

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

На правах рукописи

АНИСИМОВ АНТОН АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации 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)

Официальные оппоненты: **Ярославов Александр Анатольевич**

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Исламова Регина Маратовна

доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «02» октября 2025 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 по присуждению ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>. Автореферат разослан « » 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.02

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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-экономическими показателями и потребительскими качествами.

Среди макроциклов, силоксановые соединения 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 полученных результатов.

- 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);
- 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*-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). Показано, что высокомолекулярные л-ПФСС (от 500 кДа) способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), прочные ($\sigma = 44$ МПа), гибкие ($\varepsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_d^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции;

7) 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»;

8) 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 органоциклосилсесквиоксанов: амфифильные макроциклические функциональные органосилсесквиоксаны – 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, PCA, 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 Дайнеса-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 органосилсесквиоксанов 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. Автор диссертационной работы самостоятельно выбрано направление исследования, сформулированы научные цель и задачи, на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов 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 органоциклосилсесквиоксанов 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.

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 РНФ (21-73-10178, 21-73-20225, 18-73-10152), а также в рамках Госзадания ИНЭОС РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез функциональных стереорегулярных органоциклоксилсесквиоксанов

На первом этапе диссертационного исследования было важно разработать общую методологию получения функциональных стереорегулярных органоциклоксилсесквиоксанов из коммерчески доступных реагентов. Так, из соответствующего органотриалкоксилана взаимодействием с источником ионов металла (в случае силоксанолятов – гидроксид щелочного металла, в случае полиэдрических металлоорганосилоксанов – последующее взаимодействие с хлоридами металлов) получали металлоорганосилоксаны. Структуры полученных соединений, определяемые природой иона металла и условиями реакции, были установлены методом РСА монокристалла. Далее кислотным гидролизом были получены макроциклические полиолы. В случае обработки полиолов или металлоорганосилоксанов соответствующим хлорсиланом был получен ряд стереорегулярных органоциклоксилсесквиоксанов (Рисунок 1).

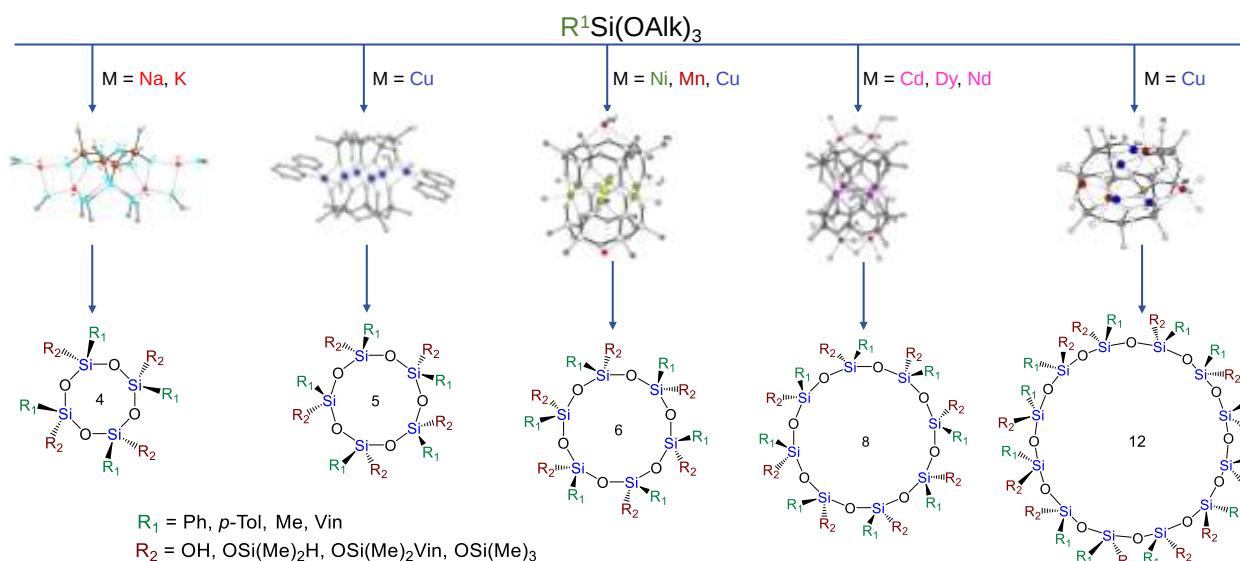


Рисунок 1. Общая схема синтеза стереорегулярных силоксановых макроциклов.

По предложенной схеме можно направленно получать макроциклы с высокими выходами (70-90%), определенным размером цикла (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).

Современные экологические требования стимулируют поиск новых синтетических подходов, которые бы соответствовали принципам «зеленой химии». В работе предложен и реализован новый подход к получению макроциклических силоксановых полиолов в среде угольной кислоты. При взаимодействии Cu,Na-фенилсилоксана и Ni,Na-фенилсилоксана в стальном автоклаве при повышенном давлении были получены *цис*-

додекафенилциклододекасилоксандодекаол соответственно (Рисунок 2).

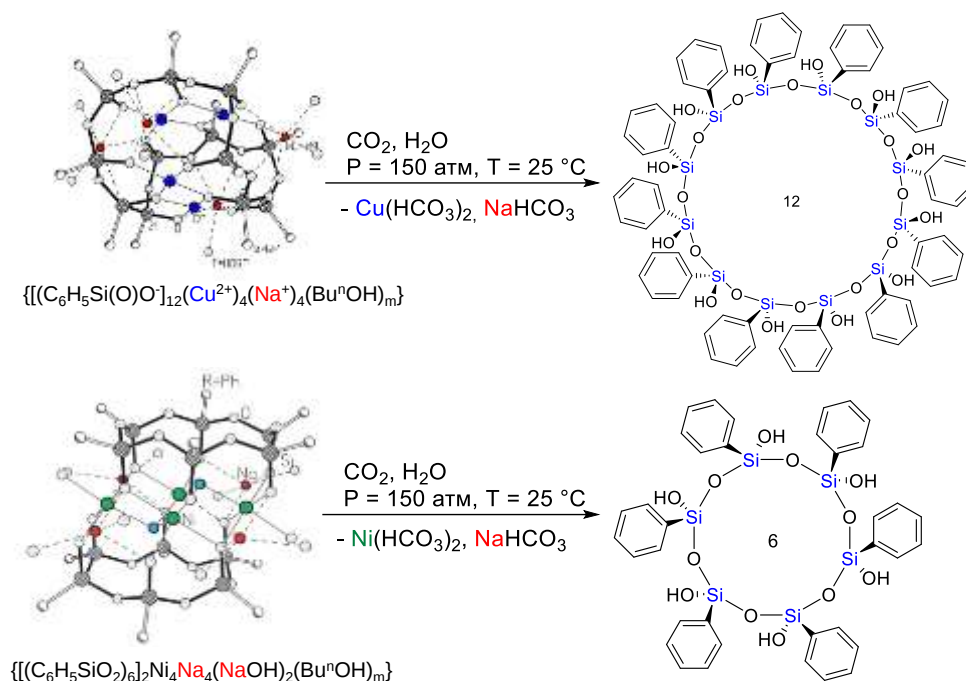


Рисунок 2. Общая схема синтеза *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола и трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаола.

Преимущество этого метода заключается в том, что он не требует использования соляной кислоты и большого количества органических растворителей, а реакционная среда удаляется путем декомпрессии. Побочными продуктами являются гидрокарбонаты соответствующих металлов. Таким образом, данный подход полностью подходит под современные принципы «зеленой химии».

2. Химическая модификация стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов

Следующим этапом работы была разработка простых и эффективных синтетических подходов для модификации стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов. Основные требования к реакциям: безотходность, высокая скорость реакции, атом-экономичность, селективность и др. Были выбраны такие процессы как гидросилилирование, гидротиирование и их последовательное сочетание в рамках одного субстрата.

2.1. Использование реакции гидросилилирования для модификации стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов

Реакция гидросилилирования соответствует перечисленным выше требованиям. На основе гидридсодержащих фенилсилоксановых макроциклов и различных по природе непредельных

соединений в присутствии катализатора Карстеда был получен ряд новых циклических производных (Рисунок 3).

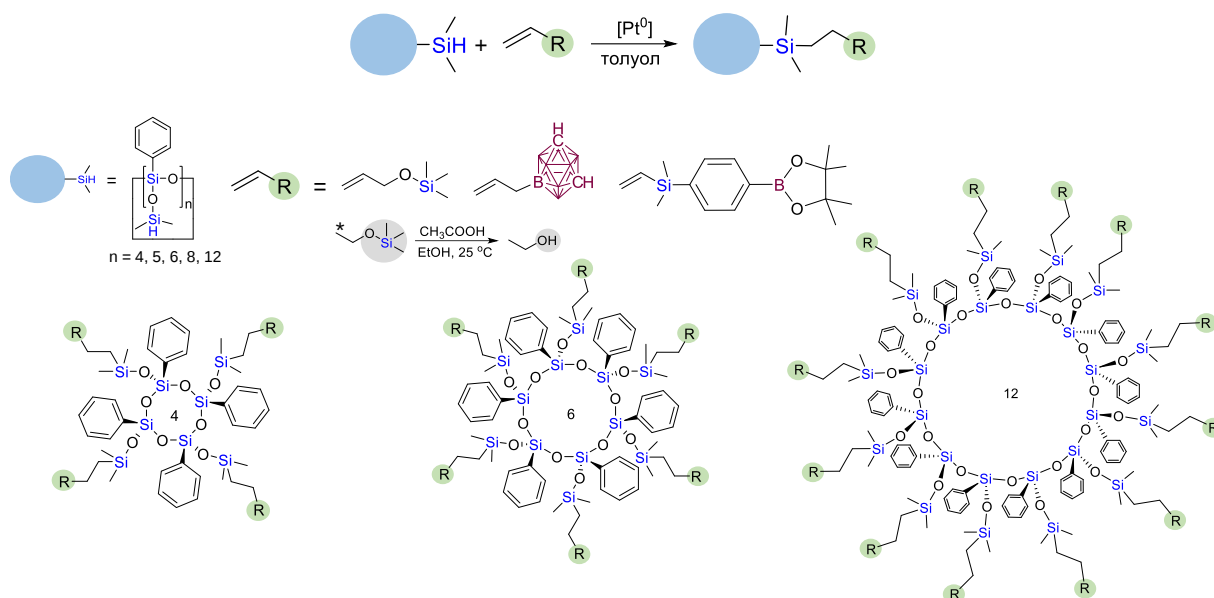


Рисунок 3. Общая схема модификации гидридсодержащих фенилсилоксановых макроциклов реакцией гидросилилирования.

