

На правах рукописи

Крижановский
Илья Николаевич

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2024

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

Научный руководитель:

Темников Максим Николаевич, кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ.....	5
2	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
2.1	Синтез высокомолекулярных кремнийорганических соединений сложной архитектуры с тонко регулируемым молекулярным дизайном. Взаимосвязь структура-свойства	9
2.1.1	Настройка свойств силоксановых полимеров через изменение архитектуры и функциональности макромолекул.....	10
2.1.2	Полициклические и ациклические полиорганосилсесквиоксаны.....	15
2.1.3	Циклические стереорегулярные органосилоксановые циклы.....	20
2.2	Модификация полифункциональных кремнийорганических субстратов	25
2.2.1	Гидротиолирование в химии кремнийорганических соединений	26
2.2.2	Гидросилилирование кремнийорганических соединений	31
2.2.3	Примеры последовательного использования высокоэффективных методов модификации в кремнийорганической химии	37
2.3	Выводы из литературного обзора	42
3	Обсуждение результатов	44
3.1	Гидротиолирование гидридсодержащих кремнийорганических субстратов	44
3.1.1	Гидротиолирование винилдиметилсилана. Сохранение Si-H связи в условиях гидротиолирования.....	44
3.1.2	Гидротиолирование гидридсодержащих дисилоксанов	47
3.1.3	Гидротиолирование полифункционального циклотетрасилсесквиоксана.....	48
3.1.4	Гидротиолирование ПДМС с распределёнными по цепи гидридами и винильными группами на концах цепи.....	50
3.2	Гидросилилирование серосодержащих кремнийорганических субстратов	51
3.2.1	Гидросилилирование серосодержащих силанов.....	51
3.2.2	Гидросилилирование серосодержащих дисилоксанов.....	59
3.2.3	Гидросилилирование продуктов гидротиолирования циклотетрасилсесквиоксана.....	63

3.2.4	Гидросилилирование продуктов гидротииолирования ПДМС с распределёнными по цепи гидридами и винильными группами на концах цепи	68
3.3	Применение разработанного метода	71
3.3.1	Исследование влияния предорганизации на свойства дисилоксана и циклотетрасилоксана с перфторированными фрагментами	71
3.3.2	Исследование свойств полимерных звёзд с алкокси-группами в ядре	74
3.3.3	Исследование конверсионных покрытий на основе соединения 51	81
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	86
4.1	Исходные вещества и реагенты	86
4.2	Методы исследования	86
4.3	Покрытия, методики их нанесения и исследования, использованные в разделе	88
3.3.3.	88
4.4	Синтез субстратов и реагентов	89
4.5	Синтез продуктов гидротииолирования	97
4.6	Синтез продуктов гидросилилирования	113
4.7	Вспомогательные синтезы (получение побочных продуктов, снятие ТМС-защиты)	126
5	ВЫВОДЫ	130
6	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132
7	СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	151
8	Приложение	153
8.1	Приложение 1. Данные ^1H ЯМР и РСА для комплекса III	153
8.2	Приложение 2. Данные ЯМР и РСА для комплекса IV	155
8.3	Приложение 3. Исследование полимеров на разных стадиях модификации методами ^1H ЯМР и ИК	157

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Кремнийорганические соединения и полимеры широко применяются во многих отраслях промышленности. На их основе разработаны десятки тысяч коммерческих продуктов, от инертных полимеров с широкими диапазонами рабочих температур до полифункциональных соединений, свойства которых прогнозируются на стадии синтеза и зависят от архитектуры и типа функциональных групп.

Высокие требования к контролю свойств кремнийорганических соединений и полимеров, в свою очередь, делают актуальными исследования, посвящённые поиску новых подходов к их синтезу и модификации. В настоящее время используется множество реакций и их сочетаний для селективной функционализации кремнийорганических соединений. Основные требования к таким реакциям: безотходность, атом-экономичность, высокая селективность и др. Ярким примером является реакция гидросилилирования, которую активно применяют для модификации материалов, функционализации высокомолекулярных соединений и поверхностей, стереорегио- и энантиоселективного синтеза низкомолекулярных соединений (НМС), конструирования дендримеров и других сложных структур, а также для вулканизации и наращивания молекулярной массы кремнийорганических полимеров. Близкий аналог гидросилилирования – реакция гидротииолирования (в первую очередь, радикального). Она также отвечает приведённым выше требованиям, но пока не получила широкого распространения в промышленности. Количество публикаций, посвящённых реакции гидротииолирования, растёт с каждым годом, что связано с её преимуществами перед реакцией гидросилилирования, к которым относятся: толерантность к полярным функциональным группам, мягкие условия проведения процесса и отсутствие необходимости использовать металлокомплексные катализаторы. Можно предположить, что совместное применение этих реакций обеспечит широкие возможности для селективной функционализации и синтеза новых высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Кроме того, работа над такой последовательностью реакций позволит глубже изучить фундаментальную проблему гидросилилирования серосодержащих соединений, которая недостаточно исследована в настоящее время.

Степень разработанности темы исследования. Последовательное применение реакций гидротииолирования и гидросилилирования к одному кремнийорганическому субстрату практически не встречаются в современной литературе. Небольшое количество опубликованных работ объясняется тем, что соединения, содержащие гетероатомы в своём составе (в особенности атом серы) – обладают низкой реакционной способностью в реакции гидросилилирования. Также мало информации о синтезе и свойствах производных стереорегулярных силсесквиоксановых

макроциклов. Их уникальная архитектура позволяет создавать соединения с предорганизованными в пространстве фрагментами.

В современной литературе хорошо исследованы полисилоксаны с одним типом функциональных групп, в то время как примеры синтеза и исследования свойств полисилоксанов с управляемым расположением разных функциональных групп найти достаточно сложно.

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

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

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

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

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

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

Научная новизна. Впервые было показано отсутствие побочных реакций по Si-H группе при проведении реакции радикального гидротиилирования в мягких условиях. Получен ряд реакционной способности низкомолекулярных серосодержащих кремнийорганических субстратов различного строения. Впервые синтезировано, выделено и описано 60 новых серосодержащих кремнийорганических соединений, в том числе полимерные звёзды, полифункциональные и гребнеобразные полимеры. Определена зависимость свойств некоторых из полученных высокомолекулярных соединений от их строения.

Теоретическая значимость работы. Разработан новый универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры, основанный на последовательном применении реакций гидротиилирования и гидросилилирования. Показано хелатирование платины гидридсодержащими силанами, содержащими серу при β -атоме углерода от кремния. Исследован вклад силсесквиоксанового ядра, предорганизуящего фрагменты соединений, в поверхностную активность, термические и антикоррозионные свойства.

Практическая значимость работы. Продемонстрировано применение метода для синтеза высокоэффективных прекурсоров конверсионных антикоррозионных покрытий, органорастворимых неионных ПАВ, силоксанов с распределёнными по цепи функциональными группами, прекурсоров для получения функциональных материалов и покрытий. В частности, был получен стереорегулярный цикл с алкокси-группами и алкильными фрагментами, конверсионное покрытие на основе которого показало антикоррозионные свойства, значительно превосходящие свойства покрытий, полученных на основе непредорганизованных аналогов. Разработан катализатор высокотемпературной вулканизации силоксанов по реакции гидросилилирования.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в последовательной отработке метода на постепенно усложняющихся функциональных кремнийорганических субстратах. Проблемы гидросилилирования серосодержащих субстратов, возникшие в данной работе, исследованы с привлечением методов металлоорганической химии, квантовохимических расчётов и рентгеноструктурного анализа. Структура и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si), масс-спектрометрия MALDIи высокого разрешения, а также гельпроникающая хроматография. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе научной литературы, обсуждении задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, очистке и анализе полученных соединений, обобщении полученных результатов физико-химических исследований, формулировке выводов, написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на научных конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новый метод синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений, основанный на последовательном применении реакций гидротиилирования и гидросилилирования;
2. Результаты исследования процесса гидросилилирования сульфидсодержащих кремнийорганических соединений;
3. Библиотека полученных и полностью охарактеризованных индивидуальных серосодержащих кремнийорганических соединений;
4. Методики синтеза и очистки полифункциональных кремнийорганических ВМС с различной архитектурой, функциональностью и молекулярной массой;

5. Зависимости структура-свойства некоторых производных стереорегулярного силсесквиоксанового тетрацикла.

Достоверность полученных результатов подтверждена физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» и «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2021 и 2022), Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии" (Шерегеш, Россия, 2022), XV Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение." (Москва, Россия, 2022, 2 доклада), 4th International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 100th anniversary of the academician M.E. Vol'pin and workshop "Organometallic chemistry frontiers" (Moscow, Russia, 2023), Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения (Нальчик, Россия, 2023), IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (Тула, Россия 2023), XVI Andrianov Conference «Organosilicon Compounds: Synthesis, Properties, Applications» (Moscow, Russia, 2024), 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Москва, Россия, 2024).

Структура работы. Диссертационная работа общим объемом 160 страниц состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 15 таблиц, 72 рисунка и приложение. Список литературы включает 221 наименование.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории кремнийорганических соединений №304 в период с 2020 по 2024 гг.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Темникову М.Н., заведующему лабораторией №304 Анисимову А.А., академику РАН Музафарову А.М., всему коллективу лаборатории кремнийорганических соединений №304 ИНЭОС РАН, а также соавторам публикаций – Франк И.В., д.х.н. Перегудову А.С., к.х.н. Дроздову Ф.В.

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Синтез высокомолекулярных кремнийорганических соединений сложной архитектуры с тонко регулируемым молекулярным дизайном. Взаимосвязь структура-свойства

В современном материаловедении приняты два основных подхода к управлению свойствами материалов. В рамках первого, композиционного, подхода используется уже готовый полимер и изменяют его свойства при помощи различных наполнителей, пластификаторов, функциональных добавок и так далее. Он хорошо отработан и чрезвычайно широко применяется при производстве крупнотоннажных полимерных материалов. Несколько более молодым наукоёмким и активно развивающимся сегодня является второй подход – синтетический, в рамках которого свойства получаемых материалов задают на стадии синтеза [1]. Есть три составляющие успешного осуществления такого подхода:

- Широкий набор синтетических методов получения макромолекул различного строения;
- Высокий уровень развития методов анализа строения макромолекул;
- Глубоко исследованные зависимости свойств высокомолекулярных соединений (ВМС) от их строения.

Для кремнийорганических ВМС характерна чрезвычайно широкая вариативность архитектур и способов расположения функциональных групп в полимерной молекуле. Это является следствием широкого ассортимента кремнийорганических мономеров, получаемых в ходе прямого синтеза хлорсиланов [2; 3]. В зависимости от количества гидролизующихся групп в мономере можно получать М-, D-, Т- и Q-звенья, то есть атомы кремния, имеющие одну, две, три и четыре связи Si-O. В качестве таких групп в силанах, как правило, выступают -Cl, -NR₂, OAc или OAlk. Другими заместителями в наиболее коммерчески доступных силанах и силоксанах обычно являются Alk, Ar, H или Vin [4]. Важно отметить, что именно Si-H и Si-Vin являются наиболее распространёнными и коммерчески доступными негидролизующимися функциональными группами (НФГ), которые могут содержаться в силанах и силоксанах. Последующими превращениями соединений по НФГ можно контролируемо получать макромолекулы разнообразной архитектуры. Это позволяет проследивать взаимосвязь их структуры со свойствами полученных соединений и материалов. Особенно в этом отношении привлекательны недавно разработанные полифункциональные стереорегулярные силоксановые циклы (раздел 2.1.3).

В настоящем разделе приведены примеры синтеза кремнийорганических высокомолекулярных соединений и исследования зависимости их свойств от строения.

2.1.1 Настройка свойств силоксановых полимеров через изменение архитектуры и функциональности макромолекул

Управляя распределением функциональных групп, можно в широких пределах настраивать архитектуру и, как следствие, физико-механические свойства получаемых эластомеров. Достаточно очевидным примером управления свойствами силоксановых эластомеров на стадии синтеза является подбор функциональности силоксановых цепей для последующей сшивки [5]. Кремнийорганическая химия позволяет достаточно гибко настраивать расположение и количество ФГ в цепи, что позволяет управлять частотой и конфигурацией образующейся сетки и как следствие – свойствами эластомеров [6] (Рисунок 1).

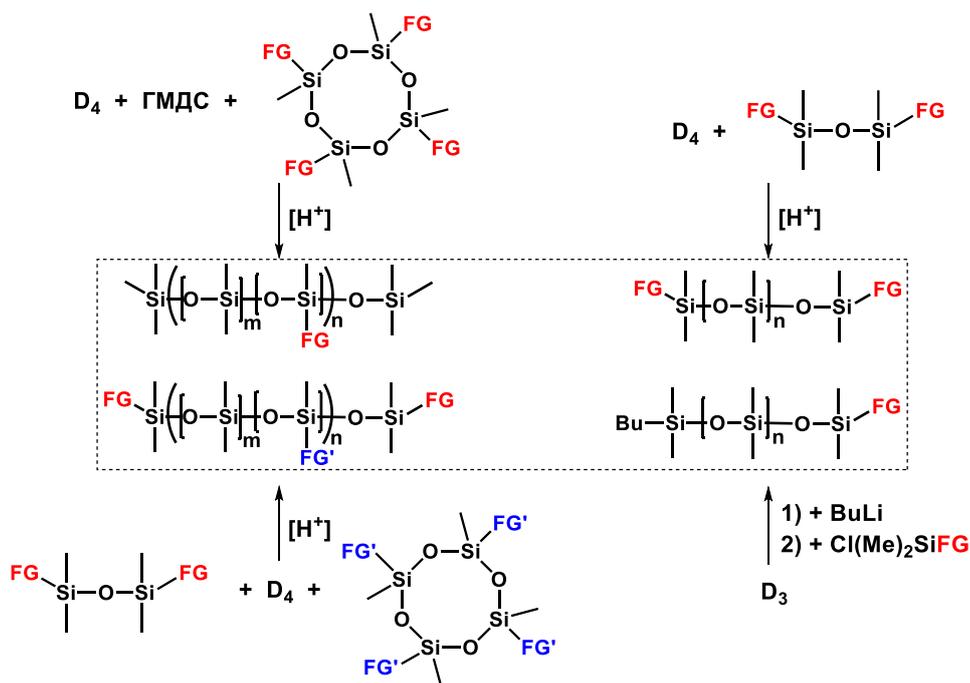


Рисунок 1. Основные протоколы синтеза функциональных силоксановых полимеров с различным распределением функциональных групп по цепи [6].

Синтез полимеров, способных к вулканизации, для таких систем давно и хорошо отработан, обобщённые схемы представлены на Рисунок 1. Ниже представлены реакции и функциональные группы, наиболее часто используемые при получении силоксановых резин:

- Силоксаны с распределёнными по цепи винильными группами, которые сшивают пероксидными агентами [7].
- Гидросилилирование (Si-Vin + Si-H) – массово используется при производстве силиконовых материалов (компаундов, герметиков и т.п.) [8]. От систем, сшитых пероксидами, такие системы отличаются более устойчивыми свойствами и отсутствием побочных продуктов реакций, способных экстрагироваться в окружающую среду [9].

- Реакции гидридсилоксанов, которые приводят к высвобождению водорода (реакция Каваками) [10; 11] или алкана (реакция Пирса-Рубинштейна) позволяют получать силиконовые сшитые материалы и пены [12].
- Конденсационная сшивка силоксанов с силанольными концевыми группами. Такие системы делятся на однокомпонентные и двухкомпонентные. В первых системах в качестве сшивающих агентов используют силазаны [13], алкоксисиланы [14; 15], карбоксисиланы [16], органооксимоносиланы [17] и силаны с N-метилбензамидными группами [18]. В двухкомпонентных системах, как правило, используются тетраалкоксисиланы в смеси с катализаторами на основе олова, которые обеспечивают селективную реакцию концевых силанолов в силоксанах с алкоксигруппами [19].
- Тиолсодержащие силоксаны которые реагируют с кислородом [20] или винильными группами другого силоксана [21; 22].

Исследования взаимосвязи структура-свойства силоксановых эластомеров широко представлены в литературе. Например, в обзоре [23] авторы рассматривают работы по синтезу, исследованию и моделированию физико-механических свойств эластомеров на основе ПДМС с различными архитектурами. Все рассматриваемые в обзоре системы были синтезированы при помощи реакции гидросилилирования Si-H-группами в составе ПДМС низкомолекулярного прекурсора с 4-мя или менее группами Si-Vin.



Рисунок 2. Схема синтеза регулярного силоксанового вулканизата.

Исследование регулярных сеток (Рисунок 2) методами двухосного и одноосного растяжения сеток, полученных при различных длинах телехелиевого силоксана (от 3 до 184 кДа) [24; 25]. Полученные авторами данные и расчёты на их основе [26], позволили подобрать параметры и разработать математический аппарат для регулирования вязкоупругих свойств. Полученные результаты хорошо согласуются с критической массой запутывания (т.е. длиной цепи, при которой начинается образование физической сетки зацеплений, для ПДМС это значение составляет 17 кДа), определённой ранее [27]. В то же время демпфирующие свойства (обычно оцениваются при помощи тангенса угла механических потерь $tg \delta =$

$\frac{E'_{\text{модуль упругости/накопления}}}{E''_{\text{модуль потерь}}}$) силоксановых эластомеров с регулярной сеткой, обычно не превышают 0,1

[28]. В Таблица 1 также указаны данные тангенсов углов механических потерь различных вулканизатов, приведенные для сравнения.

Таблица 1. Значения тангенса угла механических потерь для различных резин [28].

	Вулканизованные резины на основе...					
	Натурального каучука	Сополимера бутадиен-стирол	Бутильного каучука	Неопрена	Бутадиен-нитрильного каучука	ПДМС
$\text{tg } \delta (20^\circ\text{C})$	0,08	0,09-0,14	0,16	0,09	0,10-0,18	0,09
$\text{tg } \delta (70^\circ\text{C})^*$	0,06	0,08-0,10	0,08	0,08	0,09-0,11	0,08

* Наполненный материал (45 массовых частей наполнителя на 100 частей полимера).

Способность к демпфированию напряжений можнократно улучшить, если сделать материал с нерегулярной архитектурой и множеством «болтающихся» (то есть соединённых с общей структурой только одним концом) участков цепей. Их можно синтезировать либо при добавлении монофункциональных полимерных субстратов, которые встраиваются в сетку только одним концом, либо с использованием нестехиометрических соотношений ФГ телехелиевых цепей и сшивающего агента, что было продемонстрировано в работе (Рисунок 3).

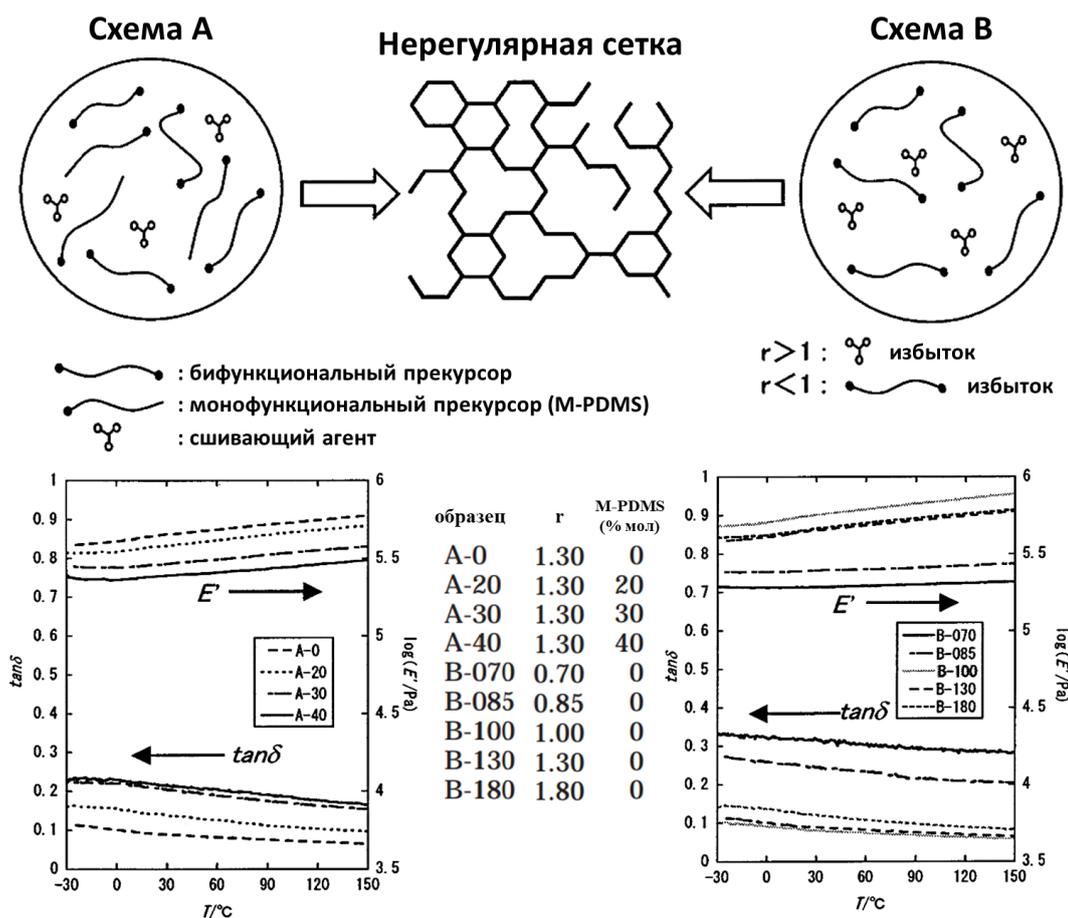


Рисунок 3. Исследование зависимости демпфирующих свойств вулканизата от архитектуры цепи [29]. Образцы А-0 и В-100 – являются референтными и обладают наиболее регулярной сеткой. Значения их $\text{tg } \delta$ совпадают со справочными для силиконовых вулканизатов (Таблица 1) [28].

Таким образом, получается нерегулярная сетчатая архитектура, состоящая из большого количества участков с широким распределением по размерам [29]. Сопоставление справочных данных о $\tan \delta$ для коммерческих материалов (Таблица 1) с полученными в данной статье, показывает возможность кратного увеличения тангенса угла механических потерь за счёт контроля архитектуры цепей.

Но наиболее совершенное на сегодняшний день развитие идеи управления свойствами эластомеров через варьирование архитектуры цепей можно найти в работах Шейко и сотр. Их работы, связанные с синтезом и исследованием сшитых полимерных щёток с силиконовыми боковыми цепями, на данный момент, являются одним из самых ярких примеров очень тонкого управления физико-механическими свойствами силиконовых эластомеров через изменение структуры цепей. Щёточная архитектура эластомеров принципиально отличается от линейной в следующих аспектах:

- 1) Архитектура линейных цепей задаётся только одним параметром – расстоянием между сшивками. У щёток добавляются ещё два параметра – расстояние между привитыми цепями (частота прививки) и длина привитых цепей [30–33]. Так как эти параметры являются независимыми – их разнонаправленные изменения позволяют получать материалы с уникальными комбинациями свойств. Например, эластичность и демпфирование нагрузки, как это было наглядно показано в работе [30] (Рисунок 4).

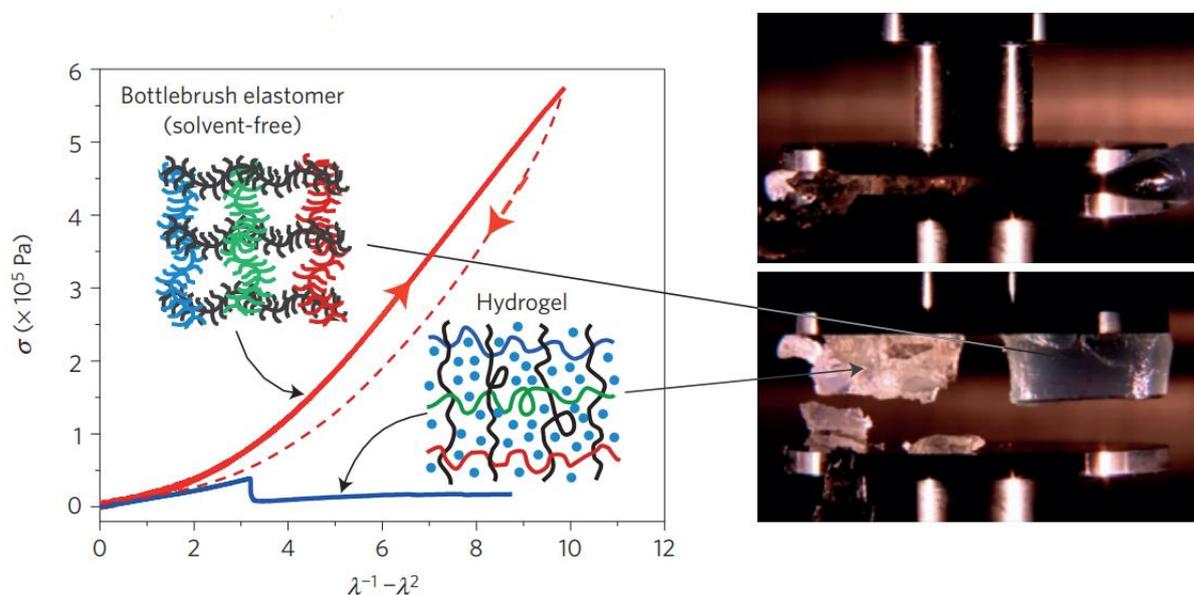


Рисунок 4. Сравнение механических свойств гидрогеля и эластомера на основе бутылочной щётки, обладающих схожей природой цепей [30].

- 2) В то время как линейным полимерам характерна относительная инертность из-за «эффекта соседа» и малой подвижности длинных цепей, щёточные макромолекулы могут иметь подвижные функциональные группы на концах привитых цепей. Это обуславливает их более

высокую реакционную способность. Такие группы, например, могут обеспечить постоянные или обратимые динамические сетки [34].

- 3) Компактная форма и затруднённое (при высокой плотности прививки) взаимопроникновение таких полимеров значительно снижает зацепление. Зацепления в таких полимерах не вносят вклад в механику, в результате чего сильно снижается вязкость, что, в свою очередь, облегчает регулирование свойств. Это облегчает многие процессы переработки, например, литьё под давлением и 3D-печать [34; 35]. В работе [34] приводится исследование комплексной вязкости полидиметилсилоксановых макромолекул одной молекулярной массы, но разной архитектуры. Перечисленные выше отличия линейной архитектуры от щёточной наглядно иллюстрируются графиками, приведёнными на Рисунок 5.

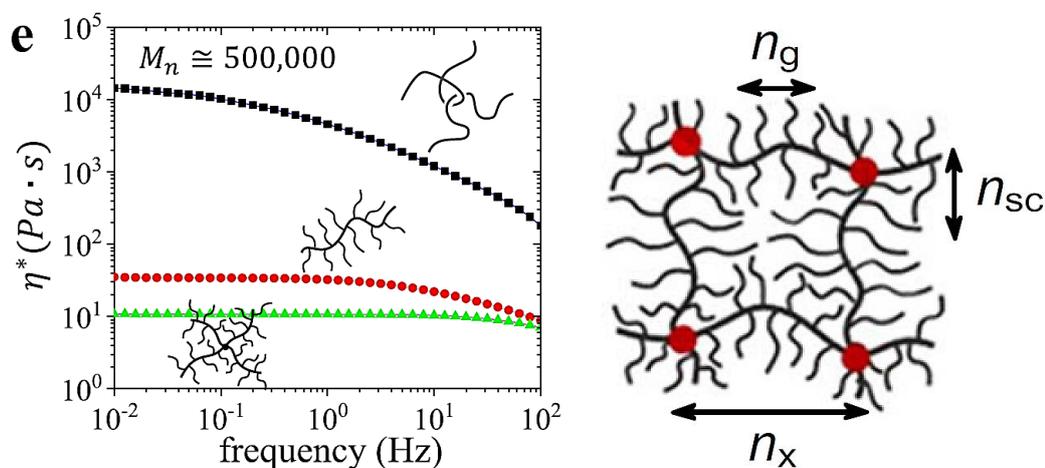


Рисунок 5. Сравнение вязкости полимеров с одинаковой природой и молекулярной массой, но разной архитектурой [34].

Шейко и сотр. удалось разработать математическую модель, при помощи которой они могут прогнозировать физико-механические свойства щёточного эластомера посредством варьирования трёх параметров – расстояния между шивками (n_x), расстояния между привитыми цепями (n_g) и длины привитой цепи (n_{sc}) (Рисунок 5) [31]. Более подробную информацию про данное направление можно найти в обзоре [1].

Следует отметить, что в работах, приведённых выше, силоксановыми являются только боковые цепи, а синтез большинства «щёток» ведут методом ATRP (atom-transfer radical polymerization) макромономеров на основе монометакрилоксипропил-ПДМС. Вполне закономерный интерес вызывает получение аналогичных архитектур на полностью силоксановой основе.

Нельзя не отметить ещё одну работу, в которой силоксановые «щётки» также показали уникальные свойства. Было проведено исследование «жидких» поверхностей, полученных посредством прививки силоксанов различной архитектуры методом grafting from (Рисунок 6) [36].

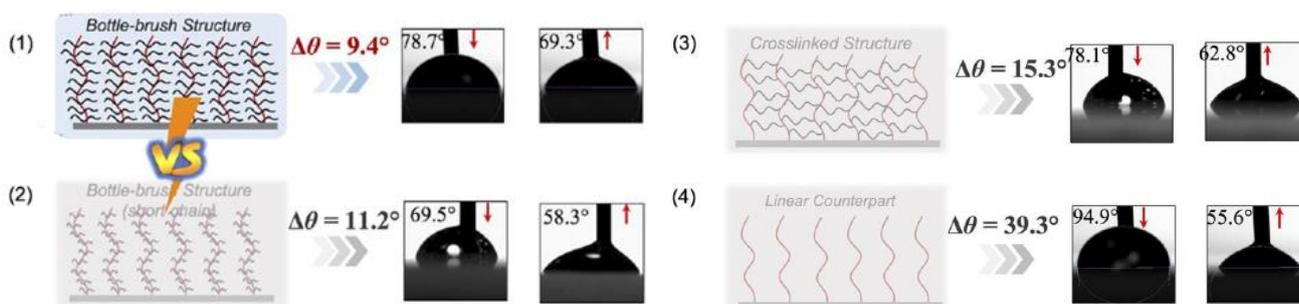


Рисунок 6. Сравнение углов скатывания для жидких полимерных поверхностей, с различной архитектурой привитых цепей [36].

В результате обработки поверхности они получали омнифобные поверхности и сравнивали углы скольжения воды и масла. Исследование показало значительное превосходство щёточной архитектуры с длинными привитыми цепями над другими объектами.

2.1.2 Полициклические и ациклические полиорганосилесквиоксаны

Одностадийная гидролитическая поликонденсация силанов – процесс неселективный и трудноконтролируемый. Гидролиз силанов с двумя гидролизующимися группами в водной среде обычно даёт набор циклических и короткоцепных линейных продуктов. С тремя и четырьмя группами – соответственно Т- и Q-смолы, либо полиэдрические силесквиоксаны. Сополиконденсацией различных комбинаций звеньев получают М-Т-смолы, М-Q-смолы, D-T-смолы и так далее [37]. Способность силесквиоксанов выстраиваться не только в статистические, но и в регулярные (в зависимости от условий синтеза) структуры – одна из основных причин высокого интереса к таким соединениям [38]. Ключом к контролю данного процесса является его ступенчатый характер, который в своё время был открыт Брауном [39–43]. Это привело к возможности получения различных архитектур в зависимости от условий процесса.

Основным мономером для получения ВМС, структурным мотивом которых является звено $\text{RSiO}_{1.5}$, являются различные органотриалкоксиланы или их производные. Архитектуры макромолекул смол, полученных прямым гидролизом, полициклические [38; 44], несмотря на то, что некоторые авторы заявляют, что так можно получать сверхразветвлённые соединения [45]. Реакционная способность алкокси-групп в составе силанов слабо зависит от степени замещения, из чего неизбежно следует многократное замыкание цепи самой на себя при прямой гидролитической поликонденсации. В качестве ФГ в таких системах могут оставаться непрореагировавшие гидролизующиеся группы (как правило, $-\text{OAlk}$, $-\text{OAc}$ или $-\text{OH}$) или органические группы в составе мономеров (чаще всего – НФГ Si-Vin или Si-H). При таком подходе к синтезу регулировать расположение функциональных групп достаточно сложно, но возможно управление строением макромолекул с получением трёх основных архитектур (Рисунок 7). Из-за стабилизирующего эффекта объёмной группы, коммерческой доступности

прекурсоров (фенилтрихлор- и фенилтриалкоксисилан) и комплекса физико-химических свойств, которые будут описаны ниже, наиболее изученным полиорганосилоксаном является полифенилсилсесквиоксан (ПФСС). На его примере удобнее всего обсуждать этот класс соединений.

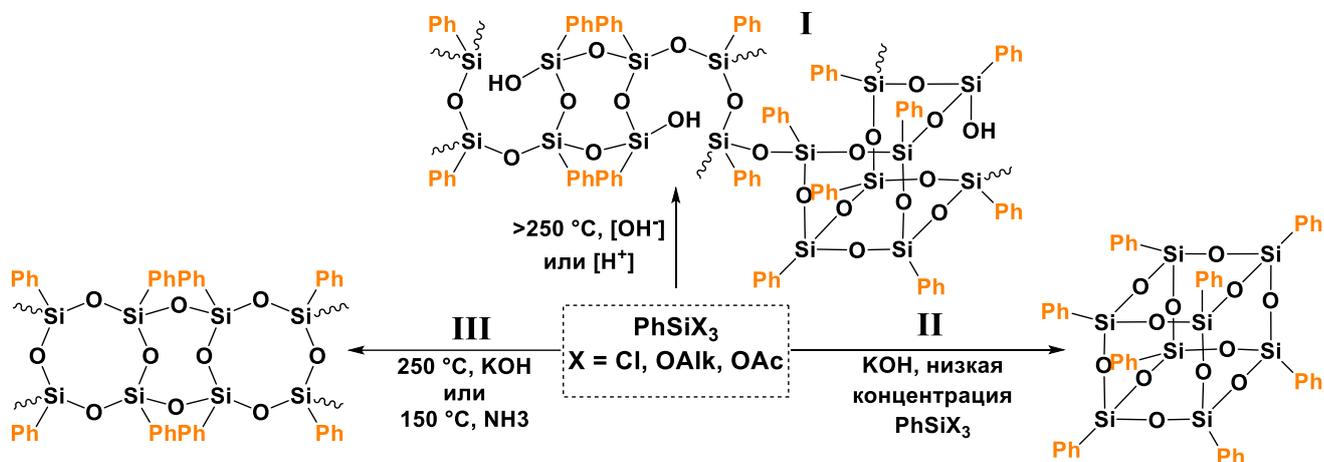


Рисунок 7. Три основные доступные для получения архитектуры ПФСС: I – полициклические Т-смолы (статистические ПФСС); II – лестничные ПФСС; III – полиэдрические ПФСС [44].

Сшитые статистические ПФСС (Рисунок 7, I) представляют собой прозрачные гидрофобные плёнки с очень высокими диэлектрическими свойствами, хорошей термической, термоокислительной и радиационной стабильностью, высоким показателем преломления [46–49]. они обладают комплексом ценных свойств и уже нашли применение в качестве оптических материалов [50] и защитных покрытий для микроэлектроники, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности и высоких температур [48; 51].

Полиэдрические силсесквиоксаны (небольшие органические группы или М-звенья) – это кристаллические порошки с высокоупорядоченной структурой и очень низкой растворимостью (Рисунок 7, II). Они плохо совмещаются с другими кремнийорганическими и органическими полимерами, из-за чего не находят широкого применения. Тем не менее, они обладают высокой термической стабильностью [52], низкой диэлектрической константой [53], и исключительной стойкостью к травлению кислородной плазмой [54; 55]. Ещё одно важное свойство силсесквиоксановых полиэдров – это возможность их функционализации по НФГ оболочки. Управление свойствами ПОСС достаточно очевидным образом связано с соотношением размеров его ядра и органических заместителей [56]. Наноразмерное неорганическое ядро и симметричное распределение органических групп делают эти соединения перспективными прекурсорами для получения орстано/неорганических гибридных материалов [57], синтеза индивидуальных макромолекул [58] (в том числе, амфифильных [59; 60]) и нанонаполнителями для полимерных композитов [61].

Наиболее интересным подклассом полициклических полисилсесквиоксанов являются лестничные ПФСС (Рисунок 7, III). Они также обладают вышеописанными свойствами, присущими полифенилсилсесквиоксанам (термической, термоокислительной и радиационной стабильностью и пр.), но при этом имеют линейное лестничное строение, что обуславливает их растворимость в органических растворителях и интересные физико-механические свойства. Это обстоятельство значительно облегчает их переработку и позволяет создавать на их основе перспективные полимерные материалы. Основное ограничение их использования заключается в том, что практически все известные методики получения данных соединений не позволяют достигать высоких молекулярных масс [44]. Сравнительно недавно в ИНЭОС РАН была предложена новая методика получения лестничных ПФСС с высокой (10^6 Да) молекулярной массой [62]. Полученные полимеры обладали хорошими механическими свойствами, и высокой газоразделяющей способностью [63].

Архитектуры, которые мы обсудили выше, получаются в ходе одного и того же процесса, проводимого в разных условиях [64]. Следующий уровень управления архитектурой силсесквиоксанов подразумевает усложнение методики синтеза. Если модифицировать три- или тетраалкоксисилан на первой стадии так, чтобы получился мономер АВ₂ или АВ₃ типа (как правило, в виде соли Реброва [65]), то при последующей конденсации можно получить ациклические сверхразветвлённые силсесквиоксаны [66] или молекулярные силиказоли [67] соответственно (Рисунок 8).

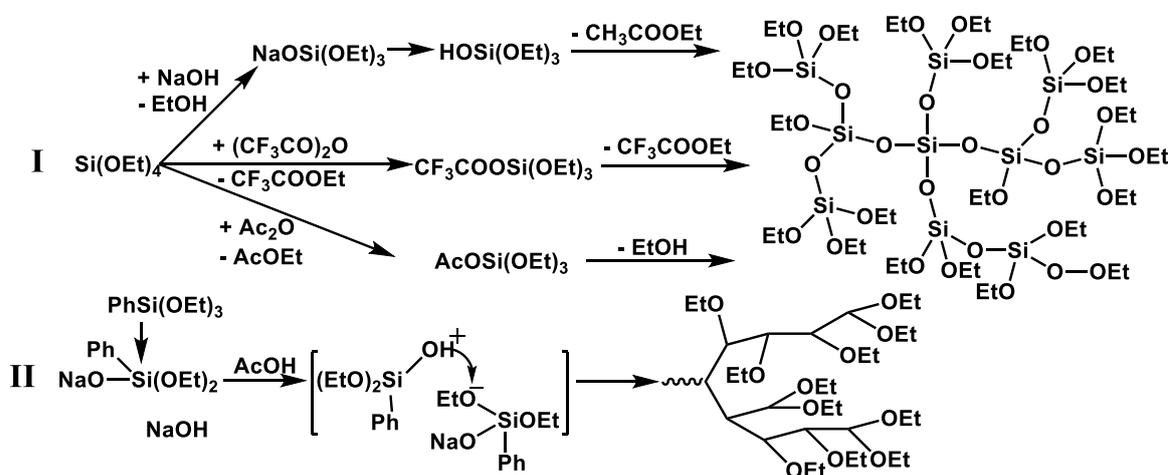


Рисунок 8. Реакции получения сверхразветвлённых силсесквиоксанов (I) [66] и молекулярных силиказолей (II) [67].

На поверхности таких соединений остаются силанольные и алкокси-группы, которые можно блокировать моно-хлорсиланами (Рисунок 9) [66]. Присоединённые на этой стадии М-звенья с функциональными группами окажутся на поверхности полимерных частиц. Таким образом, можно создавать наногели, сверхразветвлённые полимеры и силиказоли типа ядро-оболочка, с различным размером, строением и функциональностью ядер и оболочек [44].

