsesquioxanes and Their Niobium–Siloxane Composite as Coating Materials: Spectroscopy and Atomic Oxygen Resistance Study // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15. – P. 3299.

25. Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M. / Pervaporation and Gas Separation Properties of High-Molecular Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15. – P. 3277.

26. Minyaylo E.O., Kudryavtseva A.P., Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Khanin D.A., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. /

Carborane-containing stereoregular cyclic phenylsiloxanes: synthesis, structure and properties // New Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 48. – P. 8304.

27. Анисимов А.А., Миняйло Е.О., Шакирова А.Р., Щеголихина О.И. / Эволюция металлоорганосилоксанов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2023. – Том 65. – № 2. – С. 245-275.

28. 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 // Reaction Chemistry & Engineering. – 2023. – Vol. 8. – P. 1005.

29. 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. 1022. – P. 123374.

30. Kirila T.U., Ershova T.O., Bashkova E.V., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Streltsov D.R., Chvalun S.N., Filippov A.P., Muzafarov A.M. Structure and conformation of ladder-like polyphenylsilsesquioxane obtained in ammonia // Journal of Molecular Structure. – 2025. – P. 14193.

Тезисы докладов

1) А.А. Анисимов, В.А. Ольшевская, М.И. Бузин, В.Г. Васильев, О.И. Щеголихина, А.М. Музафаров. Карборансилоксаны различного строения: синтез и свойства // VI Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты», Химки, Россия, 9–14 октября, 2016, с. 58.

2) Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Anisimov A.A., Vysochinskaja Yu S., Muzafarov A.M. The new star-like polydimethylsiloxanes with various structures of a core // X Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2017», Санкт-Петербург, Россия, 3-7 апреля, 2017, с. 76.

3) Vysochinskaja Yu S., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M., Dolgushin F.M., Korlyukov A.A., Shchegolikhina O.I., Milenin S.A. Stereoregulars cis-p- tolylcyclotetrasiloxanes: synthesis, structure, properties and their further modification // 8th International IUPAC Symposium «Macro- and supramolecular architectures and materials: multifunctional materials and structures» (MAM-17), Сочи, Россия, 5-10 июня, 2017, с. 24.

4) Anisimov A.A., Vysochinskaya Yu S., Kapelistaya E.A., Zaitsev A.V., Buzin M.I., Ol'shevskaya V.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. Boron-substituted carboranes as a platform for design of novel silicon materials // XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications», Москва, Россия, 3-6 июня, 2018, с. 45.

5) Ю.С. Высочинская, А.А. Анисимов, О.И. Щеголихина, А.М. Музафаров. Ду-, На-фенилсилоксан – уникальный прекурсор получения восьмизвенных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов // IV Всероссийской конференции с международным участием «IV Российский день редких земель», Москва, Россия, 15-16 февраля, 2018, с. 39.

6) Anton Anisimov, Yulia Vysochinskaya, Yuriy Kononevich, Andrey Zaytsev, Valentina Ol'shevskaya, Olga Shchegolikhina, Aziz Muzafarov. New organosilicon compounds on the base of functional stereoregular organocyclosilsesquioxanes // International Conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019", Москва, Россия, 18-22 ноября, 2019, с. 87.

7) Ершова Т.О., Анисимов А.А., Темников М.Н., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Универсальный метод синтеза лестничного полифенилсилсесквиоксана с регулируемыми молекулярными параметрами // Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов», Москва, Россия, 1-3 декабря, 2021, с. 4.

8) Ершова Т.О., Анисимов А.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Исследование конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака // XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, Россия, 5-10 июля, 2021, с. 82.

9) Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Регулярные органоциклосилоксаны – прекурсоры получения силиконов с четко определенной структурой // XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.» 2ая школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов», Москва, Россия, 31 октября – 2 ноября, 2022, с. 16.

10) Миняйло Е.О., Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», Шерегеш, Россия, 20-26 марта, 2022, с. 94.

11) Ершова Т.О., Анисимов А.А., Темников М.Н., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., исследование физико-химических свойств высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов // Шестнадцатая международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 24-27 октября, 2022, с. 118.

12) Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны – прекурсоры получения силиконов с четко определенной структурой // IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для

молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», Тула, Россия, 8-12 октября, 2023, с. 13.

13) A.A. Anisimov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov. Stereoregular organocyclosilsesquioxanes are precursors for the production of silicones with well-defined structure // XVI Andrianov Conference «Organosilicon Compounds: Synthesis, Properties, Applications», Москва, Россия, 2-7 июня, 2024, с. 7.