Следует отметить региоселективность описываемых процессов (β -присоединение в случае реакции с винилсиланами и γ -присоединение в случае реакции с аллилсиланами) и высокие выходы (более 90%). Макроциклы, содержащие фрагменты производных фенилбороновых кислот, представляют интерес в качестве прекурсоров для получения новых органо-неорганических материалов с заданной структурой с использованием реакций кросс-сочетания. Карборанильные производные потенциально могут рассматриваться как перспективные наполнители для получения молекулярных композиционных материалов с высокими термическими характеристиками и повышенной радиационной стабильностью. Макроциклы со спиртовыми группами могут быть использованы в качестве эффективных органорастворимых ПАВ, а также ядер для получения гибридных звездообразных полимеров.

2.2. Использование реакции гидротиилирования для модификации стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов

Близкий аналог гидросилилирования – реакция гидротиилирования, также отвечает описанным выше требованиям, но имеет свои преимущества перед первой, а именно: высокая толерантность к полярным функциональным группам, более мягкие условия проведения процесса и отсутствие необходимости использовать металлокомплексные катализаторы. Для модификации винилсодержащих макроциклов была использована реакция радикального тиол-ен присоединения, т.к. при использовании ионного гидротиилирования возможно протекание побочных процессов с разрывом Si-O-Si связи.

В качестве прекурсоров были выбраны тетрациclosилсесквиоксаны с 4 и 8 винильными группами в структуре. Винилсодержащие соединения вступали в реакцию гидротииолирования, инициируемую УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм), с различными тиолами (тиоуксусная и меркаптоуксусная кислота, децилтиол) (Рисунок 4).

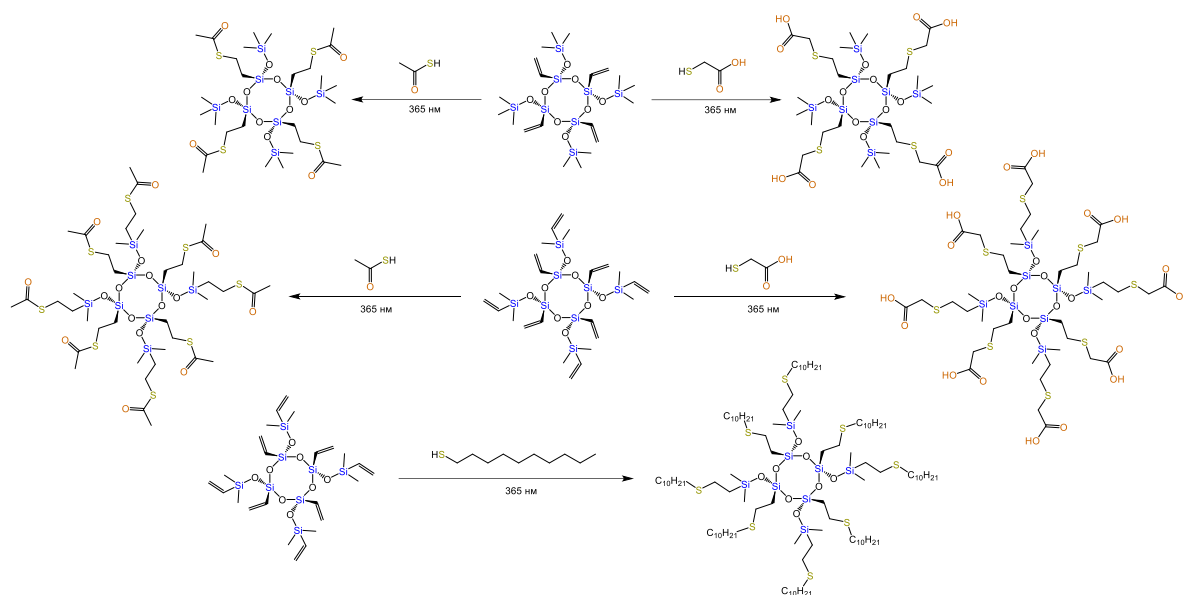


Рисунок 4. Общая схема модификации винилсодержащих макроциклов реакцией гидротииолирования.

В результате с высокими выходами (выше 90%) и региоселективностью (β -присоединение) получен ряд новых макроциклических соединений с различными по природе структурными фрагментами (полярными и неполярными).

Макроциклы с карбоксильными фрагментами в структуре можно рассматривать в качестве эффективных ПАВ и строительных блоков для получения структурированных водородно-связанных систем (HOF). Карбонильные производные могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения новых органо-неорганических материалов. Октадецильный макроцикл представляет интерес в качестве смазки специального назначения и добавки в органические каучуки.

2.3. Последовательное применение реакций гидротииолирования и гидросилилирования для модификации стереорегулярных органоциclosилсесквиоксанов

Совместное применение реакций гидротииолирования и гидросилилирования к одному кремнийорганическому субстрату практически не встречается в современной литературе. Небольшое количество работ в данном направлении можно объяснить тем, что соединения, содержащие гетероатомы и, в особенности, серу в своём составе, обладают низкой реакционной способностью в реакции гидросилилирования. Для расширения библиотеки производных

силоксановых макроциклов была разработана методика последовательного использования реакций гидротиолирования и гидросилилирования (Рисунок 5).

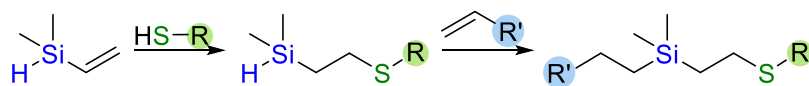


Рисунок 5. Общая схема методики последовательного использования реакций гидротиолирования и гидросилилирования.

На первом этапе разработки методики была изучена возможность сохранения Si-H связи в условиях радикального гидротиолирования (фото- и термическое инициирование) на примере взаимодействия винилдиметилсилана и фенилтиола. Как видно из спектров ^1H ЯМР (Рисунок 6), реакция протекает количественно, при этом связь Si-H (4 - 4.1 ppm) не затрагивается.

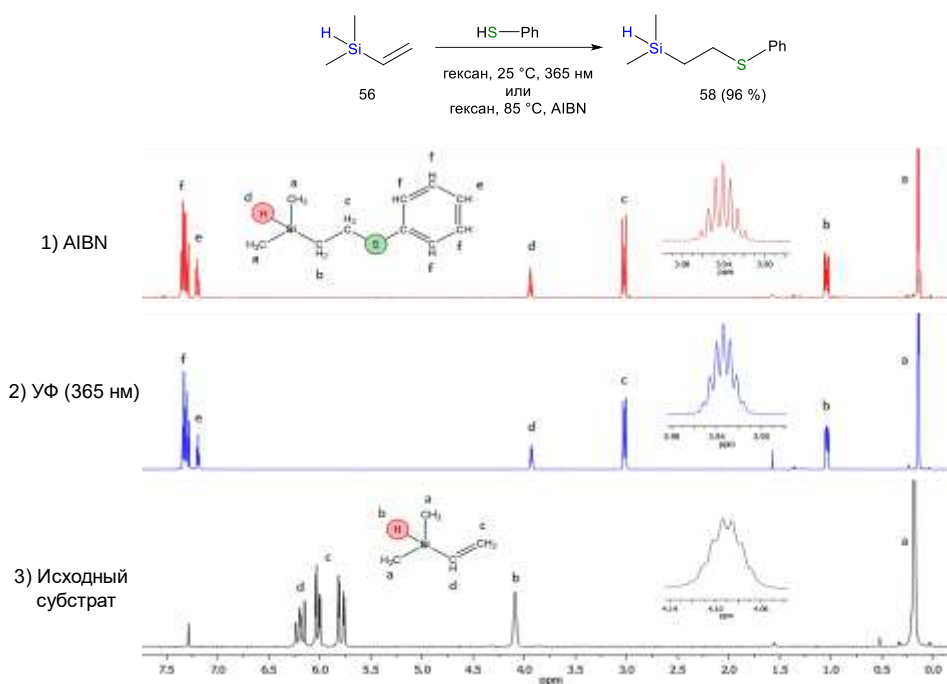


Рисунок 6. Схема реакции винилдиметилсилана и фенилтиола и ^1H ЯМР спектры винилдиметилсилана (3) и продуктов его взаимодействия в условиях фото- (2) и термического (1) инициирования.

Следующим этапом работы было исследование реакции гидротиолирования полифункционального субстрата – *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана с тиолами различной природы (Рисунок 7).

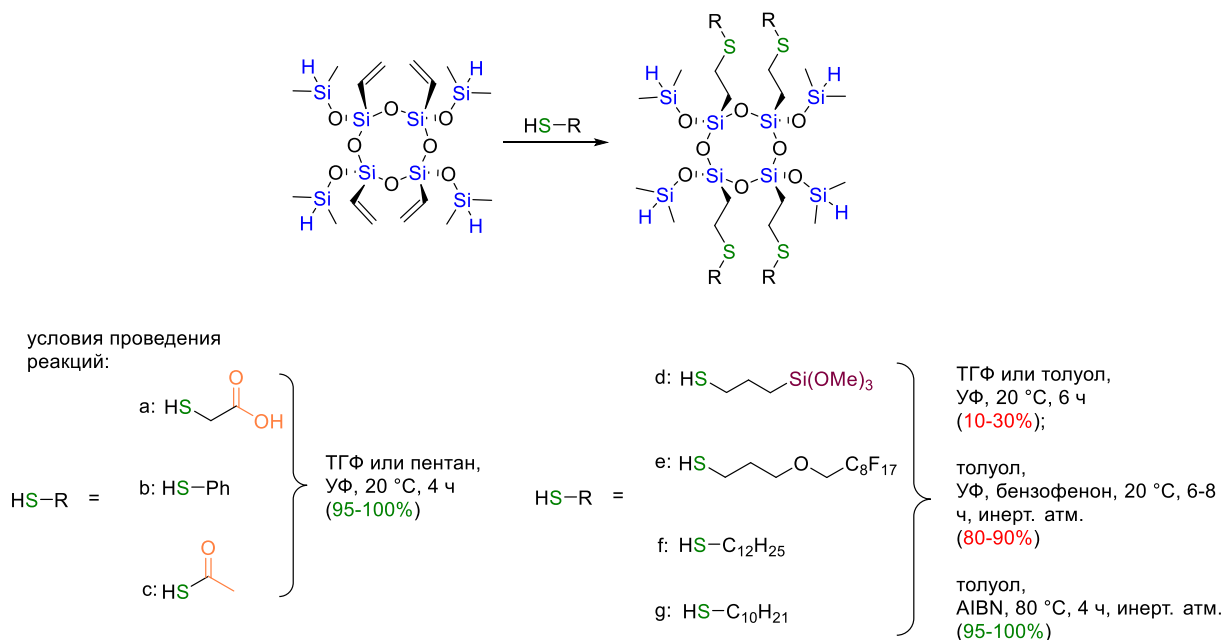


Рисунок 7. Общая схема реакции *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана с различными тиолами.