Сравнительно недавно был разработан эффективный и удобный синтетический подход к получению полностью ациклического сверхразветвлённого полифенилсилсесквиоксана (Рисунок 9) [66].

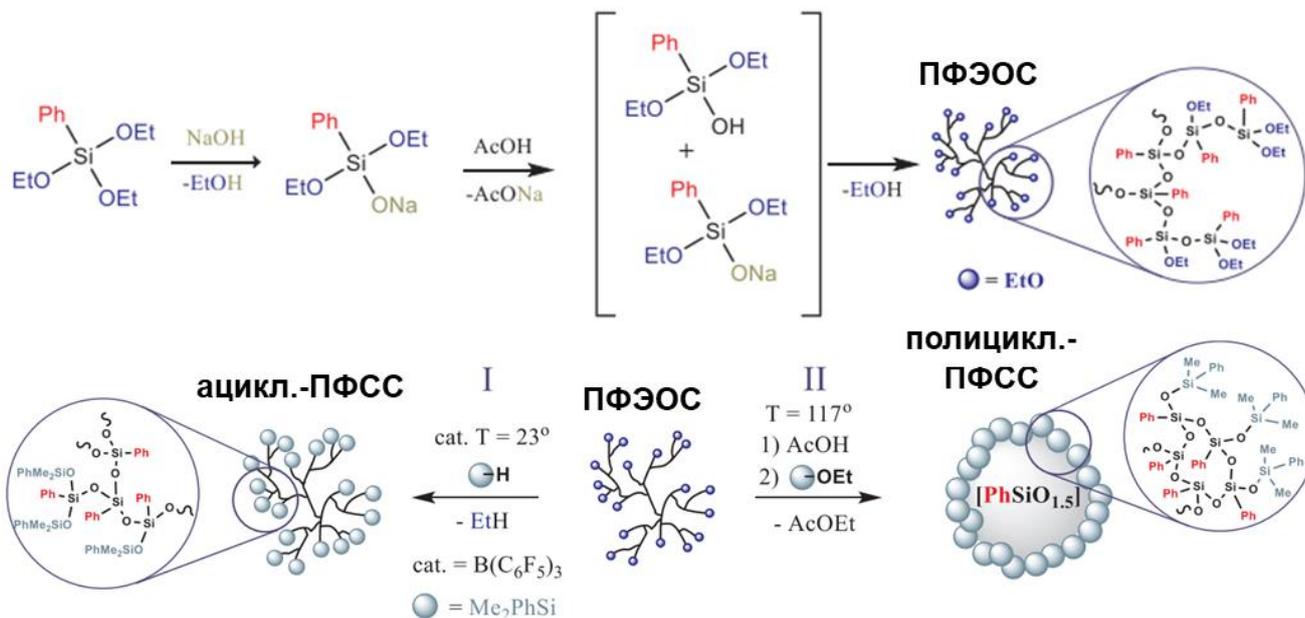


Рисунок 9. Синтез ациклического сверхразветвлённого полифенилсилсесквиоксана (ПФЭОС) [66] и блокирование его в различных условиях для получения ациклического (I) и полициклического (II) полифенилсилсесквиоксана [68].

На его основе были синтезированы полифенилсилсесквиоксаны с ациклической и полициклической структурами. Синтез полициклических образцов через ациклический сверхразветвлённый прекурсор позволяет контролировать их молекулярную массу, что позволило более адекватно оценить влияние циклов на свойства полимера.

Термические свойства для обеих архитектур на воздухе оказались достаточно близкими, в то время как твёрдый остаток полициклического образца в аргоне оказался значительно больше. Авторы связывают это с тем, что при разрыве отдельной силоксановой связи в полициклическом образце не происходит полного отрыва фрагмента макромолекулы, в то время как в ациклическом образце разрыв единичной Si-O-Si связи сразу ведёт к фрагментации макромолекулы.

Но самые значительные различия были обнаружены при исследовании реологии образцов и их температур стеклования. Получение ациклической формы ПФСС (которые традиционно считаются очень жёсткими полимерами) позволило снизить температуру стеклования до отрицательных значений. Вязкость ациклического образца с массой 2150 Да оказалась почти в пять раз ниже вязкости полициклического образца с массой 1400 Да (Рисунок 10). Столь значимое различие обеспечивает высокая подвижность фрагментов сверхразветвлённой макромолекулы, которая в свою очередь является следствием высокой гибкости силоксановых

связей [68]. Таким образом, получение ациклических ПФСС позволяет кардинальным образом изменить их механические свойства.

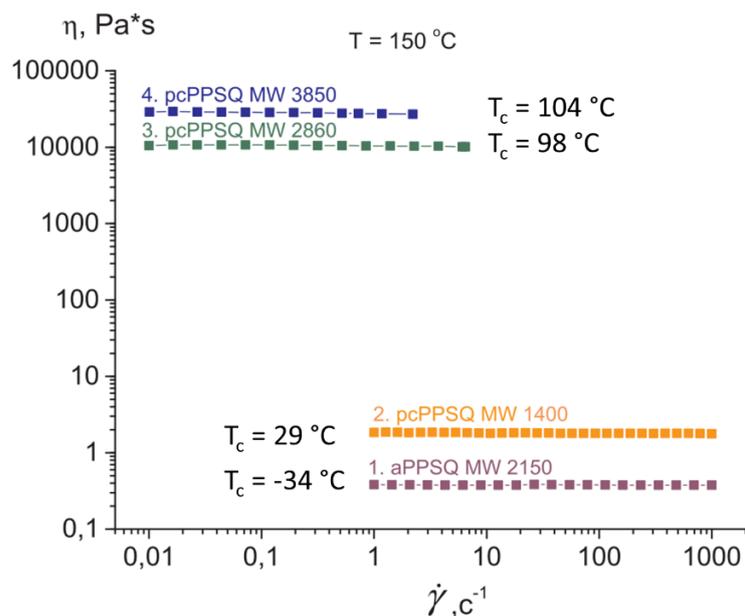


Рисунок 10. Сравнение реологических свойств ациклического и полициклического полифенилсилесквиоксана [68].

Жёсткие полифенилсилесквиоксановые полициклические макромолекулы активно используются для создания блоксополимеров с ПДМС (блоксиллов), которые производят под торговой маркой Lestosil. Их производят согидролизом статистических полифенилсилесквиоксанов и ПДМС с концевыми диметилхлорсилильными группами [51]. Этот метод не позволяет точно контролировать размеры и соотношение жёстких и гибких блоков, что важно для более тонкой настройки физико-механических свойств.

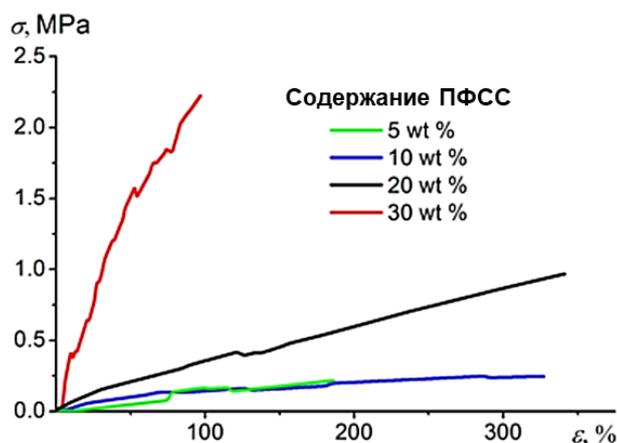


Рисунок 11. Механические свойства блоксиллов с разным содержанием жёстких блоков [69].

Для решения этой проблемы, авторы работ [66; 69] предложили альтернативный способ синтеза силоксанового материала мягкими и жёсткими блоками, обеспечивающий точный контроль как размеров блоков, так и их соотношения. В рамках предложенного подхода, жёсткие

полициклические блоки были получены через сверхразветвлённые полифенилсилсесквиоксаны, заблокированные и циклизованные по оставшимся алкокси-группам для придания жёсткости. Схема реакции – как на Рисунок 9.И, но в качестве блокирующего агента использовался диметилвинилхлорсилан [66]. В качестве гибких блоков использовали телехелиевый ПДМС с концевыми Si-H-группами, а вулканизацию проводили по реакции гидросилилирования (Рисунок 11) [69]. В результате были получены полностью прозрачные, эластичные плёнки с хорошими физико-механическими характеристиками, предсказуемо зависящими от соотношения компонентов. Более того, коммерческие блоксилы представляют собой сложные композиции с большим количеством различных добавок, в то время как данный подход позволяет получать образцы с такими же свойствами только за счёт контроля строения прекурсоров.

2.1.3 Циклические стереорегулярные органосилоксановые циклы

В органической химии функциональные стереорегулярные макроциклы находят широкое применение в системах типа гость-хозяин и в синтезе поверхностно-активных систем. Одним из классических и наиболее изученных классов таких соединений являются каликсарены [70].

В кремнийорганической химии есть структурный аналог каликсаренов, также открытый в 1960-ых годах Брауном – упорядоченные в пространстве силсесквиоксановые циклические силоксанолаы. Было обнаружено, что гидролиз циклогексил- [40] и фенилхлорсиланов [39] в разбавленных растворах (растворитель – смесь воды и ацетона) протекает гораздо быстрее конденсации образующихся из них органосилантриолов. При том сама конденсация может быть направлена в сторону образования высокоупорядоченных циклических соединений, таких как *цис*-тетра циклогексилциклотетрасилоксантетраол и *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол соответственно.

Это открытие быстро развернулось в целое направление кремнийорганической химии, в рамках которого исследователи до сих пор разрабатывают и оптимизируют подходы к синтезу всё более новых и сложных кремнийорганических упорядоченных структур [71]. Разработка металл-темплатного подхода к синтезу органоциклосилсесквиоксанов значительно расширила возможности по управлению структурой силоксановых циклов [72]. Открытая Брауном управляемая конденсация хлор- и алкоксисиланов даёт различные наборы изомеров в зависимости от условий синтеза, а единственным полученным с хорошим выходом полностью стереорегулярным силанольным циклом был *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол. При металл-темплатном подходе появляется возможность получения различных строго заданных конфигураций. Этот подход заключается в получении на первой стадии синтеза кристаллического металлосилоксанового соединения, структура которого определяется природой металла и условиями реакции. Металл-темплатный эффект способствует образованию

циклических силоксанолятных структур, которые ориентированы связями с ионами металлов. На второй стадии полученная соль реагирует с хлорсиланом с образованием соответствующего хлорида металла и циклосилоксана, состоящего из Т- и М-звеньев. В результате были получены стереорегулярные макроциклы, в которых при каждом звене могут быть одинаковые или разные функциональные группы, ориентированные определённым образом относительно плоскости молекулы [73] (Рисунок 12).

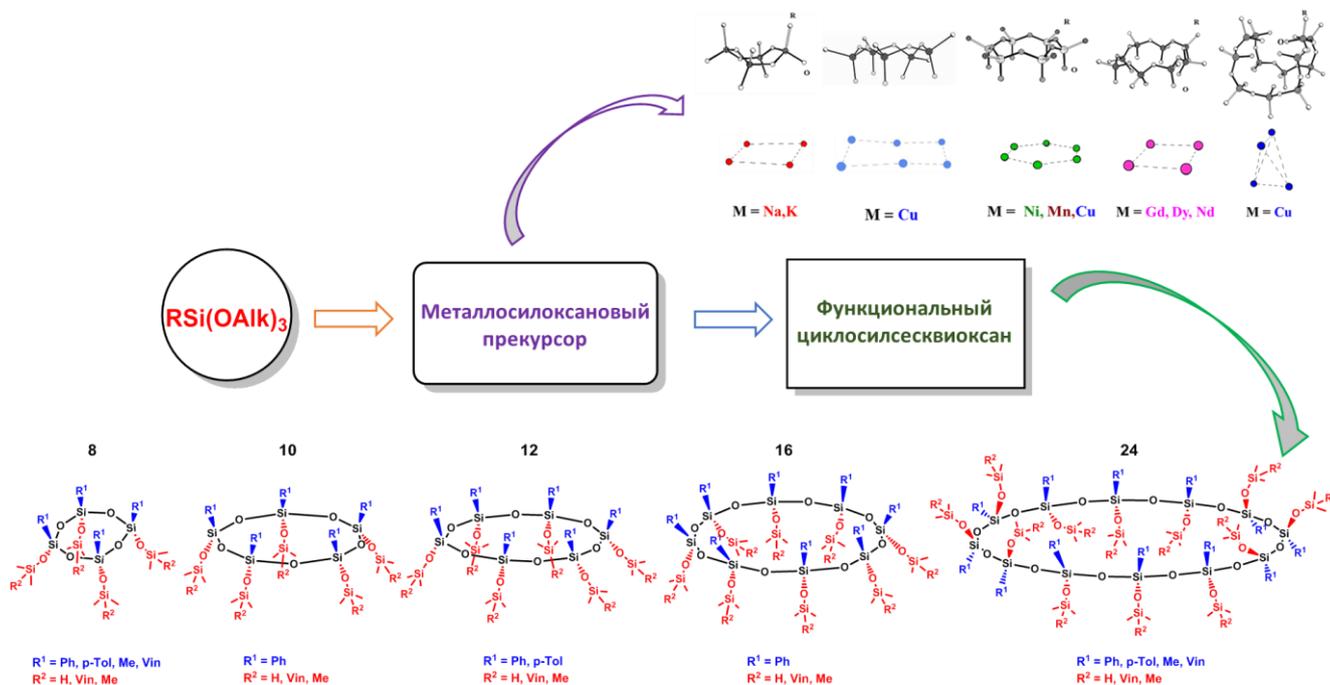


Рисунок 12. Применение металл-темплатного подхода для синтеза стереорегулярных полифункциональных силоксановых циклов [73].

Стереорегулярность при отсутствии самопроизвольной изомеризации (характерной для каликсаренов) в отсутствие агентов разрыва Si-O-Si связи – ключевое свойство стереорегулярных силоксановых структур. Более подробное описание методов синтеза циклических силоксанов можно найти в обзоре Унно [71].

Существуют исследования, посвящённые зависимостям различных свойств таких соединений от их состава, заместителей, наличия функциональных групп и величины цикла. Например, в работе [74] такие тетрациклы использовались в качестве центров ветвления звездообразных силоксановых полимеров (Рисунок 13). Отмечается, что такие структуры способны подавлять кристаллизацию ПДМС лучей, длина которых меньше определённой величины.

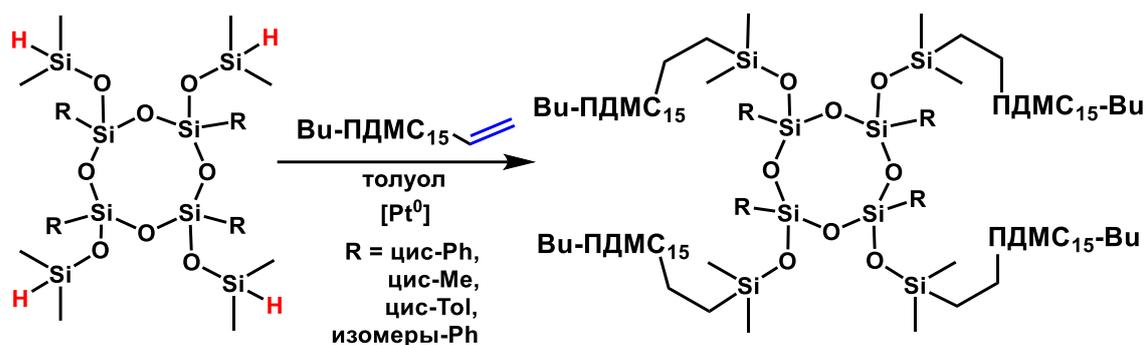


Рисунок 13. Синтез звездообразных силоксановых полимеров с различными ядрами [75].

Кроме того, звездообразные полимеры имеют заметно более высокую термическую и термоокислительную стабильности [76] по сравнению с отдельными лучами. Также, в работе [76] проводилось сравнение реологических и поверхностно-активных свойств (путём исследования соответствующих плёнок Ленгмюра) полимерных звёзд со стереорегулярными и изомеризованными ядрами. Аналогичное исследование также было проведено в ещё одной более ранней работе той же научной группы. Авторы изучали антифрикционные свойства полимерных звёзд на поверхности отверждённых эпоксидных смол, сравнивая стереорегулярную звезду с набором её пространственных изомеров [75].

К сожалению, какой-либо значимой зависимости поведения полимерных звёзд от их стереорегулярности выявлено не было. Тем не менее, нельзя не отметить удачную методологию этих исследований, которая заключалась в сравнении одного и того же объекта в пространственно структурированном и изомеризованном состояниях.

Также в серии работ были получены ламеллярные структуры из алкоксифункциональных кремнийорганических соединений с длинными алкильными цепями. В первых работах, они использовали триалкоксисиланы в смеси с тетраэтоксисиланом [77–79] или олигосилоксаны с алкоксигруппами и одной алкильной цепью [77; 80] и исследовали зависимость особенностей упаковки от длины алкильной цепи. В результате был получен набор достаточно упорядоченных, но по-разному структурированных гибридных материалов. В продолжение этой работы они решили в качестве кремнийорганического прекурсора использовать стереорегулярные силоксановые шестизвенные Янус-циклы с алкильным и триэтоксисилилокси заместителями [81]. Предположение состояло в том, что такая структура прекурсора должна была способствовать образованию высокоупорядоченных материалов с ламелями в качестве основного структурного мотива, как это показано на Рисунок 14.

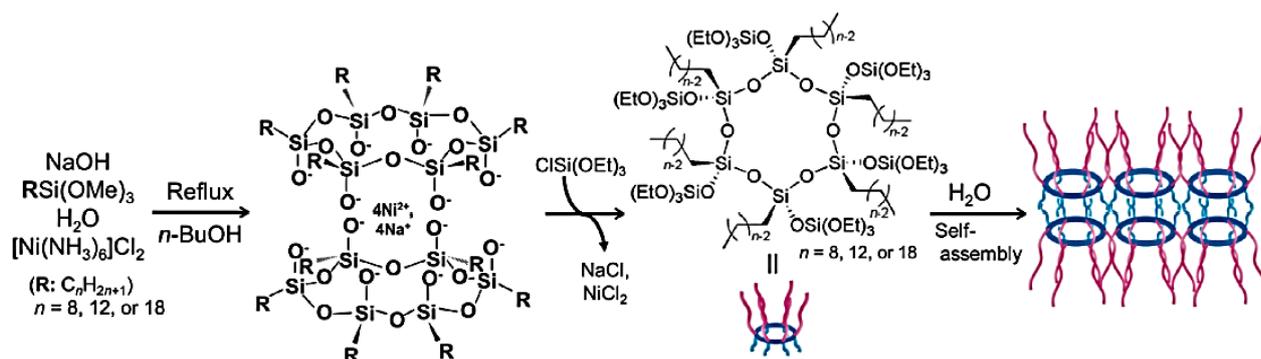


Рисунок 14. Схема синтеза и образования ламелей, приведённая в работе [81].

Однако в результате оказалось, что несмотря на предорганизацию, из таких прекурсоров упорядоченные структуры образуются гораздо хуже, чем из смеси алкилтриалкоксисиланов с тетраэтоксисиланом. Ламеллярные структуры были получены только из циклов с С-18-заместителем, в то время как алкилтриалкоксисиланы хорошо упаковывались даже при более низких длинах алкильных цепей (С8-10). Авторы предполагают, что это может быть связано с изменившимся соотношением неорганической и органической частей в целевом материале, либо с дезорганизованной геометрией более коротких цепей на цикле (Рисунок 15, **a** и **b**).

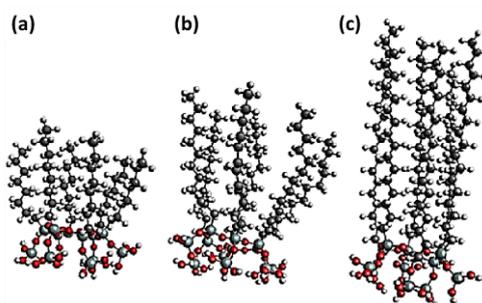


Рисунок 15. Структурные модели гидролизованных циклических алкил-силсесквиоксанов с алкокси-группами, полученные в программе Avogadro. (a) $n = 8$, (b) $n = 12$, (c) $n = 18$ [81].

Однако с гораздо большей вероятностью, это связано с жёсткими условиями гидролиза, который был осуществлён в системе цикл:ТГФ:Н₂О:НСl = 1:110:36:0.05. Хорошо известно, что в присутствии кислотных катализаторов такие циклы изомеризуются [76], а значит – их пространственная структура не сохраняется. Это подтверждается и анализом ЯМР-спектров, приведённых во вспомогательной информации к данной работе. Всё это в совокупности ставит под сомнение выводы, сделанные в работе [81] и никак не говорит о влиянии предорганизации на структурирование таких материалов. Вероятно, в более мягких, позволяющих сохранить структуру цикла, условиях могли бы быть получены совершенно иные результаты.

Изотерма поверхностного натяжения слоя стереорегулярного силоксанового тетрацикла с карбоксильными группами с одной стороны и триметилсилильными группами с другой была получена в работе [82]. Результаты исследования вполне закономерно показали, что вещество

ориентируется полярными группами к водному слою. Невоспроизводимость изотермы при повторном сжатии того же слоя показывает, что соединения агрегируют за счёт водородных взаимодействий карбоксильных групп. К сожалению, в этой работе не проводилось сравнения изотерм стереорегулярного и изомеризованного образца, которое позволило бы выявить влияние пространственной предорганизации функциональных групп на формирование слоя.

Очень хороший пример использования стереорегулярности силесквиоксановых циклов для предорганизации хромофорных групп в пространстве можно найти в работе Кононевича [83]. Они использовали стереорегулярные силоксановые макроциклы для позиционирования хромофорных групп, способных образовывать эксимеры. Сравнение таких хромофоров с менее пространственно упорядоченными (на основе короткоцепочечных телухелиевых и монофункциональных силоксанов) показало, что ориентация групп в пространстве значительно улучшает способность системы образовывать эксимеры в сильно разбавленных растворах (Рисунок 16).

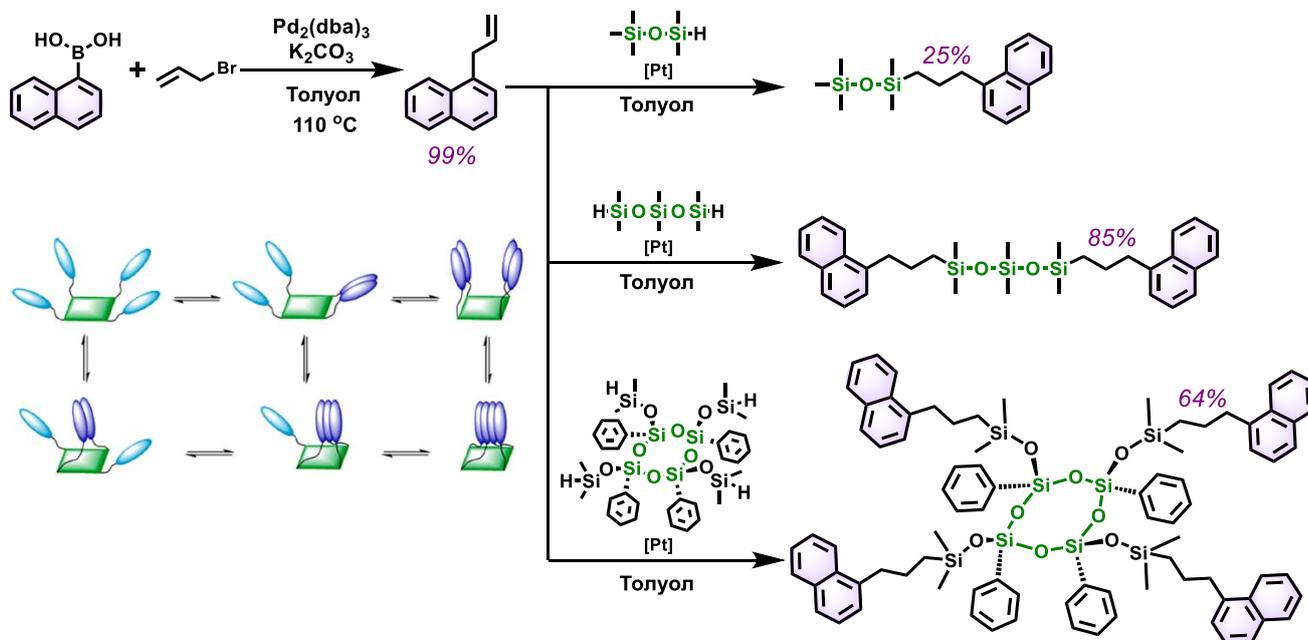


Рисунок 16. Предорганизованные хромофорные системы на основе стереорегулярного тетрациклофенилсилесквиоксана [83].

Силоксановые и силесквиоксановые субстраты являются чрезвычайно удобной платформой для исследования и демонстрации на их примере различных закономерностей, связывающих архитектуру полимеров с их свойствами. На их основе можно реализовать очень широкую номенклатуру различных структурных мотивов.

В то же самое время, можно отметить отсутствие релевантных сравнений свойств производных стереорегулярных силесквиоксановых циклов с набором соответствующих изомеров. В целом, работ с исследованием свойств таких соединений немного, что говорит о недостаточно раскрытом потенциале такого уникального строительного блока. Особенно

интересным представляется сочетание стереорегулярности данных соединений с бифункциональностью при отсутствии самопроизвольной изомеризации. Это позволяет разнести разные типы функциональных групп строго по разным сторонам от плоскости цикла для последующего синтеза соединений с Янус-архитектурой, либо наоборот – работать со смесью изомеров. Главным условием для осуществления удобной модификации таких бифункциональных систем является наличие хорошо отработанного сочетания эффективных реакций, которые могут быть применены последовательно.

2.2 Модификация полифункциональных кремнийорганических субстратов

Связь Si-O-Si – неустойчива к действию сильных кислот и средних или сильных оснований [84]. Это свойство силоксановой связи достаточно широко используется для синтеза и переработки высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Такие процессы проводят как в протонных средах (синтез полисилоксанов [85; 86] и полисилсесквиоксанов в среде аммиака [87], деполимеризация силоксановых каучуков до циклов [88]), так и в апротонных (полимеризация с раскрытием силоксановых циклов под действием бутиллития, катионных смол и других систем [89; 90]).

Другие связи, наиболее распространённые в кремнийорганических соединениях и часто используемые для их модификации – это Si-O-C, Si-H и Si-Vin. Алкокси- и ацетоксигруппы являются неустойчивыми даже в присутствии воды, не говоря уже о кислотных или основных средах. Si-H – устойчива в слабокислотных средах и неустойчива в основных и сильнокислотных. Группа Si-Vin – очень устойчива к гидролизу в любых средах. Всё это следует учитывать при выборе метода модификации готовых кремнийорганических структур, содержащих такие связи.

Как уже было сказано ранее, наиболее распространёнными НФГ в функциональных кремнийорганических соединениях, по которым возможна эффективная модификация, являются группы Si-H и Si-Vin. Реакции, которые наиболее часто проводят с их участием – это металлокомплексное гидросилилирование и радикальное гидротиилирование. Так как в них не используются гидролитически активные агенты и полярные среды – они полностью удовлетворяют описанным выше условиям.

Исходя из всего вышесказанного – необходимо рассмотреть обе эти реакции с точки зрения их применения для функционализации и синтеза кремнийорганических соединений различной архитектуры. Необходимо оценить их совместимость и перспективность применения в рамках единого подхода к селективной последовательной функционализации кремнийорганических субстратов. Отдельное внимание следует уделить проблеме гидросилилирования в присутствии серы, которое является достаточно малоизученным по причине способности серосодержащих соединений отравлять платиновые катализаторы.

2.2.1 Гидроотиолирование в химии кремнийорганических соединений

2.2.1.1 Основные закономерности реакции гидроотиолирования

Реакция гидроотиолирования существует в ионном и радикальном вариантах. Для ионного характерно два механизма её проведения [91]:

- Нуклеофильное присоединение – для соединений с электроноакцепторной группой при кратной связи С-С. Проводится в условиях основного катализа, преобладает продукт β-присоединения (Реакция Михаэля);
- Электрофильное присоединение – для соединений с электронодонорной группой при кратной связи С-С. Проводится в условиях кислотного катализа, преобладает продукт α-присоединения.

Требование, указанное в предисловии к данному разделу – основная причина того, что реакции ионного гидроотиолирования в кремнийорганической химии применяются крайне редко. Ионный механизм требует тщательного подбора условий реакций и не толерантен к химическим связям, склонным к расщеплению в условиях ионных превращений, что особенно важно в химии кремнийорганических соединений, в которых часто встречаются связи Si-O-Si, Si-O-C и Si-H. Неконтролируемый разрыв этих связей приводит к получению нежелательных (часто, высокомолекулярных) побочных продуктов. Таким образом, проведение реакций гидроотиолирования кратных связей по данному механизму не находит широкого применения в кремнийорганической химии, хотя такие работы существуют.

В качестве примера электрофильного тиолирования в кремнийорганике, можно привести работу [92], авторы которой исследовали реакцию электрофильного гидроотиолирования этинил-, аллил- и 2-метилаллил-силанов с алкильными, арильными и триметилсилоксильными заместителями в присутствии трифлата скандия (кислоты Льюиса). Использование нуклеофильной активации реакции гидроотиолирования можно найти в работе [93], посвящённой синтезу карбосилоксановых дендримеров при помощи последовательного проведения радикальной и нуклеофильной реакции гидроотиолирования. Первая работа не представляет большого интереса для данного исследования, а вторая будет более подробно обсуждаться далее в разделе 2.2.3.

Наиболее часто в кремнийорганической химии встречается именно радикальное гидроотиолирование, которое относят к «клик-реакциям». Преимущества такого подхода перечислены ниже [94]:

- Низкая энергия активации;
- Слабое влияние кислорода воздуха (для большинства субстратов, но не всегда [95]);

- Широкий набор способов инициирования, в том числе не требующих добавления вещественных инициаторов:
 - Термическое инициирование с термическим радикальным инициатором или без него;
 - Фотоинициирование с фотоинициатором/фотосенсибилизатором или без них.
- Высокая региоселективность при реакции по терминальной двойной связи;
- Высокая скорость реакции.

Методы инициирования достаточно подробно описаны в обзоре [96]. Выбор способа инициирования в первую очередь определяется природой субстрата и реагента [97].

Механизм реакции гидротииолирования представлен на Рисунок 17. На первой стадии инициатор отщепляет атом водорода от тиола и генерирует тиильный радикал (инициирование), который далее присоединяется к олефину (рост цепи). Образовавшийся карборадикал работает как инициатор и активирует следующую молекулу тиола, отщепляя от неё атом водорода (передача цепи). Побочные реакции, как правило, связаны с избытком олефина и образованием более высокомолекулярных продуктов при протекании дополнительных стадий роста цепи [98].

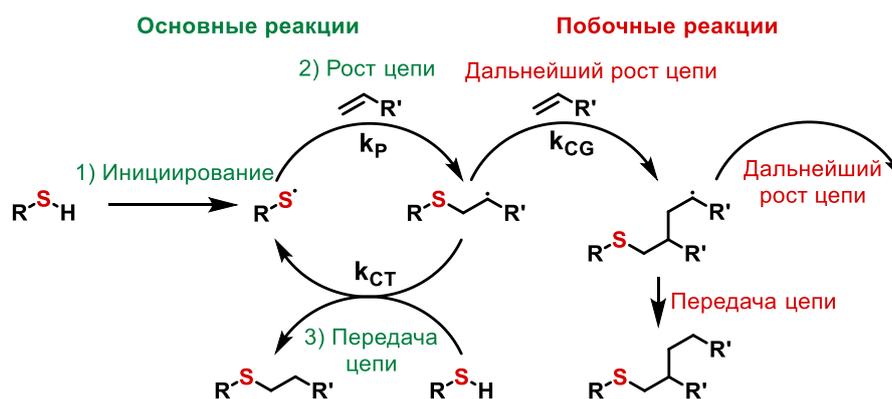


Рисунок 17. Механизм радикального гидротииолирования [97].

Так как желательный продукт образуется на стадии передачи цепи, в которой реагентом является тиол – эффективность процесса сильно зависит от того, насколько данный тиол эффективен в качестве агента передачи цепи. Это свойство зависит от наличия в его составе групп, стабилизирующих тиильный радикал. По этой причине, например, фенил-тиол и тиюксусная кислота являются более активными реагентами в данной реакции чем несопряжённые тиолы с алкильными группами. Более того, исследование фенилтиолов с различными функциональными группами в ароматическом кольце показало, что наименьшей энергией активации обладают соединения с акцепторами электронной плотности [99]. В то же время для обеспечения высокой реакционной способности олефина желательно наличие рядом с двойной связью электронодонорной функциональной группы [100], а наличие возле двойной связи гетероатома сильно увеличивает региоспецифичность процесса, направляя реакцию в β -положение [101]. Таким образом, винильная группа при атоме кремния (относительная

электроотрицательность кремния ниже, чем у углерода) в составе кремнийорганических соединений, в большинстве случаев является очень удобным субстратом для полного и селективного протекания реакции радикального гидротииолирования.

Посредством реакции гидротииолирования различных кремнийорганических соединений часто получают мономеры для синтеза функциональных полисилоксанов (Рисунок 18) [102].

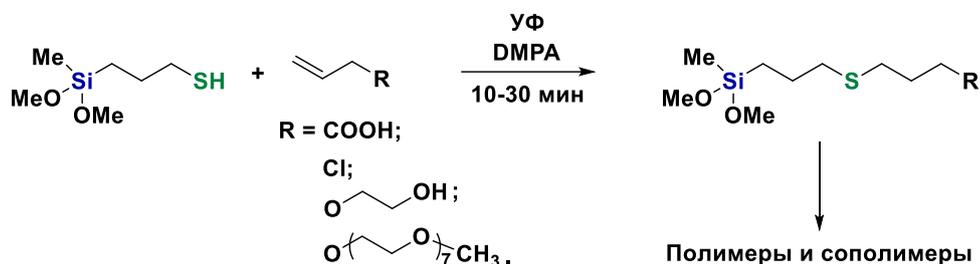


Рисунок 18. Схема модификации меркаптопропилметилдиметоксисилан радикальным тиол-ен присоединением [102].

Коммерчески доступный меркаптопропилметилдиметоксисилан (Рисунок 18) является чрезвычайно удобным прекурсором для получения силоксанов, содержащих различные функциональные группы. Его можно использовать как в качестве мономера, так и в качестве сомономера в процессах получения функциональных полисилоксанов. Исследование таких полимеров показало, что, несмотря на сложный состав и присутствие серы, они обладают удовлетворительной термостабильностью (до 260 °С), а также демонстрируют в определённых условиях необычную координационную связь Si-S, которая обладает некоторой хромофорностью. Существование такого взаимодействия демонстрируется и в других работах [103–105].

При гидролизе алкоксигрупп у атома кремния образуются силанолы, которые далее могут реагировать с образованием связей Si-O-Si и Si-O-металл. Это свойство обеспечивает хорошее связывание таких прекурсоров с неорганическими материалами, что делает их очень востребованными при создании органонеорганических материалов и различных покрытий. Очень часто в таких работах применяется ещё один широкодоступный кремнийорганический тиол – меркаптопропилтриметоксисилан, очень часто используемый в качестве якорного модификатора. Двойная функциональность этого соединения обуславливает две основные стратегии получения гибридных материалов на его основе.

Первая стратегия – присоединять его (или его органические производные) к готовым неорганическим субстратам. Например, в статье [106] авторы проводят радикальное присоединение тиолов к аллил-триалкоксисиланам и 3-меркаптопропил-триалкоксисиланов к различным аллилсодержащим органическим соединениям. В обоих случаях наблюдается бета-присоединение (Рисунок 19). В результате был получен широкий ряд агентов с

триалкоксисилильными фрагментами, которые являются достаточно перспективными модификаторами поверхности для наночастиц и материалов на основе SiO_2 , а также оксидов переходных металлов.

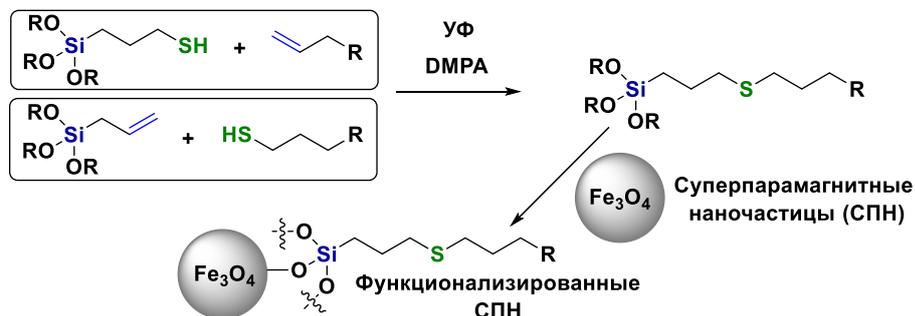


Рисунок 19. Схема модификации триалкоксисиланов тиол-ен реакцией [106].

Вторая стратегия – присоединять его к органическим субстратам, после чего конденсировать алкокси-группы между собой для создания неорганической части материала. Такой подход часто применяют для модификации природных соединений. В качестве примера можно привести работу [107], в которой исследователи прогидроотиолировали касторовое масло меркаптопропилтриметоксисиланом (Рисунок 20). Полученное вещество – один из стартовых материалов для дальнейшего получения гибридных покрытий на основе полиуретана с Si-O-Si сшивками. Увеличение количества таких сшивок позволяет повысить термостойкость, прочность и гидрофобность получаемых покрытий.

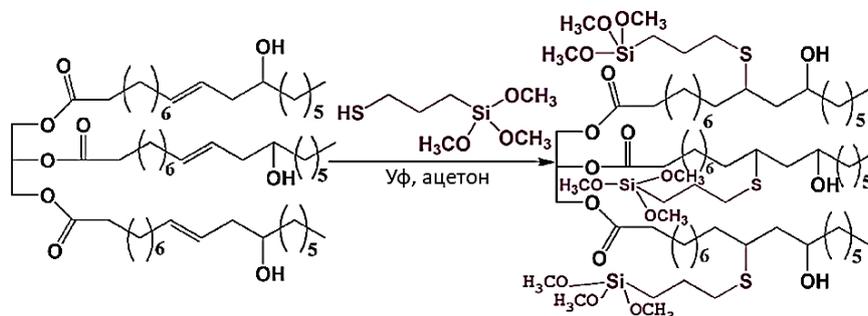


Рисунок 20. Модификация касторового масла меркаптопропилтриметоксисиланом [107].

Более подробно о применении реакции гидротиолирования в химии кремнийорганических НМС и ВМС можно прочитать в обзоре [108]. Тем не менее, здесь следует привести несколько показательных примеров использования реакции радикального гидротиолирования для получения полифункциональных кремнийорганических ВМС и материалов.

2.2.1.2 Модификация силоксановых полимеров методами тиол-ен химии

Модификация силоксановых полимеров методами тиол-ен химии является популярным направлением в области создания функциональных кремнийорганических ВМС. Как правило, используют два основных подхода [94]. Первый заключается в гидротиолировании

винилсодержащего полисилоксана органотиолом (Рисунок 21, I). Второй подход подразумевает использование тиолсодержащего силоксана (Рисунок 21, II):

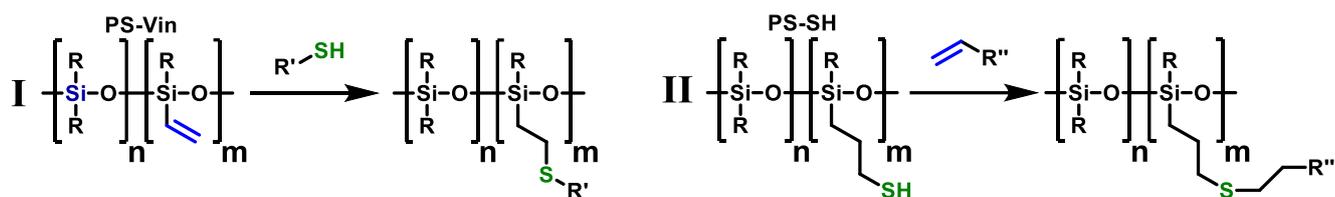


Рисунок 21. Варианты модификации полиорганосилоксановых полимеров реакцией тиол-ен присоединения [94].