Наилучшие результаты были получены при термическом иницировании (инициатор – азобисизобутиронитрил, выходы 95-100%). Таким образом, данный подход позволяет вводить различные по природе функциональные группы в стереорегулярные макроциклы, при этом гидридные группы у атомов кремния сохраняются. Полученные макроциклы потенциально могут быть использованы в качестве модификаторов поверхности.

Далее разработанный подход был успешно применен для получения сшитых функциональных материалов (Рисунок 8).

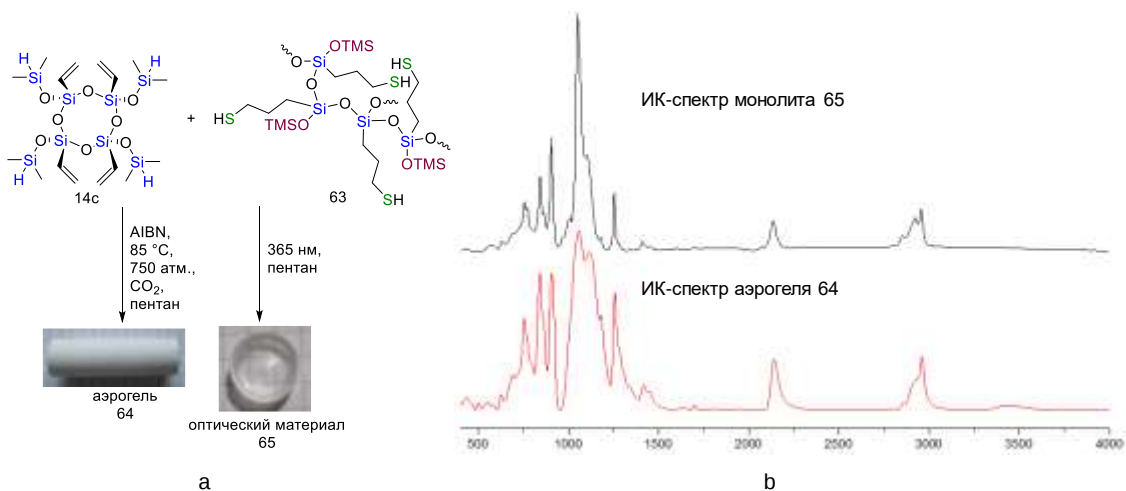


Рисунок 8. Общая схема получения сшитых материалов на основе *цис*-тетра[винилтетра(диметилсилокси)]тетрациclosилоксана реакцией гидротииолирования.

В случае реакции гидротииолирования *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана тиолсодержащим силсесквиоксановым олигомером в растворе пентана (фотоиницирование, $\lambda = 365$ нм) с последующей сушкой, был получен монолитный образец. Этот материал может быть потенциально использован в оптоэлектронике. В случае проведения реакции в сверхкритическом CO_2 (термическое инициирование, инициатор – азобисизобутиронитрил) был получен функциональный гидридсодержащий аэрогель. Дальнейшая химическая модификация материала открывает возможность получения новых высокоэффективных сорбентов.

Заключительным этапом данного раздела было исследование реакции гидросилилирования серосодержащих соединений. В качестве исходных компонентов были выбраны полученные ранее гидрид- и серосодержащие соединения и триметилсилиловый эфир аллилового спирта. Реакции проводили в присутствии катализатора Карстеда (Рисунок 9).

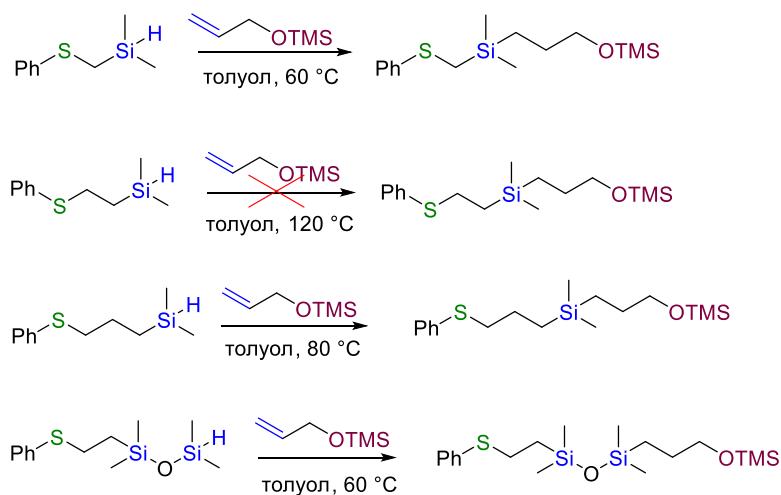


Рисунок 9. Общая схема реакции гидросилилирования серосодержащих кремнийорганических соединений триметилсилиловым эфиром аллилового спирта.

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, реакция проходит полностью и в мягких условиях, в случае β -углерода реакция не протекает даже в жестких условиях (2 мольных % [Pt], 100 °C). При увеличении расстояния между связью Si-H и атомом серы реакционная способность повышается: в случае положения у γ -углерода реакция протекает, но только в жёстких условиях и медленно, при использовании субстрата на основе дисилоксана реакция протекает с количественным выходом. Было высказано предположение о наличии специфического дезактивирующего взаимодействия силана с атомом серы при β -углероде с платиновыми катализаторами. В случае серосодержащих силанов Pt также координируется с сульфидным атомом серы. Следовательно, такой субстрат может работать как бидентантный лиганд, образующий стабильный (а, следовательно, малоактивный) комплекс. Возможность такого специфического взаимодействия была подтверждена комплексом квантово-химических расчётов и доказана экспериментально. Были выделены кристаллы при взаимодействии диметил[2-(фенилтио)этил]силана с катализатором Карстеда, их молекулярная структура установлена методом РСА монокристалла (Рисунок 10).

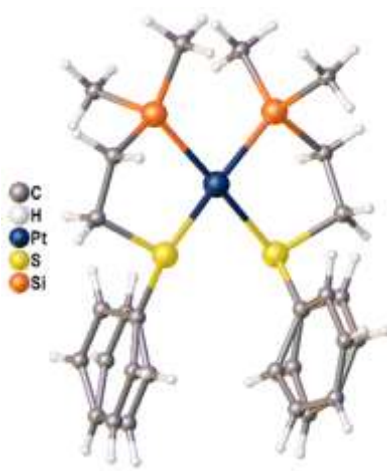


Рисунок 10. Молекулярная структура комплекса, установленная методом РСА монокристалла.

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

Отработанная методика была применена для получения амфифильных макроциклов с «Янус»-структурой (Рисунок 11).

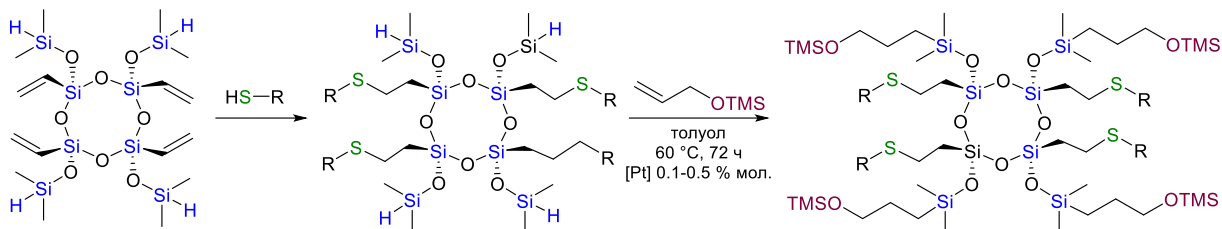


Рисунок 11. Общая схема получения амфифильных макроциклов с «Янус»-структурой.

Исходный *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан вступал в реакцию радикального гидротиирования с тиолами, содержащими гидрофобный фрагмент в структуре (фенил-, децил- и перфторированный алкил). Гидрофильный фрагмент был введен реакцией гидросилилирования полученных макроциклов аллилтриметилсилиловым эфиром в присутствии катализатора Карстедта. В результате с высокими выходами (Таблица 1) были получены новые амфифильные макроциклы, которые могут быть использованы в качестве высокоэффективных органорастворимых ПАВ и модификаторов поверхности.

Таблица 1. Субстраты и суммарный выход продуктов реакций.

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

3. Звездообразные ПДМС с макроциклическими разветвляющимися центрами

Среди огромного разнообразия макромолекулярных структур звездообразные полимеры (ЗП) занимают особое место. В силу своих структурных особенностей эти макромолекулы имеют характеристики, заметно отличающиеся от их линейных аналогов, что делает их весьма 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 и др. Они также могут использоваться для транспортировки лекарств и др.

Сложность состава ЗП, а также трудности, связанные с воспроизводимостью их синтеза – это основные причины того, что эти уникальные объекты исследованы менее полно по сравнению с их линейными аналогами.

3.1. Синтез звездообразных ПДМС методом «прививка к»

Для получения полностью силоксановых звездообразных ПДМС была выбрана методика «прививка к», которая позволяет получать высокомолекулярные соединения, обладающие самым

высоким уровнем структурного контроля, поскольку ядро и лучи ЗП могут быть синтезированы и охарактеризованы отдельно, еще до получения целевого продукта. В этом подходе была использована реакция гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда (Рисунок 12).

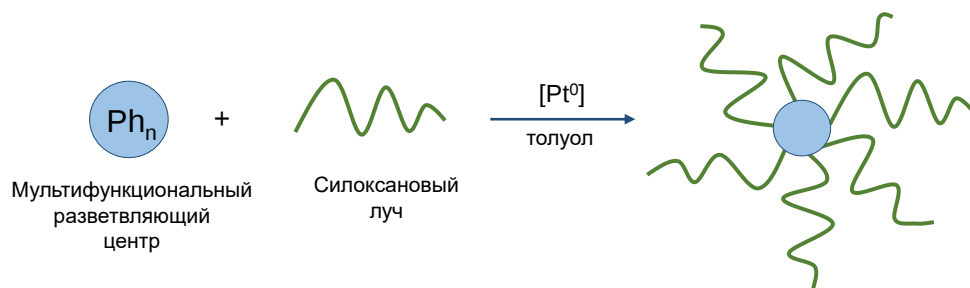


Рисунок 12. Общая схема получения звездообразных ПДМС методом «прививка к».

В качестве разветвляющих центров были выбраны гидридсодержащие стереорегулярные фенилциклосилсесквиоксаны (Ph_4 , Ph_5 , Ph_6 , Ph_8 , Ph_{12}), которые сочетают в себе стереоспецифичность и гибкость силоксанового остова (Рисунок 13).