Первый подход, как правило, используют для двух основных целей: для сшивки дитиолами [109–112] и для полимераналогичных реакций с введением различных (зачастую – полярных) функциональных групп. Так, например, в работе [113] показали возможность введения в винильный полисилоксан (PS-Vin на Рисунок 21) большого числа полярных групп в одних и тех же условиях (Рисунок 22):

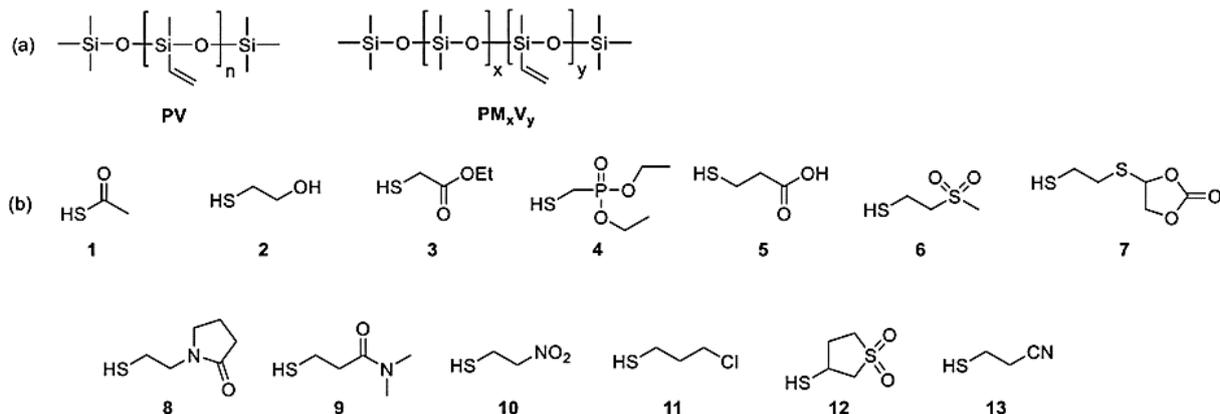


Рисунок 22. Модификация PS-Vin различными функциональными тиолами [113].

Также этот подход применяется при создании смарт-материалов. При введении функциональных групп, способных к образованию донорно-акцепторных связей (например, на основе бора или азота) можно получать самозалечивающиеся материалы [104; 114]. Если ввести группы, меняющие свою конформацию при облучении УФ – можно получать фоточувствительные материалы [115] и так далее.

Присутствие серы в составе целевых полимеров имеет как недостатки, так и преимущества. К очевидному недостатку относится более низкая термоокислительная стабильность серосодержащих полимеров по сравнению с бессерными аналогами. С другой стороны, наличие серы позволяет повысить адгезию к металлам. Например, в работе [116] изучали взаимодействие золота с полисилоксанами, модифицированными тиолами различной природы, и модификация поливинилметилсилоксана меркаптоацетамидом позволила получить водорастворимые продукты с хорошей адгезией к золоту.

Кроме того, реакцией гидротииолирования можно вводить так называемые якорные группы. Такие группы позволяют в дальнейшем покрывать различные поверхности модифицированным полисилоксаном. В зависимости от природы якорной группы возможно как химическое, так и донорно-акцепторное взаимодействие с поверхностью. В работе [117] в качестве якорной группы служит γ -меркаптопропилтриметоксисилан, привитый на винилсодержащий ПДМС. Алкокси-группы обеспечивают химическую модификацию поверхности целлюлозы для придания последней супергидрофобности (контактный угол 154°). Аналогичный подход работает и для неорганических субстратов, например, для частиц ZnO [118].

Пример использования второго подхода для ПДМС с концевыми тиольными группами продемонстрировали авторы работы [119]. Они провели реакцию гидротииолирования для получения линейного блоксополимера на основе ПДМС и диамида ундеценовой кислоты (Рисунок 23.а).

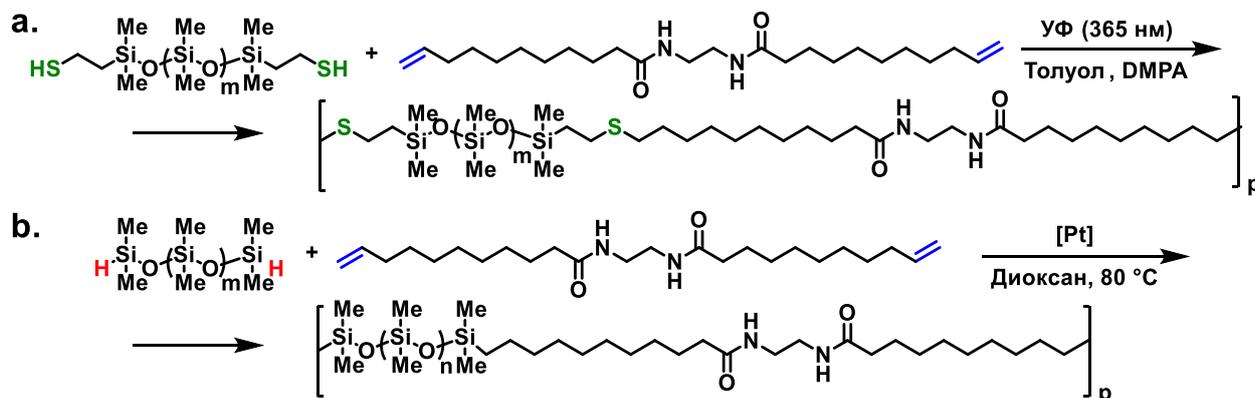


Рисунок 23. Синтез силоксансодержащих сополимеров на основе диамида ундеценовой кислоты по реакции гидросилилирования (а) и гидротииолирования (б) [119].

В той же статье авторы продемонстрировали получение аналогичного продукта по реакции гидросилилирования, которое является одним из главных методов кремнийорганической химии и основным способом модификации и сшивки полисилоксановых цепей.

В данном разделе мы ограничились лишь несколькими, наиболее наглядными примерами. Более широкий обзор применения реакции гидротииолирования в химии кремнийорганических ВМС приведён в обзоре [94].

2.2.2 Гидросилилирование кремнийорганических соединений

Реакция гидросилилирования является одним из наиболее изученных инструментов создания связи Si-C. Данная реакция, проходящая при участии металлокомплексных катализаторов (чаще всего, на основе платины [120]) отличается простотой выполнения, высокой коммерческой доступностью и универсальностью [121]. Публикации по реакции

гидросилилирования непредельных соединений начали появляться еще во второй половине прошлого века [122], но свою прикладную ценность для получения кремнийорганических продуктов этот метод приобрел с появлением современных платиновых катализаторов, таких как катализаторы Спайера [123] и Карстеда [124]. В промышленности с помощью реакции гидросилилирования обычно получают функциональные силаны и силоксаны, силиконовые покрытия и резины [125]. На современном этапе развития кремнийорганической химии, большинство карбосилановых систем с различной архитектурой – от линейных полимеров и до разветвленных структур, таких как гребнеобразные полимеры [126; 127], дендридные полимеры [128], дендримеры [129], полимерные звёзды [130] и многие другие структуры – могут быть синтезированы при помощи реакции гидросилилирования.

2.2.2.1 Механизм реакции гидросилилирования

Реакция гидросилилирования известна и активно применяется с начала 50-ых годов прошлого века. Первой гипотезой о механизме её протекания является схема, предложенная Чаком и Харродом в 1965 году. Это стандартный механизм для переходных металлов d^8 и d^{10} , (Рисунок 24 слева). В 2009 году была опубликована книга Богдана Марчинца, в которой он собрал и обобщил практически всю имеющуюся на тот момент литературу по гидросилилированию и его механизму [121]. В более современных и подтверждённых квантово-химическими расчётами работах механизм был немного уточнён, но по сути не изменился (Рисунок 24 справа) [131].

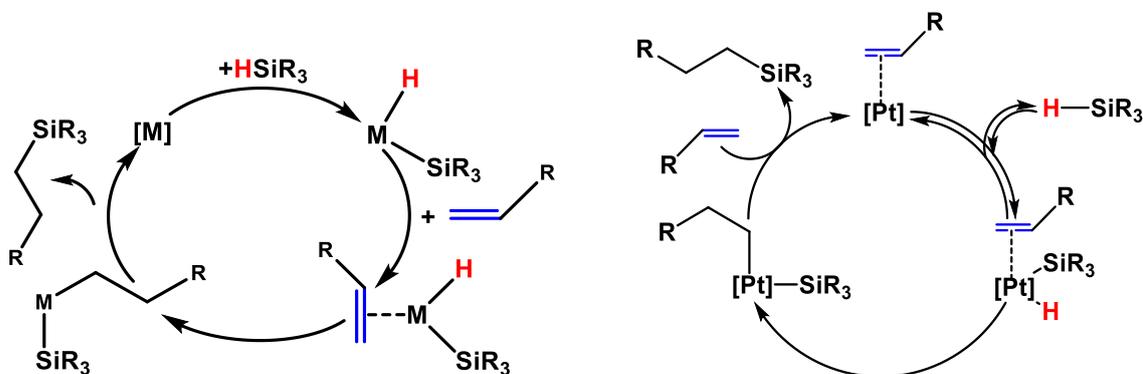


Рисунок 24 механизм Чака Харрода (слева) [132] и более современный, уточнённый механизм гидросилилирования (справа) [131].

Согласно этой схеме, сначала идёт образование π -комплекса с двойной связью олефина и окислительное присоединение атомов водорода и кремния к комплексу металла. Далее идёт атака гидридом олефина и на последней стадии (восстановительного элиминирования) образуется связь Si—C и регенерируется металлический комплекс [131; 132].

Аналогичный механизм предлагается и в работах, в которых используют катализаторы на основе других металлов [133; 134]. Реакция гидросилилирования является очень популярным и

хорошо исследованным инструментом кремнийорганической химии. Последние достижения по этой теме отражены в обзорах [120; 125; 135–139]. Стоит обратить внимание на двух аспектах гидросилилирования. Во-первых, на проблеме отравления платиновых катализаторов гетероатомами, так как очевидно, что продукты гидротиилирования будут содержать серу, соединения которой являются каталитическими ядами для многих катализаторов. И во-вторых, рассмотрим примеры применения данной реакции для модификации и синтеза полифункциональных кремнийорганических ВМС.

2.2.2.2 Отравление катализаторов гидросилилирования

Основное ограничение катализа гидросилилирования – это низкая толерантность реакции к некоторым функциональным группам. Аллильные перегруппировки на платиновых катализаторах нередко приводят к образованию побочных продуктов [125]. Вода, спирты и амины способны направлять процесс по пути дегидроконденсации [140]. Тиолы полностью деактивируют металлоорганические катализаторы, что, вероятно, связано с образованием полиметаллических комплексов с мостиковыми сульфидными лигандами [141]. Часто, уже само по себе наличие гетероатома (например, O, Cl, N, S, P) способно значительно снижать выход желаемого продукта, вынуждая менять природу или повышать загрузку катализатора, что особенно справедливо для серы [137]. И тем не менее, в литературе есть примеры гидросилилирования алкенов [108; 142–146] и алкинов [147] [148] в присутствии сульфидной или дисульфидной серы. Также существуют катализаторы гидросилилирования, в которых используются серосодержащие лиганды [149].

В исследованиях, посвящённых феномену отравления катализаторов гидросилилирования можно выделить два основных направления: поиск способов защиты катализаторов от отравления для повышения их активности в присутствии каталитических ядов и управляемое отравление для регулирования активности. В рамках **первого направления**, в свою очередь, можно выделить два основных подхода:

Первый подход подразумевает изменение природы катализаторов путём перебора каталитически активных металлов и/или их лигандного окружения. Например, в работе [150] авторы разработали комплексы на основе иридия и показали их устойчивость к сульфидным атомом серы в составе олефина (Рисунок 25).

Несмотря на заявленную высокую толерантность данных комплексов к сере, применение иридиевых комплексов в приведенных в работе количествах (от 2 до 10% мол) – вряд ли можно назвать перспективным. Тем не менее, нельзя не отметить сильную сторону данной статьи – авторы проделали большую работу по определению механизма реакции (Рисунок 25).

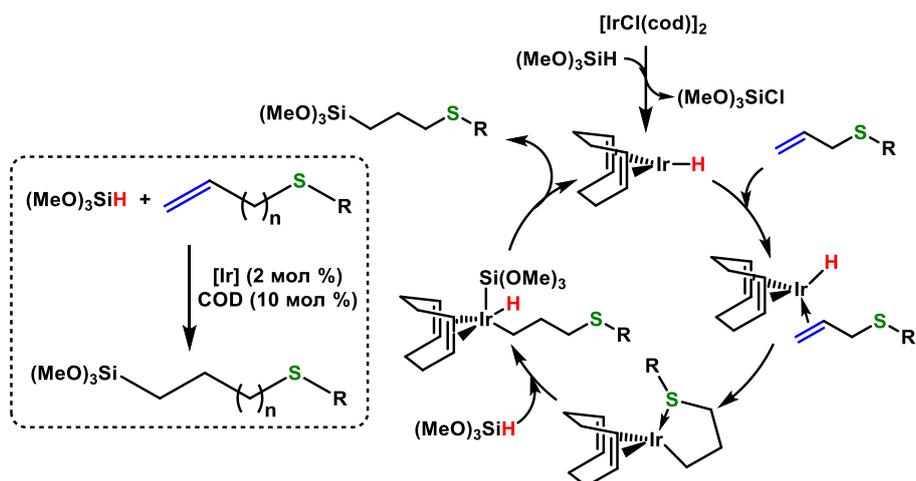


Рисунок 25. Гидросилилирование сульфидных олефинов в присутствии иридиевого катализатора [150].

Большой интерес представляет структура с координирующимся на атом иридия атомом серы, наличие которой они предположили, исходя из расчётных и экспериментальных данных. Именно образование стабильных промежуточных комплексов такого рода с координационными связями металл-S может являться основной причиной низкой реакционной способности сульфидов в реакциях гидросилилирования.

В другом примере подобного рода работ были синтезированы платиновые катализаторы с различными комбинациями ацилидных и фосфиновых лигандов [146]. Каталитическую активность комплексов проверяли на модельной реакции гидросилилирования стирола триэтоксисиланом в присутствии бензотиазола в качестве каталитического яда. В результате им удалось добиться неплохой конверсии Si-H-групп и селективности по β -аддукту на одном из катализаторов, при том, что катализаторы Спайера и Карстедта в тех же условиях реакцию не катализировали.

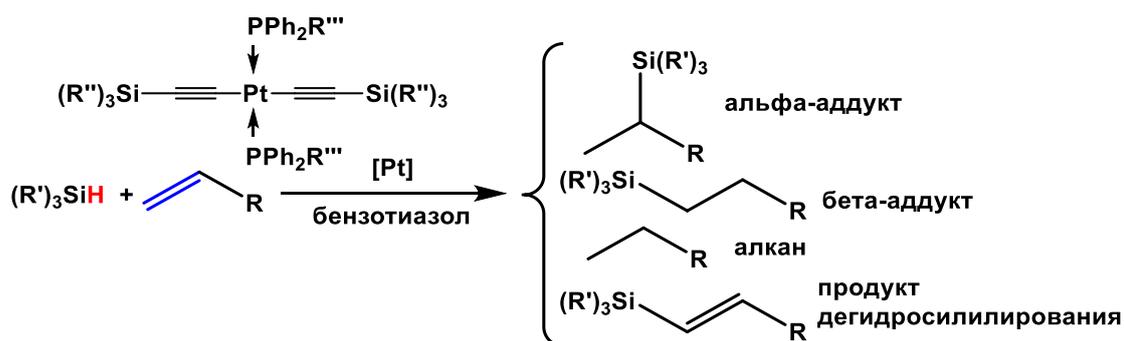


Рисунок 26. Гидросилилирование олефинов в присутствии бензотиазола [146].

Полученный катализатор также использовали для гидросилилирования других олефинов, но все выбранные ими субстраты были достаточно простыми, а содержание каталитического яда – сопоставимо с загрузкой катализатора. Эти обстоятельства, вместе с сложностью самого

катализатора вызывают определённые сомнения в их применимости к более сложным субстратам и условиям.

Единственное в литературе упоминание реакции гидросилилирования с использованием в качестве реагента серосодержащего силана можно найти в работе [151]. Авторы гидросилилировали 1-децен фенилтиометил-диметилсиланом в присутствии катализатора Спайера в жёстких условиях (автоклав, 120 °С). Продукт бета-присоединения был получен с 76%-ым выходом.

Второй подход к защите катализаторов от отравления заключается в использовании «антиотравителей» (anti-sulfur-poisoning agents), то есть соединений, нивелирующих негативные эффекты серных примесей. Такими свойствами обладают ацетилацетонат алюминия, хелатные комплексы железа и полигидридсилоксаны [146; 152; 153]. Кроме того, есть упоминания об использовании смеси катализатора Карстедта с триспентафторфенил бором в качестве устойчивой к серному травлению каталитической смеси для гидросилилирования [154; 155]. Данный способ в основном представлен в патентной литературе [152–155], что может говорить об эмпирическом подходе к выбору таких соединений и о некоторой закрытости подобных исследований ввиду их коммерческой важности.

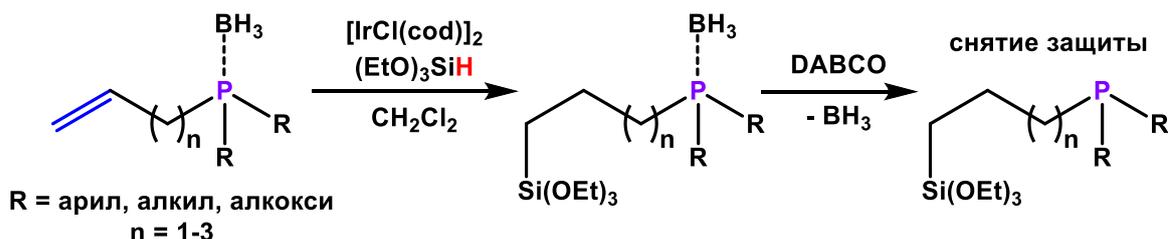


Рисунок 27. Схема гидросилилирования с использованием и последующим снятием защитной группы на основе гидроксида бора.

К той же категории работ можно отнести довольно интересный пример гидросилилирования фосфорсодержащего олефина. Фосфорорганические соединения вступают в реакцию гидросилилирования ещё хуже серосодержащих и являются каталитическими ядами для платиновых катализаторов. Это неудивительно, ведь фосфор образует очень устойчивые связи с металлами платиновой группы, один из первых катализаторов гидросилилирования содержал в качестве лигандов трифенилфосфин [132]. В статье [156] нашли достаточно изящное решение проблемы фосфорного травления. Они предложили использовать гидрид бора в качестве защитной группы при атоме фосфора и показали, что в таком случае гидросилилирование фосфорорганических соединений оказывается возможным (Рисунок 27).

Второе направление работ по исследованию процессов отравления связано с управляемым ингибированием для намеренного подавления активности катализаторов гидросилилирования при низких температурах. В некоторых случаях получения силиконовых

эластомеров реакцию сшивки необходимо вести при высоких температурах, так как при введении добавок и наполнителей им необходимо время на диспергирование в системе, в которую уже внесён катализатор, для последующего получения материала [157]. Помимо диспергирования добавок и наполнителей, зачастую подавление активности катализатора может быть связано с необходимостью продолжительной обработки, которая может потребоваться при использовании того или иного способа переработки (залитка в форму, разравнивание и т.д.) [158]. Типичная композиция такого рода включает в себя две части, винилсилоксан + Pt (5–10 ppm) в одной и гидридсилоксан с замедлителем (0.01–50 ppm в зависимости от его природы) в другой [121].

Замедлители гидросилилирования условно делят на два основных типа – **ингибиторы** и **модераторы** [121].

Ингибиторы останавливают реакцию вулканизации, причём предполагается два основных механизма того, как это происходит. Первый заключается в образовании устойчивых комплексов с платиной, в результате чего реакционные центры оказываются недоступными для реагентов. Второй механизм был предложен в работе [159] на основании расчётных данных. Он заключается в том, что ингибиторы образуют комплексы, стабильность которых недостаточна для прерывания процесса реакции, но комплекс, который образуется в результате такого взаимодействия, резко отличается по растворимости. Таким образом, катализатор оказывается не столько химически, сколько физически закрыт от реагентов.

Наиболее значимыми для промышленности ингибиторами гидросилилирования являются ненасыщенные сопряжённые сложные диэфиры, например, малеаты и фумараты. Кроме того, существуют многочисленные работы, в которых в качестве ингибиторов используют ненасыщенные (часто алкиновые) спирты, диолы, полиненасыщенные углеводороды и соединения с кратными связями между атомами азота, реже можно также встретить фосфорорганические соединения [121].

Например, в патентах [160] и [161] сообщается о вулканизации силиконовых каучуков на платиновых катализаторах. В качестве ингибитора отверждения были использованы 3,5-диметил-1-гексин-3-ол и другие ненасыщенные спирты. Температура активации катализаторов составила от 120 до 150 °С.

Модераторы гидросилилирования используют для ступенчатого отверждения с задержкой от нескольких минут до нескольких часов. Их принцип действия основан на том, что процесс целевого гидросилилирования винильных групп композиции начинается после расходования низкомолекулярного (а значит более подвижного по сравнению с функциональными графами полимера) замедляющего агента [162]. В качестве примера модератора гидросилилирования можно назвать татравинил-тетраметил-циклотетрасилоксан [121].

Следует отметить, что большая часть информации по ингибиторам и модераторам гидросилилирования содержится именно в патентной литературе, из чего следует высокая практическая важность этой темы.

Процессы, которые лежат в основе отравления катализаторов и регулирования их активности, с химической точки зрения аналогичны. В общем виде, они заключаются в координации каталитически-активного металла лигандами, образующими более стабильные энергетически выгодные комплексы, чем молекулы реагентов. Поэтому, внимательное исследование механизмов отравления в различных системах – необходимый этап успешной разработки как способов защиты от отравления, так и катализаторов с регулируемой активностью.

Из всего вышеизложенного следует более низкая, по сравнению с гидротиилированием, толерантность реакции гидросилилирования к функциональным группам, что, потенциально, может затруднить проведение реакции гидросилилирования субстрата, который до этого прореагировал с образованием сульфидной группы. И тем не менее, гидросилилирование очень широко применяют для синтеза и модификации полифункциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры, чему посвящено множество достаточно свежих обзоров [120; 135; 158; 163]. В целом, это общая проблема всех методов последовательной модификации – используемые реакции должны обладать схожей толерантностью к функциональным группам. Тем не менее, в литературе существует достаточно большое количество таких методик, в том числе с применением гидросилилирования на одной из стадий.

2.2.3 Примеры последовательного использования высокоэффективных методов модификации в кремнийорганической химии

Примеры методик синтеза, опубликованных до 2010 года, в которых использовали сочетания реакции гидросилилирования с реакциями окисления, кроссочетания, галодесилилирования и реакции Дильса-Альдера в органическом синтезе, описаны в фундаментальном труде Марчинца [121]. Здесь же следует рассмотреть применение последовательностей для получения полифункциональных кремнийорганических соединений различной молекулярной массы.

В работе [93] были синтезированы карбосилоксановые дендримеры при помощи последовательного проведения радикальной и нуклеофильной (Рисунок 28). реакции гидротиилирования. Это возможно благодаря высокой селективности этих реакций по отношению к сопряжённым и несопряжённым двойным связям. Акрилатная двойная связь С-С вступает в реакцию по нуклеофильному механизму (присоединение тио-Михаэля), но не вступает по радикальному, в то время как несопряжённая двойная связь при кремнии – наоборот.

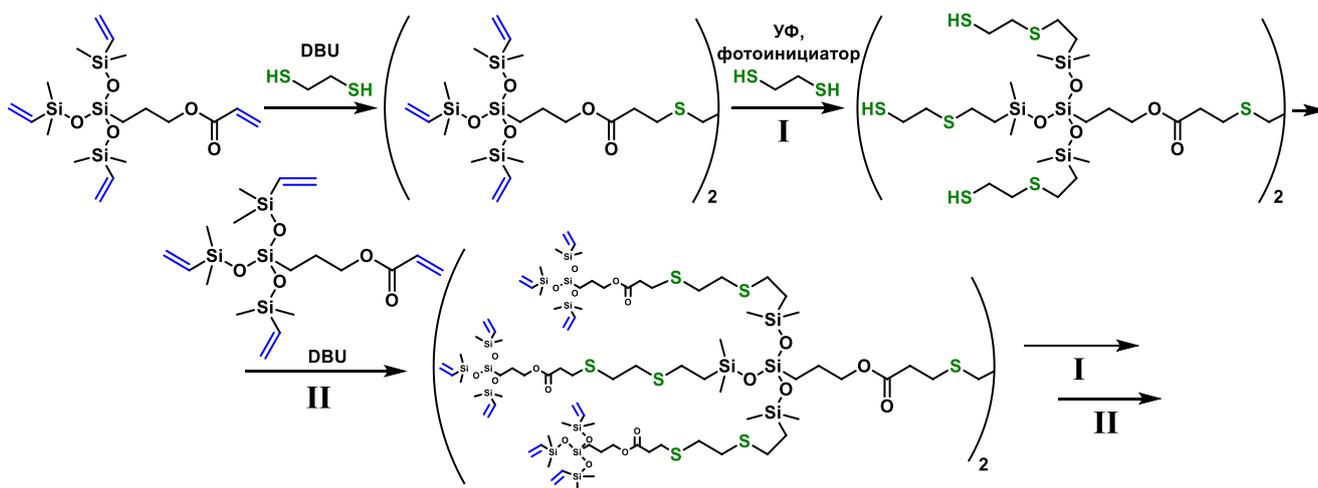


Рисунок 28. Чередуя реакции тиол-енового присоединения по Михаэлю и по радикальному механизму для синтеза карбосилоновых дендримеров [93].

Авторам удалось избежать расщепления Si-O-Si связи несмотря на использование сильного органического основания DBU ($pK_a(\text{DBU}) = 24.3$), но следует учитывать, что такой метод очень требователен к наличию воды в используемых реагентах и растворителях. Данный пример также показывает, что нуклеофильный вариант ионного гидротиирования – в теории может быть применён в кремнийорганической химии, хотя и потребует очень жёсткого контроля условий.

Сочетание реакций Пирса-Рубинштейна с последующим тиолированием – позволяет сначала создать неполярную силоксановую структуру управляемой формы, а затем при помощи гидротиирования – присоединить полярный фрагмент [164] (Рисунок 29).

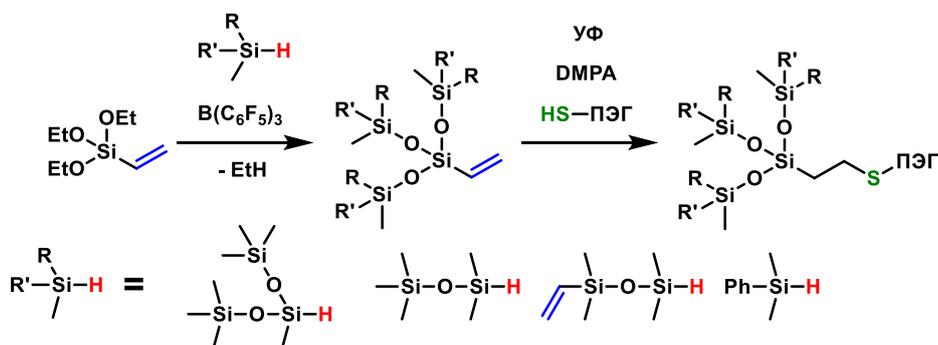


Рисунок 29. Схема последовательных реакций Пирса-Рубинштейна и тиол-ен присоединения [164].

Так можно получать мономерные амфифилы с небольшой, но зато строго заданной силоксановой частью. Более традиционный способ синтеза таких структур – это гидросилилирование аллилсодержащего ПЭГа трисилоксанами с гидридом при центральном атоме кремния [165], однако первый подход значительно расширяет возможности по управлению строением гидрофобной силоксановой части.

Тот же подход был также реализован в статье [166] для получения мономерных водорастворимых силоксановых ПАВ. В целом реакция Пирса-Рубинштейна сегодня является довольно популярной методикой синтеза высокоупорядоченных силоксановых заместителей. Крайне удачным и известным является сочетание этой реакции с гидросилилированием. Например, в работе [127] это сочетание использовали для синтеза гребнеобразных полидиметилсилоксановых полимеров (Рисунок 30).

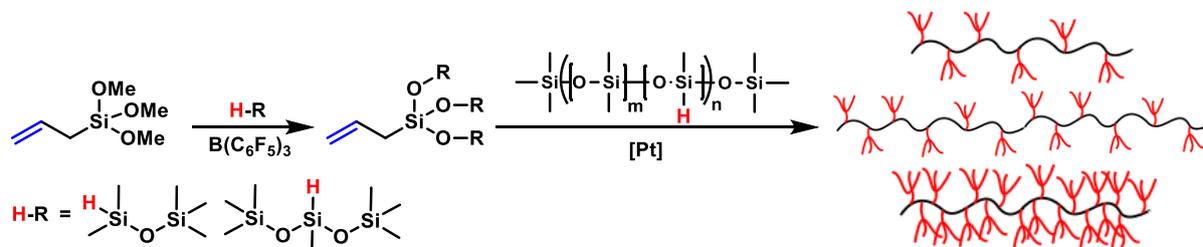


Рисунок 30. Синтез гребнеобразных ПДМС с различными боковыми фрагментами и различным распределением групп, которое задаётся соотношением m/n [127].

Реакция Пирса-Рубинштейна была использована для синтеза боковых заместителей с регулируемой структурой, которые потом прививали на силоксановую цепь реакцией гидросилилирования. Применение такого подхода позволило проследить зависимость структура-свойства для разной формы и частоты боковых заместителей.

Другой хороший пример применения тех же реакций, но в обратной последовательности, можно найти в работе [167], где её использовали для синтеза силоксановых дендримеров (Рисунок 31).

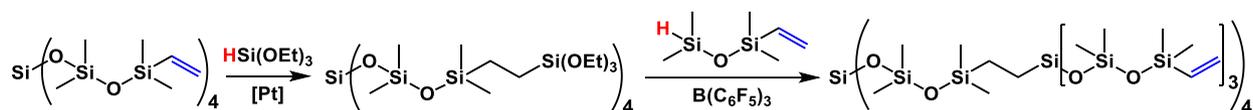


Рисунок 31. Синтез карбосилоксанового дендримера при помощи последовательного гидросилилирования и реакции Пирса-Рубинштейна [167].

Более подробный разбор этих и некоторых других примеров применения реакции Пирса-Рубинштейна для синтеза сложных силоксановых архитектур можно найти в обзоре [168]. Здесь же хотелось отметить несколько важных недостатков подходов, включающих в себя реакцию Пирса-Рубинштейна. Первый – это необходимость очень тщательного контроля условий. В присутствии влаги $(F_5C_6)_3B$ переходит в комплекс $(F_5C_6)_3B \cdot H_2O$, обладающий свойствами кислоты Брэнстеда, который активизирует реакцию дегидроконденсации Si-H групп [168–170]. Кроме того, реакция Пирса-Рубинштейна значительно менее толерантна к функциональным группам, чем реакции гидросилилирования и гидротиилирования, и преимущественно используется для направленного синтеза силоксанов со сложной архитектурой, нежели для модификации [168].

Сочетание реакций гидросилилирования на первой стадии и гидротииолирования на второй было использовано в работах группы Дроздова [171; 172] для получения кремнийорганических производных лимонена. Их идея заключается в использовании различной реакционной способности двойных связей в структуре лимонена для селективного присоединения разных заместителей по разным связям (Рисунок 32). Реакция гидросилилирования практически не идёт по интернальным связям [171], в отличие от терминальных.

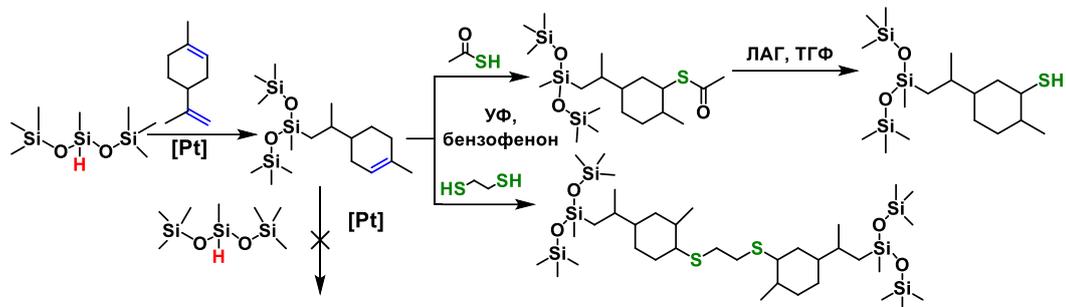


Рисунок 32. Пример последовательного использования реакций гидросилилирования и гидротииолирования [171].

Эта последовательность реакций может быть применена как для синтеза индивидуальных соединений (Рисунок 32), так и для ВМС сложного состава (Рисунок 33).

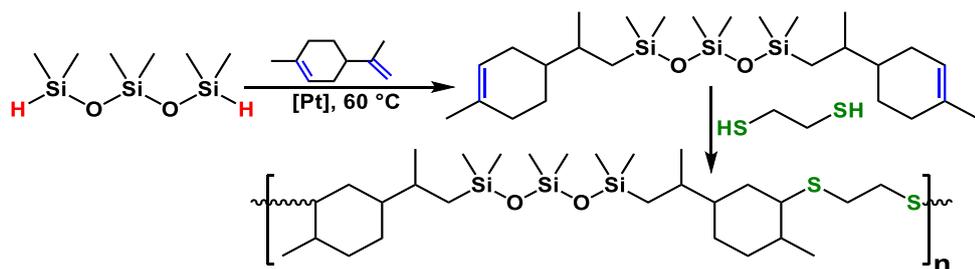


Рисунок 33. Синтез чередующегося сополимера при помощи последовательного проведения реакций гидросилилирования и гидротииолирования лимонена [172].

Те же авторы также применяли реакции гидротииолирования и гидросилилирования для региоселективного получения различных производных карвона [173] (Рисунок 34).

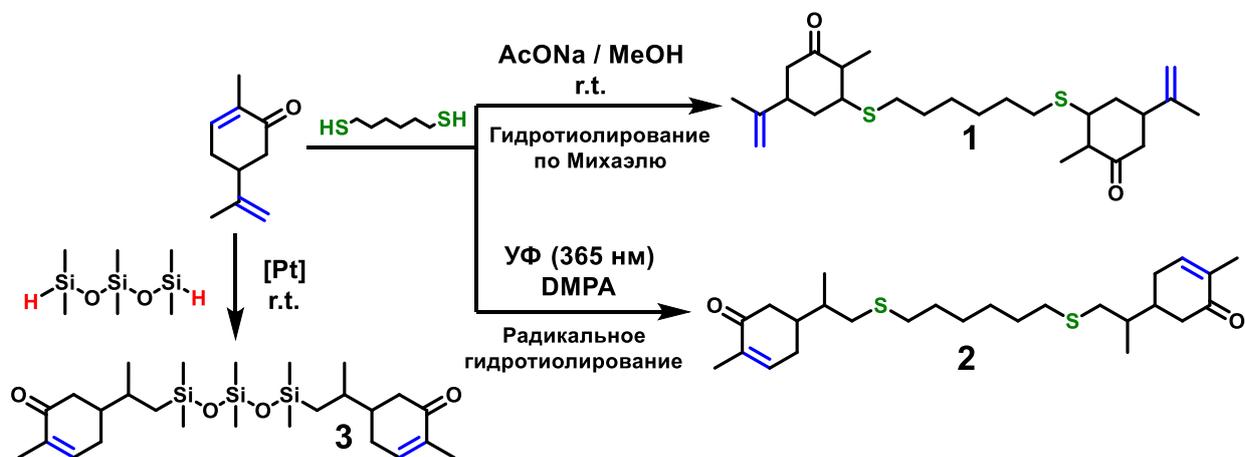


Рисунок 34. Региоселективные реакции по различным связям карвона [173].

В данном примере была рассмотрена модификация ещё одного природного соединения, терпеноида карвона. По аналогии с предыдущими работами, авторы показали, что реакция гидротииолирования, осуществляемая по ионному механизму (реакция Михаэля), проходит с сопряженной двойной связью, а по радикальному – с изопренильной, что может быть использовано для получения различных серосодержащих производных карвона, в том числе симметричных (Рисунок 34). Кроме того, карвон легко вступает в реакцию гидросилилирования при комнатной температуре с силоксанами, содержащими гидриды. В данной статье реакции осуществлялись по одной, но очевидно, что нет препятствий для последующего гидросилилирования (для соединения 1, Рисунок 34) или гидротииолирования (для соединений 2 и 3, Рисунок 34) по двойным связям карвона, оказавшимся на концах соответствующих молекул.

Та же последовательность реакций реализована в работе Marciniес и сотр., в которой они проводили неполное гидросилилирование винильного полиэдрического олигомерного силсесквиоксана с последующим гидротииолированием оставшихся на том же самом субстрате двойных связей [174]. Реакцией гидросилилирования с катализатором Карстеда был получен ряд соединений с высокими выходами и статистическим распределением заместителей по силсесквиоксановому каркасу. Данный подход позволил ввести широкий ряд функциональных групп в силсесквиоксан. По оставшимся связям была проведена реакция гидротииолирования с 3-меркаптопропилтриметоксисиланом.

Гидротииолирование с последующим гидросилилированием кремнийорганического субстрата, содержащего Si-H и SH функциональные группы, было реализовано лишь в одной работе для получения нерегулярного сшитого материала с управляемым показателем преломления [175]. Золь-гель конденсацией были синтезированы силоксановые олигомеры с двойными реакционноспособными группами и регулируемым показателем преломления. Далее проводилась последовательная модификация полученных олигомеров реакциями гидротииолирования с сохранением связи Si-H и гидросилилирования дивинилтетраметилдисилоксаном в присутствии платинового катализатора. В результате была получена прозрачная полимерная плёнка с высоким показателем преломления (1.54-1.65 в зависимости от количества введённого бифенилнитрильного модификатора) и хорошей термостойкостью ($T_{1\%} = 324$ °C, $T_{5\%} = 381$ °C) (Рисунок 35). Данная работа на сегодняшний день является единственным примером последовательного применения реакций гидротииолирования и гидросилилирования к одному субстрату. Авторы не заявляют о каких-либо затруднениях при осуществлении данной последовательности, но следует отметить, что выбранные ими условия, природа субстратов и приведённые результаты анализа строения продуктов (конверсию Si-H групп оценивали по ИК-спектроскопии) не позволяет проследить за полнотой и чистотой протекания реакций.