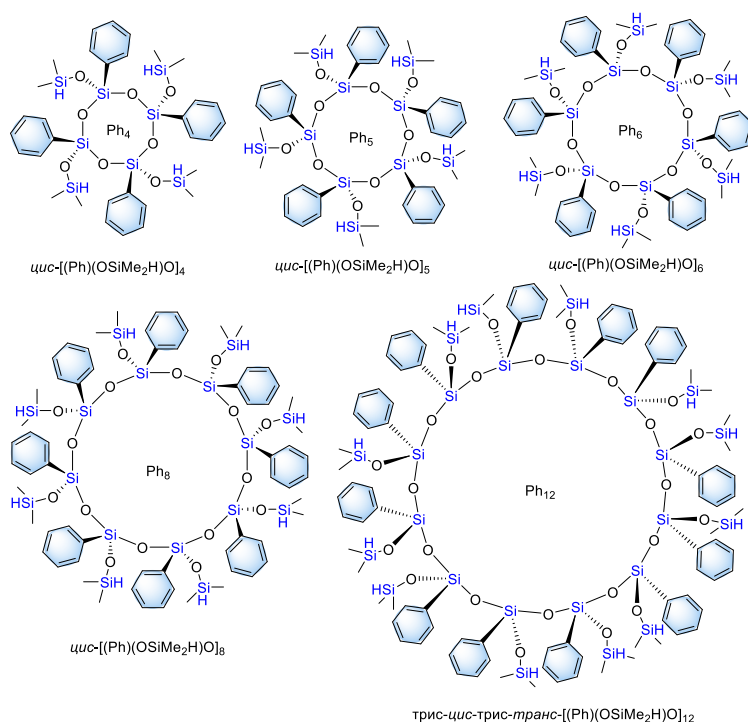


Рисунок 13. Структуры гидридсодержащих стереорегулярных фенилциклосилсесквиоксанов (Ph_4 , Ph_5 , Ph_6 , Ph_8 , Ph_{12}).

Полидиметилсилоксановые лучи были синтезированы методом живой анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в присутствии инициатора $n\text{-BuLi}$, с последующим блокированием литиевых производных винилдиметилхлорсиланом (Рисунок 14).

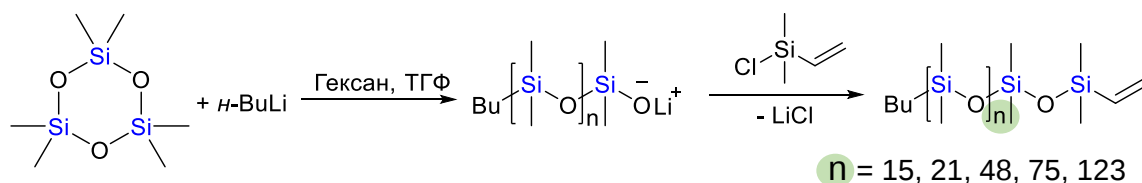


Рисунок 14. Общая схема получения ПДМС лучей.

С высокими выходами (80-95%) были получены полимеры со степенью полимеризации $n = 15, 21, 48, 75, 123$ (значения n определены методом ^1H ЯМР спектроскопии). Молекулярно-массовые характеристики ПДМС лучей были определены методом ГПХ (Таблица 2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПДМС лучей.

Луч	$M_n^{\text{ЯМР}}$, кДа	$M_n^{\text{ГПХ}}$, кДа	$M_w^{\text{ГПХ}}$, кДа	PDI
ПДМС-15	1.3	2.4	2.7	1.13
ПДМС-21	1.7	3.0	3.4	1.13
ПДМС-48	3.7	4.9	5.6	1.16
ПДМС-75	5.7	8.5	9.5	1.06
ПДМС-123	9.3	11.0	12.0	1.08

Все синтезированные полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение ($\text{PDI} = 1.06 \div 1.16$), что делает их идеальными прекурсорами для получения звездообразных ПДМС с четко определенной структурой.

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

Для изучения влияния макроциклического ядра на свойства звездообразных ПДМС были получены полимеры Ph_4 -21, Ph_5 -21, Ph_6 -21, Ph_8 -21 и Ph_{12} -21 на основе гидрид содержащих макроциклов (Рисунок 13) и монофункционального полимера ПДМС-21 (Рисунок 15). В указанном ряду меняется как размер макроциклического ядра, так и количество лучей от 4 до 12. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров приведены в Таблице 3.

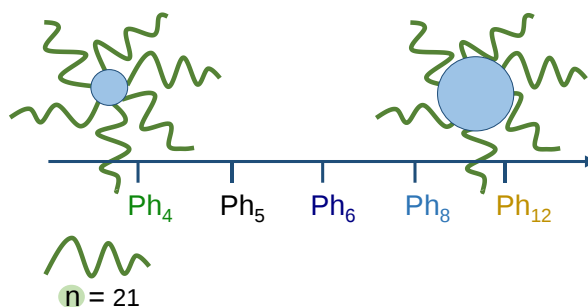


Рисунок 15. Звездообразные ПДМС с различным размером макроциклического ядра и количеством лучей.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики и значения вязкостей полимеров в растворе и блоке.

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

Полимеры Ph₄-21, Ph₅-21, Ph₆-21, Ph₈-21 и Ph₁₂-21 имеют небольшие значения характеристической вязкости (интервал ее изменения 0.054-0.067) независимо от структуры разветвляющего центра макромолекулы, что свидетельствует о достаточно плотной упаковке макромолекулы ЗП в растворе. Полученные значения характеристической вязкости ЗП меньше, чем у линейных ПДМС такой же молекулярной массы.

На Рисунке 16 представлены кривые течения полимеров Ph₄-21, Ph₅-21, Ph₆-21, Ph₈-21 и Ph₁₂-21. Отсутствие явной зависимости вязкости от скорости сдвига указывает на Ньютоновский характер течения полимеров, а общая тенденция увеличения их вязкости с ростом размера ядра связана с увеличением молекулярной массы ЗП.

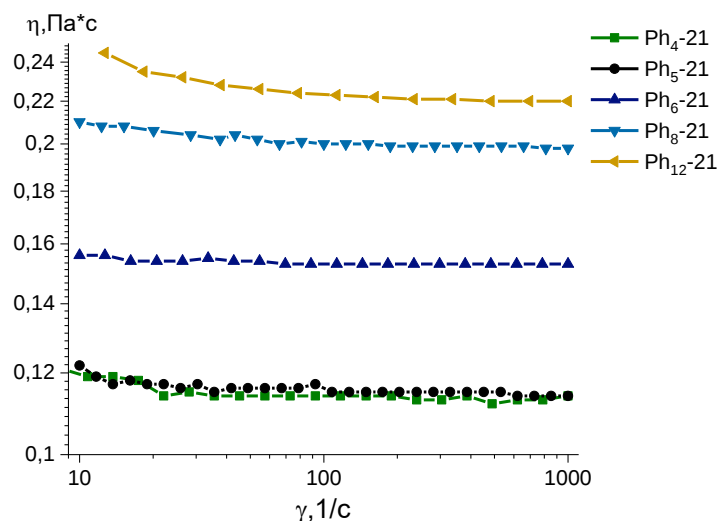


Рисунок 16. Кривые течения для полимеров Ph₄-21, Ph₅-21, Ph₆-21, Ph₈-21, Ph₁₂-21 при 20 °С.

Энергии активации вязкого течения (E_a) лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль, и лишь для полимера Ph₁₂-21 она возрастает до 19 кДж/моль. Возможно, причиной этого эффекта является пространственная трис-цис-трис-транс- конфигурация ядра Ph₁₂-21 и большое число фенильных заместителей у атомов кремния (Таблица 3).

В Таблице 4 представлены данные ДСК и ТГА для полимеров Ph₄-21, Ph₅-21, Ph₆-21, Ph₈-21, Ph₁₂-21.

Таблица 4. Термические свойства полимеров Ph₄-21, Ph₅-21, Ph₆-21, Ph₈-21, Ph₁₂-21.

Образец	T _{ст} , °C	T _к , °C	T _п , °C	T _д ^{5%} , °C		М, % масс.	
				воздух	аргон	воздух	аргон
ПДМС-21	-132	-88	-55	281	280	49	4
Ph ₄ -21	-123	-	-	328	391	36	27
Ph ₅ -21	-124	-	-	349	327	40	23
Ph ₆ -21	-124	-	-	335	413	32	10
Ph ₈ -21	-124	-	-	328	424	10	9
Ph ₁₂ -21	-124	-	-	364	410	29	52

Для всех ЗП наблюдается полное подавление процесса кристаллизации лучей ПДМС-21. Температуры стеклования этих полимеров близки ((-125°C) – (-123°C)), что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы. Также наблюдается увеличение термической и термоокислительной стабильности по сравнению с исходным лучом (Таблица 4).

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

Для изучения влияния длины луча на свойства звездообразных ПДМС были получены полимеры Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-75, Ph₄-123 на основе гидридсодержащего макроцикла Ph₄ и монофункциональных полимеров ПДМС-15, ПДМС-21, ПДМС-48, ПДМС-75, ПДМС-123 (Рисунок 17). В ряду меняется степень полимеризации луча от 15 до 123, при этом используется одно ядро, которое позволяет ввести в структуру ЗП 4 луча. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, приведены Таблице 5.

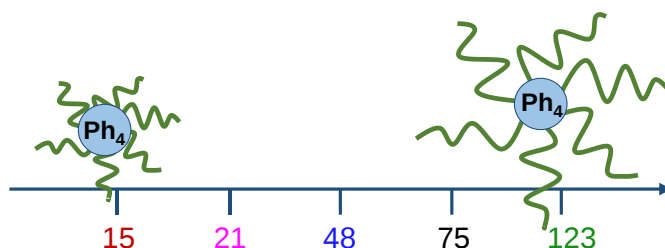


Рисунок 17. Звездообразные ПДМС с различной длиной луча и циклотетрасилсесквиоксанным ядром.

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики и значения вязкостей полимеров в растворе и в блоке.

Полимер	M _w , кДа	PDI	[η]	η, Па·с	E _a , кДж/моль
Ph ₄ -15	7.6	1.14	0.049	0.081	16
Ph ₄ -21	12.7	1.13	0.054	0.14	17
Ph ₄ -48	18	1.07	0.095	0.18	16
Ph ₄ -75	29.2	1.16	0.155	0.34	15
Ph ₁₄ -123	35.4	1.07	0.255	2.5	15

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, при этом динамическая вязкость Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-75 и Ph₄-123 не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютонский характер течения ЗП (Рисунке 18).

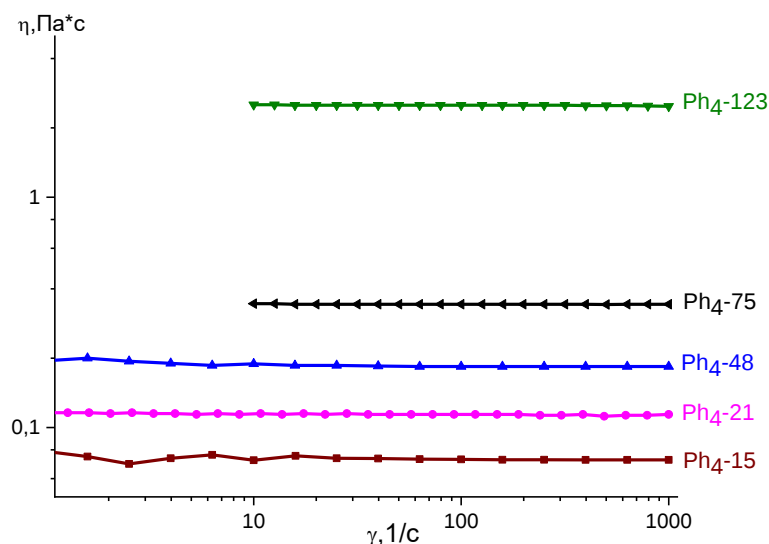


Рисунок 18. Кривые течения для полимеров Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-75, Ph₄-123 при 20 °C.

Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом длины ПДМС-луча, что обусловлено общим увеличением молекулярной массы ЗП. Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 15-17 кДж/моль, что характерно и для линейных аналогов (Таблица 5).

В Таблице 6 представлены данные ДСК и ТГА для полимеров Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-75, Ph₄-123. Согласно полученным данным в полимерах Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48 наблюдается полное подавление процесса кристаллизации лучей ПДМС-15, ПДМС-21 и ПДМС-48.

Таблица 6. Термические свойства полимеров Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-75, Ph₄-123.

Образец	T _{ст} , °C	T _к , °C	T _п , °C	T _д ^{5%} , °C		M, %масс.	
				воздух	аргон	воздух	аргон
ПДМС-15	-133	-83	-60	234	281	43	4
ПДМС-21	-132	-88	-55	281	280	49	4
ПДМС-48	-129	-91	-51(-39)*	353	353	38	7
ПДМС-75	-129	-90	-48(-34)*	350	470	51	12
ПДМС-123	-127	-87	-45(-33)*	410	491	24	12
Ph ₄ -15	-123	-	-	331	410	43	11
Ph ₄ -21	-123	-	-	328	391	36	27
Ph ₄ -48	-125	-	-	348	401	43	9
Ph ₄ -75	-125	-81	-46(-35)*	382	478	45	13
Ph ₄ -123	-125	-85	-48(-40)*	366	433	53	11

*-наблюдается бимодальный пик плавления

В случае полимеров Ph₄-75 и Ph₄-123 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 диапазоне от -125 до -123°C, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы. Данные ТГА, полученные для всех ЗП, свидетельствуют 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 6).

3.2. Синтез звездообразных ПДМС методом «прививка от»

Для оптимизации способа получения звездообразных ПДМС необходимо было разработать более простую и эффективную методику. Так, в лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН активно ведутся работы по получению силиконов в среде аммиака с использованием как конденсационных, так и полимеризационных процессов [A. Muzafarov et al. *Chemical Engineering Science*.2022, 247, 116916; A. Muzafarov et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 5696–5707]. Достоинством данного метода является то, что аммиак выступает в качестве растворителя для мономеров и катализатора процессов конденсации и полимеризации, а также легко удаляется из зоны реакции посредством декомпрессии, что исключает стадию очистки целевых продуктов. Основываясь на результатах этих работ, была изучена возможность использования *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в качестве инициатора полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D₃) в среде аммиака (Рисунок 19).

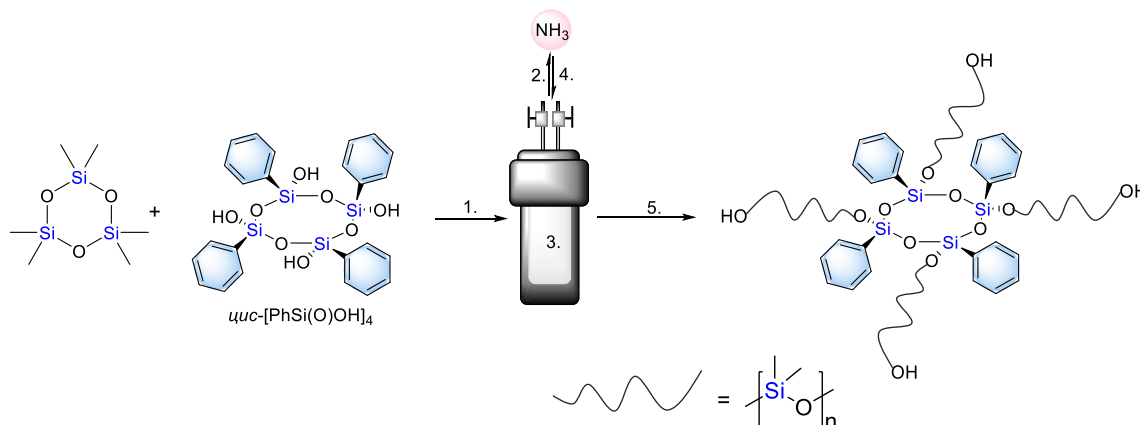


Рисунок 19. Общая схема получения звездообразных ПДМС методом «прививка от».

Предложенный метод позволяет не только получать силиконовые звездообразные полимеры, но и регулировать их молекулярно-массовые характеристики, варьируя загрузку инициатора (Таблица 7).

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики ЗП, полученных методом «прививка от»

Образец ЗП	[<i>цис</i> -[PhSi(O)OH] ₄], ммоль	M _n ^{ГПХ} , кДа	M _w ^{ГПХ} , кДа	PDI
1	0.06	7.4	10.9	1.48
2	0.11	4.6	8.0	1.72
3	0.22	4.1	11.2	2.73

Отличительной особенностью ЗП, полученных методом «прививка от», является наличие гидроксильных функциональных групп, обладающих потенциалом дальнейшей модификации (введение винильных, гидридных, азидных фрагментов), и которые можно использовать для дальнейших превращений (введение гидрофильных фрагментов, отверждение и т.п.).

Получение звездообразных полимеров в среде аммиака является перспективным подходом, т.к. существенно упрощает процедуру синтеза макромолекул с такой сложной архитектурой.

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

Как уже обсуждалось в разделе 2.3, последовательное применение реакций гидротиилирования и гидросилилирования является перспективным методом модификации кремнийорганических субстратов. Нами был предложен подход к получению звездообразных ПДМС «Янус»-типа, основанный на двухстадийной модификации *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана (Рисунок 20).

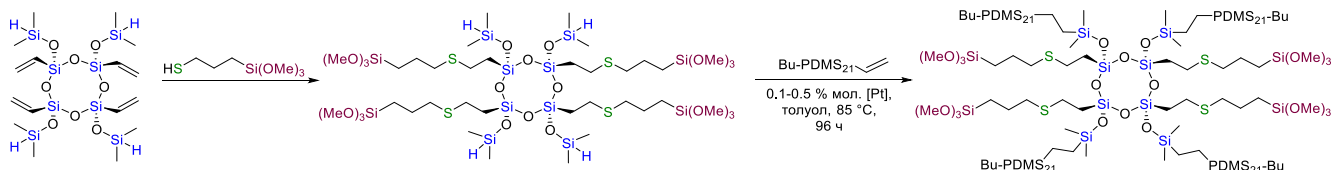


Рисунок 20. Общая схема получения звездообразных ПДМС «Янус»-типа.

На первой стадии проводили реакцию гидротиилирования *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана γ -меркаптопропилтриметоксисиланом с получением соответствующего алкоксисилильного производного. Далее полученный циклосилсесквиоксан взаимодействовал с узкодисперсным винилсодержащим ПДМС по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда. Таким образом был получен целевой звездообразный ПДМС «Янус»-типа, содержащий в структуре двенадцать метокси-групп. Молекулярно-массовые характеристики полученного ЗП приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Молекулярно-массовые характеристики исходного ПДМС и ЗП «Янус»-типа.

Образец	M _w , кДа	M _n , кДа	PDI	M _{расч} , Да	MALDI, Да
Bu-ПДМС ₂₁ -Vin	3.0	2.6	1.15	1790[M+Na ⁺]	1793[M+Na ⁺]

ЗП	9.9	9.3	1.06	8430 [M+K ⁺] 8391[M+H ⁺]	8433 [M+K ⁺] 8394[M+H ⁺]
----	-----	-----	------	---	---

Уникальная структурная предорганизация и наличие большого количества функциональных групп позволяют рассматривать данные ЗП в качестве высокоэффективных агентов для модификации различных поверхностей и прекурсоров для получения смол специального назначения.

4. Лестничные полифенилсилсесквиоксаны, полученные в среде аммиака

Особое место среди кремнийорганических полимеров занимают полифенилсилсесквиоксаны. Среди всех структурных форм полифенилсилсесквиоксанов наиболее интересными являются полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Эти полимеры обладают повышенными термо-, термоокислительной и радиационной стабильностью, высоким показателем преломления, хорошими диэлектрическими свойствами, а также растворимостью во многих органических растворителях. Сочетание этих свойств позволяет использовать их в различных областях науки и техники.

В настоящее время главной проблемой, замедляющей развитие этого направления, является сложность получения полимеров такого строения. Это обусловлено следующими факторами: многостадийность процесса, жесткие условия реакции, необходимость использования большого количества растворителей и катализаторов. Очевидно, что создание простых методик синтеза л-ПФСС и установление их структуры поможет решить вопросы, которые до сих пор остаются открытыми.

4.1. Синтез л-ПФСС в среде аммиака

Предложен подход, основанный на конденсации мономера – *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака (Рисунок 21).