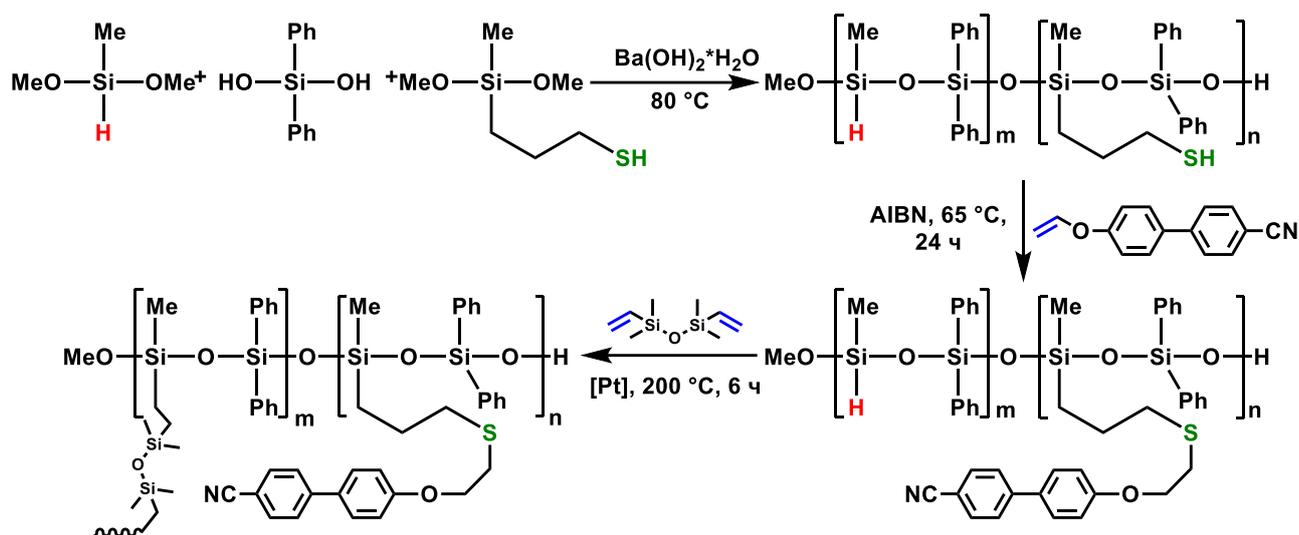


Рисунок 35. Синтез оптического материала при помощи последовательного проведения реакций гидротиирования и гидросилилирования [175].

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать вывод, что для последовательной модификации кремнийорганических объектов, содержащих одновременно Si-Vin и Si-H функциональные группы, наиболее удобны давно известные и хорошо отработанные реакции радикального гидротиирования и металлокомплексного гидросилилирования, применённые именно в такой последовательности. Эта последовательность хорошо удовлетворяет условиям, приведённым в начале раздела (неполярная среда, отсутствие агентов гидролитического разрыва связей), при этом гидросилилирование на первой стадии невозможно, так как приведёт к замыканию функциональных групп самих на себя.

2.3 Выводы из литературного обзора

Принимая во внимание особенности развития современного материаловедения, очевидна необходимость разработки как можно более гибких подходов к направленному синтезу макромолекул со строго регулируемой архитектурой и функциональностью.

Как было показано в разделе 2.1, кремнийорганическая химия позволяет получать различные структурные формы полимеров и комбинировать разные функциональные группы в составе одной молекулы. В связи с закономерностями прямого синтеза хлорсиланов и других промышленно значимых процессов получения строительных блоков для кремнийорганических соединений, наиболее доступными кремнийорганическими функциональными группами являются Si-Vin и Si-H. Они являются наиболее часто используемыми НФГ в химии силиконов, что обуславливает значительный интерес к комбинированию этих групп в составе одной молекулы и их использование для последовательной селективной модификации [94].

Силсесквиоксанные стереорегулярные циклы являются очень перспективной платформой для синтеза предорганизованных полифункциональных объектов. Синтез и

исследование таких систем позволит углубить понимание влияния стереорегулярности и предорганизации групп с различной природой на свойства производных соединений или материалов.

Также были рассмотрены представленные в литературе методы модификации кремнийорганических соединений различными реакциями и их последовательностями. Анализ литературы наводит на мысль о том, что проведение реакций гидротиилирования на первой стадии и гидросилилирования на второй является наиболее подходящей последовательностью реакций селективной модификации групп Si-Vin и Si-H. Первым должно идти именно гидротиилирование, так как в противном случае полифункциональный субстрат прореагирует сам с собой. При этом в литературе практически отсутствуют упоминания об использовании данной последовательности реакций, что скорее всего связано с необходимостью проводить реакции гидросилилирования серосодержащих субстратов.

Таким образом, совместное последовательное применение реакций гидротиилирования и гидросилилирования является малоисследованным, но очень перспективным методом модификации кремнийорганических субстратов, содержащих наиболее коммерчески доступные в кремнийорганической химии функциональные группы.

3 Обсуждение результатов

В единственном обнаруженном примере реализации предложенного нами процесса гидротииолирование субстратов с Si-H группой с их последующим гидросилилированием было осуществлёно для получения сшитого полимерного материала [176]. Авторы данной работы не предоставили убедительных доказательств отсутствия побочных реакций по Si-H-группам, ограничившись подтверждением их наличия при помощи ИК-спектроскопии. Поэтому, на первом этапе данной работы следует исследовать толерантность реакции гидротииолирования к гидриду при кремнии и получить первые индивидуальные субстраты для последующего гидросилилирования. В качестве первого модельного соединения мы выбрали винилдиметилсилан (β). Он является самым простым кремнийорганическим соединением, содержащим функциональные группы Si-H и Si-Vin. Далее рассматриваются субстраты в порядке их усложнения, от индивидуальных к высокомолекулярным.

3.1 Гидротииолирование гидридсодержащих кремнийорганических субстратов

3.1.1 Гидротииолирование винилдиметилсилана. Сохранение Si-H связи в условиях гидротииолирования

В литературе наиболее распространены два основных подхода к реакции радикального гидротииолирования. Это термическое инициирование в присутствии азобисизобутиронитрила (AIBN) [21; 177] и фотоиницирование УФ-излучением. Последнее осуществляется, как правило, в присутствии фотоинициатора [178–180] или фотосенсибилизатора [181], но есть и работы с использованием только излучения [182–184]. В качестве первых модельных соединений были выбраны винилдиметилсилан и фенилтиол (Рисунок 36). Реакция была проведена в обоих условиях, что позволяет продемонстрировать стабильность Si-H-группы как в мягких условиях фотоиницирования, так и в условиях более жёсткого термического инициирования при 85 °С.

Реакция протекала с количественным выходом вне зависимости от того, какой был использован тип инициирования. В качестве первого тиола был использован фенилтиол. На Рисунок 36 изображены ^1H ЯМР спектры исходного диметилвинилсилана (соединение **1**, спектр **I**) и продукта присоединения фенилтиола (соединение **2**, спектры **II** и **III**) по двойной связи при различных способах инициирования. Видно, что реакция протекает без побочных процессов по Si-H связи.

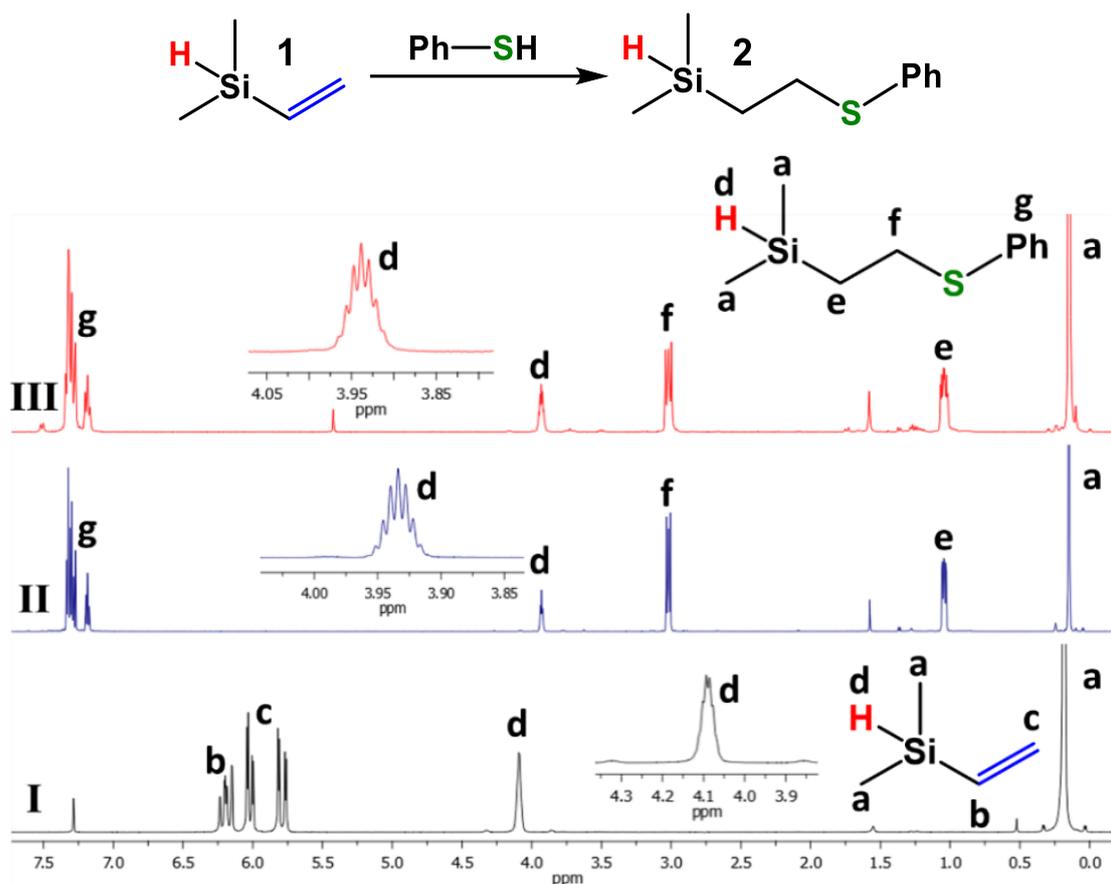


Рисунок 36. Спектры ^1H ЯМР винилдиметилсилана и продуктов его гидротииолирования фенилтиолом, полученных в разных условиях (I – исходный винилдиметилсилан, II – реакция при облучении УФ, III – реакция в присутствии AIBN при 85 °C) [185].

На спектре ЯМР ^1H продуктов гидротииолирования (Рисунок 36) хорошо видно полное исчезновение сигналов протонов группы Si-Vin (**b** и **c**) и появление сигналов протонов от метиленов (**e** и **f**), при сохранении интегральной интенсивности и формы сигнала Si-H (**d**). Отсутствие дополнительных сигналов в области Si-Me (**a**) и высокая чистота спектра подтверждают протекание реакции без образования заметных количеств побочных продуктов (Рисунок 36).

Далее мы расширили ряд использованных тиолов (Рисунок 37). Реакцию гидротииолирования проводили в растворе (пентан или ТГФ) при облучении с длиной волны 365 нм без использования катализаторов или инициаторов, а также с AIBN при 85 °C. В качестве тиольной компоненты были использованы различные органические и кремнийорганические.

Соотношение реагентов (избыток силана или тиола) не влияет на селективности реакции, но использование избытка силана позволяет немного ускорить реакцию и упростить выделение продукта, за счёт низкой температуры кипения диметилвинилсилана.

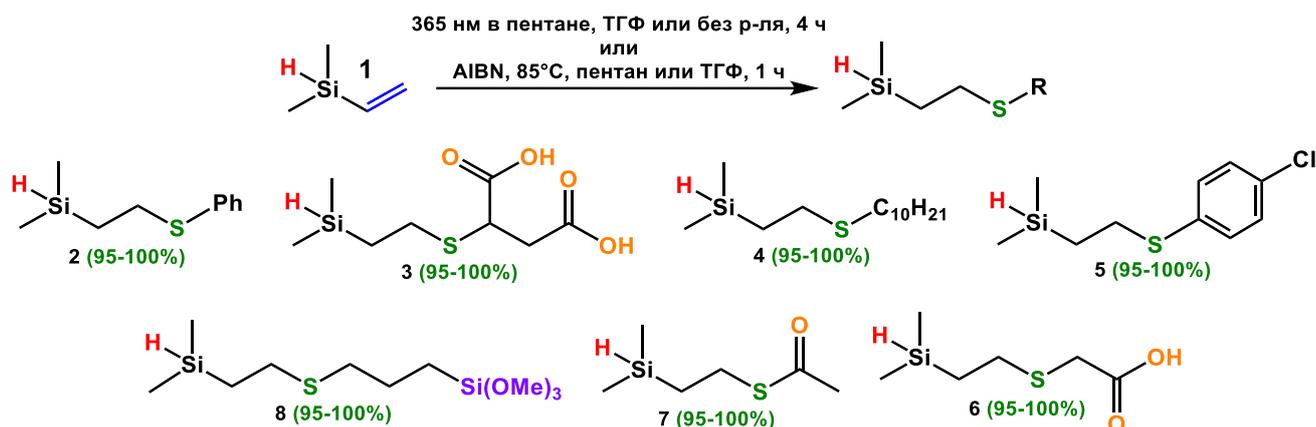


Рисунок 37. Общая схема реакции гидротииолирования винилдиметилсилана различными тиолами [185].

Таблица 2. Условия и выходы по ^1H ЯМР продуктов реакций гидротииолирования различными тиолами винилдиметилсилана [185].

Соединение, №	Инициатор	Температура, С°	Растворитель	Выход, %
2	УФ	RT	Пентан	95-100%
2	AIBN	85	Пентан	95-100%
3	УФ	RT	ТГФ	95-100%
3	AIBN	85	ТГФ	95-100%
4	УФ	RT	Пентан	95-100%
4	AIBN	85	Пентан	95-100%
5	УФ	RT	Пентан	95-100%
5	AIBN	85	Пентан	95-100%
6	УФ	RT	ТГФ	95-100%
6	AIBN	85	ТГФ	95-100%
7	УФ	RT	ТГФ	95-100%
7	AIBN	85	ТГФ	95-100%
8	УФ	RT	ТГФ	95-100%
8	AIBN	85	ТГФ	95-100%

В результате были получены гидрид-содержащие силаны с кислотными (3 и 6), алифатическим (4), ароматическим (2) и другими функциональными (5, 7 и 8) фрагментами с количественными выходами (Рисунок 37). Необходимо отметить, что при использовании малоактивных тиолов без электроноакцепторных заместителей (например, алкильных: децилтиол, меркаптопропилтриметоксисилан и т.п.), необходимо использовать бескислородную среду. Это связано с побочной реакцией тиолов с кислородом, которая приводит к образованию дисульфидов [186]. Ввиду сложности очистки продуктов от тиола и низкой температуры кипения винилдиметилсилана (соединения 1), оптимальным является использование 50% избытка последнего. Это, вкпе с высокой селективностью и конверсией реакции, позволяет выделять продукты простым упариванием реакционной массы без дополнительной очистки. Структура и чистота полученных соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией (см. раздел 4.5).

Таким образом, было выяснено, что Si-H-группа полностью сохраняется в условиях гидротииолирования, что позволяет использовать её для последующего гидросилилирования. В очень простых и воспроизводимых условиях были получены силановые субстраты – наиболее простые соединения, содержащие одновременно гидрид при кремнии и серный мостик.

3.1.2 Гидротииолирование гидридсодержащих дисилоксанов

В качестве следующего модельного соединения был выбран винилтетраметилдисилоксан. Он был получен по известной [187] методике каталитической перегруппировкой тетраметилдисилоксана и дивинилтетраметилдисилоксана на сульфокатионите Amberlyst 15 (Рисунок 38).

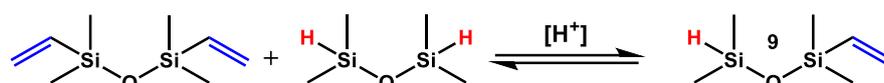


Рисунок 38. Синтез винилтетраметилдисилоксана.

Также, как и при гидротииолировании дисилоксана, были использованы различные тиолы (Рисунок 39).

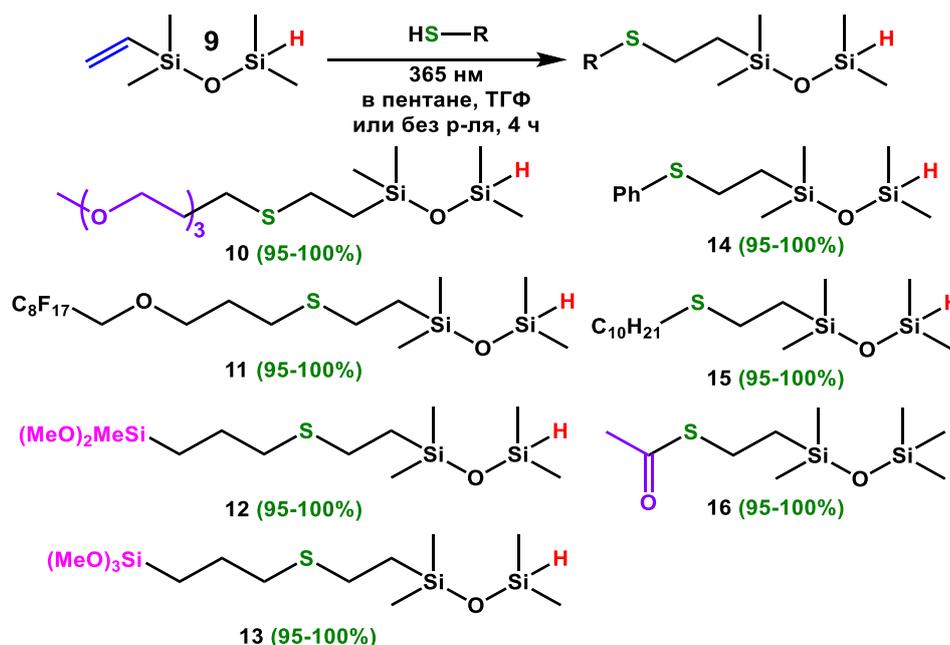


Рисунок 39. Гидротииолирование соединения 9 [188].

В результате были получены соединения **10-16** с количественными выходами. Фрагмент, присоединённый на стадии гидротииолирования (**R**) может быть гидрофобным (соединения **11**, **14**, **15**), гидрофильным (соединение **10**) или функциональным (соединения **12**, **13** и **16**).

Структура и чистота полученных соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР, -ИК спектроскопией, гелепроникающей хроматографией и масс-спектрометрией высокого разрешения (см. раздел 4.5). Сопоставление спектров ¹H ЯМР для субстратов и продуктов реакции гидротииолирования будет обсуждаться в разделе 3.2.2. Селективность реакции гидротииолирования по продукту β-присоединения во всех случаях

составляла >98% и не оценивалась, так как содержание продукта α -присоединения для всех полученных соединений было ниже погрешности метода ^1H ЯМР. Единственным исключением является соединение **16**, при гидротииолировании которого было получено 5% продукта α -присоединения, что видно из полученного спектра ^1H -ЯМР (см. описание соединения **16** в разделе 4.5).

Важным аспектом процесса также является очистка продуктов гидротииолирования. Так как для последующего гидросилилирования необходимо полное отсутствие тиола в реакционной массе, был использован избыток дисилоксана (5-50%), который упаривали по завершению реакции. Такой подход позволяет избежать трудоёмких процессов очистки продукта от тиола. Гидросилилирование данных соединений будет подробно обсуждаться далее в разделе 3.2.2, но здесь следует отметить, что в случае недостаточно тщательной очистки реакция гидросилилирования не протекает даже при высоких (1-2 мольных %) нагрузках катализатора Карстеда.

Все реакции протекали с хорошими выходами и в мягких условиях фотоиницирования. Наблюдалась зависимость активности алкильных тиолов, аналогичная отмеченной ранее при гидротииолировании винилдиметилсилана: такие тиолы (например, децилтиол, меркаптопропилтриметоксисилан и т.п.) более требовательны к отсутствию кислорода в реакционной среде. При проведении реакций в условиях термического инициирования с AIBN также наблюдались количественные выходы продуктов. При этом, скорость реакции в случае термического инициирования значительно выше, поэтому его использование для реакций с неактивными тиолами более предпочтительно.

3.1.3 Гидротииолирование полифункционального циклотетрасилсесквиоксана

В качестве следующего исходного субстрата был выбран стереорегулярный силсесквиоксанный цикл (соединение **17**), полученный по известной методике [73]. Полифункциональность и необходимость сохранения стереорегулярности делают его более сложным модельным объектом, по сравнению с силаном и дисилоксаном.

Реакционная способность полифункционального макроцикла несколько ниже, чем у низкомолекулярных силанов и дисилоксанов. Реакции с активными тиолами (меркаптоуксусной кислотой, тиоуксусной кислотой и фенилтиолом) протекала за 6 часов при комнатной температуре при облучении УФ. С менее активными алкил-тиолами – реакция в условиях простого фотоиницирования практически не идёт (Рисунок 40).

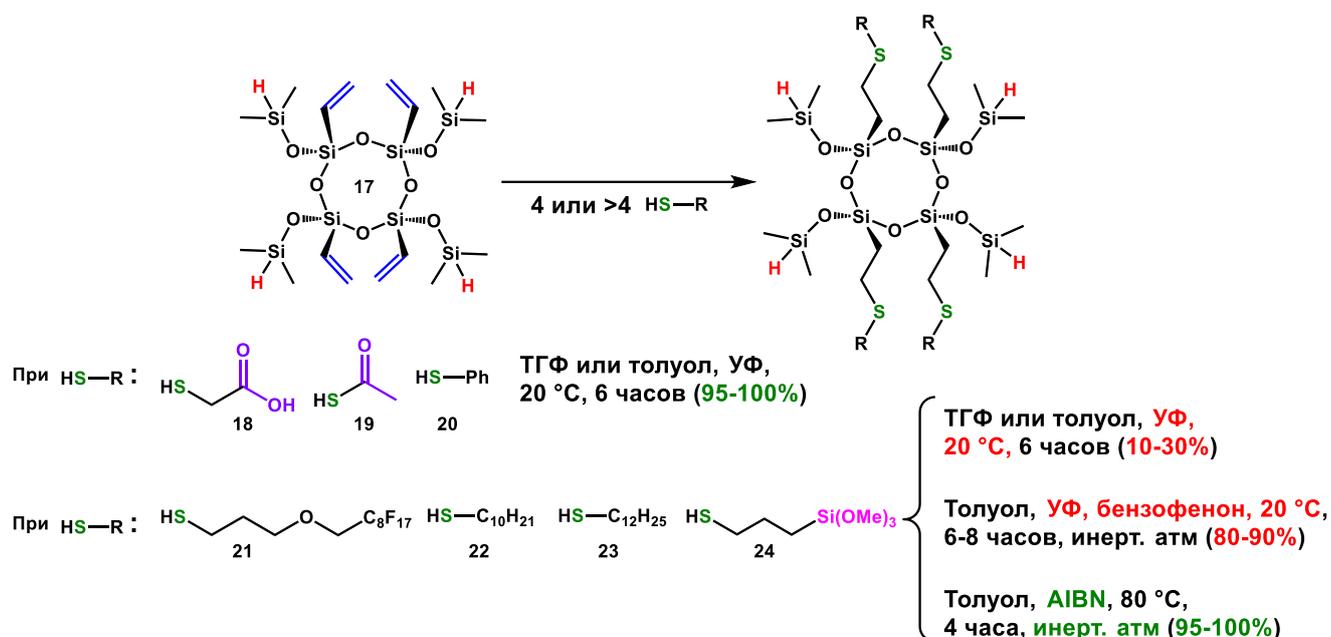


Рисунок 40. Гидроотиолирование соединения **17** различными тиолами [188].

Использование фотосенсибилизатора (бензофенона) позволяет увеличить скорость реакции и выход целевого продукта, но приводит к протеканию побочных реакций, в результате чего на кривых ГПХ появляются сигналы высокомолекулярных побочных продуктов, содержание которых может достигать 20%. Аналогичные явления наблюдались при использовании 2,2-диметокси-2-ацетофенона (DMPA). Наиболее подходящие условия для проведения реакции тетрациclosилсесквиоксана с алкил-тиолами – это термическое иницирование в присутствии AIBN при 70-85 °С в течение 2-4 часов (Рисунок 40). Сниженная, по сравнению с дисилоксаном, скорость реакции может являться следствием стерических затруднений при образовании три- и тетразамещённых аддуктов.

Таким образом, по реакции гидроотиолирования циклотетрасилсесквиоксана **17** различными тиолами были получены соединения **18-24**. Для облегчения последующего выделения продукта, реакцию проводили при эквимольных соотношениях реагентов, но для повышения скорости реакции желателен избыток тиола (5-200% в зависимости от активности реагента). Это особенно актуально для менее активных алкил-тиолов (тиол с перфторалкильным фрагментом, алкилтиолы, меркаптопропилтриметокси, соединения **21**, **22**, **23** и **25** соответственно, Рисунок 40). В случае использования избытка тиола необходима последующая очистка продукта гидроотиолирования от остаточных количеств тиола, который является сильным каталитическим ядом для платиновых катализаторов (см раздел 2.2.2.2). Гидросилилирование данных соединений будет подробно обсуждаться далее в разделе 3.2.3 и несмотря на то, что это уже упоминалось выше, необходимо повторить, что в случае недостаточно тщательной очистки реакция гидросилилирования не протекает. Чистота, достаточная для гидросилилирования данных соединений в присутствии 0.1 молного % катализатора Карстеда, может быть достигнута

трёхкратным переосаждением в системе толуол-ацетонитрил (подобранные условия переосаждения см. в разделе 4.5) или при помощи препаративной гелепроникающей хроматографии.

Структура и чистота полученных соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР, -ИК спектроскопией, гелепроникающей хроматографией и масс-спектрометрией высокого разрешения или MALDI-масс-спектрометрией (см. раздел 4.5). Обсуждение спектров ^1H ЯМР и кривых ГПХ, полученных для субстрата и продуктов последовательного гидротиилирования и гидросилилирования приведено далее в разделе 3.2.3.

3.1.4 Гидротиилирование ПДМС с распределёнными по цепи гидродами и винильными группами на концах цепи.

α,ω -винилзамещённый гидридсодержащий ПДМС был получен по известной методике, при помощи катионной сополимеризации с раскрытием силоксановых циклов **D4** и **D4H** с дивинилтетраметилдисиоксаном в качестве замыкателя цепи (Рисунок 41).

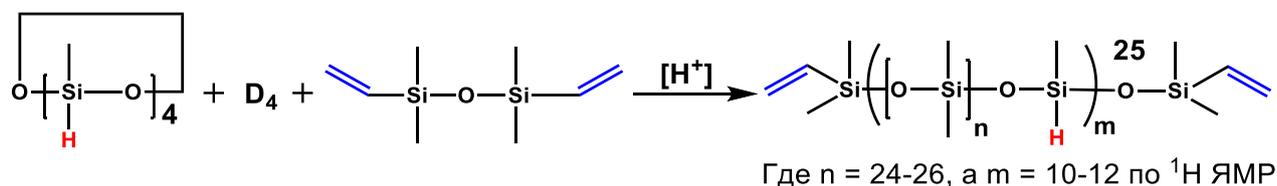


Рисунок 41. Схема синтеза исходного полимера (соединение **25**) с концевыми Si-Vin и распределёнными по цепи Si-H функциональными группами.

В результате был получен полимер **25**, молекулярно-массовые характеристики которого представлены в разделе 3.2.4.

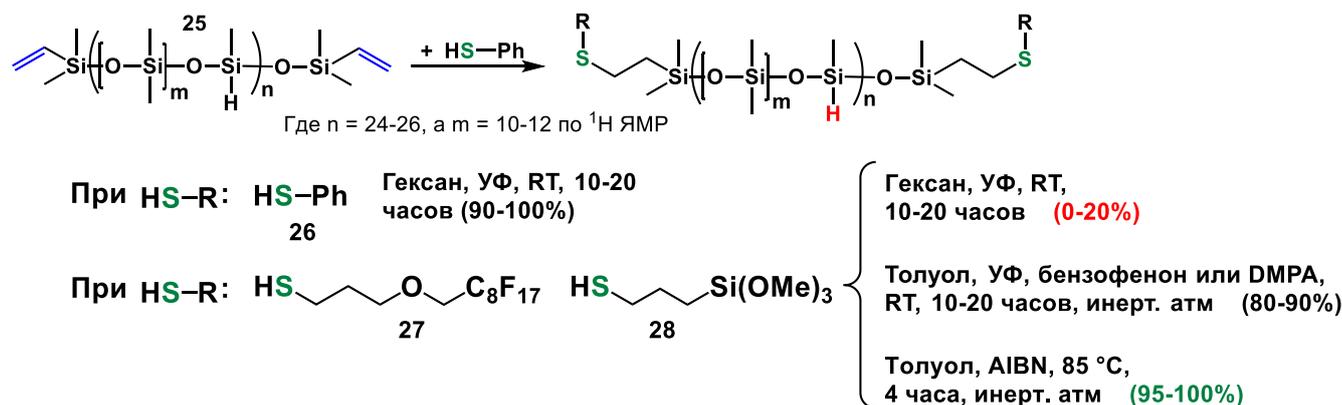


Рисунок 42. Схема модификации полимера **25** реакцией гидротиилирования с различными тиолами.

Полученный полимер при помощи реакции гидротиилирования был модифицирован по концевым винильным группам. Ввиду полимерной природы субстрата и небольшого количества винильных групп в его составе, необходимым условием протекания реакций был большой избыток тиола (200-400%). В ходе исследования различных способов инициирования данной реакции было выяснено, что наиболее предпочтительным является термическое инициирование

с применением AIBN. С фенилтиолом реакция протекает без инициатора и с меньшим избытком реагента, что связано с его более высокой активностью по сравнению с остальными тиолами, имеющими алкильную природу [189]. При проведении реакции с алкильными тиолами в присутствии небольших (до 0.1 массового % в смеси реагентов) загрузок фотосенсибилизаторов (DMPA, бензофенон) реакция также протекает до высоких конверсий за 10-20 часов облучения. При увеличении загрузки фотосенсибилизаторов наблюдалось гелеобразование.

Для того, чтобы избавиться от избыточных количеств тиола в реакционной смеси без использования гельпроникающей хроматографии, очистку модифицированных полимеров проводили так же, как и циклических соединений. На первом этапе реакционную массу упаривали на роторном испарителе при остаточном давлении 1 мБар. На втором этапе очистки полимеры переосаждали в системе растворитель/осадитель – толуол/ацетонитрил. Трёхкратное грубое переосаждение позволяет практически полностью убрать остаточные количества тиола. Без переосаждения, даже после длительного упаривания, последующая реакция гидросилилирования либо не протекает вовсе, либо протекает очень медленно, при загрузке катализатора >1% и с низким выходом.

Структура и чистота полученных соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР и ИК-спектроскопией и гельпроникающей хроматографией (см. раздел 4.5). Обсуждение строения молекулярно-массовых характеристик полимерного субстрата и продуктов его последовательного гидротиилирования и гидросилилирования приведено далее в разделе 3.2.4.

3.2 Гидросилилирование серосодержащих кремнийорганических субстратов

3.2.1 Гидросилилирование серосодержащих силанов

Как будет показано далее, реакционная способность серосодержащих силанов сильно зависит от положения, в котором сера находится относительно атома кремния. Поэтому, в данном разделе вводятся дополнительные обозначения соединений, с указанием положения атома углерода, имеющего связь с серой, относительно атома кремния. Например, соединение **2** также будет обозначаться как **β -Ph**. Его гомологи, соединения **30** и **31**, будут также обозначаться как **α -Ph** и **γ -Ph**, соответственно.

Первым соединением из вышеназванных, которое мы попытались прогидросилилировать было соединение **2** (**β -Ph**). Но несмотря на полную сохранность силил-гидридной функции по данным ЯМР (Рисунок 43, верхний), гидросилилирование на данном субстрате не протекает (использованные условия см. в Таблица 3 и Таблица 4). Не идёт именно реакция гидросилилирования, сама группа Si-H остаётся активной для других реакций. При увеличении времени процесса и проведении реакции не в инертной атмосфере (в присутствии кислорода

воздуха) – идёт образование продукта дегидроконденсации – известной побочной реакции с кислородом [190] (Рисунок 43). При добавлении в раствор соединения **2** (F₅C₆)₃V и воды также протекает дегидроконденсация и образуется соответствующий дисилоксан (соединение **29**) (Рисунок 43, нижний).

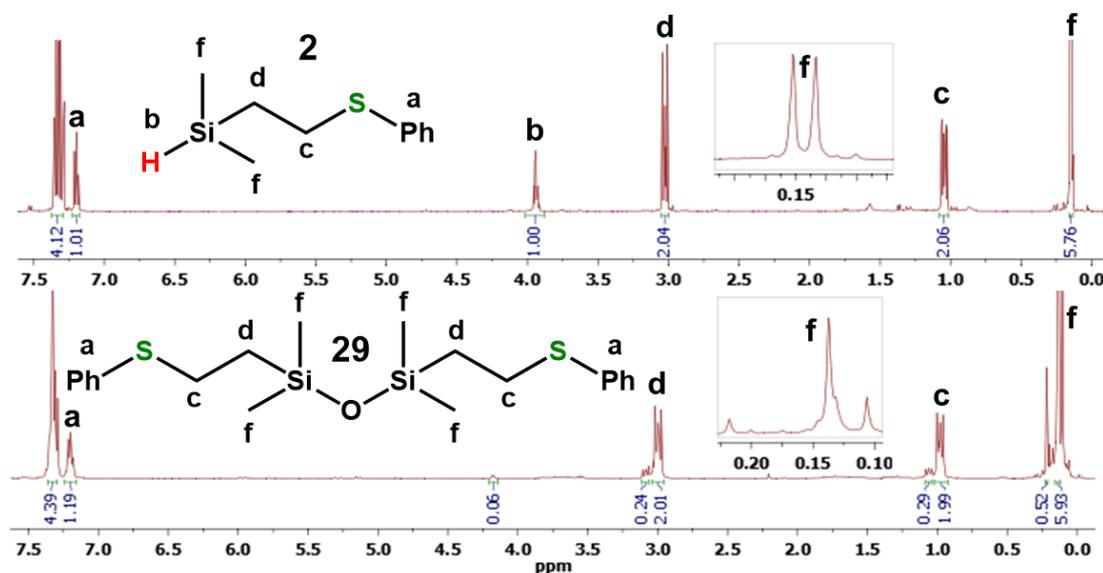


Рисунок 43. Результат (соединение **29**) гидросилилирования соединения **2** в присутствии кислорода воздуха.

Полное отсутствие продуктов целевой реакции хорошо видно по ЯМР ¹H (Рисунок 43, соединение **29**). В области метиленовых протонов мы видим только группы, образовавшиеся на стадии гидротиилирования (сигналы в области **c** и **d** ppm), в то время как сигнал гидроида (**b**) при кремнии полностью исчезает (Рисунок 43).

При проведении реакции гидросилилирования в среде аргона в течение 72 ч при 60-100 °С спектр упаренной (для очистки от Allyl-OTMS) реакционной смеси практически не отличается от спектра чистого соединения **2**. То же самое мы наблюдали для реакции с децильным заместителем вместо фенильного (соединение **4**, **β-Dec** в Таблица 3).

В соединениях **β-Ph** и **β-Dec** атом серы находится при **β**-углероде относительно атома кремния. В литературе есть сведения о влиянии гетероатомов, находящихся в различных положениях относительно атома кремния, на стабильность и реакционную способность соответствующих кремнийорганических соединений [191; 192]. Исходя из этого, мы предположили, что в случае соединений **β-Ph** и **β-Dec** именно сера в **β** – положении может оказывать негативное влияние на процесс гидросилилирования.

Чтобы проверить это предположение, мы решили изменить положение серы относительно атома кремния. Для этого были синтезированы гомологи **β-Ph** – соединения **α-Ph** (**30**) и **γ-Ph** (**31**), а также дисилоксан **14**, полученный ранее гидротиилированием соединения **9** (см. раздел 3.1.2),

в котором атом серы значительно удален от гидридной функции силоксановым спейсером (Рисунок 44).

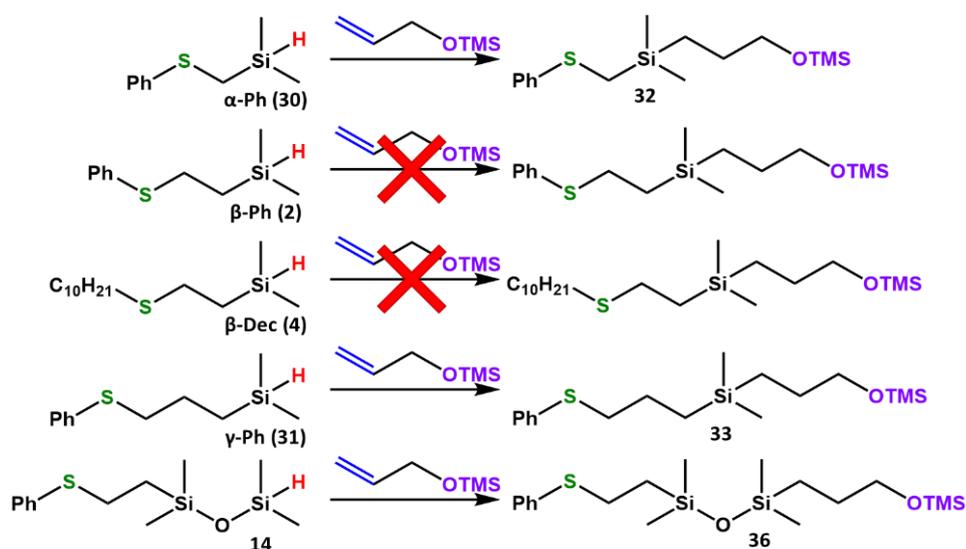


Рисунок 44. Гидросилилирование ряда соединений с различным взаимным расположением Si-H и S [188].

Таблица 3. Результаты реакций гидросилилирования ряда соединений с различным расположением Si-H и S с Allyl-OTMS (200% избыток) [188].

№ опыта	Субстрат	[Pt(dvs)], % мол	Условия		Выход продукта, % (по ¹ H ЯМР)			
			Температура, °C	Растворитель	3 ч	6 ч	48 ч	72 ч
1	α-Ph (30)	0,1	60	Толуол	100	-	-	-
2		0,001	60	Толуол	40	70	100	-
3	β-Ph (2)	0,1	60	Толуол	0	0	0	0
4		1	100	Толуол	0	0	0	0
5		1*	100	Толуол	0	0	0	0
6		3	80	Без р-теля	0	0	0	0
7		1	60	CH ₂ Cl ₂	0	0	0	0
8	β-Dec (4)	0,3	60	Без р-теля	0	0	0	0
9		1	80	Толуол	0	0	0	0
10	γ-Ph (31)	1	80	Толуол	5	10	50	80
11	14	0,1	60	Толуол	30	50	95	100

* Был использован катализатор Спайера – раствор H₂PtCl₆ в изопропанол.

Синтез соединения α-Ph (30) и процесс его гидросилилирования в жёстких условиях описаны в статье [193], методику его синтеза для нашей работы мы также взяли из этой статьи. Соединение γ-Ph (31) было впервые получено в ходе данной работы при помощи реакции

гидротиилирования по той же методике, что и соединения **2-8**. Таким образом, был проведён ряд реакций, представленный на Рисунок 44, условия и результаты которых приведены в Таблица 3.

В результате был получен ряд реакционной способности, нелинейно зависящей от удалённости атома серы от атома кремния. Так, в случае серы при альфа-углероде (**α -Ph**) реакция полностью протекает уже за 3 ч (Таблица 3, опыт 1). При этом, значительное, на два порядка, снижение концентрации катализатора не приводит к уменьшению выхода, хотя и несколько замедляет процесс (Таблица 3, опыт 2). В случае бета-углерода (**β -Ph**), как уже было упомянуто выше, реакция не протекает даже в более жестких условиях и вне зависимости от заместителя при сере (Таблица 3, опыты 3-9). Причём, если реакционную смесь, состоящую из Allyl-OTMS **β -Ph** и катализатора по истечении некоторого времени добавить соединение **α -Ph** – последнее также не реагирует. Из этого был сделан вывод о том, что сама природа катализатора должна изменяться в результате его взаимодействия с силаном **β -Ph**.