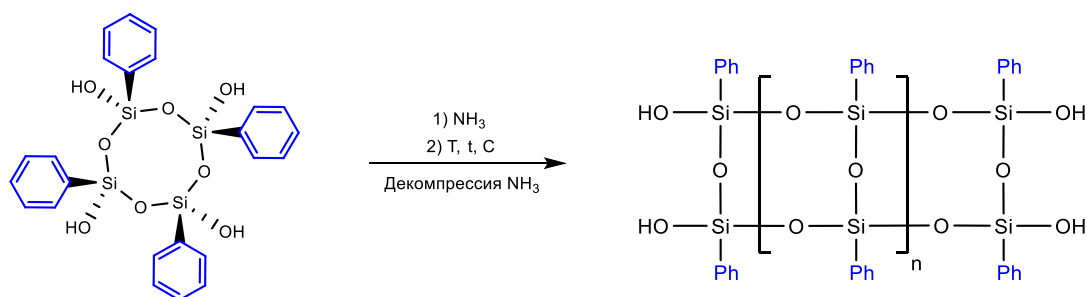


Рисунок 21. Общая схема получения л-ПФСС в среде аммиака.

Было продемонстрировано, что, варьируя температуру синтеза, можно получать полимеры с заданными и регулируемые в широком диапазоне молекулярными массами с M_w от 20 до 500 кДа (Таблица 9), чего невозможно достичь при использовании альтернативных методов получения л-ПФСС.

Таблица 9. Условия реакции и молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 1-9.

Образец	Температура, °С	Время реакции, ч	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI
л-ПФСС 1	30	4	14	10	1.4
л-ПФСС 2	40	4	27	15	1.8
л-ПФСС 3	50	4	65	43	1.5
л-ПФСС 4	60	4	72	38	1.9
л-ПФСС 5	70	4	86	51	1.7
л-ПФСС 6	80	4	230	95	2.4
л-ПФСС 7	90	4	298	103	2.9
л-ПФСС 8	100	4	485	184	2.6
л-ПФСС 9	150	4	496	196	2.5

Ещё одним ключевым фактором, влияющим на процесс конденсации, является количество воды в системе. Исследование проводили при температуре 150°C в течение 4 часов и концентрации мономера 20 %масс. по отношению к аммиаку. Количество вводимой в систему воды составляло $3 \cdot 10^{-2}$, $15 \cdot 10^{-2}$ и $30 \cdot 10^{-2}$ %мол. по отношению к исходному мономеру (Рисунок 22, Таблица 10).

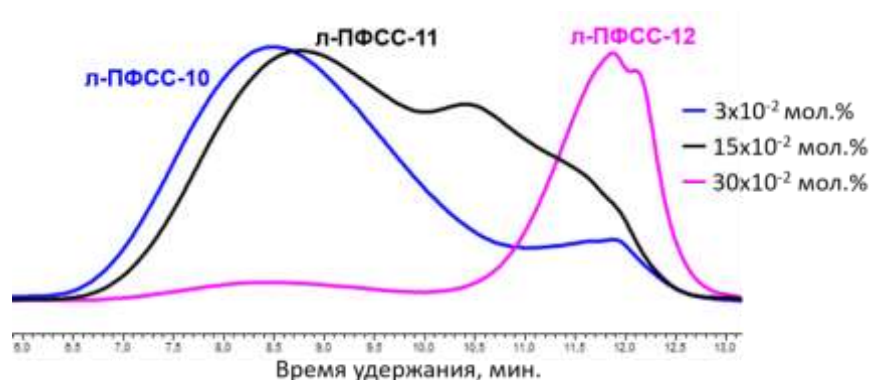


Рисунок 22. Кривые ГПХ образцов л-ПФСС 10, л-ПФСС 11 и л-ПФСС 12.

В ходе данных экспериментов было установлено, что увеличение концентрации воды в системе, приводит к снижению молекулярной массы образующихся продуктов реакции, что обусловлено активно протекающими процессами деполимеризации.

Таблица 10. Условия реакции и молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 10-12.

Образец	Концентрация H_2O , % мол.	Температура, °С	Время реакции, ч	M_w , кДа	M_n , кДа
л-ПФСС 10	$3 \cdot 10^{-2}$	150	4	134	51
л-ПФСС 11	$15 \cdot 10^{-2}$	150	4	121	72
л-ПФСС 12	$30 \cdot 10^{-2}$	150	4	3	1

Также нами был проведен опыт, в котором после проведения реакции при 150 °С в течение 4 часов была проведена декомпрессия аммиака, в связи с чем из системы была удалена вода, выделившаяся в процессе гомофункциональной конденсации *цис*-тетрафенилциклотетrasilоксантаола. Далее, в автоклав закачивали свежую порцию аммиака

и повторно проводили реакцию при таких же условиях. В результате, нами был получен л-ПФСС с молекулярной массой порядка 1000 кДа (Рисунок 23, Таблица 11).

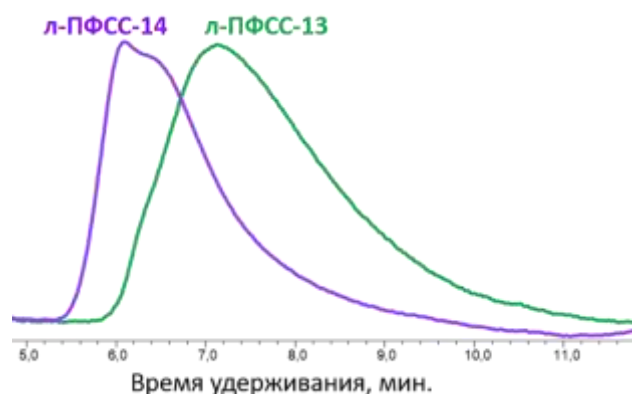


Рисунок 23. Кривые ГПХ образцов л-ПФСС 13 и л-ПФСС 14.

Таблица 11. Условия реакции и молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 13-14.

Образец	Температура, °C	Время реакции, ч	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI
л-ПФСС 13	150	4	484	194	2.5
л-ПФСС 14	150	4	1071	481	2.2

Таким образом, в результате выполнения данного исследования была показана возможность получения л-ПФСС с регулируемыми в широком диапазоне молекулярными массами (~ 20-1000 кДа) в среде аммиака.

4.2. Термические свойства л-ПФСС

Анализ образцов л-ПФСС с различными молекулярными массами (л-ПФСС 1, 6 и 9) методом ДСК не выявил температуры стеклования в исследуемом интервале до 500°C (предположительно лежит выше температуры начала деструкции).

Анализ методом ТГА показал, что синтезированные л-ПФСС обладают высокими температурами начала разложения как на воздухе (537 °C), так и в аргоне (587 °C) (см. Таблица 12). Стоит отметить, что термические характеристики, полученные для полимера л-ПФСС 9, превосходят все опубликованные ранее результаты.

Таблица 12. Термические данные л-ПФСС с различными молекулярными массами.

Образец	M_w , кДа	$T_d^{5\%}$, °C		М, % масс.	
		воздух	аргон	воздух	аргон
л-ПФСС 1	19	527	464	52	75
л-ПФСС 6	230	536	557	54	85
л-ПФСС 9	496	537	587	56	87

Высокие термические характеристики делают потенциально привлекательным использование этих полимеров в качестве основы пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости.

4.3. Механические свойства л-ПФСС

Полученные в среде аммиака л-ПФСС с молекулярными массами выше 200 кДа способны образовывать гибкие прозрачные пленки. Механические свойства полимеров, полученных при 80 °C (л-ПФСС 6) и 150 °C (л-ПФСС 9) были изучены методом одноосного растяжения (Рисунок 24).

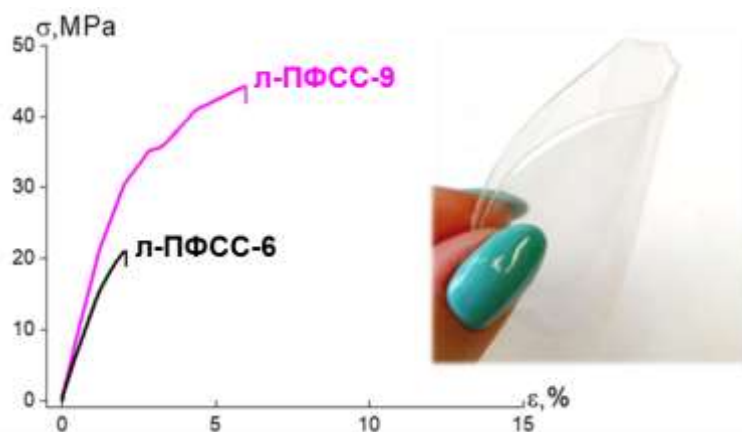


Рисунок 24. Кривые растяжения л-ПФСС 6 и 9.

Пленка, полученная из л-ПФСС 9, синтезированного при 150 °C, показала лучшие механические характеристики. Найденные значения разрывного напряжения (σ) и удлинения (ϵ) для л-ПФСС 9 соответствуют лучшим характеристикам, описанным для л-ПФСС в литературе на настоящий момент.

Еще один важный результат был получен при исследовании механических свойств образцов л-ПФСС 9 ($M_w = 496$ кДа) и 14 ($M_w = 1071$ кДа) при различных температурах испытания (Рисунок 25).

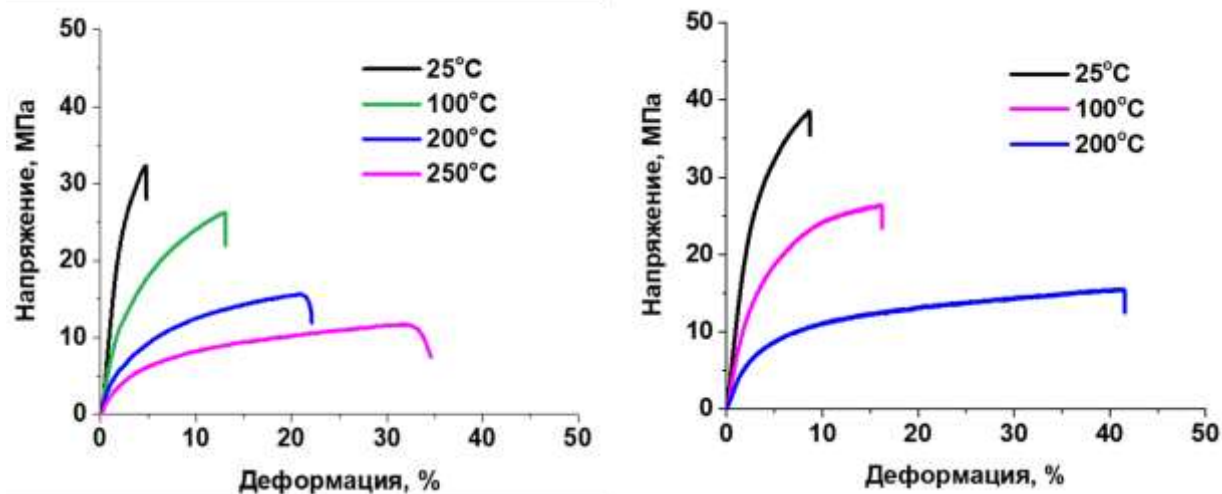


Рисунок 25. Кривые растяжения л-ПФСС 9 (слева) и 14 (справа) при различных температурах.

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры испытаний от 25 до 250 °С (для образца 9) и до 200 °С (для образца 14) возрастает значение деформации (ϵ). Стоит отметить, что в литературе есть данные о подобных результатах, полученных для лестничных полимеров, в которых помимо фенильных фрагментов присутствуют аллильные заместители. Для полностью фенильных л-ПФСС такие значения деформации не характерны. Однако, для того чтобы сделать точные выводы о природе данного эффекта, необходимо дальнейшее исследование.

4.4. Исследование структуры л-ПФСС

Для объяснения причин такого механического поведения л-ПФСС, полученных в среде аммиака, было проведено исследование их гидродинамических свойств. На рисунке 26 представлена зависимость логарифма характеристической вязкости от логарифма молекулярной массы для фракций л-ПФСС 14 с молекулярными массами от 700 до 1000 кДа, и для л-ПФСС 1-8 с молекулярными массами от 19 до 485 кДа.

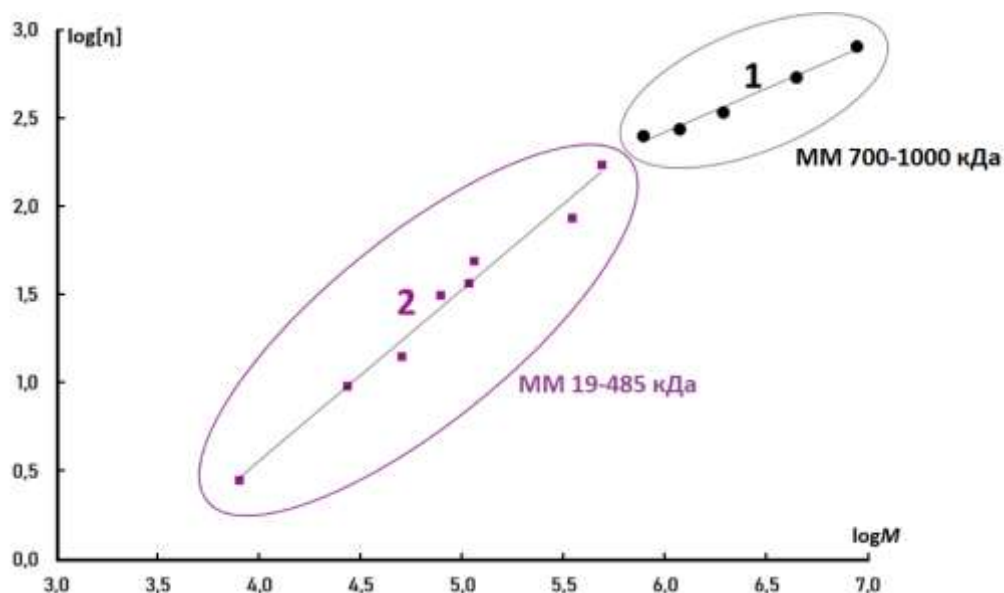


Рисунок 26. График зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма молекулярной массы для л-ПФСС 14 и л-ПФСС 1-8.

Как видно из представленных данных, угол наклона прямой, относящейся к фракциям л-ПФСС 14 с молекулярными массами от 700 до 1000 кДа, отличается от угла наклона прямой, относящейся к л-ПФСС 1-8 с молекулярными массами от 19 до 485 кДа. Изменение угла наклона происходит в точке, соответствующей л-ПФСС с молекулярной массой порядка 600 кДа, и обуславливается появлением ветвлений в структуре макромолекул.

Предположение о наличии ветвлений в образцах л-ПФСС с молекулярной массой выше 500 кДа было подтверждено методом АСМ (Рисунок 27).

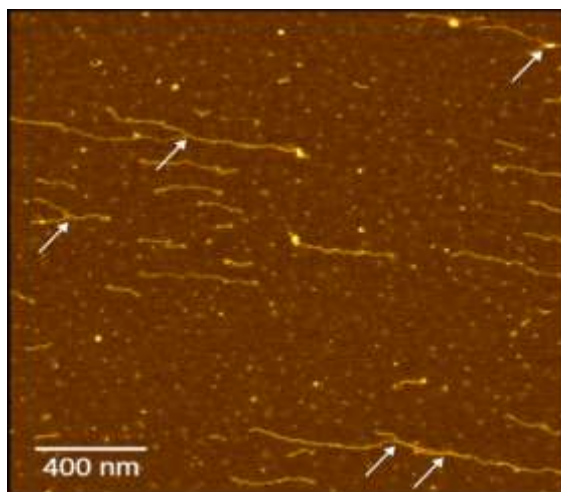


Рисунок 27. АСМ изображение л-ПФСС с молекулярной массой 1000 кДа.

Полученные данные имеют принципиально важное значение для исследований в области лестничных полифенилсилесквиоксанов.

4.5. Переработка л-ПФСС до мономеров

Важным аспектом является не только синтез, но и возможность рецикла л-ПФСС. Были предложены два подхода к переработке л-ПФСС. Первый основан на кипячении полимеров в растворе этанола в присутствии эквивалентного количества NaOH к звену $\text{PhSiO}_{1.5}$ в течение 24 часов (1), а второй - на кипячении полимеров в растворе *n*-бутанола в присутствии каталитического количества KOH в течение 24 часов (2) (Рисунок 28).

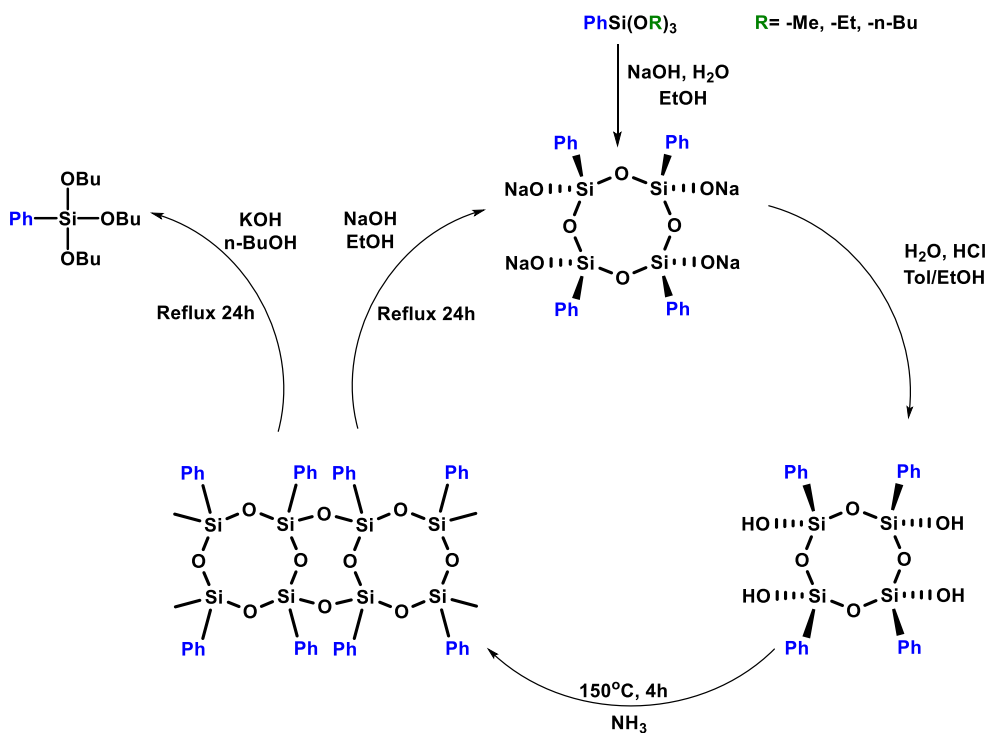


Рисунок 28. Схема переработки л-ПФСС до *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (1) и фенилтрибутоксисилана (2).

В результате с высокими выходами были получены *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия, который далее подвергался кислотному гидролизу с получением *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола, и фенилтрибутоксисилан.

5. Потенциальное практическое применение полученных соединений

5.1. Органорастворимые поверхностно-активные вещества

Стереорегулярные фенилциклосилесквиоксаны со спиртовыми группами в структуре (от 4 до 8 ОН-групп, Рисунок 29) способны понижать поверхностное натяжение на границе раздела вода-толуол при низких концентрациях (Рисунок 30), что делает их перспективными органо-растворимыми ПАВ для различных применений.

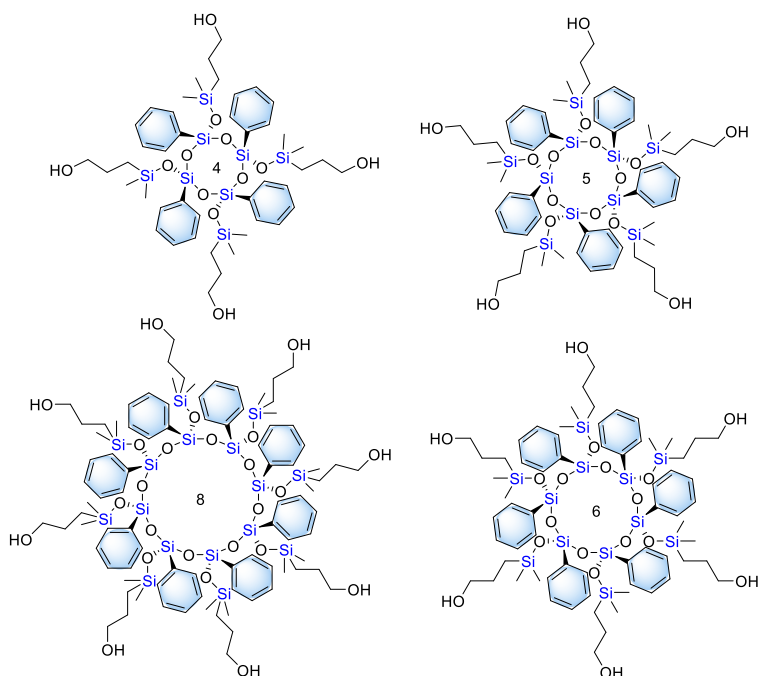


Рисунок 29. Структуры стереорегулярных фенилциклосилесквиоксанов со спиртовыми группами.