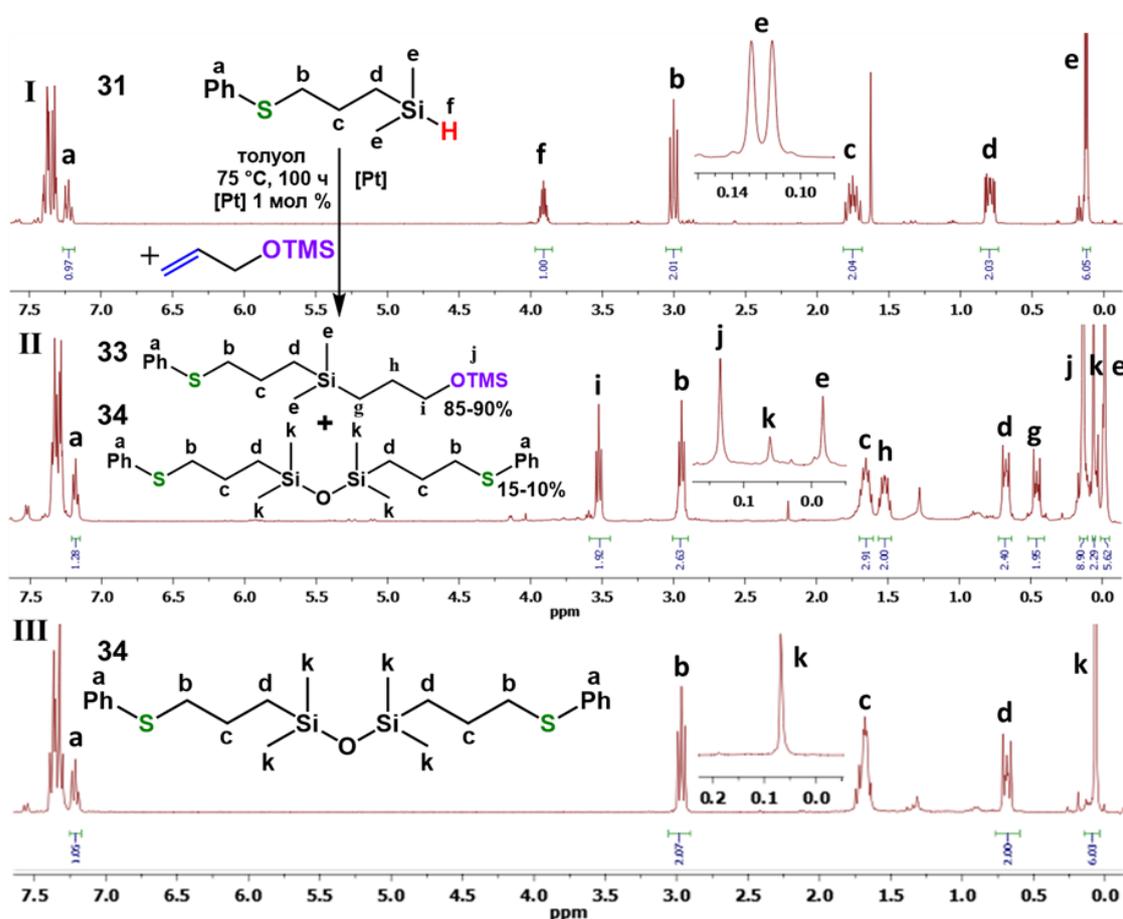


Рисунок 45. I – спектр ¹H ЯМР соединения γ-Ph (**31**); II – спектр ¹H ЯМР смеси продуктов гидросилилирования соединения γ-Ph – соединений **33** и **34**; III – спектр ¹H ЯМР побочного продукта реакции дегидроконденсации (**34**), полученного встречным синтезом по реакции γ-Ph (**31**) с водой в присутствии (F₅C₆)₃B [188].

При дальнейшем удалении атома серы от кремния в гамма-положение, реакционная способность Si-H группы в реакции гидросилилирования снова появляется (Таблица 3, опыт 10). Причём с данным субстратом (соединение **31**, γ -Ph) гидросилилирование идёт очень медленно (для достижения высокой конверсии реакцию следует вести 4-5 суток при температуре 80°C) и с образованием побочного продукта дегидроконденсации (Рисунок 45). Наличие последнего обусловлено тем, что при очень большом времени реакции в систему успевают попасть некоторое количество кислорода из воздуха. Данный продукт был получен встречным синтезом, чтобы сравнить его спектр ^1H ЯМР (**III**, Рисунок 45) с полученным для смеси продуктов (**II**, Рисунок 45).

Чтобы ещё больше увеличить расстояние между серой и кремнием, был использован субстрат на основе дисилоксана (соединение **14**). Такое изменение позволило сократить время реакции и загрузку катализатора (Рисунок 44, Таблица 3, опыт 11), по сравнению с γ -Ph (**31**). С данным субстратом реакция проходит полностью за 72 часа при загрузке катализатора 0.1 мольный %.

Чтобы дополнительно убедиться в том, что реакция гидросилилирования с силаном β -Ph (**2**) действительно не идёт ни при каких условиях, мы дополнительно поставили ряд синтезов с более активным олефином (стиролом) и другими катализаторами (Таблица 4, Рисунок 46).

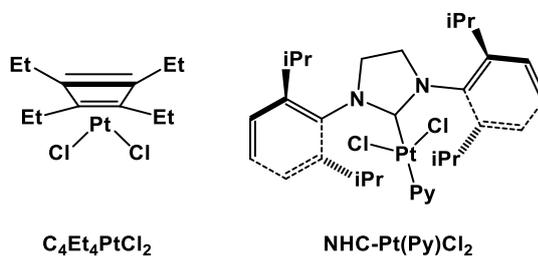


Рисунок 46. Строение катализаторов, в присутствии которых была дополнительно исследована реакционная способность силана β -Ph.

Выбор данных комплексов продиктован их значительными отличиями от катализатора Карстедта. Комплекс $\text{Et}_4\text{C}_4\text{PtCl}_2$, полученный в работе [194], содержит платину в степени окисления +2 и тетраэтилциклобутандиеновый стабилизирующий лиганд. В комплексе NHC-Pt(Py)Cl_2 (его получение и описание приводятся в работе [195]) платина прочно связана со стабилизирующим NHC лигандом, наличие которого могло бы повлиять на хелатирование платины силаном β -Ph. Платиновые катализаторы с NHC лигандами известны более высокой, по сравнению с катализатором Карстедта, селективностью и толерантностью к функциональным группам [196; 197]. Кроме того, они не образуют коллоидных платиновых частиц в ходе реакции, появление которых является нормальным для катализаторов с лабильными лигандами [198]. Оба катализатора были синтезированы в лаборатории функциональных элементоорганических соединений (ЛФЭС) № 133 ИНЭОС РАН.

Таблица 4. Таблица результатов дополнительных экспериментов с силаном **β -Ph**. Условия синтезов: 1 мол % катализатора, 80 °С, 24 часа, толуол.

№ эксперимента	Катализатор	Субстрат	Выход продукта гидросилилирования (по ^1H ЯМР), %
1	Карстедта	Стирол	0
2	$\text{Et}_4\text{C}_4\text{PtCl}_2$		0
3	NHC-Pt(Py)Cl_2		0
4	Карстедта	Аллил-О-ТМС	0
5	$\text{Et}_4\text{C}_4\text{PtCl}_2$		0
6	NHC-Pt(Py)Cl_2		0

Результат дополнительных опытов – также отрицательный, что позволяет окончательно убедиться в наличии специфического дезактивирующего взаимодействия силана **β -Ph** с платиновыми катализаторами. Далее мы подробнее изучили причины столь значительного влияния положения атома серы относительно реакционного центра гидросилилирования на реакционную способность.

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. Основываясь на современных представлениях о механизме реакции гидросилилирования [131], мы предположили, что силан **β -Ph** и подобный ему **β -Dec**, образуют хелатный комплекс с платиной (Рисунок 47). Возможность образования переходных комплексов такого рода находит подтверждение в литературе. В разделе 1.2.2.2 литературного обзора мы обсуждали ингибирование гидросилилирования и различные работы, в которых проводилось гидросилилирование серосодержащих соединений. Среди прочего, там был упомянут промежуточный каталитический комплекс иридия с циклооктадиеном и олефиновым субстратом, связанным с атомом металла не только связью Ir-C, но и координационной связью Ir-S [150].

Бидентантные лиганды образуют более прочные комплексы с металлом по сравнению с аналогичными монодентантными [199]. Чем стабильнее будет потенциально образующийся комплекс, тем выше вероятность того, что все потенциальные активные центры будут заняты такими лигандами. Очевидно, что в результате динамических процессов лигандного обмена, на каталитических центрах преимущественно будут находиться именно те лиганды, которые образуют наиболее стабильные, энергетически выгодные структуры. Для оценки прочности связывания структур, производных от силанов с разным расстоянием между кремнием и серой,

были проведены квантово-химические расчёты в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН (Рисунок 47, Таблица 5).

Таблица 5. Результаты квантово-химических расчётов.

1	2	3	4	5	6
Комплекс с силаном ...	E_A перехода (chelate \rightarrow TS1)	IQA* (chelate)	ΔG (I-II)	IQA (II)	Выход продукта (% за 48 часов)
β -Ph (n=1)	19.4	- 443.6	- 8.6	- 1071.1	0
γ -Ph (n=2)	17.6	- 439.0	- 6.8	- 1033.6	50
α -Ph (n=0)	11.9	- 433.1	- 4.4	- 1047.5	100

* IQA – Interacting Quantum Atoms, метод количественной оценки стабильности содинений.

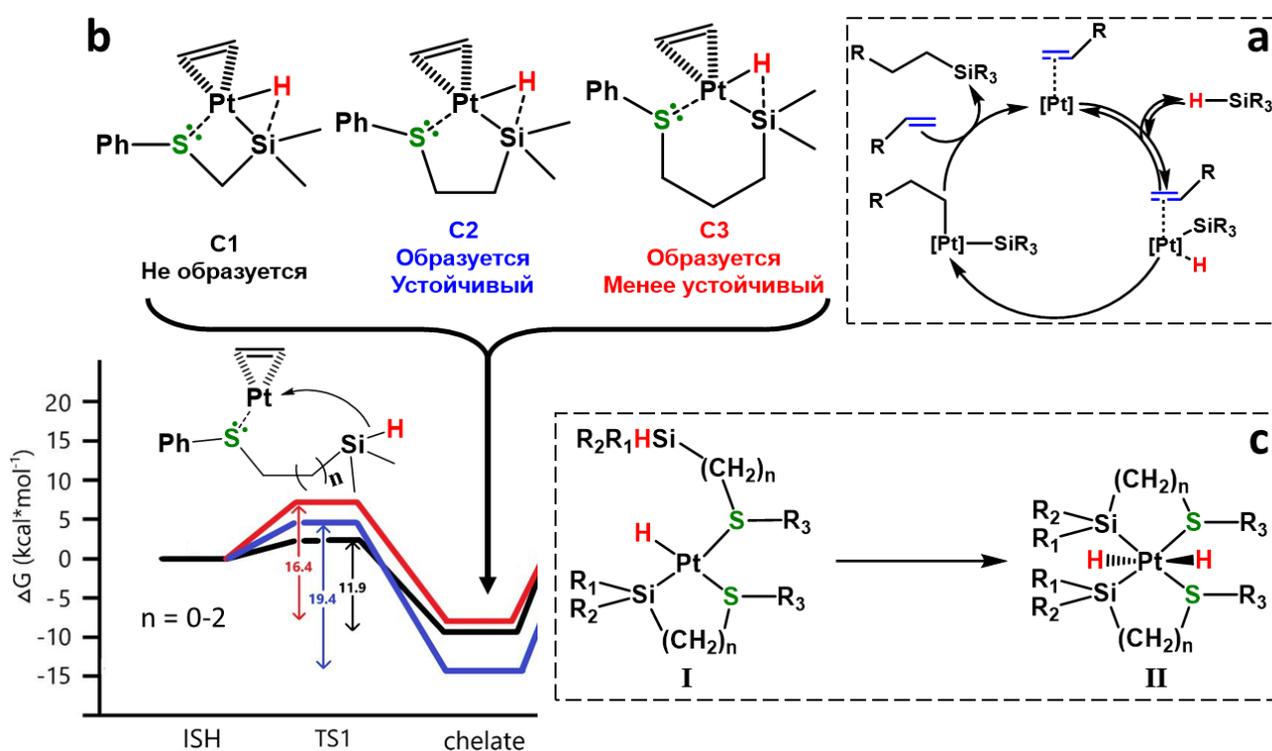


Рисунок 47. Современный механизм гидросилирования [131] (а), структуры и реакции, использованные для квантово-химических расчётов стабильности промежуточных комплексов платины с α -, β - и γ -Ph силанами (b, c).

Согласно общепризнанному на данный момент механизму реакции гидросилирования (Рисунок 47, а), реакция должна протекать через образование промежуточного комплекса, в котором атом платины координирован с олефином и Si-H связью. Последняя в ходе окислительного присоединения распадается с образованием связей Pt-Si и Pt-H. В нашем же случае, из-за наличия серы в удобном для координации к атому платины положении, также возможно образование донорно-акцепторной связи Pt-S. Для оценки вероятности образования таких комплексов с разными силанами была оценена энергия перехода TS1-chelate (Рисунок 47, b). Согласно расчёту, наиболее стабильный (и как следствие – наименее реакционноспособный) комплекс должен образоваться именно из соединения 2 (β -Ph), на втором месте соединение 31 (γ -

Ph). Полученные значения приведены в столбце 2 (Таблица 5), они хорошо согласуются с экспериментальной реакционной способностью (которая оценивается как выход продукта гидросилилирования за 48 часов реакции, столбец 8 Таблица 5) и дополнительно подтверждаются расчётами стабильности соответствующих структур методом IQA (Interacting Quantum Atoms, столбец 3, Таблица 5).

Однако такая структура не исключает протекания реакции гидросилилирования, в то время как в случае силана **β -Ph** реакция блокируется полностью. В связи с этим было сделано предположение, что атом платины может быть хелатирован двумя молекулами **β -Ph**, в результате чего образуется 16-электронный плоскоквадратный или 18-электронный тетрагональный бипирамидальный комплекс (Рисунок 47, **с**). Для них были проведены аналогичные расчёты энергий реакций образования и стабильности (методом IQA) (Рисунок 47, **с** комплексы **I** и **II**), полученные значения приведены в столбцах 4-5 (Таблица 5). Полученные значения также подтвердили более высокую стабильность комплексов на основе **β -Ph** по сравнению с **α -Ph** и **γ -Ph**.

Таким образом, результаты расчётов подтвердили предположение о том, что именно комплекс с **β -Ph** должен давать наиболее стабильные комплексы с платиной. Хелатные лиганды, образовавшиеся из силана **β -Ph** экранируют активные центры платинового катализатора и дезактивируют его, но необходимо дополнительно подтвердить это экспериментально. Смешивание катализатора Карстедта и $\text{Et}_4\text{C}_4\text{PtCl}_2$ (по-отдельности) с **β -Ph** в соотношении **Pt : β -Ph** = 1:2 в растворителе и перемешивание в течение суток в инертной атмосфере с последующим охлаждением до $-5\text{ }^\circ\text{C}$ привело к образованию кристаллов (комплексы **III** и **IV** соответственно на Рисунок 48).

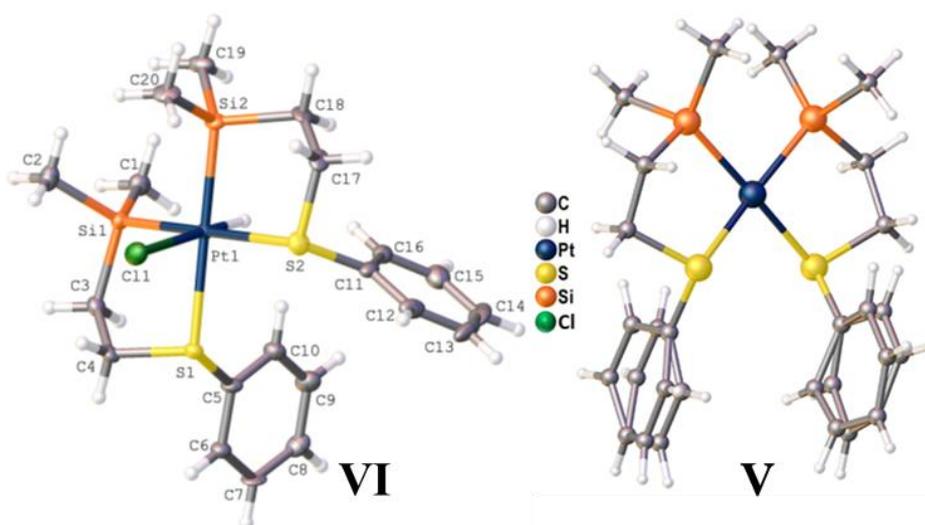


Рисунок 48. Результаты исследования кристаллических осадков методом РСА. Полное описание данных РСА приведено в приложении (разделы 8.1 и 8.2).

Комплекс **III** оказался нестабильным, но тем не менее нам удалось получить дополнительное доказательство его структуры методом ЯМР ^1H , который убедительно показал наличие атома водорода при платине и сателлиты от ^{195}Pt у сигналов Si-Me (приложение раздел 8.1). Комплекс **IV** (соединение **35**) оказался стабильным, что позволило описать его методами РСА, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР и MALDI-масс-спектрометрии в режиме HRMS (приложение раздел 8.2). Опираясь на данные раздела 2.2.2.2 литературного обзора, он был испытан в качестве отравленного катализатора для сшивки силоксанов методом высокотемпературного гидросилилирования. Для этого мы приготовили смесь силоксанов, содержащих винильные и гидридные группы и добавили к ней раствор соединения **35** в толуоле, который был приготовлен из катализатора Карстеда, смешанного с $\beta\text{-Ph}$ в соотношении Pt : $\beta\text{-Ph}$ = 1:3, перемешиванием данной смеси в толуоле в течение 24 часов при 85 °C (Рисунок 49).

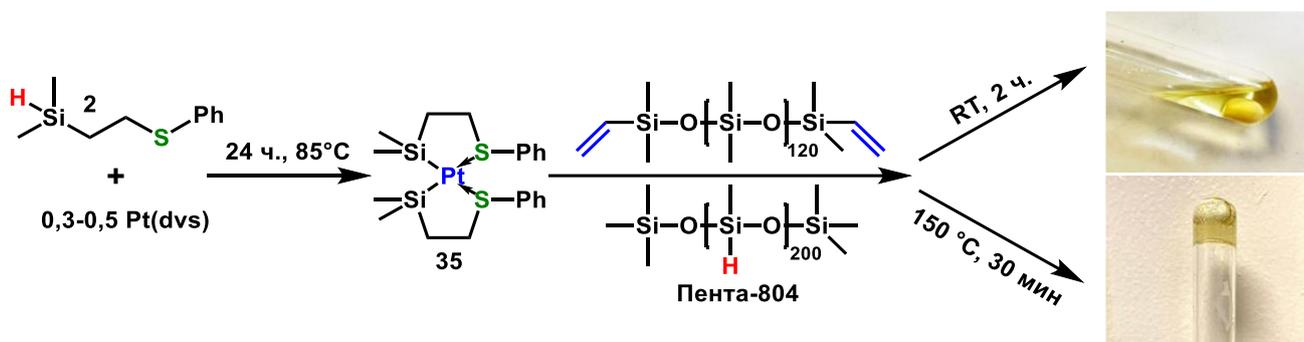


Рисунок 49. Испытание комплекса **IV** (соединение **35**) в качестве ингибированного катализатора.

В результате данного опыта мы установили, что полученный нами комплекс действительно может работать в качестве катализатора, неактивного при комнатной температуре. Выдерживание смеси в течение двух часов при комнатной температуре показало отсутствие изменения вязкости системы (Рисунок 49). При нагреве до 150 °C, через 30 минут наблюдается образование геля (Рисунок 49). Анализ гель-фракции показал значение более 90%.

Таким образом, было показано, что несмотря на сохранение Si-H-группы в ходе реакции гидротиилирования, силановые субстраты являются малоприспособными для проведения последовательного гидротиилирования и гидросилилирования. Наиболее доступные винильные субстраты не способны реагировать по причине образования прочных бидентантных комплексов таких силанов с катализатором. В то же время, применение менее доступных аллильных субстратов возможно, но только с очень низкими скоростями реакций и при больших нагрузках катализатора, что значительно снижает интерес к таким прекурсорам.

3.2.2 Гидросилилирование серосодержащих дисилоксанов

Лучшие результаты в реакции гидросилилирования среди серосодержащих силанов показал $\alpha\text{-Ph}$ (соединение **30**). Однако получение субстратов с серой при α -углероде посредством

реакции гидротииолирования принципиально невозможно. В то же время, соединение **14**, полученное из винилтетраметилдисилоксана (соединение **9**) показало высокую реакционную способность по сравнению с силанами β -Ph (**2**) и γ -Ph (**31**) и выгодно отличается от них простотой синтеза. По этим причинам продукты гидротииолирования соединения **9** были использованы для отработки условий реакции гидросилилирования кремнийорганических соединений, содержащих в своём составе сульфидный мостик и группу Si-H.

В качестве олефина для реакции гидросилилирования были использованы различные органические и кремнийорганические соединения (Рисунок 50).

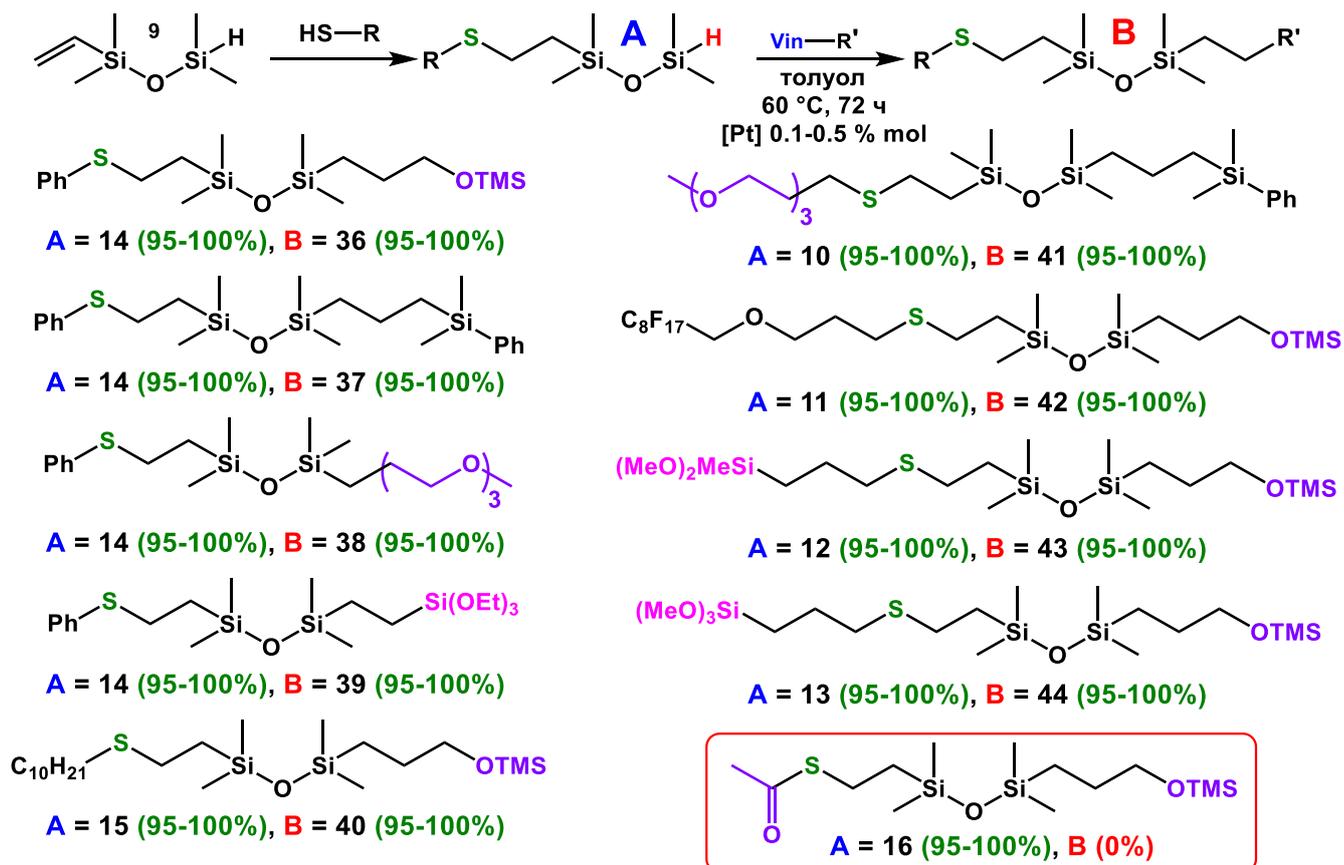


Рисунок 50. Последовательное гидротииолирование и гидросилилирование соединения **9** [188].

В результате были получены соединения **36-44** с количественными выходами. Как уже было показано выше, фрагмент целевого продукта, присоединённый на стадии гидротииолирования (**R**) может быть гидрофобным (соединения **36**, **37**, **38**, **39**, **40**, **42**), гидрофильным (соединение **41**) или функциональным (соединения **43** и **44**). Аналогично, на стадии гидросилилирования можно варьировать фрагмент **R'**, который в соединениях **37** и **41** является гидрофобным, в соединении **38** является гидрофильным, в соединениях **36**, **40**, **42**, **43** и **44** содержит спиртовую группу с TMS-защитой, а в соединении **39** содержит алкокси-группы.

Следует отметить, что гидросилилирование соединения **16** провести не удалось, реакция не протекала в широком диапазоне условий, аналогично тому, как это было в случае силанов с серой при β -атоме углерода от кремния (соединения **2** и **4**). Данный факт также может быть связан с сильной координацией тиоацетильного фрагмента с платиной, однако в рамках данной работы такое исследование не было проведено.

Отдельный интерес представляет синтез функциональных кремнийорганических соединений с алкокси-группами, которые широко используются в создании функциональных материалов и покрытий. Используемая методика позволяет использовать три разных способа введения алкоксисилильных групп. Первые два предполагают введение алкокси-групп на стадии реакции гидротииолирования (Рисунок 50, соединения **43** и **44**) или гидросилилирования (Рисунок 50, соединение **39**). Третий подход подразумевает наличие алкокси-групп в исходном субстрате (соединение **45**, Рисунок 51), который был синтезирован впервые по известной методике, описанной в работе [65].

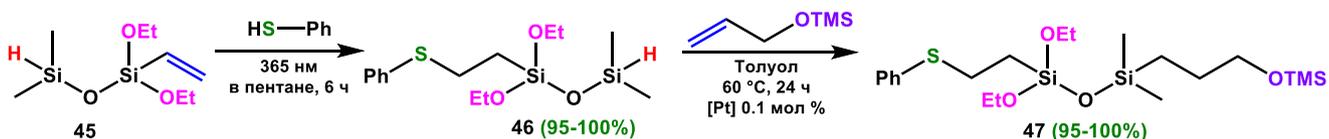


Рисунок 51. Последовательное гидротииолирование и гидросилилирование трифункционального дисилоксана **45** [188].

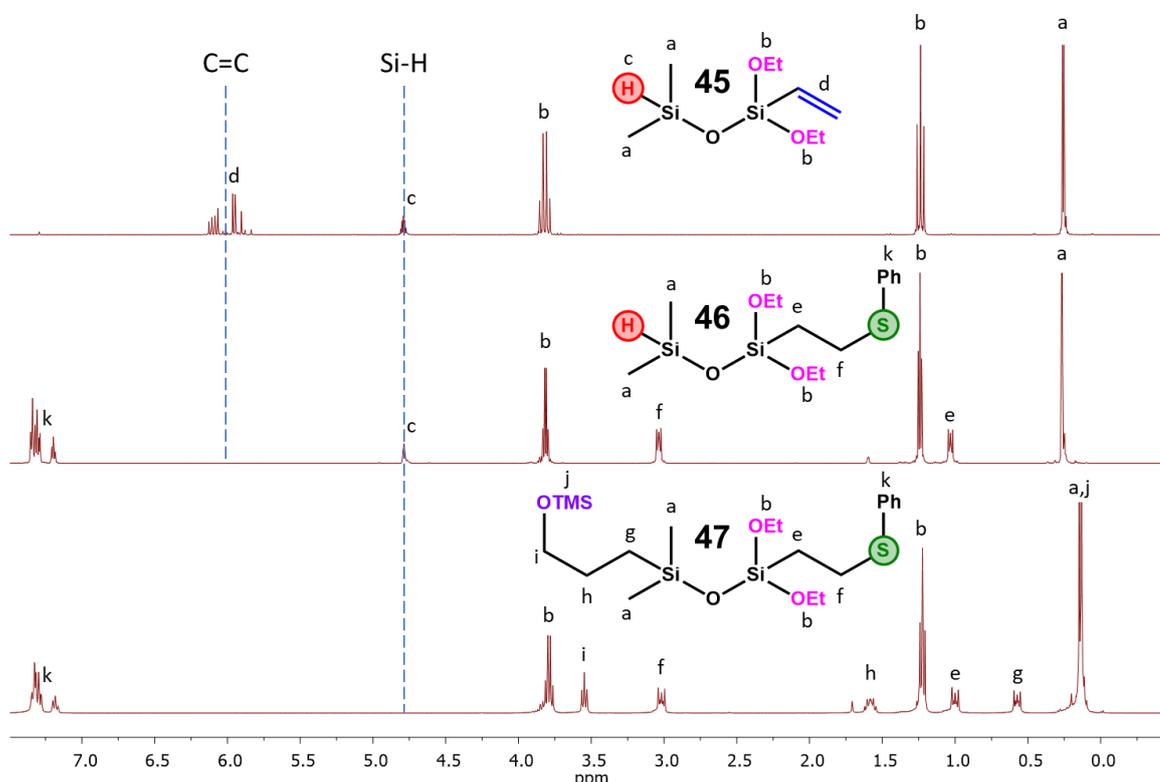


Рисунок 52. Спектры ^1H -ЯМР для исходного соединения **45** и продуктов его последовательного гидротииолирования (**46**) и гидросилилирования (**47**) [188].

Чтобы проиллюстрировать высокую селективность и сохранение структуры соединений в ходе последовательных реакций, рассмотрим спектры ^1H ЯМР, полученные для соединения **45**, а также продуктов его гидротиилирования (**46**) и гидросилилирования (**47**) (Рисунок 52).

На приведённых спектрах видно исчезновение сигналов протонов олефина в области 6-6.1 ppm (Рисунок 52, **d**) на стадии гидротиилирования и последующее исчезновение сигналов протонов гидрида при кремнии в области 4.7-4.8 ppm (Рисунок 52, **c**). Одновременно с этим, появляются мультиплеты протонов метиленовых групп: сигналы в области 1 и 3 ppm (Рисунок 52, **e** и **f** соответственно) на стадии гидротиилирования и сигналы в области 0.6, 1.6 и 3.5 ppm (Рисунок 52, **g**, **h** и **i** соответственно) на стадии гидросилилирования. Соотношения интегральных интенсивностей и мультиплетности сигналов подтверждают высокую (не менее 95%) селективность используемых реакций (см. раздел 4.5). Структура и чистота полученных соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР, -ИК спектроскопией и масс-спектрометрией высокого разрешения (см. раздел 4.6).

Таким образом, в данном разделе было показано, что силоксаны **9** и **45**, содержащие винильную и гидридную группы при разных атомах кремния, вступают в последовательные реакции гидротиилирования и гидросилилирования. Был получен ряд продуктов последовательных реакций с практически количественными выходами. Высокая селективность реакций позволяет использовать достаточно низкую температуру (до 150 °С) кипения реагентов для упрощения очистки продуктов – в большинстве случаев достаточно просто упарить реакционную массу для достижения высокой чистоты. Но необходимо отметить, что наличие серы в составе субстрата значительно замедляет реакцию гидросилилирования по сравнению с известными литературными данными об условиях данной реакции в случае отсутствия серы в системе. В нашем случае, для достижения высоких выходов гидросилилирования серосодержащих дисилоксанов требуется не менее трёх суток, 0.1 мольных % катализатора (относительно реагента, взятого в недостатке) и желательно проведение реакции при повышенной температуре, в то время как субстраты без гетероатомов обычно реагируют в течение часа при комнатной температуре и при загрузках катализатора 0.001-0.01 мольных % [121]. Исходя из данных, полученных в предыдущем разделе, низкая скорость связана с донорно-акцепторными взаимодействиями серы с платиной, которые конкурируют с окислительным присоединением Si-H-фрагментов. Тем не менее, используемый нами подход позволяет получать продукты последовательных реакций с практически количественными выходами и не требует применения сложных и труднодоступных активаторов.

3.2.3 Гидросилилирование продуктов гидратиолирования циклотетрасилсесквиоксана

Гидросилилирование серосодержащих производных циклотетрасилсесквиоксана (соединения 17) протекает в практически таких же условиях, что и гидросилилирование продуктов гидратиолирования дисилоксана (Рисунок 53).

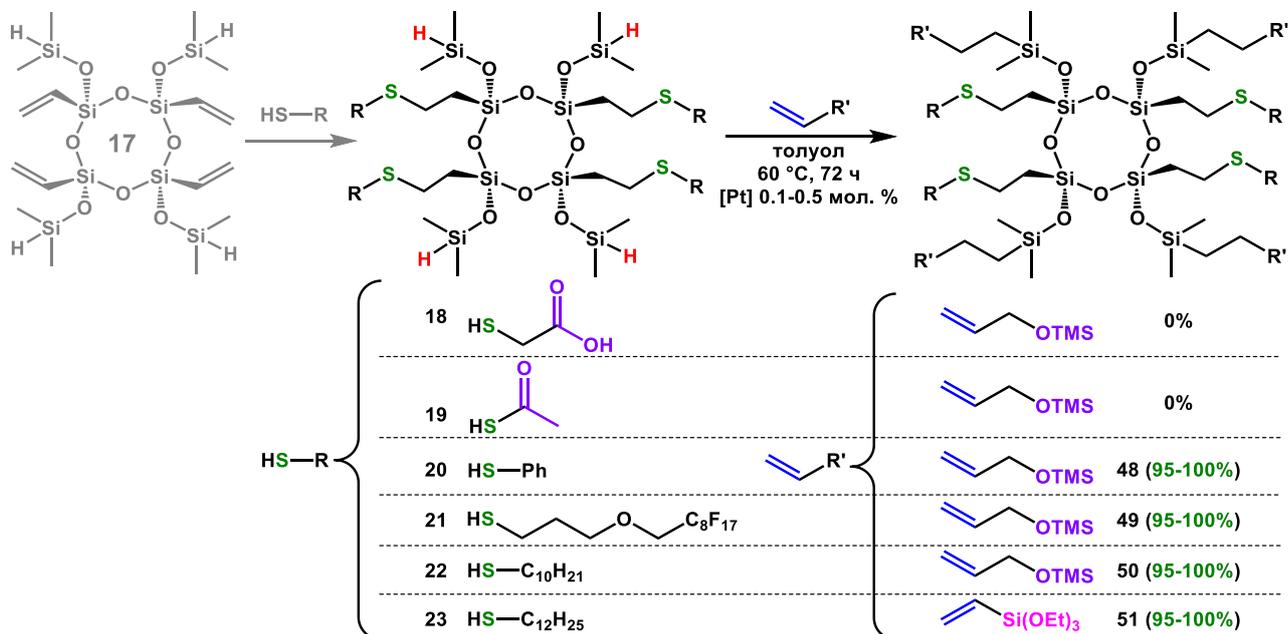


Рисунок 53. Схема получения производных циклического силсесквиоксана.

Гидросилилирование соединений 18 и 19 (Рисунок 53) осуществить не удалось. Предполагаемая причина – образование стабильных комплексов заместителей, присоединённых на стадии гидратиолирования с платиной катализатора Карстеда [188].

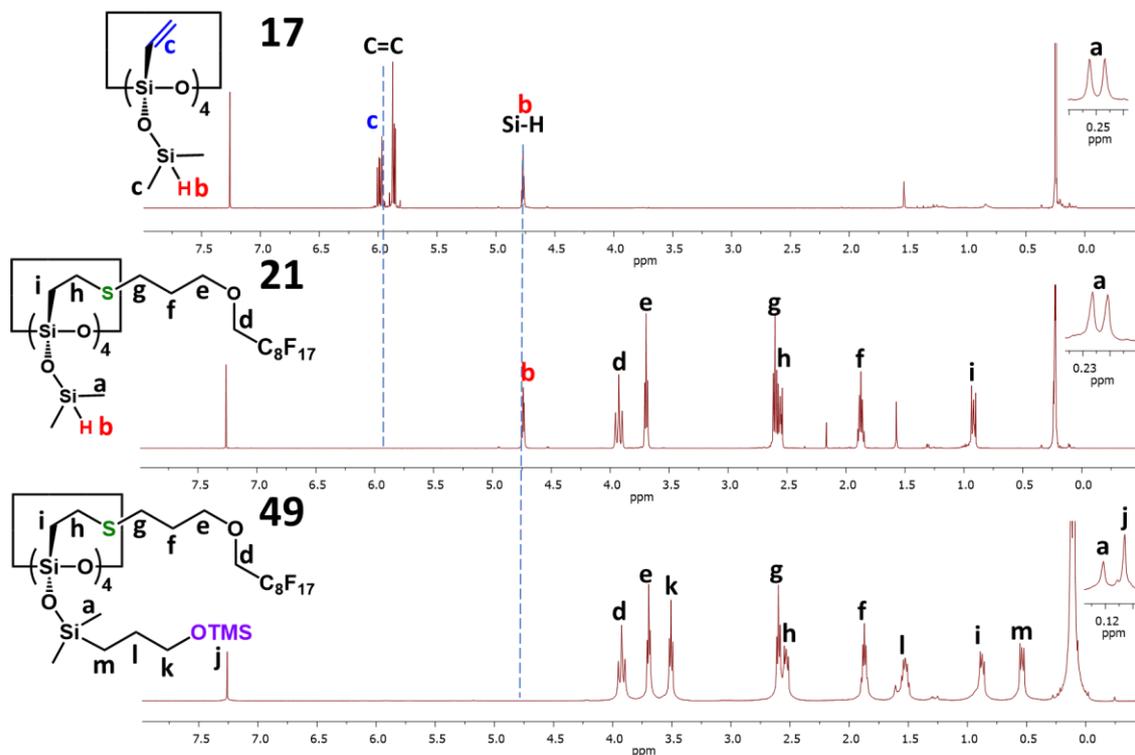


Рисунок 54. Спектры ЯМР ¹H для соединения 49 на разных стадиях модификации [188].

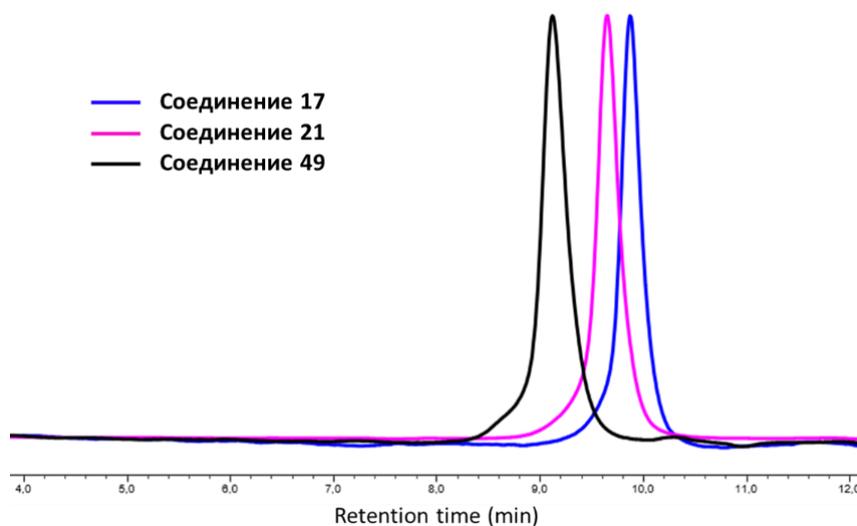


Рисунок 55. Кривые ГПХ для соединения **49** на разных стадиях синтеза [188].

На Рисунок 54 приведены ЯМР ^1H спектры, а на Рисунок 55 – хроматограммы, полученные для исходного цикла и продуктов обеих стадий получения соединения **49**.

На Рисунок 54 видно количественное исчезновение сигналов двойной связи (**c**) и появление сигналов групп органического заместителя, соответствующего тиола (сигналы **d, e, f, g, h, i**). Связь Si-H (**b**) при этом не затрагивается, относительная интенсивность её сигнала остаётся неизменной. На второй стадии она полностью исчезает, и появляются сигналы ТМС-группы (**j**) и трёх метиленов (**m, l, k**). Результаты ГПХ (Рисунок 55) подтверждают количественную конверсию данных реакций (в противном случае мы бы наблюдали на кривых «плечи» недореагировавших субстратов справа от основного сигнала) и отсутствие значимых количеств продуктов побочных реакций на обеих стадиях. Появление высокомолекулярных побочных продуктов возможно при наличии кислорода в реакционной массе из-за протекания уже упомянутой выше реакции дегидроконденсации. Синтезированные соединения были выделены и проанализированы методами ГПХ, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК и HRMS. Фторсодержащие соединения дополнительно исследовались методом ЯМР ^{19}F (см. раздел 4.6).

Гидросилилирование соединения **24**, содержащего алкокси-группы, проводили с использованием монофункционального телухелиевого ПДМС с концевой винильной группой в качестве модификатора (Рисунок 56). Такой выбор фрагментов, присоединяемых на разных стадиях, позволил синтезировать функциональные полимерные звёзды **52** и **i52** (Рисунок 56). Полученные полимерные звёзды имеют одинаковые фрагменты, но различаются расположением этих фрагментов в пространстве. Соединение **52** является стереорегулярным, в то время как **i52** представляет собой набор изомеров. Это достигается использованием на первой стадии разных субстратов **17** и **i17**, которые задают характер структуры соответствующих производных (Рисунок 56). Стереорегулярность и соединения **17** и доказательство того, что соединение **i17** является набором изомеров представлено в экспериментальной части, раздел 4.4.

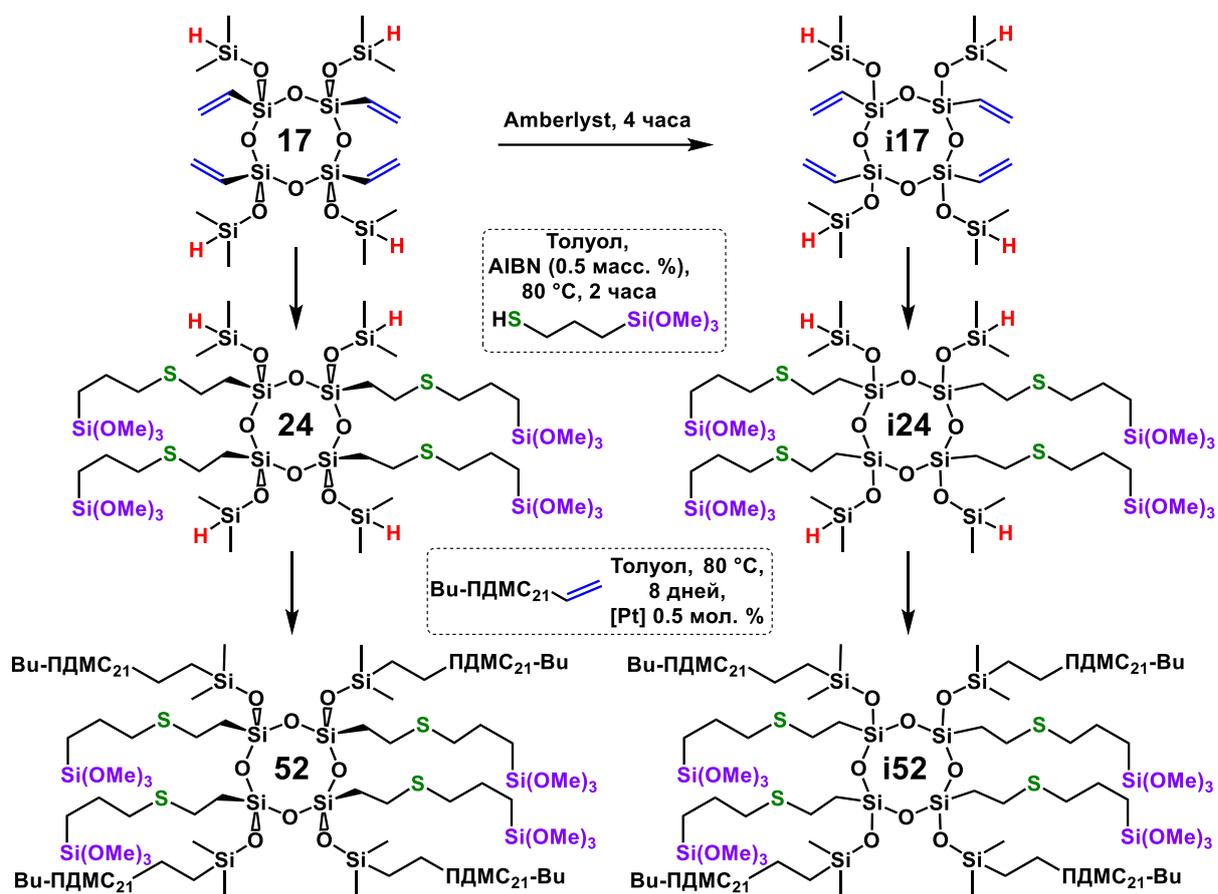


Рисунок 56. Синтез звездообразных полимеров на основе тетрациклосилсесквиоксана (соединения **52** и **i52**) [200].

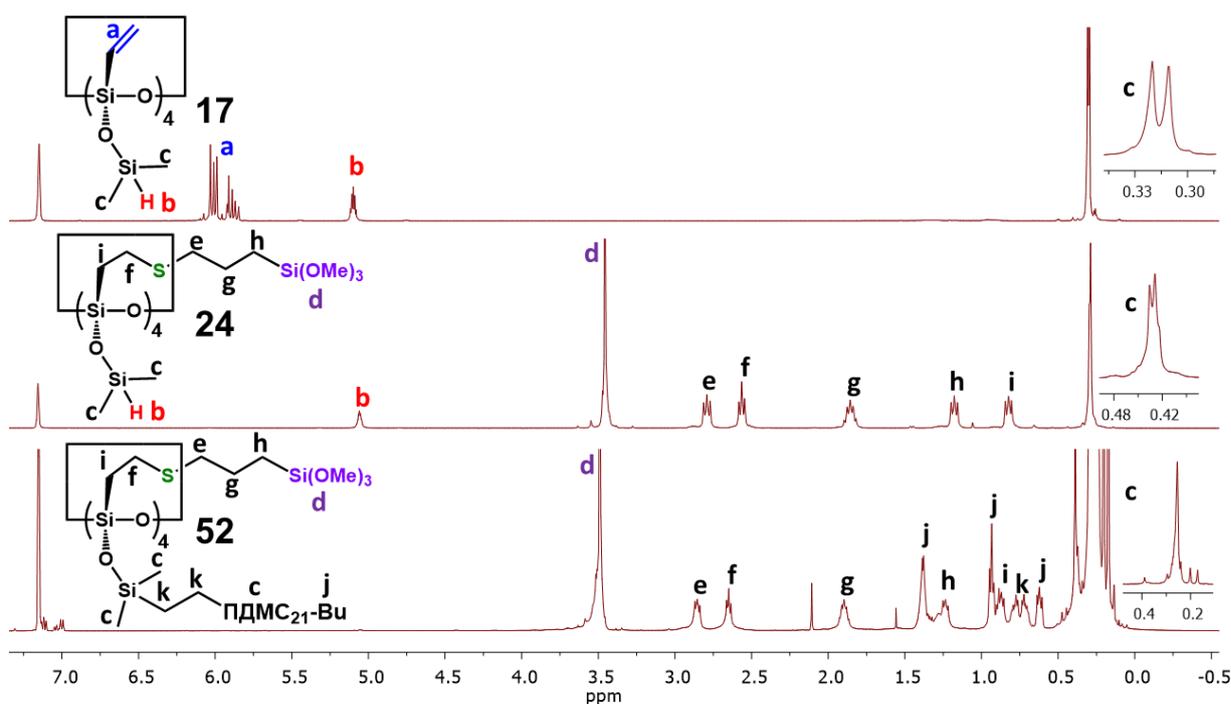


Рисунок 57. Данные ¹H ЯМР для исходного соединения (**17**) и обеих стадий синтеза полифункционального звездообразного полимера на основе стереорегулярного ядра (соединений **24** и **52**) [200].

На Рисунок 57 сопоставлены спектры исходного стереорегулярного силсесквиоксанового цикла с Si-H и Si-Vin функциональными группами и продуктов его последовательной модификации по реакциям гидротииолирования и гидросилилирования. Наблюдается полное исчезновение сигналов протонов группы Si-Vin (a) на первой стадии и протона группы Si-H (b) на второй, что свидетельствует о количественной конверсии функциональных групп. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов протонов групп присоединённых фрагментов и качественный анализ сигналов в спектрах ^{13}C и ^{29}Si ЯМР- и ИК-спектроскопии свидетельствуют о близкой к 100% селективности используемых реакций (см. раздел 4.6).

Продукты (соединения **52** и **i52**) выделяли при помощи препаративной гелипроницающей хроматографии, но также для первичной очистки применялось трёхкратное (не дробное) переосаждение в системе толуол-ацетонитрил. Суммарный выход полученного продукта после переосаждения составлял 50-60 %. Такой выход объясняется малым количеством переосаждаемого вещества (до 1 грамма), что приводило к значительным потерям. Кроме того, небольшая разница в молекулярных массах звезды и отделяемого луча не позволяет полностью очистить продукт при помощи переосаждения, 5-10% луча остаются в конечном продукте даже после трёх переосаждений. Структура и состав продуктов были подтверждены методами ЯМР, ИК ГПХ (Рисунок 58, Таблица 6, раздел 4.6) и MALDI-масс-спектрометрии (Таблица 6).

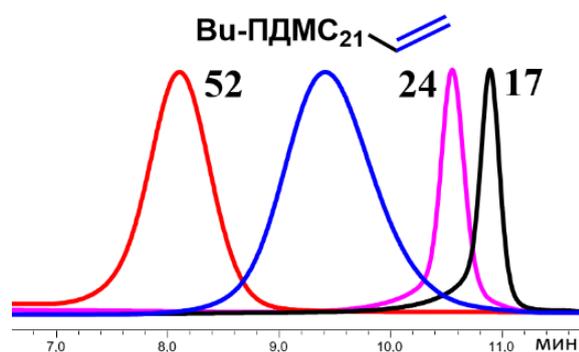


Рисунок 58. I – кривые ГПХ исходного соединения (**17**), продуктов обеих стадий синтеза полифункционального звездообразного полимера на основе стереорегулярного ядра (соединения **24** и **52**) и использованного для синтеза полимерной звезды понофункционального луча (**Bu-ПДМС₂₁-Vin**) [200].

В качестве объекта сравнения для исследования полимерных звёзд, использованный для их синтеза луч был прогидротииолирован меркаптопропилтриметоксисиланом (Рисунок 59)

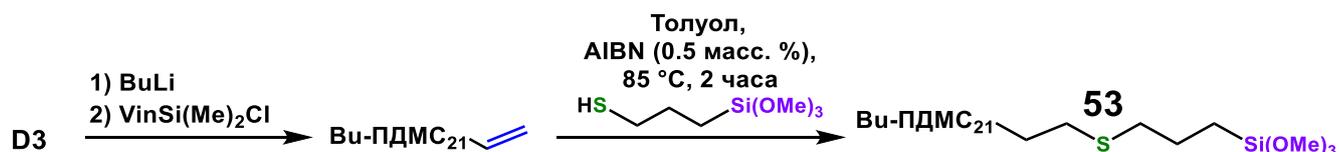


Рисунок 59. Гидротииолирование монофункционального луча меркаптопропилтриметоксисиланом [200].

В результате было получено соединение **53**, данные ГПХ и MALDI-масс-спектрометрии которого представлены в Таблица 6. Данный полимер **53** представляет собой непередорганизованный аналог полимерных звёзд **52** и **i52**.

Таблица 6. Данные ГПХ и MALDI-масс-спектрометрии соединений **17**, **i17**, **24**, **i24**, **52**, **i52**, **53** [200].

Образец	M_w (кДа)	M_n (кДа)	M_w/M_n	$M_{расч}$ (Да)	MALDI (Да)
17	-	-	-	607.08 [M+Na ⁺]	607.07 [M+Na ⁺]
i17	-	-	-	607.08 [M+Na ⁺]	606.95 [M+Na ⁺]
24	-	-	-	1475.2 [M+Ag ⁺]	1477.3 [M+Ag ⁺]
i24	-	-	-	1475.2 [M+Ag ⁺]	1477.1 [M+Ag ⁺]
52	9.9	9.3	1.06	8430 [M+K ⁺] 8391[M+H ⁺]	8433 [M+K ⁺] 8394[M+H ⁺]
i52	15.1	12.9	1.17	8430 [M+K ⁺]	8436 [M+K ⁺]
Bu-ПДМС₂₁-Vin	3.0	2.6	1.15	1790 [M+Na ⁺]	1793 [M+Na ⁺]
53	3.6	3.2	1.13	2071 [M+Ag ⁺]	2071 [M+Ag ⁺]

Экспериментально полученные молекулярные массы хорошо согласуются с теоретическими (Таблица 6). Оба метода подтверждают сохранение строения луча на обеих стадиях модификации и высокую чистоту синтезированных соединений. Сохранение циклической архитектуры подтверждается тем, что значение индекса полидисперсности полученного звездообразного полимера незначительно отличается от значения индекса полидисперсности использованного модификатора, а также совпадением ММ по данным MALDI-масс-спектрометрии (Таблица 6). Аналогичные кривые ГПХ были получены для соединения **i52** (см. раздел 4.6). Следует отметить, что масса стереорегулярной звезды и смеси её изомеров по данным MALDI-масс-спектрометрии – одинакова, в то время как по данным ГПХ – заметно различается. Причина данного расхождения заключается в том, что молекулярная масса, полученная методом MALDI-масс-спектрометрии – не зависит от гидродинамического радиуса молекулы. В то же время, метод ГПХ определяет M_w и M_n относительно гидродинамического радиуса полистирольного стандарта. Гидродинамический радиус различных изомеров звезды не одинаков и должен быть наименьшим как раз у стереорегулярного изомера, что и вызывает разницу в определённых методом ГПХ M_w и M_n между **52** и **i52**. В то же время, сама по себе их молекулярная масса не должна различаться, так как они были получены из одинаковых компонентов, поэтому молекулярная масса по данным MALDI-масс-спектрометрии практически не различается [200].

Соединения, полученные в данном разделе, являются уникальными макроциклами с предорганизованными в пространстве фрагментами. Такие объекты являются чрезвычайно интересными, так как позволяют проследить зависимости свойств соединений от предорганизации его фрагментов. Полифункциональность данных соединений делает их более сложными субстратами по сравнению с дисилоксанами, реакции протекают медленнее, в более жёстких условиях и более требовательны к условиям протекания реакций. Тем не менее, разработанный подход позволяет синтезировать такие вещества с высокими выходами.

3.2.4 Гидросилилирование продуктов гидротиилирования ПДМС с распределёнными по цепи гидридами и винильными группами на концах цепи

Реакционная способность серосодержащих полимерных субстратов зависит от природы используемого олефинового модификатора (Рисунок 60). Реакция с Vin-ПДМС₂₁-Bu, взятом с 50%-ым избытком протекает до 90%-ной конверсии Si-H групп за 7 дней и только при значительном разбавлении (5-10 %), температуре 80 °С и значительной загрузке катализатора (1 мольный % в расчёте на Si-H группы). Это ожидаемо, так как к уже упомянутому ранее замедляющему действию серы добавляется тот факт, что оба компонента реакции являются полимерами, в результате чего появляются стерические затруднения при взаимодействии функциональных групп. В то же время, реакция с низкомолекулярными субстратами протекает гораздо быстрее (2-4 дня) и может быть проведена до высокой конверсии даже при эквимольном соотношении реагирующих веществ и низкой (30-50°С) температуре (Рисунок 60).

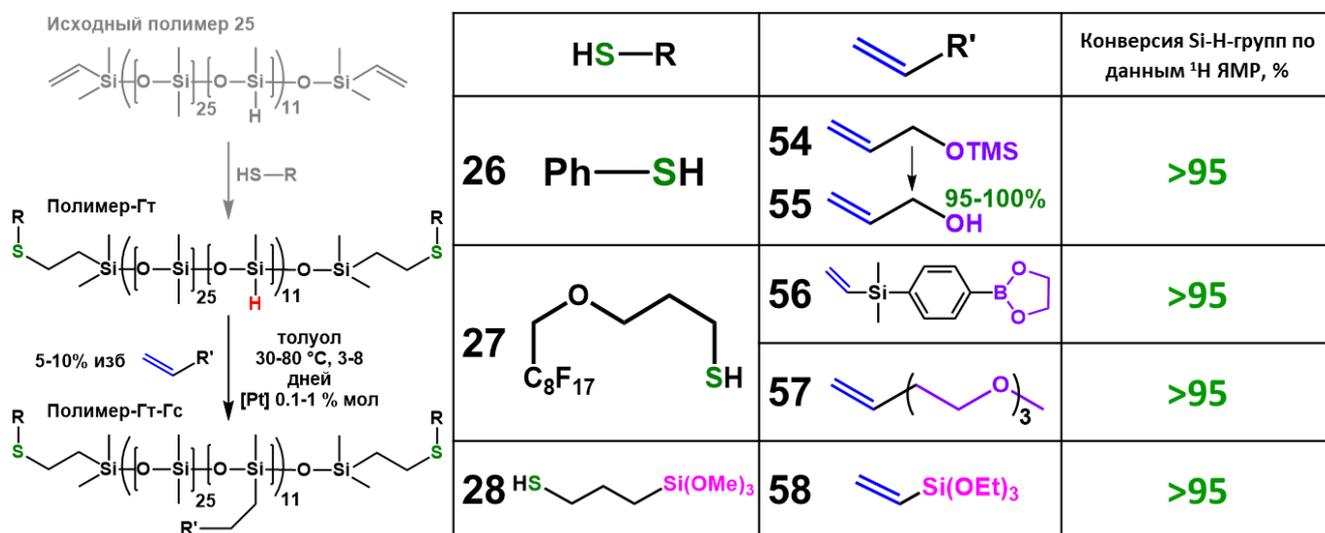


Рисунок 60. Схема модификации полимеров **26-28** по реакции гидросилилирования с получением продуктов **54-58**. Селективность по β-аддукту во всех случаях составила >95% (по данным ¹H ЯМР).

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики исходного полимера **25** и продуктов его последовательной модификации, определённые по данным ГПХ.

Соединение	M_w (кДа)	M_n (кДа)	M_w/M_n	$M_{расч}$ (Да)
25	28.2	19.5	1.4	17 940
26	26.0	17.9	1.5	18 160
54	46.9	28.6	1.6	19 593
55	33.2	20.5	1.6	18 801
27	28.9	19.9	1.4	18 988
57	46.6	27.7	1.7	21 233
28	33.3	21.5	1.5	18 332
58	47.0	28.6	1.6	20 423

Таким образом, методом последовательной модификации были получены силоксаны с различными боковыми фрагментами. Сравнение индекса полидисперсности исходного полимера и продуктов различных стадий (Таблица 7) позволяет заключить, что в ходе реакции не происходит значительного изменения длины цепи, что говорит об отсутствии заметных количеств продуктов побочных реакций. Для полимера **56**, содержащего бороновый эфир, данные ГПХ отсутствуют в связи с тем, что данный модификатор придаёт продукту гидросилилирования способность к сильным межмолекулярным взаимодействиям [201; 202]. Из-за этого данный полимер образует агрегаты даже в очень разбавленных растворах и, предположительно, может взаимодействовать с хроматографической колонкой.

Для полимеров приведены конверсии Si-H-групп вместо выходов из-за значительных потерь, неизбежных при переосаждении небольших количеств (менее 1 грамма) вещества (Рисунок 60). Конверсию и селективность обеих реакций определяли методом ^1H ЯМР, а конверсию Si-H-групп дополнительно подтверждали методом ИК (приложение раздел 8.3). Значительная разница в интенсивности сигналов протонов функциональных фрагментов и Si-Me основной цепи несколько снижает качество данных, полученных методом ^1H ЯМР. Тем не менее, увеличение концентрации исследуемого вещества в пробе и длительное накопление позволяют получить спектры достаточного для интерпретации качества (приложение раздел 8.3).

Исследование термостабильности полученных полимеров методом ТГА на воздухе и в аргоне (Таблица 8 и Рисунок 61 I и II) показало, что модификация либо не изменяет (**26-28**, **54**, **56**, **58**), либо понижает (**55**, **57**) термостабильность ($T_d^{5\%}$) по сравнению с исходным полимером (**25**). Наибольшая масса остатка после деструкции была получена для полимера **58**, что объясняется его способностью к образованию межмолекулярных Si-O-Si связей.

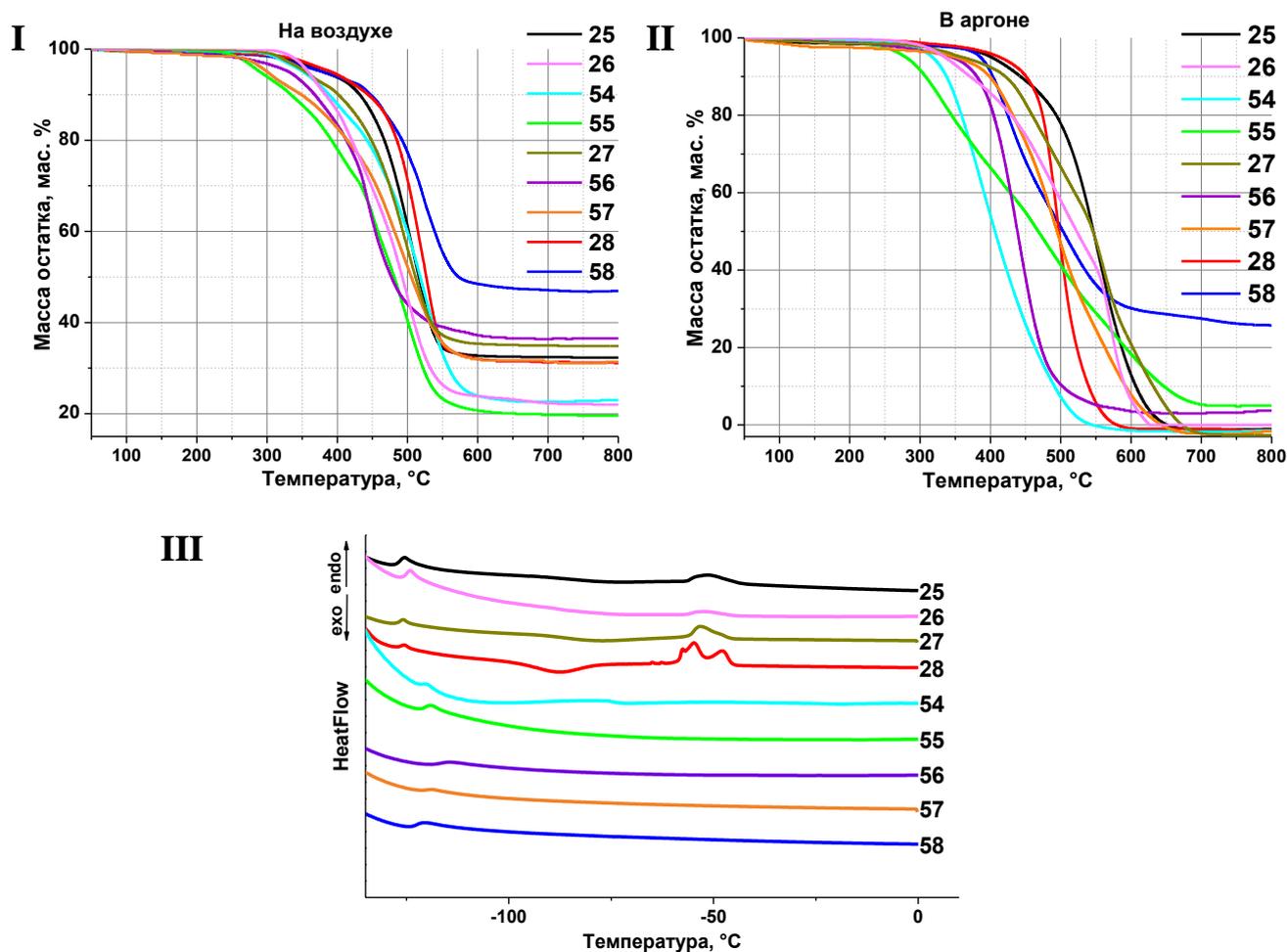


Рисунок 61. Результаты исследования полимеров методом ТГА (I и II) и ДСК (III).

Таблица 8. Термические свойства полимеров 25-28 и 54-58.

№ полимера	T _{ст} (°C)	T _{хк} (°C)	T _{пл} (°C)	ΔH _{хк} (Дж/г)	ΔH _{пл} (Дж/г)	T _d ^{5%} (°C)		Остаток после деструкции, %	
						(Возд.)	(Ar)	(Возд.)	(Ar)
25	-127	-	-51	-	3.24	379	402	32	0
26	-125	-	-52	-	2.29	359	336	22	0
27	-127	-92	-53	14.88	11.54	355	360	35	0
28	-129	-88	-55	28.05	27.23	392	413	31	0
54	-120	-	-	-	-	352	318	23	0
55	-123	-	-	-	-	290	281	20	5
56	-117	-	-	-	-	331	346	37	4
57	-125	-	-	-	-	301	353	32	0
58	-122	-	-	-	-	380	386	47	26

Исследование полимеров методом ДСК показало, что все образцы переходят в стеклообразное состояние при температурах от -117 до -129 °C (диапазон характерен для линейных ПДМС), при этом способность к кристаллизации подавляется у всех образцов, прошедших обе стадии модификации (см. данные для полимеров 54-58 в Таблица 8 и Рисунок 61 III). Это объясняется достаточной для такого подавления мольной долей модифицированных

звеньев (1/25 – 4 мол. %) и подробно описано в литературе (см. статью [203] и приведённые в ней ссылки).

Модификация полимерных объектов наиболее требовательна к условиям проведения реакций, что связано с высокой стерической затруднённостью функциональных групп в полимерных субстратах. Это объясняет значительное время реакций, необходимость проводить реакции в разбавленных растворах (5-10%) и при повышенных температурах. Полученные в данном разделе результаты позволяют заключить, что метод, разработанный в данной работе, применим к полимерным субстратам и позволяет создавать полимеры с управляемым расположением и составом функциональных групп.

3.3 Применение разработанного метода

Основное направление развития предложенного метода видится в синтезе сложных кремнийорганических соединений с чёткой структурой и объектов сравнения к ним для последующего исследования зависимостей структура-свойства. В данном разделе будут рассмотрены несколько примеров таких исследований.

3.3.1 Исследование влияния предорганизации на свойства дисилоксана и циклотетрасилоксана с перфторированными фрагментами

Из сопоставления структурных формул соединений **11**, **21** и **i21** и их производных видно, что соединения **11** и **42** и **59** являются непредорганизованными аналогами соединений **21**, **i21**, **49**, **i49**, **60** и **i60** соответственно (Рисунок 62).

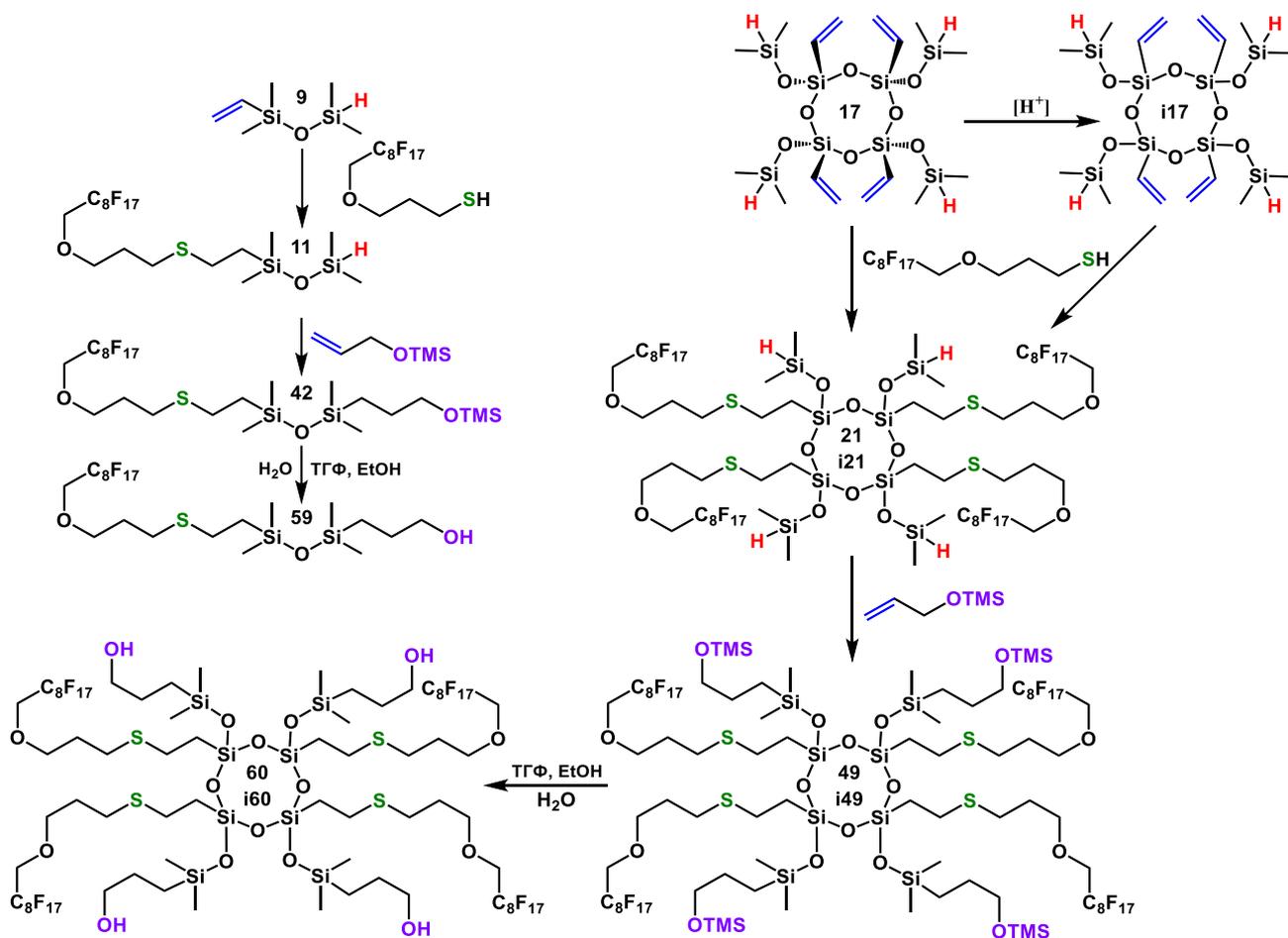


Рисунок 62. Схема синтеза стереорегулярного органорастворимого ПАВ на основе тетрациclosилсесквиоксана с перфторированными фрагментами и спиртовыми группами (соединение **60**), а также объектов сравнения для исследования его свойств (соединения **i60** и **59**).

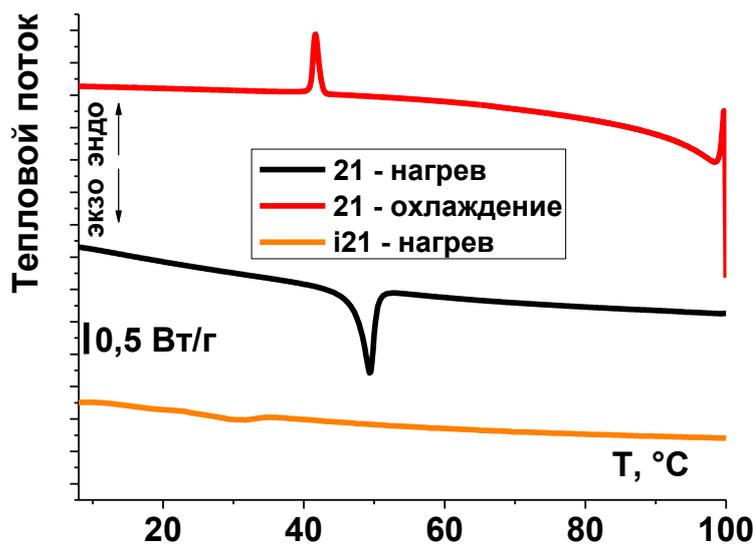


Рисунок 63. Исследование соединений **21** и **i21** методом дифференциальной сканирующей калориметрии (скорость изменения температуры 10°C/мин).

Первое, что необходимо отметить, это различное агрегатное состояние соединений **11**, **21** и **i21**. При комнатной температуре соединение **11** является вязкой жидкостью, в то время как соединение **21** является твёрдым кристаллическим веществом с температурой плавления 45-50°C, а **i21** – также твёрдым, но аморфным и с очень низкой (около 30 °C) температурой стеклования, что было выяснено при помощи ДСК. В отличие от **i21** (Рисунок 63), стереорегулярный цикл обладает ярко выраженной кристаллизацией при 50 °C (**21** на Рисунок 63). При повторном нагревании соединения **21**, пик плавления смещается на несколько градусов, что говорит о переупаковке кристаллов, полученных в ходе холодной кристаллизации по сравнению с выпавшими из раствора (Рисунок 63).

Реакции, приведённые на Рисунок 62, позволяют присоединить по Si-H-группам соединений **11**, **21** и **i21** спиртовые группы, в результате чего были получены соединения **59**, **60** и **i60**. Эти вещества были исследованы методом тензиометрии вращающейся капли, который позволяет оценить способность органорастворимых соединений понижать поверхностное натяжение на границе более плотной полярной и менее плотной неполярной фаз. В данном случае, исследовалось поведение капли толуола с растворённым в ней веществом во вращающемся капилляре, заполненном дистиллированной водой. Результаты исследования представлены на Рисунок 64.

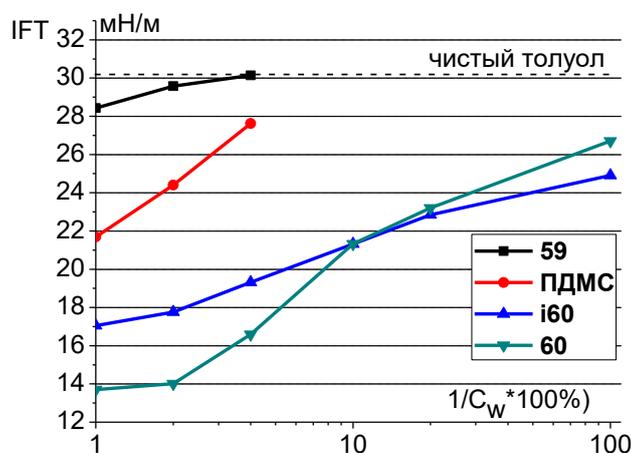


Рисунок 64. Исследование растворов соединений **59**, **60** и **i60** методом тензиометрии вращающейся капли при разных массовых концентрациях.

Исследование показало, что ПАВ на основе дисилоксана (**59**) практически не снижает поверхностное натяжение на границе вода-толуол, в отличие от обоих предорганизованных образцов (**60** и **i60**, Рисунок 64). Разбавление и измерение поверхностного натяжения при разных концентрациях позволило установить, что при низких концентрациях стереорегулярный ПАВ **60** работает немного лучше смеси изомеров **i60**, в то время как при понижении концентрации различие уменьшается.

Такое значительное различие в способности понижать поверхностное натяжение мономерного (**59**) и тетрамерных образцов (**60** и **i60**) объясняется известным явлением трансляционной энтропии [204]. Состояние системы определяется минимумом свободной энергии, которая складывается из энергии адсорбционного взаимодействия и энтропией. Адсорбция ПАВ на границе раздела фаз приводит к уменьшению энтропийной составляющей, но выигрышу в энергии взаимодействия фаз. Объединение нескольких молекул в одну уменьшает вклад энтропии в свободную энергию системы, поскольку число состояний при уходе тетрамера с границы в объём увеличивается не так значительно, как при уходе 4-х молекул мономера.

Таким образом, использование силсесквиоксанового цикла **17** в качестве ядра, предорганизуящего различные фрагменты органорастворимого ПАВ, позволяет значительно увеличить их поверхностную активность по сравнению с неорганизованными, но идентичными по составу веществами.

3.3.2 Исследование свойств полимерных звёзд с алкокси-группами в ядре

В данном разделе рассмотрены термические свойства соединений **52**, **i52** и **53** (Рисунок 65) и поведение их монослоёв в ванне Ленгмюра.

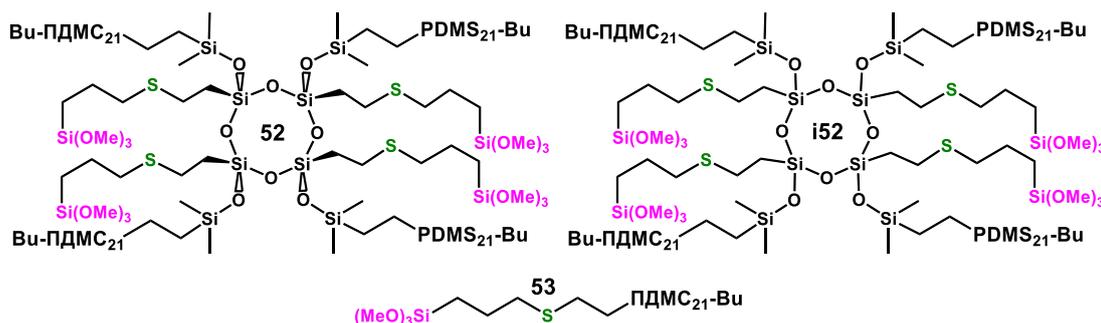


Рисунок 65. Структурные формулы исследуемой полимерной звезды (**52**) и образцов сравнения (**i52** и **53**).

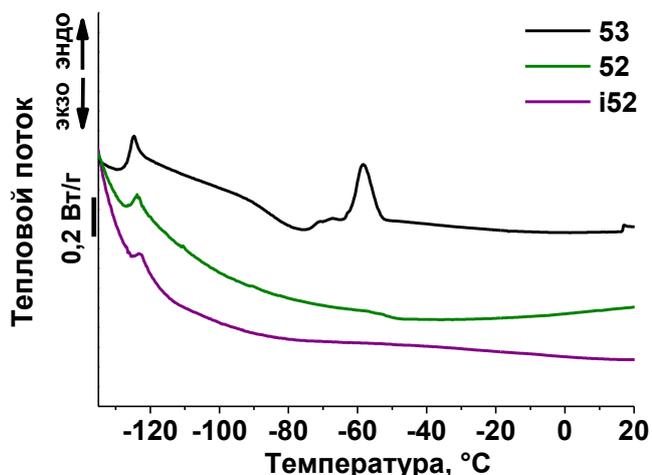


Рисунок 66. Кривые ДСК соединений **52**, **i52** и **53** (скорость изменения температуры 10°C/мин).

Как видно из кривых ДСК, представленных на Рисунок 66, монофункциональный телехелиевый полимер **53** кристаллизуется при температурах, характерных для линейных ПДМС [205]. Все представленные соединения имеют температуру стеклования в диапазоне $-(124-127)$ °С. Кривые, полученные для звездообразных полимеров **52** и **i52**, показали полное отсутствие кристаллизации, что хорошо согласуется с данными о подавлении кристаллизации ПДМС-цепей в составе звездообразных полимеров, показанной в работах [75; 205].