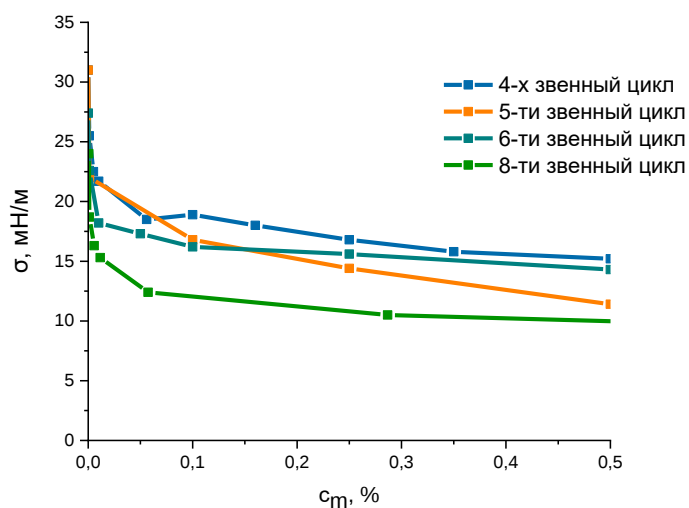


Рисунок 30. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода-толуол для макроциклов со спиртовыми группами.

5.2. Силоксановые жидкости специального назначения

Как уже обсуждалось ранее (Раздел 3), 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 3,4).

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

- Модифицирующих добавок для снижения коэффициента трения и придания гидрофобности покрытиям;
- Демпфирующих жидкостей с широким рабочим температурным интервалом;
- Новых типов незамерзающих жидкостей и смазок для эксплуатации в экстремальных условиях.

5.3. Защитные покрытия на основе функциональных макроциклов

Была продемонстрирована возможность использования функциональных макроциклов в качестве конверсионных покрытий. Материалом подложки для нанесённого покрытия служил дюралюмин марки Д16 (состав сплава – Al (94%), Cu, Zn, Mg). Исходя из данных, полученных при исследовании поверхностной активности на границе вода-воздух, о положительном влиянии предорганизации структурных фрагментов органоциклосилсесквиоксанов на их поверхностную активность, было сделано предположение о том, что аналогичным образом можно улучшить и антикоррозионные свойства конверсионных покрытий на основе кремнийорганических соединений с алкокси-группами (Рисунок 31).

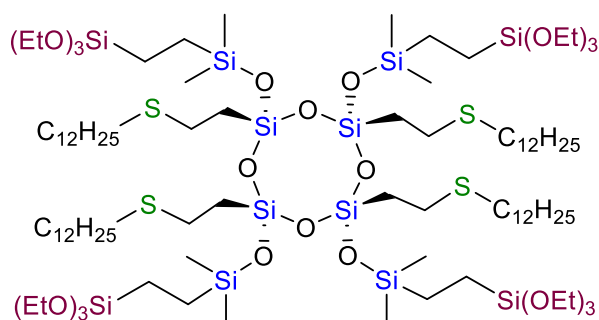


Рисунок 31. Структура функционального макроцикла, содержащего алкокси- группы.

После нанесения образуется гидрофобное (угол смачивания 130-135°) покрытие толщиной 120-130 нм, которое сохраняет гидрофобность и защитные свойства при температурах до +140-150 °С, выдерживает 500 оборотов при нагрузке круга 250 г на машине Табера (результат исследования износостойкости) и обладает антиобледенительными свойствами (капли примерзают к нанесённому покрытию через 7 дней при температуре -20 °С и через 6 дней при температуре -25 °С).

5.4. Материалы на основе л-ПФСС

Функциональные лестничные полифенилсилсесквиоксаны с относительно небольшой молекулярной массой (около 20 кДа) можно использовать в качестве одного из компонентов составов, отверждаемых при комнатной температуре (RTV).

Показана возможность получения сшитого материала из винилсодержащего л-ПФСС и гидридсодержащего дифункционального ПДМС по реакции гидросилилирования (Рисунок 32).

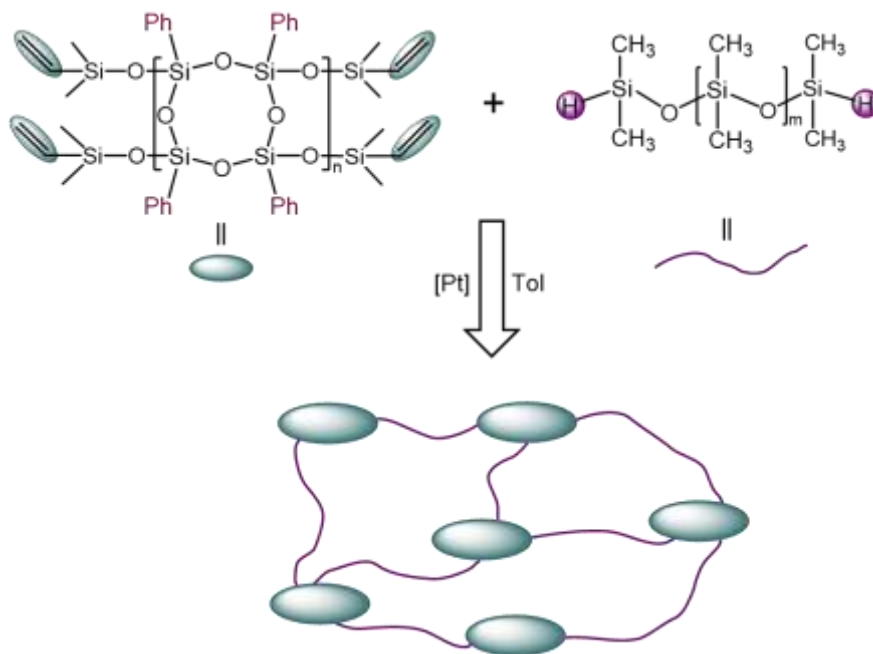


Рисунок 32. Общая схема получения сшитого блок-сополимера на основе л-ПФСС и ПДМС.

Материал обладает хорошими механическими характеристиками ($E = 200$ МПа, $\sigma = 6,2$ МПа, $\varepsilon = 360$ %).

Еще один важный результат был получен при исследовании устойчивости синтезированных л-ПФСС к действию атомарного кислорода (АО). На рисунке 33 представлена зависимость удельной потери массы от флюенса АО (F) для образца л-ПФСС 14. Значения его удельной потери массы монотонно возрастают с увеличением F , но не превышают 0.055 мг/см² при $F = 10 \cdot 10^{20}$ атом О/см², а коэффициент эрозии на два порядка ниже ($4.8 \cdot 10^{-26}$ см³/атом О), чем Каптона ($3 \cdot 10^{-24}$ см³/атом О), который является эталоном в испытаниях материалов к воздействию АК и часто используется при конструировании различных космических летательных аппаратов. Следовательно, л-ПФСС обладают высокой стойкостью к воздействию АО, сопоставимой с лучшими полиимидными композициями.

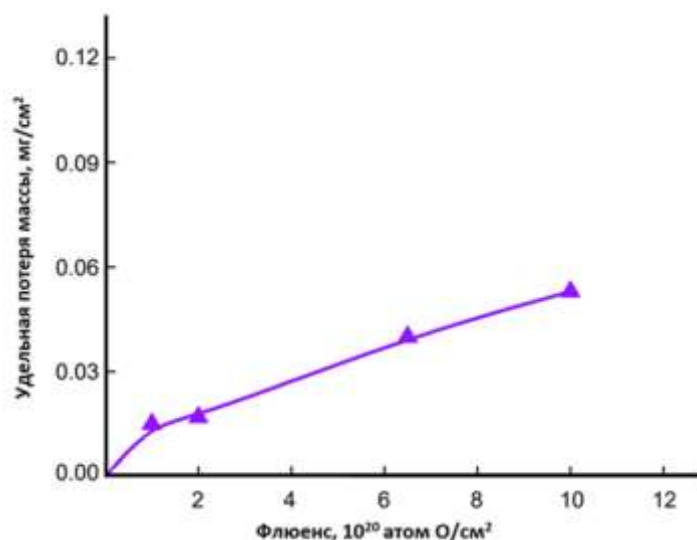


Рисунок 33. Зависимость удельной потери массы от флюенса атомарного кислорода для л-ПФСС 14 с молекулярной массой 1000 кДа.

Стоит также отметить, что при воздействии потока кислородной плазмы, пленка из л-ПФСС сохраняет свою целостность и не растрескивается, а также сохраняет высокую прозрачность ($T \sim 85\%$).

Также из высокомолекулярного л-ПФСС 9 были получены мембраны для газоразделения и первапорации. Исследование мембраны методом вакуумной первапорации при разделении смеси бензол-гексан показало, что л-ПФСС имеет высокий фактор разделения при разделении ароматических и алифатических углеводородов. Концентрацию бензола в гексане варьировали от 5 до 15% масс. Температура обрабатываемого раствора составляла 20 °С, а давление в подмембранном пространстве 0.2 мбар. Было установлено, что максимальное значение фактора разделения – 126, при этом наблюдается его значительное снижение (в 4 раза) с ростом концентрации бензола в гексане. Возможно, это связано с набуханием мембраны при повышенных концентрациях бензола в смеси, что вызывает лучшее проникновение гексана через мембрану. При сравнении полученных результатов с литературными данными, исследуемые мембраны из л-ПФСС продемонстрировали максимальные значения фактора разделения бензол/гексан (Таблица 13).

Таблица 13. Результаты первапорационного разделения органических смесей.

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

Газотранспортные свойства синтезированного в работе л-ПФСС 9 были определены по методу Дайнесса-Баррера (Таблица 14).

Таблица 14. Коэффициенты газопроницаемости и диффузии.

Газ	Коэфф. газопрониц., Баррер	Коэфф. дифф., см ² /с	Коэфф. раств., см ³ /(см ³ ·смHg)
N ₂	11	4.4*10 ⁻⁷	2.5*10 ⁻³
CO ₂	230	6.0*10 ⁻⁷	3.8*10 ⁻²

Наибольший интерес вызывает высокий коэффициент газопроницаемости диоксида углерода – такая величина обеспечивает повышенную селективность материала в отношении диоксида углерода: CO₂/CH₄ = 10.5 и CO₂/N₂ = 20. Полученные разделительные свойства материала определяют область потенциального применения для задач выделения CO₂ из природного и дымовых газов.

Таким образом, была показана возможность использования л-ПФСС в качестве материала для мембран, эффективных при разделении ароматических и алифатических углеводородов, а также смесей, содержащих CO₂ и N₂.

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 ($\varepsilon = 6\%$) 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, используемых в настоящее время; л-ПФСС характеризуются высокими газоразделительными свойствами для смесей, содержащих CO_2 и N_2 , а также высоким фактором разделения при первапарации 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 волоконных; 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 органосилсесквиоксанов;
- 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

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-transdodecaphenylcyclododecasiloxanedodecaol - 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 Phenylmetalloxiloxane 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 – P. 421-423.
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 phenylnickelsiloxanolate 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 organocyclotetrasiloxanes 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. – P. 3079.
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.