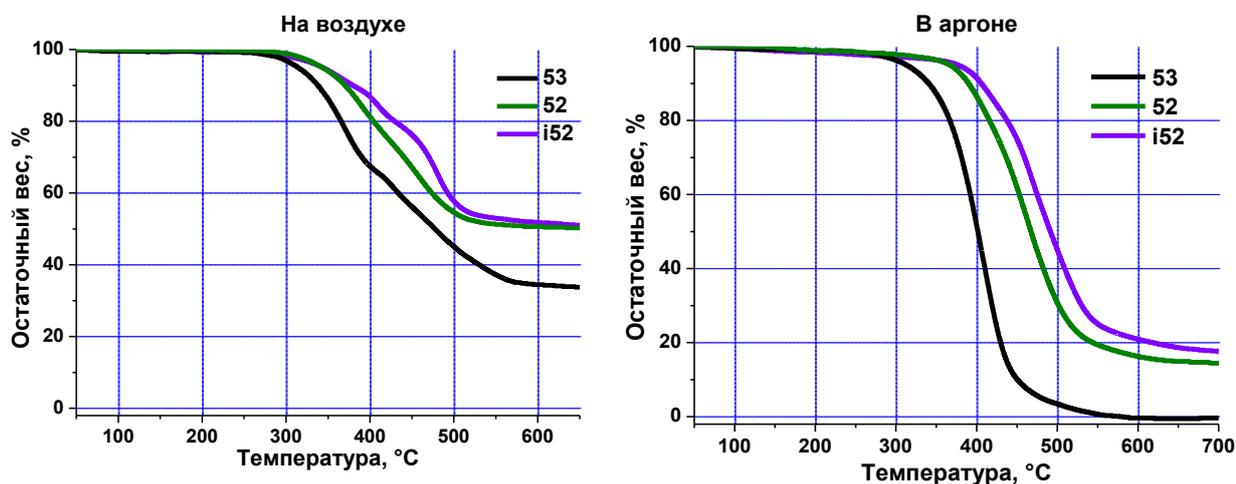


Рисунок 67. Кривые ТГА на аргоне и на воздухе для соединений **52**, **i52** и **53**.

Таблица 9. Термические свойства соединений **52**, **i52** и **53** (скорость нагревания 10°С/мин).

Образец	T_c (°С)	$T_{хк}$ (°С)	$T_{пл}$ (°С)	$\Delta H_{хк}$ (Дж/г)	$\Delta H_{пл}$ (Дж/г)	$T_{потери}^{5\%}$ (°С)	
						Воздух	Аргон
53	-127	-78	-59	7.48	9.36	314	313
52	-124	-	-	-	-	342	377
i52	-126	-	-	-	-	343	367

Термическая и термоокислительная стабильность всех образцов была оценена методом термогравиметрического анализа (ТГА) в диапазоне температур 50 – 700 °С при скорости нагревания 10°С/мин на воздухе и в аргоне (Таблица 9, Рисунок 67). Термическое поведение звездообразных полимеров **52** и **i52** одинаково и не зависит от стереорегулярности ядра. Температуры начала потери массы ($T_{потери}^{5\%}$) составляют 342-343 °С на воздухе и 367-377 °С в аргоне, соответственно (Таблица 9). Интересно, что звездообразные полимеры (тетрамеры) показали более высокую термическую и термоокислительную стабильность по сравнению с линейным аналогом **53**, термическое поведение которого (начало потери массы и масса твердого остатка) характерно для линейного телехелиевого ПДМС [206]. Твёрдый остаток для звездообразных полимеров, полученный в атмосфере аргона, лежит в диапазоне 14-18%, что примерно соответствует массе ядра звезды с триалкоксисилильными фрагментами без лучей (масса лучей – 6.8 кДа, масса ядра с функциональными группами – 1.37 кДа, что составляет 16.7%) (Рисунок 67).

В работе [205] исследовалась зависимость термических характеристик полимерных звёзд аналогичного строения (и с сопоставимой ММ), но вместо функциональных групп, в ядрах исследованных образцов были Ph, Me и Tol фрагменты. Наибольший твёрдый остаток на воздухе был получен для набора изомеров звезды с фенильными фрагментами – 50%. В нашем случае твёрдый остаток на воздухе также равняется 50% (Таблица 9). Полученные нами данные температур стеклования и начала термоокислительной и термической деструкции хорошо согласуются с данными, представленными для аналогичных полимерных звёзд (без алкокси-групп) ранее [205].

Ощутимого влияния серы на потерю массы соединений не отмечается, что объясняется низкой молекулярной массой фрагмента, который присоединён к циклу серным мостиком. Таким образом, при разрыве связей C-S заметной потери массы не происходит и, следовательно, сера не оказывает заметного влияния на термостабильность данных соединений.

Для изучения особенностей поведения звездообразных ПДМС на основе стереорегулярных циклосилоксанов на границе раздела фаз мы провели исследование зависимости поверхностного давления от площади на молекулу на поверхности водной субфазы для соединений **52**, **i52** и **53** (Рисунок 68, **a**). Результаты были дополнены данными поверхностного потенциала и изучением морфологии полученных монослоев с помощью микроскопии под углом Брюстера (Рисунок 68, **b**).

Основным гидрофильным фрагментом исследуемых соединений являются концевые метоксисилильные группы, которые в водной среде легко гидролизуются до силанолов. Они обеспечивают монослою гораздо более сильную связь с субфазой чем Si-O-Si связи ПДМС-цепей, которые также обладают поверхностной активностью.

При сжимании монослоя соединения **53** примерно до площади $760 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ начинается рост поверхностного потенциала (Рисунок 68, **a**, кривая **1**), что связано с ориентацией гидрофобных метильных групп вверх при каждом звене ПДМС. Наблюдается скачок поверхностного потенциала от 0 до 160 мВ, что хорошо коррелирует с известными данными для цепей ПДМС с молекулярной массой 4 кДа [207]. Дальнейшее сжатие силоксанового монослоя до $650 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ приводит к линейному увеличению поверхностного давления до перегиба в точке **B**, точное расположение которой мы определяем, как проекцию на изотерму пересечения экстраполяций линейных участков **AB** и **BC** (Рисунок 68, **a**, кривая **2**). Фотография с микроскопа под углом Брюстера при $430 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ (Рисунок 68, **b-I**) говорит о том, что в данной области образуется стабильный однородный монослой. В области **AB** макромолекулы ПДМС вытянуты в плоскости слоя на границе раздела воздух-вода. Участок **BC** характеризует конформационный переход монослоя, происходит отрыв части звеньев ПДМС от поверхности субфазы (Рисунок 68, **a**, кривая **2**).

При этом происходит образование горизонтально ориентированных полислоев или спирализация молекул ПДМС над субфазой (образование шестизвенных спиралей с осями, параллельными поверхности) [208–211]. Данный конформационный переход достаточно отчетливо виден по микроскопии под углом Брюстера (Рисунок 68, **b-II**), где более светлые участки отвечают областям с большей толщиной монослоя, в которых молекулы уже прошли конформационный переход.

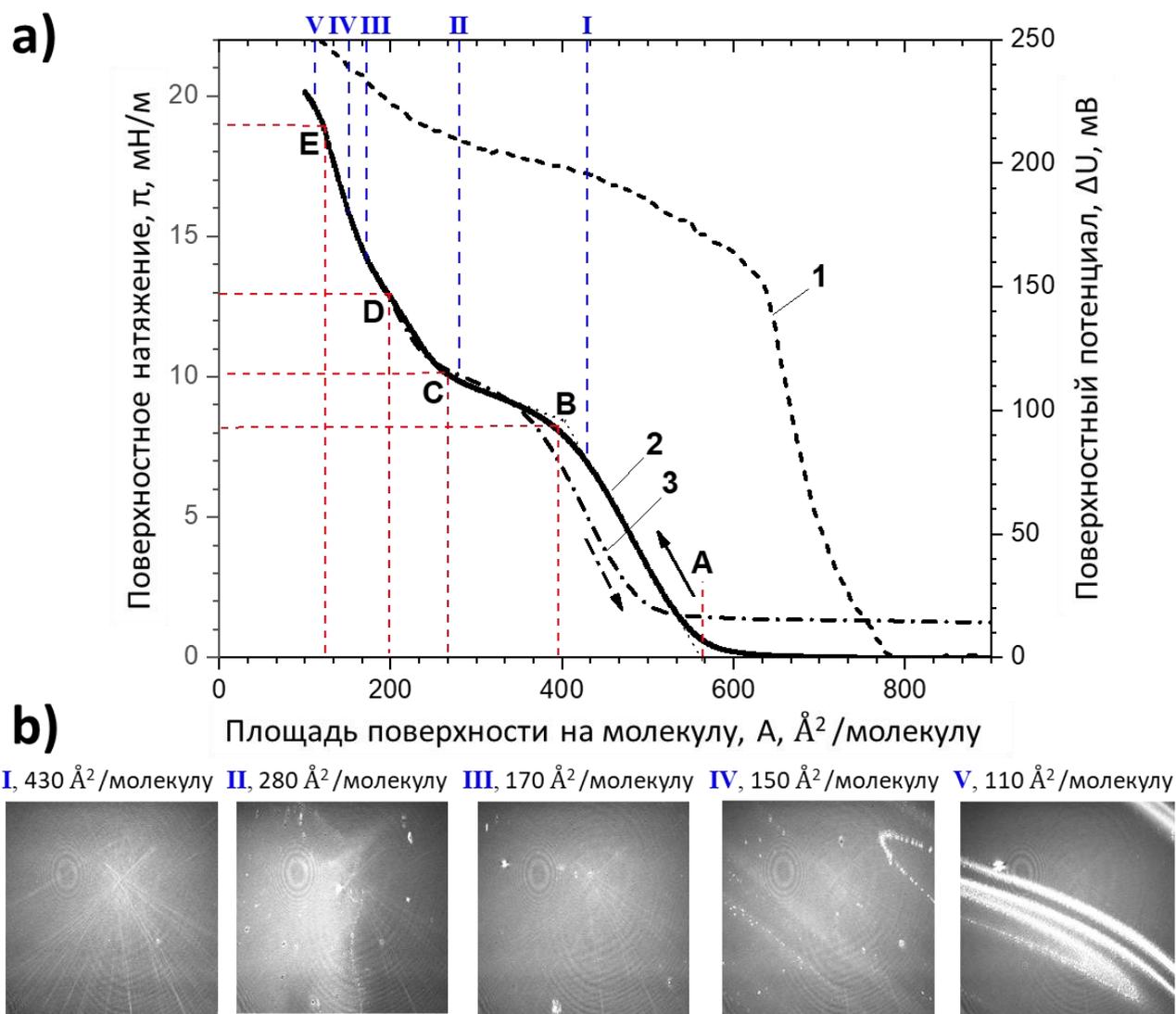


Рисунок 68. **a)** Изотермы поверхностного давления (2, 3) и поверхностного потенциала (1) в зависимости от площади, приходящейся на одну молекулу при сжатии (1, 2) и расширении (3) ленгмюровской пленки соединения **53**. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точки находятся на перегибах изотерм поверхностного давления сжатия ленгмюровского монослоя. **b)** микрофотографии поверхности ленгмюровской пленки соединения **53**, полученной при сжатии под углом Брюстера при следующих поверхностных давлениях и площадях на молекулу: **I** – $430\text{ \AA}^2/\text{молекулу}$, $6,9\text{ мН/м}$; **II** – $280\text{ \AA}^2/\text{молекулу}$, $9,8\text{ мН/м}$; **III** – $170\text{ \AA}^2/\text{молекулу}$, $14,4\text{ мН/м}$; **IV** – $150\text{ \AA}^2/\text{молекулу}$, $16,0\text{ мН/м}$; **V** – $110\text{ \AA}^2/\text{молекулу}$, $19,7\text{ мН/м}$ [200].

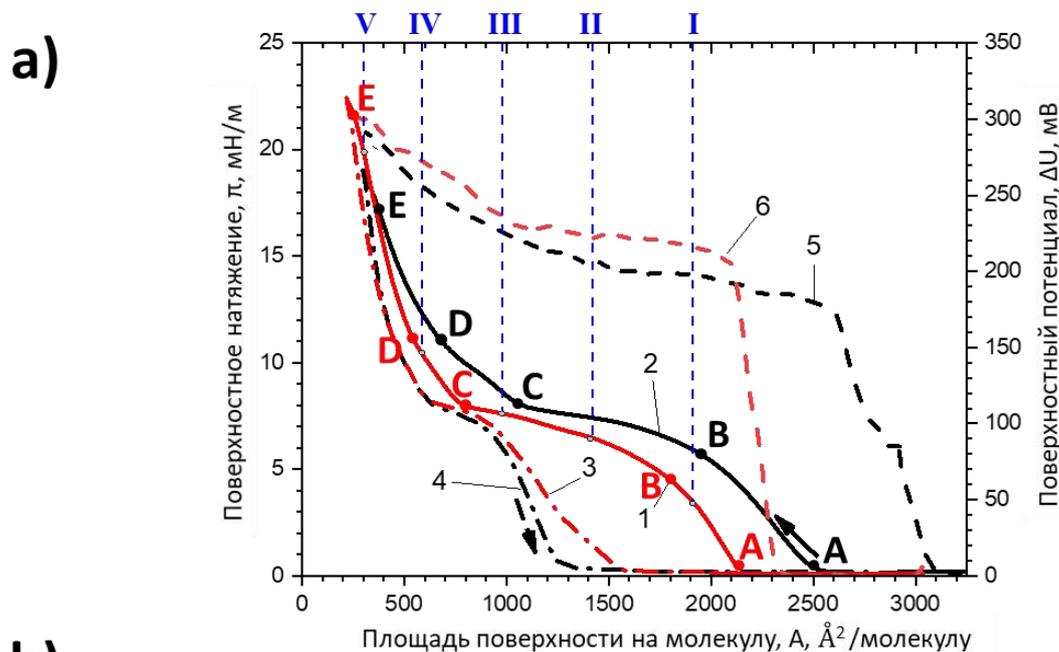
Дальнейшее сжатие монослоя ведет к перегибу в точке **C** и монослой снова становится более жестким (Рисунок 68, **a**, кривая **2**). Последующее увеличение поверхностного давления связано с межмолекулярным взаимодействием и уплотнением уже прошедшими конформационный переход молекулами ПДМС, то есть образовавшиеся ранее спирали ориентируются более перпендикулярно к поверхности [210]. Точка перегиба **D** для ПДМС с гидрофильными функциональными группами ассоциируется со сменой ориентации молекул благодаря связи гидрофильных групп с субфазой (Рисунок 68, **a**, кривая **2**). Поверхностный потенциал растёт на участке **DE**, что связано с присутствием силанольных групп (Рисунок 68, **a**, кривая **1**). При этом, по микроскопии наблюдается сначала повторное образование стабильного монослоя (Рисунок 68, **b-III**), а в конце данного участка начинают возникать дефекты монослоя (Рисунок 68, **b-IV**). Перегиб изотермы поверхностного давления в точке **E** (Рисунок 68, **a**, кривая **2**) и микрофотография при $110 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ (Рисунок 68, **b-V**) свидетельствуют о коллапсе монослоя и начале образования складок неупорядоченного трехмерного состояния ПДМС. Значения поверхностного давления и поверхностного потенциала коллапса хорошо коррелируют с типом концевых групп [209; 212–214].

Перейдём к рассмотрению результатов аналогичных исследований, проведённых для соединений **52** и **i52** и сопоставлению значений, полученных для характеристических точек (Рисунок 69, Таблица 10). Значения характеристических точек выбраны по критериям, приведённым выше для (Рисунок 68, **a**).

Площади на луч характеристических точек изотерм поверхностного давления изучаемых объектов свидетельствуют о сопоставимой площади на луч для соединения **53** и стереорегулярной звезды **52** на участке изотермы поверхностного давления до конформационного перехода. В то же время, набор изомеров звезды **i52** занимают значительно большую площадь: площади на луч в момент начала роста поверхностного давления для луча и для стереорегулярного цикла одинаковы и составляют примерно $550 \text{ \AA}^2/\text{arm}$. Рост поверхностного давления в случае изомеров звезды начинается на площади $625 \text{ \AA}^2/\text{луч}$. После конформационного перехода в области точек **C-E** стереорегулярная звезда показывает наименьшие площади на луч для всех характеристических точек, молекулы изомеров звезды занимают чуть большую площадь, а точки **C-E** изотермы соединения **53** показывают наибольшее значение площади на луч (225 против 66 и 95 \AA^2 для **52** и **i52** соответственно, Таблица 10, Рисунок 68, **a**, кривая **2**; Рисунок 69, **a**, кривые **1** and **2**). Таким образом, один из аспектов влияния предорганизации на упаковку молекул в монослое заключается в уменьшении площади на луч по мере увеличения регулярности образца.

Поверхностное давление конформационного перехода для луча **53** составляет $8,1 \text{ mN/m}$ (Рисунок 68, **a**, кривая **2**, точка **B**), что довольно типично для ПДМС с гидрофильной группой и

M_n порядка 1000 Да. В то же время для стереорегулярной звезды эта величина составляет 4,5 мН/м (Рисунок 69, а, кривая 1, точка В), что сходится с известными значениями для ПДМС с M_n около 3000-4000 Да.



b)

I, 1910 Å²/молекулу **II**, 1420 Å²/молекулу **III**, 980 Å²/молекулу **IV**, 580 Å²/молекулу **V**, 300 Å²/молекулу

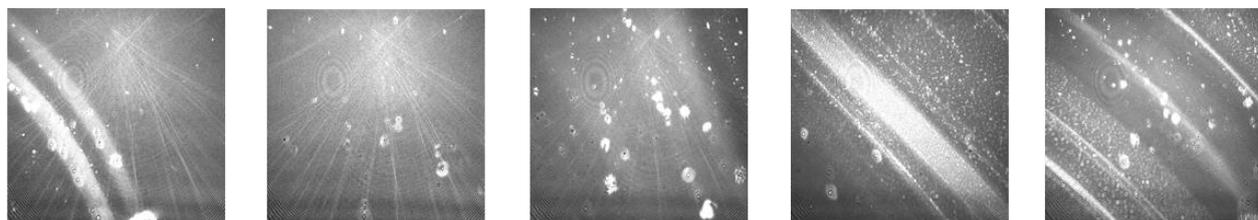


Рисунок 69. **а)** Изотермы поверхностного давления (1, 3) и поверхностного потенциала (6) от площади поверхности на молекулу ленгмюровской пленки соединения **52** (получены при сжатии (1, 6) и расширении (2) барьеров). Изотермы поверхностного давления (2, 4) и поверхностного потенциала (5) от площади поверхности на молекулу ленгмюровской пленки соединения **i52** (получены при сжатии (2, 5) и расширении (4) барьеров). $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. **б)** Микрофотографии поверхности ленгмюровской пленки соединения **52** под углом Брюстера, полученные при прессовании при следующих поверхностных давлениях и площадях на молекулу: **I** – 1920 Å²/молекулу, 6,9 мН/м; **II** – 1420 Å²/молекулу, 6,5 мН/м; **III** – 980 Å²/молекулу, 7,6 мН/м; **IV** – 580 Å²/молекулу, 10,5 мН/м; **V** – 300 Å²/молекулу, 19,9 мН/м. Микрофотографии, полученные для соединения **i52**, были практически такими же и потому здесь не приводятся [200].

Таблица 10. Данные характеристических точек А-Е изотерм π -А и ΔU -А соединений **52**, **i52** и **53**. Точки находятся на перегибах изотерм поверхностного давления сжатия ленгмюровского монослоя, правила построения которых были приведены на Рисунок 68 [200].

		A	B	C	D	E
53	Площадь на молекулу, Å^2	560	395	265	200	225
	Поверхностное давление, мН/м	0	8,1	10,1	12,9	18,7
	Поверхностный потенциал, мВ	170	200	210	225	250
52	Площадь на молекулу, Å^2	2140	1800	800	540	266
	Площадь на звено, Å^2	535	450	200	135	66,5
	Поверхностное давление, мН/м	0	4,5	8	11,2	21,2
	Поверхностный потенциал, мВ	180	220	260	275	300
i52	Площадь на молекулу, Å^2	2500	1940	1050	680	380
	Площадь на звено, Å^2	625	485	262,5	170	95
	Поверхностное давление, мН/м	0	6,0	8,1	11,1	17
	Поверхностный потенциал, мВ	180	200	220	245	285

Сравним давление конформационного перехода изомеров звезды **i52** (6,0 мН/м при площади 1940 Å^2 /молекулу Таблица 10) и стереорегулярной (4,5 мН/м при площади 1800 Å^2 /молекулу Таблица 10). Эти данные показывают, что конформационный переход для изомеров звезды энергетически более затруднен, по сравнению со стереорегулярной. Начало конформационного перехода стереорегулярной звезды происходит одновременно с началом конформационного перехода одного её луча, то есть наблюдается кооперативный эффект, который является следствием стереорегулярности. У изомеров звезды из-за наличия двух типов лучей – над и под плоскостью цикла – конформационный переход затруднен.

Исследование поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровских исследуемых соединений демонстрирует однотипную динамику изменений в ориентации фрагментов макромолекул (Рисунок 68, **а**, кривая **1**; Рисунок 69, **а**, кривые **5** and **6**). Объединение ПДМС-лучей на разветвляющем центре в звездообразную молекулу не препятствует конформационным переходам полимерных цепей при сжатии ленгмюровского монослоя. Сначала происходит спирализация (Damaschun helix formation) или складывание (folding) цепей ПДМС, связанных с субфазой. При малых площадях остаются гидратированы преимущественно только силанольные группы. Снижение значений поверхностного давления в характерных точках на изотермах звезд по сравнению с лучом, указывает на кооперативный переход всех четырех лучей, индуцирующий трансформацию соседних макромолекул (Таблица 10). Эта гипотеза дополнительно подтверждается большей дефектностью поверхности ленгмюровских слоев звезд по данным микроскопии под углом Брюстера (Рисунок 69, **б**).

Также важно отметить, что характеристическая точка **Е**, которая отвечает началу коллапса ПДМС, для стереорегулярной звезды имеет заметно большее значение поверхностного давления 21,2 мН/м, чем для изомеров звезды 17 мН/м (Рисунок 69, **а**, кривые **1** и **2**), что говорит о заметно

большем суммарном взаимодействии стереорегулярной звезды с субфазой на данном участке изотермы. Данный факт, вероятно, связан с кооперативным эффектом триметоксисильных групп, каждая из которых находится по одну сторону плоскости от цикла, а значит – имеет возможность взаимодействовать с субфазой, в результате чего ядро стереорегулярной звезды связано с субфазой сильнее, чем ядра изомеров звезды.

Подытожим. Площади на луч характеристических точек изотерм поверхностного давления изучаемых объектов говорят о влиянии предорганизации на упаковку молекул в монослоях. На участке до конформационного перехода монослой изомеров звезды гораздо менее упорядочен, чем монослой луча и стереорегулярной звезды. После конформационного перехода молекулы звезд занимают меньшую площадь на луч, однако, низкие значения поверхностного давления и микроскопия Брюстера свидетельствует о гораздо меньшей их стабильности на данном участке.

Поверхностное давление и площадь начала конформационного перехода звезды зависят от её стереорегулярности – для набора изомеров звезды характерны меньшая упорядоченность, большие площади начала изотермы поверхностного давления и большее поверхностное давление конформационного перехода по сравнению со стереорегулярной. Причина заключается в наличии двух типов лучей, над и под плоскостью цикла. В то же время, монослой стереорегулярной звезды более устойчив к коллапсу по сравнению с лучом и набором изомеров, что говорит о большем суммарном взаимодействии стереорегулярной звезды с субфазой и кооперативном эффекте взаимодействующих с субфазой триметоксисилильных групп.

3.3.3 Исследование конверсионных покрытий на основе соединения 51

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. Исходя из данных о положительном влиянии предорганизации фрагментов на поверхностную активность (полученных в разделе 3.3.1), 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 **51**, **C-12**, **C-Ph** и **АГМ-9** (Рисунок 70). Далее будут представлены результаты исследований, выполненных коллегами из РХТУ им. Менделеева.

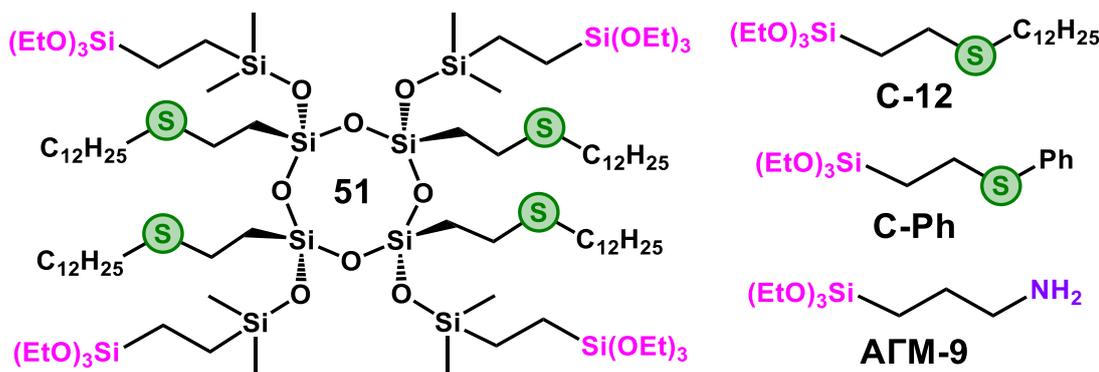


Рисунок 70. Структурные формулы и названия соединений, использованных в данном разделе.

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 критерия оптимизации использовалась толщина покрытия, гидрофобность (которую оценивали по углу смачивания) и защитная способность полученного покрытия. Последняя хорошо коррелировала с толщиной покрытия. Методика нанесения покрытия заключается в выдерживании подложки в растворе соединения **51** 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°) полученное выдерживанием подложки в растворе соединения **51** при температуре раствора 50 °С в течение часа.

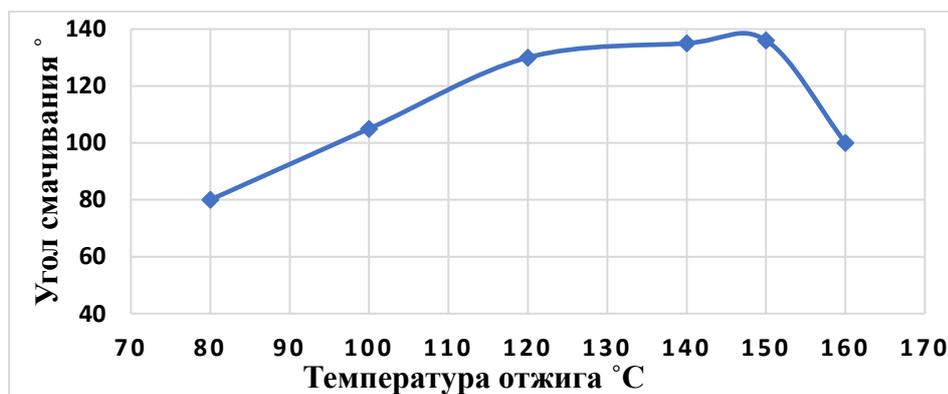


Рисунок 71. График зависимости угла смачивания от температуры отжига покрытия на основе соединения **51**.

Исследование угла смачивания при более высоких температурах позволило не только подобрать оптимальные условия отжига нанесённого покрытия (140 °С), но и определить для покрытия диапазон рабочих температур. Покрытие на основе соединения **51** сохраняет свои свойства до 140-150 °С (Рисунок 71).

Испытание покрытия, полученного в оптимальных условиях на машине Табера показало, что несмотря на небольшую толщину, покрытие всё же обладает некоторой износостойкостью (Таблица 11).

Таблица 11. Испытания на износостойкость конверсионного покрытия на основе соединения **51** 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 °С. Чтобы проверить свойства при низких температурах, было проведено исследование антиобледенительных свойств (Таблица 12).

Таблица 12. Результаты исследования антиобледенительных свойств конверсионного покрытия конверсионного покрытия на основе соединения **51**.

Т, °С	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°С и на 6 день при температуре -25°С, 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 13).

Таблица 13. Результаты испытания конверсионных покрытий на основе соединений **51** и **С-12** в камере соляного тумана.

	Д16	Д16 + С-12	Д16 + 51	Д16 + 51 (после стресс-теста)
Время до появления коррозии, ч	21	132	510	510

Защитную способность конверсионных покрытий исследовали в камере соляного тумана, которые были проведены 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.

Ещё один распространённый способ использования конверсионных покрытий – это использование их в качестве подслоев под краску в составе комплексного лакокрасочного покрытия. Подслой наносится на обрабатываемый металл для улучшения адгезии лакокрасочного материала (ЛКМ) и увеличения защитной способности конечного покрытия. В промышленности для этих целей часто используют **АГМ-9** (гамма-аминопропилтриэтоксисилан). Исследование адгезии краски к подложке, обработанной соединением **51** показало значительное улучшение адгезии (Таблица 14).

Таблица 14. Исследование адгезии акриловой краски с подслоем на основе соединения **51** и без.

Образец	Класс адгезии ASTM D3359	Описание результата
Образец с подслоем	1	Отделилось небольшое количество чешуек покрытия на точках пересечения насечек
Образец без подслоя	3	Покрытие частично отслоилась большими кусками на различных частях квадратов

Испытания в камере соляного тумана таких ЛКП подразумевает нанесение на образец надрезов до металла, после чего оценивается время до появления коррозии.

Таблица 15. Результаты испытания ЛКП, в составе которых использовались конверсионные покрытия на основе соединений **51**, **С-12**, **С-Ph** и **АГМ-9** в камере соляного тумана.

	Д16 + ЛКМ	Д16 + АГМ-9 + ЛКМ	Д16 + С-Ph + ЛКМ	Д16 + С-12 + ЛКМ	Д16 + 51 + ЛКМ
Время до появления коррозии, ч	113	140	370	420	684

Ещё одним свидетельством в пользу более высокой защитной способности покрытия на основе цикла по сравнению с покрытиями на основе силанов (синтезированных по реакции гидротииолирования) являются диаграммы Найквиста (полученные методом импедансной спектроскопии) для покрытий, полученных из этих соединений (Рисунок 72).

В качестве коррозионной среды использовали в 1%-ый раствор NaCl + 1% NaOH. Додецилтиоэтилтриэтоксисилан и додецилтиоэтилтриметоксисилан были получены по реакции гидротииолирования из коммерчески доступных триметокси- и триэтоксисиланов и додецилтиола. Условия реакции аналогичны использованным в работе [185].

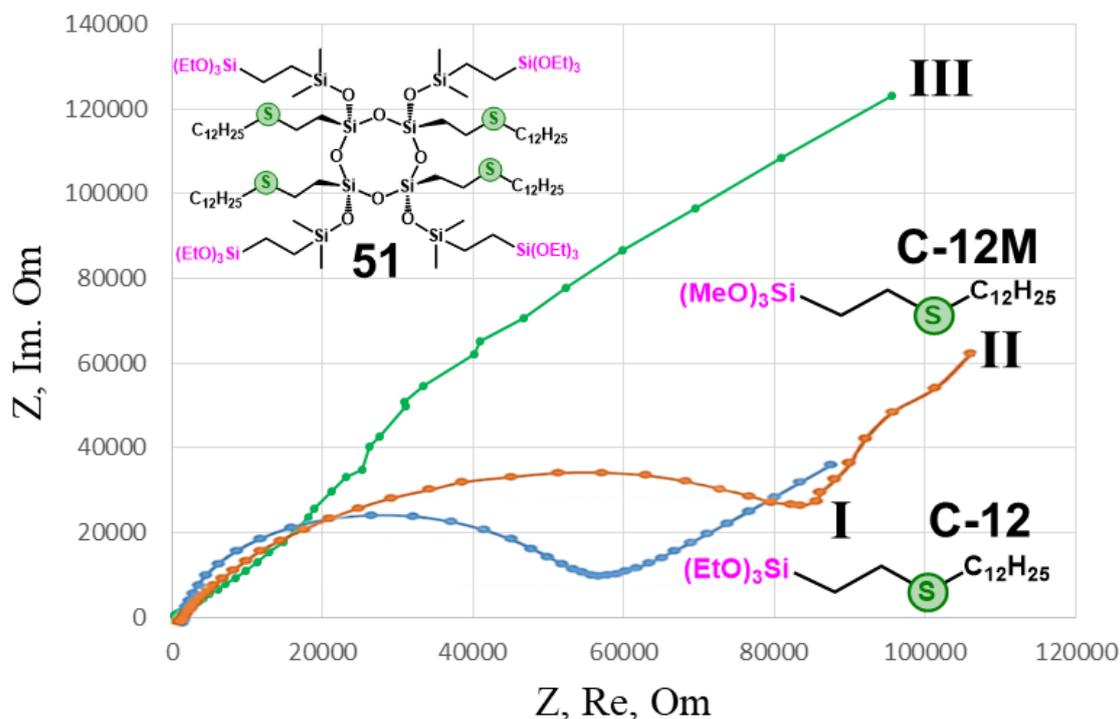


Рисунок 72. Диаграммы Найквиста, полученные для образцов Д16, с покрытиями на основе соединения **51** (кривая **III**) и аналогичных по природе силанов, выбранных в качестве образцов сравнения: додецилтиоэтилтриэтоксисилана (кривая **I**) и додецилтиоэтилтриметоксисилана (кривая **II**).

Данный метод анализа позволяет качественно сравнить защитную способность различных покрытий. Изменение наклона кривой с восходящего на нисходящий свидетельствует о начале коррозионных процессов. Второй перегиб и подъём кривой после убывания характеризуют процессы в подложке, которые протекают после того как покрытие перестаёт работать. Данные, приведённые на Рисунок 72 показывают, что в условиях, в которых покрытия на основе силанов уже полностью утратили защитную способность, покрытие на основе цикла (соединения **51**) продолжает работать. Это говорит о его качественно более высокой защитной способности.

Комплекс антикоррозионных исследований показал значительное превосходство предорганизованного циклического прекурсора конверсионных покрытий (**51**) над силановыми (**АГМ-9**, **С-12**, **С-Ph**). Наблюдаемые показатели качества покрытия улучшаются как при использовании покрытия самого по себе (время до появления коррозии в камере соляного тумана для **С-12** и **51** составило 132 и 510 часов соответственно), так и при использовании его в качестве подслоя под акриловую краску. В последнем случае улучшается адгезия, а время до появления коррозии возрастает в ряду **АГМ-9**, **С-Ph**, **С-12**, **51** (140, 370, 420 и 684 часов соответственно). Исследование конверсионных покрытий методом импедансной спектроскопии также показало качественное превосходство защитной способности покрытия на основе соединения **51** с аналогичными покрытиями на основе **С-12** и **С-12М**.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Исходные вещества и реагенты

Все растворители были очищены перед использованием методами, описанными ранее [215].

Диметилвинилсилан (соединение **1**) получали по известной методике – восстановлением винилдиметилхлорсилана литийалюмогидридом [216].

Цис-тетра[винил(диметилсилокси)]тетрасилоксан (соединение **17**) получали по известной методике [217].

3-(триметоксисилил)-пропан-1-тиол (он же – меркаптопропилтриметоксисилан), тиоуксусная кислота, фенилтиол, 4-хлорфенилтиол, декан-1-тиол, меркаптоянтарная кислота, меркаптоуксусная кислота, 2-(2-метоксиэтокси)-этанол (соединение **1'**), 1H,1H-перфтор-1-нонанол (соединение **5'**) были приобретены у фирмы Acros. Винилдиметилхлорсилан, бензофенон, DMPA, AIBN, трис (пентафторфенил)боран и катализатор Карстеда (раствор в ксилоле, 2 масс % Pt) были приобретены у Sigma-Aldrich.

4.2 Методы исследования

^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si ЯМР спектры регистрировали на приборах Bruker Avance™ 500 и Bruker Avance™ 600 (Германия) (при 500.13 (или 600.22), 160.46, 470.55 и 99.36 МГц для ^1H , ^{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.) 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.) и C_6D_6 (128.06 м.д.). Химические сдвиги ^{29}Si были измерены относительно ТМС, 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 с Фурье-преобразователем Shimadzu IRTracer-100. В качестве образцов использовали таблетки KBr и тонкие слои на окнах KBr.

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографах: "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор – рефрактометр RID - 20А, колонка (Phenogel) – аналитическая 104 Å (размер 300 x 8 мм), калибровка по полистирольным стандартам (PSS), элюент – тетрагидрофуран или толуол; "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор – рефрактометр RID - 20А, колонка (Phenogel) – аналитическая 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-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

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

Масс-спектр 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.

Масс-спектрометрию высокого разрешения (HRMS) соединений проводили с использованием прибора Bruker micrOTOF II с ионизацией электрораспылением (ESI).

Формирование и исследование пленок Ленгмюра проводили на ванне Ленгмюра Minitrough Extended Langmuir (KSV, Финляндия) с максимальной площадью интерфейса 558 см². Скорость сжатия и расширения составляла 22.5 см²/мин. Внешние колебания ванны Ленгмюра гасились на основании с активной виброзащитой (Accurion, Германия). Деминерализованную воду очищали с помощью системы очистки воды Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США) и использовали в качестве субфазы, поддерживаемой при 20 °С термостатом. Поверхностное давление измеряли с точностью 0.1 мН/м методом Вильгельми с использованием шероховатой платиновой пластины. Поверхностный потенциал измеряли с точностью 1 мВ методом вибрирующего электрода (KSV, Финляндия). Изображения микроскопии под углом Брюстера получали с помощью MicroBAM (KSV NIMA, Финляндия). Доверительные интервалы для значений, полученных из изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала, составляют ± 0.1 мН/м для поверхностного давления, ± 20 Å² для площади на молекулу, ± 0.2 Å² для площади на плечо и ± 5 мВ для поверхностного потенциала. Ленгмюровские пленки соединений формировались на поверхности воды из растворов дистиллированного хлороформа (Химмед, Россия) после испарения растворителя. Концентрация растворителя составляла 1 мг/мл. 35 мкл раствора распределяли по микрошприцу. Скорость барьера составляла 25 см²/мин.

Измерение поверхностного натяжения на границе вода-толуольные растворы соединений **59**, **60** и **i60** было проведено с использованием тензиометра с вращающейся каплей (видеотензиометр с вращающейся каплей KRÜSS V2-01 GmbH, Hamburg, Германия). Обе фазы в процессе измерения постоянно термостатировались при температуре 30.0 ± 0.5 °С. Для расчёта поверхностного натяжения было использовано уравнение Воннегута [218].

4.3 Покрытия, методики их нанесения и исследования, использованные в разделе 3.3.3.

Для нанесения покрытий использовались образцы из Д16, размером 8-25 см², полированные с одной стороны шлифовальной шкуркой с размером зерна от 20 до 1200 единиц на 1 мм. Состав алюминиевого сплава Д16:

Массовая доля элементов в составе сплава Д16 по ГОСТ, %									
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Zn	Примеси
91-94,7	0,5	0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	0,1	0,1	<0,3	0,15

Состав раствора обезжиривания: Na₃PO₄ 50 г/л + NaOH 5 г/л. + Na₂SiO₃ 50г/л +ПАВ 5г/л.

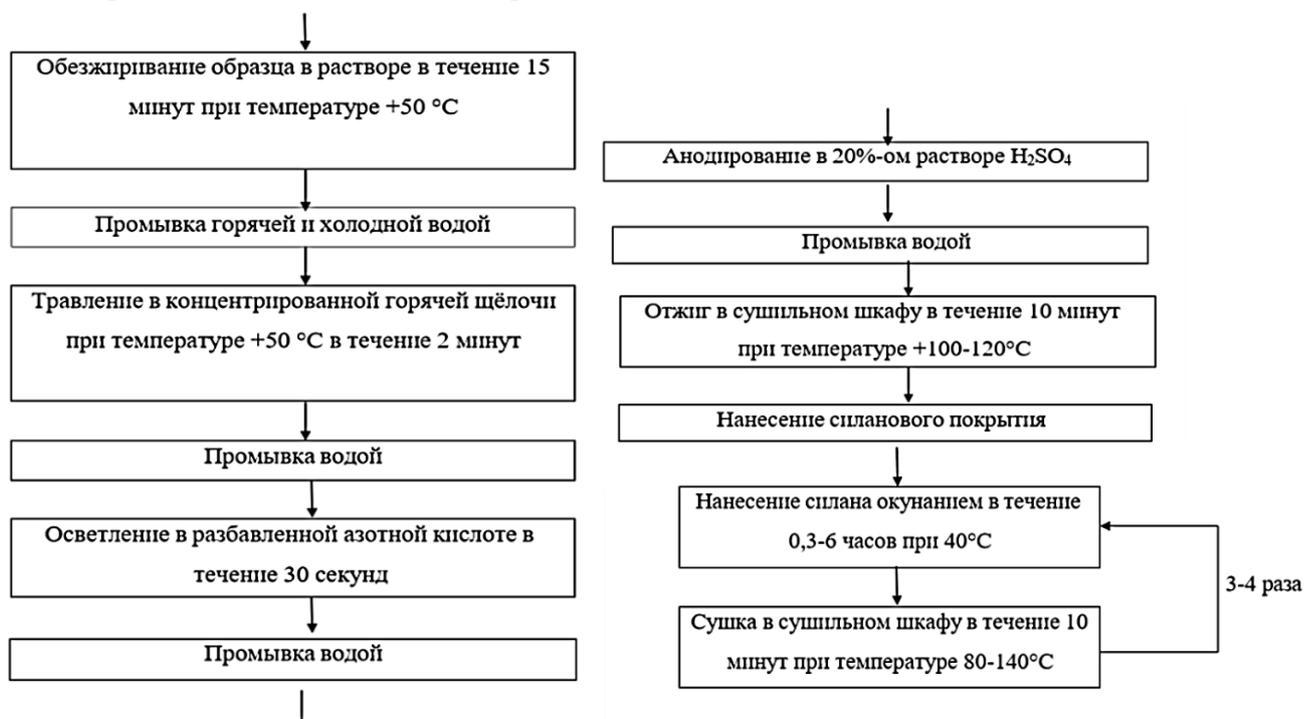
Состав раствора для травления: КОН 120 г/л.

Состав раствора электролита для анодирования: 20%-ый раствор H₂SO₄ +3% H₃PO₄.

Пленкообразующие вещества были использованы в виде 5%-ых растворов в толуоле.

Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат IPC-pro и анализатор частотного отклика FRA (РФ). Эксперименты проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, в качестве рабочего электрода использовался стальной образец, электродом сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный, вспомогательным служил окисно-рутениевый титановый электрод. Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы Dummy Circuits Solver version 2.1. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Алгоритм действий для анодирования алюминия и нанесения покрытия:



Для **определения толщины поверхностных пленок** использовали эллипсометр Sentech SEN reseach 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором. Измеряли значения эллипсометрических параметров ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70° . Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям ψ и Δ (так называемая обратная задача эллипсометрии) рассчитывала компьютерная программа прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей. Погрешность измерений прибора при измерении толщины покрытия составляет ± 2 нм.

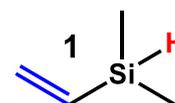
Коррозионные испытания образцов проводились в соответствии с международным стандартом ИСО 9223, принятым в автомобильной промышленности, и в соответствии с ГОСТ 9.401 – 91. [73] В камеру соляного тумана марки Ascott S120Ip (рис. 2.4) образцы помещались под углом 20° испытываемой поверхностью вверх. Затем происходило непрерывное распыление раствора хлористого натрия (50 г/л) при температуре 35°C (ASTM B117). (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.

4.4 Синтез субстратов и реагентов

Диметилвинилсилан (соединение 1)

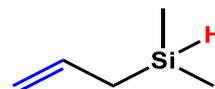
Получали по известной методике – восстановлением винилдиметилхлорсилана литийалюмогидридом [216].



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 0.18 (d, J = 3.6 Hz, 5H), 4.12 – 4.06 (m, 1H), 5.79 (dd, J = 20.1, 3.9 Hz, 1H), 6.02 (dd, J = 14.5, 3.8 Hz, 1H), 6.19 (ddd, J = 20.0, 14.6, 1.9 Hz, 1H).

Синтез аллилдиметилсилана

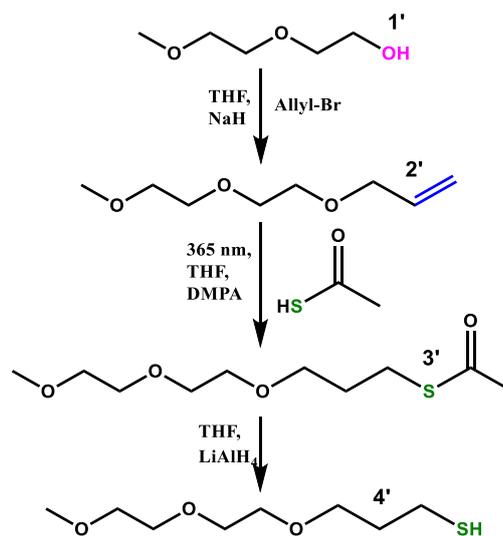
Раствор 30,5 г (0,4 моль, 1 экв.) 3-хлорпроп-1-ена в 160 мл ТГФ медленно добавляли к 12,2 г (0,5 моль, 1,25 экв.) Mg в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем также по каплям добавляли 37,8 г (0,4 моль, 1 экв.) хлордиметилсилана и после окончания прикапывания реакцию смесь непрерывно перемешивали в течение 12 ч. Затем к реакционной смеси добавляли насыщенный раствор NH₄Cl. Раствор отфильтровывали от образовавшегося осадка и к полученному раствору добавляли декан. ТГФ отмывали от этого раствора дистиллированной водой. Органический раствор высушивали в течение ночи безводным сульфатом натрия. Целевой продукт был получен в виде бесцветного масла при помощи дистилляции (T_{кип} = 60°C, при атмосферном давлении) с выходом 72% (28,8 г).



¹H ЯМР (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 5.88 – 5.76 (m, 1H), 4.95 – 4.84 (m, 2H), 3.93 – 3.84 (m, 1H), 1.62 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 0.11 (d, J = 3.6 Hz, 6H).

Синтез 3-[2-(2-метоксиэтокси)-этокси]-пропилена (соединение 2')

Все операции синтеза проводились в атмосфере аргона. Раствор 2-(2-метоксиэтокси)этанола (соединение 1') (10,0 г, 0,0833 моль) в сухом ТГФ (120 мл) по каплям добавляли к суспензии гидрида натрия (2,2 г, 0,0916 моль) в сухом ТГФ (30 мл) при перемешивании. Через 2 ч добавляли раствор аллилбромид (12,1 г, 0,1000 моль) в сухом ТГФ (20 мл), после чего смесь кипятили в течение 5 часов и оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Затем, после фильтрации, растворитель выпаривали. Целевой продукт (12,42 г, выход 93%) очищали дистилляцией.



¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 3.34 (s, 3H); 3.47-3.67 (m, 8H); 3.92-4.08 (d, 2H, J = 5.6 Hz); 5.07-5.30 (m, 1H); 5.79-5.94 (m, 2H).

¹³C ЯМР (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 58.97; 69.36; 70.51; 70.60; 71.88; 72.17; 117.01; 134.70.
ИК: 926, 1110, 1457, 1649, 2873, 3080 см⁻¹.

HRMS (ESI) m/z [M + H]⁺: расч. для [C₈H₁₆O₃ + H]⁺, 161.1172; эксп., 161.1171; [M + NH₄]⁺: расч. для [C₈H₁₆O₃ + NH₄]⁺, 178.1438; эксп., 178.1438; [M + Na]⁺: расч. для [C₈H₁₆O₃ + Na]⁺, 183.0992; эксп., 183.0992.

Синтез 3-[2-(2-(2- метокси)-этокси)-этокси]-пропилтиоацетата (соединение 3')

Смесь соединения 2' (4,00 г, 0,0250 моль), тиоуксусной кислоты (2,09 г, 0,0275 моль), ДМФА (0,1218 г, 0,4752 ммоль) в ТГФ (60 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь фильтровали через силикагель и выпаривали при 1 мБар до получения постоянной массы. В результате было получена бледно-желтая маслянистая жидкость (5,78 г, выход 98% и чистота по GC 96%).

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 1.77-1.89 (quint, 2H, J = 6.8 Hz); 2.30 (s, 3H); 2.86-2.97 (t, 2H, J = 7.2 Hz); 3.36 (s, 3H); 3.44-3.68 (m, 10H).

^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 25.90; 29.48; 30.52; 58.93; 69.47; 70.11; 70.46; 71.85; 195.71.

ИК: 628, 1111, 1692, 2873 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. для $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S} + \text{H}]^+$, 237.1159; эксп., 237.1155; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. для $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S} + \text{NH}_4]^+$, 254.1425; эксп., 254.1421; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. для $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S} + \text{Na}]^+$, 259.0978; эксп., 259.0975.

Синтез 3-[2-(2-метоксиэтокси)-этокси]-1-пропантиола (соединение 4')

Все операции синтеза проводились в атмосфере аргона. Раствор соединения 3' (5,78 г, 0,0245 моль) в сухом эфире (20 мл) добавляли каплями к суспензии алюмогидрида лития (1,39 г, 0,0367 моль) в сухом ТГФ (10 мл) при перемешивании при 0°C. Затем смесь перемешивали в течение 5 часов при комнатной температуре. Далее разлагали избыток ЛАГа и коагулировали осадок путем медленного (по каплям) добавления насыщенного водного раствора NH_4Cl (50 мл) к смеси при перемешивании (в среде аргона и при температуре 0-5°C). Раствор отделяли от осадка фильтрованием, осадок промывали 3 \times 25 мл гексана. Экстракты соединяли с раствором, сушили над Na_2SO_4 и упаривали при 1 мБар. Полученный продукт (3,71 г, выход 74%) был дополнительно очищен дистилляцией (160°C, 1 мБар) для получения целевого соединения.

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 1.30-1.41 (t, 1H, J = 8.0 Hz); 1.79-1.90 (quint, 2H, J = 6.4 Hz); 2.54-2.65 (q, 2H, J = 3.2 Hz); 3.35 (s, 3H); 3.48-3.74 (m, 10H).

^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 21.41; 33.71; 59.02; 69.06; 70.18; 70.58; 71.91.

ИК: 528, 851, 1112, 1456, 2557, 2868, 2921 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. для $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} + \text{H}]^+$, 195.1049; эксп., 195.1055; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. для $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} + \text{NH}_4]^+$, 212.1315; эксп., 212.1322; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. для $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} + \text{Na}]^+$, 217.0889; эксп., 217.0877.

Синтез 1Н,1Н-перфтор-1-нонанил-аллилового эфира (соединение 6')

Соединение 6' было получено по известной методике [219; 220]. 100,04 г (0,22 моль) 1Н,1Н-гептадекафтор-1-нонанола (соединение 5') растворяли в 500 мл сухого диоксана в среде аргона. Порционно добавляли 9,8 г (0,24 моль) NaOH и перемешивали реакционную смесь при температуре 65°C в течение 3 часов. Затем в реакционную смесь по каплям добавляли 34,9 г (0,29 моль) бромистого аллила и перемешивали при нагревании в течение 18 часов. После завершения реакции смесь экстрагировали метил-трет-бутиловым эфиром (2 раза по 500 мл) и 3 раза промывали водой. Органический слой высушивали над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Чистый продукт был получен фракционной перегонкой при пониженном давлении (75-80 мбар). Температура кипения соединения 6' в данных условиях составила 140-143°C. Выход продукта составил 96 г (89%).

¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 5.97 – 5.80 (m, 1H), 5.38 – 5.24 (m, 2H), 4.14 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 3.93 (t, J = 14.0 Hz, 2H).

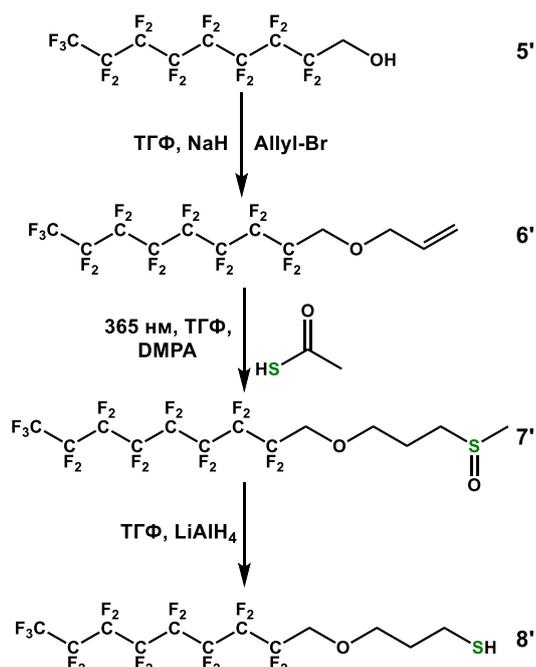
Полное описание данного соединения приведено в работах [219; 220].

Синтез тиоацетоксипропил-1Н,1Н-гептадекафторнонана (соединение 7')

19,11 г (0,039 моль) соединения 6' растворяли в 100 мл сухого метил-трет-бутилового эфира и добавляли 4,45 г (0,058 моль) тиоуксусной кислоты. Добавляли небольшое количество ДМФА и барботировали аргон через смесь в течение 10 мин для удаления растворённого кислорода. Затем смесь облучали ультрафиолетовым светом (365 нм) в течение 16 ч. После завершения реакции смесь промывали раствором карбоната натрия и водой. Высушивали над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Полученный продукт высушивали при пониженном давлении (0,1 мбар) и использовали далее без очистки. Выход продукта составил 20,1 г (88% от теоретического).

¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 3.92 (t, J = 13.9 Hz, 2H), 3.64 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.94 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.95 – 1.81 (m, 2H).

¹³C ЯМР (126 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 195.74 (s), 122.85 (t, J = 33.0 Hz), 119.73 – 118.30 (m), 116.12 – 114.91 (m), 114.83 – 113.42 (m), 112.96 – 111.51 (m), 111.49 – 110.15 (m), 109.31 – 107.45 (m), 107.37 – 103.86 (m), 71.31 (s), 67.87 (t, J = 25.6 Hz), 30.50 (s), 29.56 (s), 25.52 (s).



^{19}F ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): -81.01 (t, J = 10.0 Hz), -119.73 (s), -122.12 (s), -122.88 (s), -123.51 (s), -126.30 (s).

ИК: 2931, 2884, 1696, 1357, 1333, 1243, 1206, 1148, 1135, 1007, 958 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{S} + \text{nH}]^+$ 567.0281, эксп. 567.0290; $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{S} + \text{NH}_4]^+$ 584.0547, эксп. 584.0560; $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{S} + \text{Na}]^+$ 589.0101, эксп. 589.0103; $[\text{M}+\text{K}]^+$ расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{S} + \text{K}]^+$ 604.9840, эксп. 604.9850;

Синтез 3-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гептадекафторнонил)окси)пропан-1-тиола (соединение 8')

0,04 г (1,8 ммоль) металлического натрия растворили в 20 мл сухого этиленгликоля. Смесь перемешивали до полного растворения натрия. Затем по каплям добавляли 20,1 г (0,035 моль) соединения 5' и выдерживали смесь при нагревании с обратным холодильником в течение 2 часов. Реакционную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали 1 Н соляной кислотой и водой. Органический слой высушивали над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Чистый продукт был получен путем фракционной перегонки под вакуумом 0,5 мбар. Температура кипения продукта в данных условиях составила 73-75°C. Выход продукта составил 13,4 г (75%).

^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 3.96 (t, J = 13.8 Hz, 2H), 3.74 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.66 (q, J = 15.1, 7.0 Hz, 2H), 1.96 – 1.90 (m, 2H), 1.37 (t, J = 8.1 Hz, 1H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 118.27 (t, J = 32.9 Hz), 117.60 (t, J = 30.6 Hz), 115.98 (t, J = 33.1 Hz), 115.55 (t, J = 30.8 Hz), 114.00 – 112.50 (m), 111.49 – 110.73 (m), 110.77 – 110.14 (m), 109.06 – 108.11 (m), 70.81 (s), 67.95 (t, J = 25.6 Hz), 33.54 (s), 20.91 (s).

^{19}F ЯМР (282 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): -80.87 (t, J = 10.0 Hz, 3H), -119.67 (s, 2H), -122.07 (s, 6H), -122.81 (s, 2H), -123.45 (s, 2H), -126.22 (s, 2H).

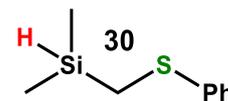
ИК: 662, 706, 1149, 1204, 1241, 1333, 2885, 2944 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_{17}\text{OS} + \text{NH}_4]^+$ 542.0441, эксп. 542.0435.

Синтез диметил((фенилтио)метил)силана (соединение 30, $\alpha\text{-Ph}$)

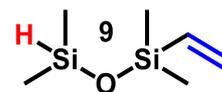
Синтез и описание опубликованы в работе [151].

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 7.35 – 7.27 (m, 4H), 7.18 – 7.11 (m, 1H), 4.14 – 4.07 (m, 1H), 2.29 (d, J = 3.0 Hz, 2H), 0.27 (d, J = 3.7 Hz, 6H).



Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1-винилдисилоксана (соединение 9)

В круглодонную колбу с одним горлом, оснащенную обратным холодильником, загружали 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (43,26 г, 0,322 моль), 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан (20 г, 0,107 моль) и сульфоновую смолу (3,15 г). Смесь нагревали при температуре 70°C в течение 2 часов. После этого раствор отделяли от сульфоновой смолы фильтрованием, а целевой продукт (17,28 г, выход 61% и чистота GC 99%) очищали дистилляцией при атмосферном давлении.



^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.14-0.16 (s, 6H); 0.17-0.23 (d, 6H, J = 2.8 Hz); 4.62-4.76 (septet, 1H, J = 2.8 Hz); 5.66-6.19 (m, 3H).

^{13}C ЯМР (151 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 0.10; 0.86; 131.91; 139.11.

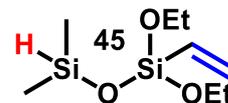
^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): -5.77; 1.79.

ИК: 3046, 2961, 2904, 2125, 1407, 1255, 1061, 1009, 956, 910, 838, 817, 785, 706 cm^{-1} .

CHN: расч. (%) for $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}_2$, MM: 160,36, C, 44.94; H, 10.06; O, 9.98; Si, 35.03. Эксп. (%) C, 44.98; H, 10.03; O, 9.92; Si, 35.07.

Синтез 1,1-диэтокси-3,3-диметил-1-винилдисилоксана (соединение 45)

В двугорлую круглодонную колбу объемом 500 мл с магнитной мешалкой, обратным конденсатором и газозаборником, загружали винилтриэтоксисилан (100,84 г, 0,530 моль) и сухой толуол (100 мл). В колбу добавляли эквивалентное количество NaOH (21,19 г, 0,530 моль) и смесь кипятили до тех пор, пока NaOH полностью не вступит в реакцию. Затем выпаривали толуол и этанол и растворяли полученную соль в гексане (200 мл). Раствор хлордиметилсилана (52,93 г, 0,557 моль) в гексане (50 мл) добавляли к раствору соли, который предварительно охлаждали до -30°C. Полученную смесь перемешивали в течение ночи. Затем раствор отделяли от NaBr фильтрацией, растворитель упаривали, а целевой продукт перегоняли (температура кипения при 20 Торр – 63°C; 78,12 г, выход 67%, чистота по данным ГЖХ – 99%).



^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.17-0.23 (d, 6H, J = 3.6 Hz), 1.11-1.23 (t, 6H, J = 5.2 Hz), 3.67-3.94 (q, 4H, J = 5.2 Hz), 4.64-4.83 (m, 1H), 5.73-6.17 (m, 3H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 0.33, 18.02, 58.16, 130.36, 135.88.

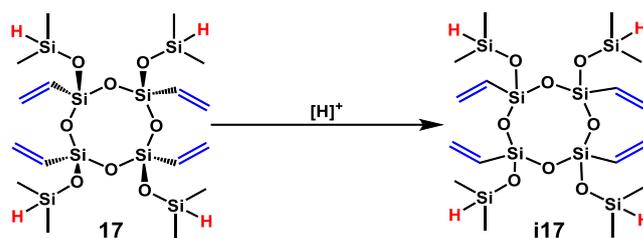
^{29}Si ЯМР (60 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): -64.54, -4.34.

ИК: 2975, 2928, 2885, 2132, 1256, 1168, 1103, 1080, 1010, 962, 905, 837, 771 cm^{-1}

HRMS (ESI) m/z [M - H]⁺ расч. [$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_2$ - H]⁺ 219.0867, эксп. 219.0863.

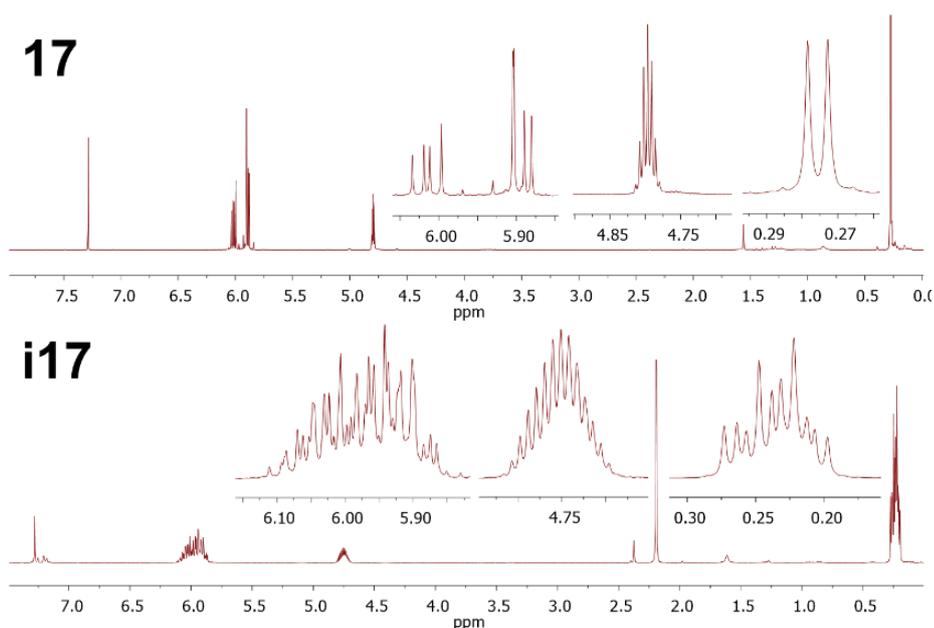
Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис((диметилсилил)окси)-2,4,6,8-тетракисвинил-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксатетрасилоксан (соединение 17)

Стереорегулярный функциональный тетрациclosилсесквиоксан был получен по известной методике [217]. Смесь его изомеров (соединение **i17**) получали каталитической изомеризацией в присутствии кислотного катализатора Amberlyst 15



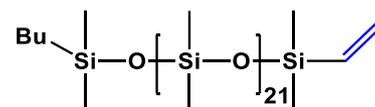
по известной методике [76]. Ниже представлены спектры ^1H ЯМР, которые доказывают

стереорегулярное строение циклосилсесквиоксана **17** и результат его изомеризации в присутствии кислотного катализатора.



Синтез Bu-ПДМС₂₁-Vin

Синтез монофункционального ПДМС проводили методом анионной полимеризации с использованием BuLi в качестве инициатора по методике, описанной в работе [76].



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz) 6.13 (dd, J = 20.3, 14.8 Hz, 1H), 5.94 (dd, J = 14.8, 3.9 Hz, 1H), 5.74 (dd, J = 20.4, 3.9 Hz, 1H), 1.32 (td, J = 7.2, 2.6 Hz, 4H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 0.57 – 0.50 (m, 2H), 0.08 (s, 156H)..

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 139.52, 131.78, 26.54, 25.62, 18.13, 13.97, 1.20.

^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.65, -3.96, -21.81

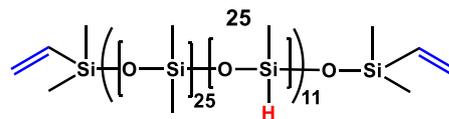
ИК: 2963, 2906, 1446, 1411, 1261, 1093, 1021, 864, 798, 704, 687, 662 cm^{-1} .

MALDI-ToF масспектрометрические данные демонстрируют молекулярно массовый распределение с максимумом при 1790 m/z (1790 – расчётное значение для аддукта с Na^+ для Bu-ПДМС-Vin с 21 полидиметилсилоксановым звеном). Пики в масспектре различались на 74, что соответствует массе одного звена ПДМС.

ГПХ: $M_n = 2.7$ кДа, $M_w = 3.1$ кДа, $M_w/M_n = 1.1$.

Синтез дивинил-терминированного полисилоксана с распределёнными по цепи гидридными группами (соединение 25)

В одnogорлую колбу загружали октаметилциклотетрасилоксан (14.17 г, 47.8 ммоль), тетраметилтетрациклосилоксан (0.68 г, 2.8 ммоль) и тетраметилдивинилдисилоксан (0.15 г, 0.8 ммоль).



Полимеризацию проводили в блоке при перемешивании и температуре 80 °С в течение 8 часов. В качестве катализатора использовали катионообменную смолу Purolite (3 масс.% от общей массы смеси, 0,45 г). После полимеризации полимер растворяли в толуоле и фильтровали от смолы через складчатый фильтр. Затем полимер пересаждали растворением его в толуоле и последующим прикапыванием этанола (5 частей этанола на 1 толуола). После чего полимер упаривали при 1 мбар. и 60 °С в течение 6 ч до постоянной массы.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , Дж/Гц) δ 6.13 (dd, $J = 20.3, 14.9$ Hz, 2H), 5.94 (dd, $J = 14.8, 3.9$ Hz, 2H), 5.74 (dd, $J = 20.2, 4.0$ Hz, 2H), 4.70 – 4.69 (m, 11H), 0.08 (s, 1414 H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 138.72, 0.86.

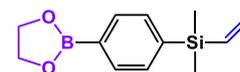
^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ -20.54, -21.92.

ИК: 2964, 2906, 2157, 1412, 1261, 1078, 1022, 913, 865, 804, 703 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 19553$, $M_w = 28236$, $M_w/M_n = 1,44$.

Синтез фенилборонового модификатора

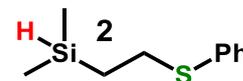
Синтез и описание фенилборонового модификатора приведено в работе [202].



4.5 Синтез продуктов гидротииолирования

Синтез диметил(2-(фенилтио)этил)силана (соединение 2)

Смесь фенилтиола (0,3 г, 2,7 ммоль) и соединения **1** (0,47 г, 5,4 ммоль) в сухом гексане (2 мл) облучали УФ-излучением в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 98% (0,52 г).



^1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , δ/ppm , J/Hz): δ 7.28 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.03 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 6.93 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.00 – 3.95 (m, 1H), 2.83 – 2.78 (m, 2H), 0.90 – 0.85 (m, 2H), -0.10 (d, J = 3.7 Hz, 6H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, C_6D_6 , δ/ppm , jmod): 137.49, 129.04, 128.77, 125.53, 29.56, 14.27, -4.96.

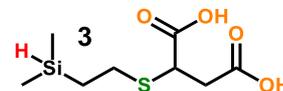
^{29}Si ЯМР (99 МГц, C_6D_6 , δ/ppm): -13.76.

ИК: 3075, 3060, 2958, 2920, 2857, 2115, 1585, 1481, 1439, 1262, 1250, 1164, 1092, 1069, 1026, 1012, 906, 886, 837, 738, 691 cm^{-1} .

CHN: расч. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}_2$, MM: 196.38, C, 61.16; H, 8.21; S, 16.33; Si, 14.30. Эксп. (%) C, 61.14; H, 8.23; S, 16.32; Si, 14.31 %.

Синтез 2-((2-(диметилсилил)этил)тио)янтарной кислоты (соединение 3)

Смесь диметил-(винил)силана (соединение **1**; 0,1 г, 1,2 ммоль) и меркаптоянтарной кислоты (0,17 г, 1,13 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 96% (0,256 г).



Или

Смесь диметил-(винил)силана (соединение **1**; 0,1 г, 1,2 ммоль), меркаптоянтарной кислоты (0,17 г, 1,12 ммоль) и AIBN (3 мг) в сухом ТГФ (1 мл) перемешивали в течение трех часов при 85°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 97% (0,258 г).

^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , ppm, J/Hz): 0.11-0.17 (d, 6H, J = 2.8 Hz); 0.91-1.08 (m, 2H); 2.63-2.70 (m, 1H); 2.78-2.88 (m, 2H); 2.91-2.99 (m, 1H); 3.63-3.70 (m, 1H); 3.89-3.94 (septet, 1H, J = 2.8 Hz).

^{13}C ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , ppm): 172.32, 171.40, 41.17, 35.96, 27.19, 14.08, -5.41.

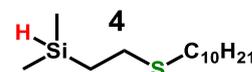
^{29}Si ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , ppm): -13.31.

ИК: 2957, 2114, 1691, 1416, 1308, 1291, 1251, 885 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[M + Na]^+$ расч. $[C_8H_{16}O_4SSi + Na]^+$ 259.0431, эксп. 259.0432; $[M + Na]^+$ расч. $[C_8H_{15}NaO_4SSi + Na]^+$ 281.0250, эксп. 281.0249; $[M + K]^+$ расч. $[C_8H_{15}NaO_4SSi + K]^+$ 296.9990, эксп. 296.9985.

Синтез (2-(децилтио)этил)диметилсилана (соединение 4)

Смесь диметил (винил)силана (соединение 1; 0,1 г, 1,16 ммоль) и декан-1-тиола (0,21 г, 1,2 ммоль) в сухом пентане (5 мл) облучали УФ излучением в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 95% (0,287 г).



Или

Смесь диметил(винил)силана (соединение 1; 0,1 г, 1,15 ммоль), декан-1-тиола (0,21 г, 1,2 ммоль) и AIBN (3 мг) в сухом пентане (1 мл) перемешивали в течение трех часов при 85°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 96% (0,287 г).

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm, J/Hz): 0.08-0.18 (d, 6H, J = 2.8 Hz); 0.85-0.93 (m, 3H); 0.94-1.02 (m, 2H); 1.25-1.42 (m, 14H); 1.52-1.66 (m, 2H); 2.50-2.58 (m, 2H); 2.58-2.65 (m, 2H); 3.86-3.95 (septet, 1H, J = 2.8 Hz).

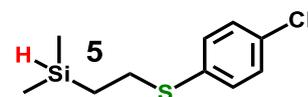
^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): -4.52; 14.12; 14.97; 22.69; 27.90; 29.01; 29.28; 29.33; 29.56; 29.58; 29.62; 31.91; 31.96.

^{29}Si ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): -13.58.

ИК: 2955, 2924, 2853, 2115, 1466, 1249, 905, 886, 836 cm^{-1} .

Синтез (2-((4-хлорфенил)тио)этил)диметилсилана (соединение 5)

Смесь диметил(винил)силана (соединение 1; 0,06 г, 0,71 ммоль) и 4-хлорбензолтиола (0,1 г, 0,69 ммоль) в сухом пентане (2,2 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 96% (0,153 г).



Или

Смесь диметил (винил)силана (соединение 1; 0,06 г, 0,71 ммоль), 4-хлорбензолтиола (0,1 г, 0,68 ммоль) и AIBN (3 мг) в сухом пентане (1 мл) перемешивали в течение трех часов при 85°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 97% (0,153 г).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 0.13-0.16 (d, 6H, J = 2.4 Hz); 0.99-1.05 (m, 2H); 2.97-3.01 (m, 2H); 3.91-3.97 (septet, 1H, J = 2.8 Hz); 7.22-7.34 (m, 4H).

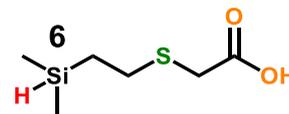
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 135.48, 131.75, 130.47, 128.97, 30.20, 14.44, -4.53.

^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -13.41.

ИК: 2956, 2916, 2116, 1475, 1421, 1389, 1252, 1096, 1011, 905, 884, 836, 813 cm^{-1} .

Синтез 2-((2-(диметилсилил)этил)тио)уксусной кислоты (соединение 6)

Смесь диметил-(винил)силана (соединение **1**; 0,1 г, 1,16 ммоль) и меркаптоуксусной кислоты (0,11 г, 1,2 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Выход целевого продукта составил 97% (0,201 г).



Или

Смесь диметил-(винил)силана (соединение **1**; 0,1 г, 1,15 ммоль), меркаптоуксусной кислоты (0,11 г, 1,2 ммоль) и AIBN (3 мг) в сухом ТГФ (1 мл) перемешивали в течение трех часов при 85°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 98% (0,202 г).

^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , ppm, J/Hz): 0.13 (d, J = 3.6 Hz, 6H), 1.02 – 0.97 (m, 2H), 2.77 – 2.74 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 3.27 (s, 2H), 3.93 – 3.88 (m, 1H).

^{13}C ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , ppm): 170.96, 32.66, 28.01, 13.97, -5.41.

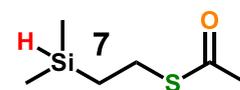
^{29}Si ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , ppm): -13.39.

ИК: 2957, 2116, 2709, 1422, 1297, 1251, 885 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{SSi} + \text{Na}]^+$ 201.0376, эксп. 201.0396.

Синтез 2-(диметилсилил)этилэтантиоата (соединение 7)

Смесь диметил(винил)силана (соединение **1**; 0,11 г, 1,28 ммоль) и тиоуксусной кислоты (0,1 г, 1,3 ммоль) в сухом ТГФ (3,3 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 98% (0,204 г).



Или

Смесь диметил(винил)силана (0,11 г, 1,27 ммоль), тиоуксусной кислоты (0,1 г, 1,3 ммоль) и AIBN (3 мг) в сухом ТГФ (1 мл) перемешивали в течение трех часов при 85°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 98% (0,203 г).

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , ppm, J/Hz): -0.11-(-0.05) (d, 6H, J = 2.8 Hz); 0.78-0.85 (m, 2H); 1.85-1.91 (s, 3H); 2.83-2.89 (m, 2H); 3.94-4.01 (septet, 1H, J = 2.8 Hz).

^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , ppm): 194.09, 29.84, 25.34, 15.12, -5.10.

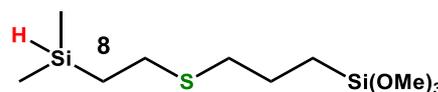
^{29}Si ЯМР (C_6D_6 , δ , ppm): -14.06.

ИК: 2959, 2925, 2899, 2117, 1691, 1253, 1135, 1109, 902, 887 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OSSi} + \text{H}]^+$ 163.0607, эксп. 163.0427; $[\text{M} - \text{H}]^-$ расч. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OSSi} - \text{H}]^-$ 161.0451, эксп. 161.0452.

Синтез 2-(3-(триметоксисилил)-пропилтио)-этилдиметилсилана (соединение 8)

Смесь диметил(винил)силана (соединение 1; 0,05 г, 0,6 ммоль) и 3-(триметоксисилил)пропан-1-тиола (0,11 г, 0,56 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 97% (0,153 г).



Или

Смесь диметил(винил)силана (соединение 1; 0,05 г, 0,6 ммоль), 3-(триметоксисилил)пропан-1-тиола (0,11 г, 0,55 ммоль) и AIBN (3 мг) в сухом ТГФ (1 мл) перемешивали в течение трех часов при 85°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 96% (0,149 г).

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , ppm, J/Hz): -0.06-(-0.02) (d, 6H, J = 3.2 Hz); 0.74-0.81 (m, 2H); 0.84-0.91 (m, 2H); 1.76-1.84 (m, 2H); 2.43-2.51 (m, 4H); 3.40-3.43 (s, 9H); 4.00-4.05 (septet, 1H, J = 2.8 Hz).

^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , ppm): 49.96, 34.72, 27.49, 23.07, 14.77, 8.76.

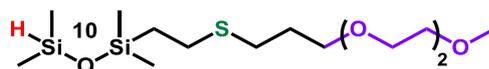
^{29}Si ЯМР (C_6D_6 , δ , ppm): -13.83, -42.75.

ИК: 2942, 2911, 2705, 2113, 1250, 1190, 1088, 904, 886, 814, 762 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{SSi}_2 + \text{Na}]^+$ 305.1033, эксп. 305.1028.

Синтез 1-(2-(децилтио)этил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 10)

Смесь декан-1-тиола (0,052 г, 0,3 ммоль) и соединения 9 (0,143 г, 0,9 ммоль) в сухом гексане (0,5 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов. часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Полученным продуктом было бледное бесцветное масло (0,98 г, выход 98% и чистота по GC 100%).



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.72 – 4.68 (m, 1H), 2.61 – 2.56 (m, 2H), 2.53 (t, J = 7,5 2H), 1.62 – 1.56 (m, 2H), 1.43 – 1.36 (m, 2H), 1.34 – 1.26 (m, 14H), 0.94 – 0.87 (m, 5H combined signal from Si- CH_2 and CH_3 in tiodecyl part), 0.18 (d, J = 2.8 Hz, 6H), 0.12 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 31.90 (s), 31.88 (s), 29.60 (s), 29.57 (s), 29.55 (s), 29.32 (s), 29.28 (s), 29.00 (s), 26.74 (s), 22.68 (s), 18.90 (s), 14.10 (s), 0.85 (s), 0.04 (s).

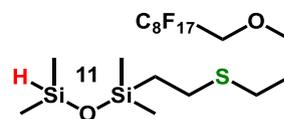
^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): δ 8.19 (s), -6.16 (s).

ИК: 2957, 2926, 2855, 2122, 1254, 1063, 908, 840, 817 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{OSSi}_2 + \text{H}]^+$, 333.2098; эксп., 333.2091.

Синтез 1,1,3,3-tetramethyl-1-(2-(3-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptafluorononyl)-oxy)пропане-1-thio)ethyl)дисилоксана (соединение 11)

Смесь соединения 8' (0,038 г, 0,073 ммоль) и соединения 9 (0,035 г, 0,022 ммоль) была получена облучают ультрафиолетовой лампой в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы, при этом выход целевого продукта (0,048 г) составлял 96%, чистота по ГПХ – 99%.



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): δ 4.73 – 4.68 (m, 1H), 3.96 (t, J = 13.8 Hz, 2H), 3.73 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.64 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.61 – 2.57 (m, 2H), 1.95 – 1.86 (m, 2H), 0.97 – 0.88 (m, 2H), 0.19 (d, J = 2.8 Hz, 6H), 0.12 (s, 6H).;

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): δ 118.27 (t, J = 32.9 Hz), 117.62 (t, J = 30.6 Hz), 115.98 (t, J = 32.7 Hz), 115.57 (t, J = 30.6 Hz), 113.92 – 112.78 (m), 111.42 – 110.84 (m), 110.92 – 110.06 (m), 109.03 – 108.03 (m), 71.54 (s), 67.94 (t, J = 25.6 Hz), 29.40 (s), 28.00 (s), 26.81 (s), 18.79 (s), 0.77 (s), -0.05 (s).

^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): δ -5.99, 8.15;

^{19}F ЯМР (282 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): δ -80.84 (t, J = 9.0 Hz, 3H), -119.64 (s, 2H), -122.06 (s, 6H), -122.80 (s, 2H), -123.42 (s, 2H), -126.20 (s, 2H).

ИК: 2960, 2918, 2886, 2123, 1242, 1212, 1153, 1064, 909, 840 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{SSi}_2 + \text{Na}]^+$ 707.0735, эксп. 707.0723; $[\text{M} + \text{K}]^+$ расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{SSi}_2 + \text{K}]^+$ 723.0474, эксп. 723.0638; $[\text{M} + \text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{F}_{17}\text{O}_2\text{SSi}_2 + \text{H}]^+$ 683.0759, эксп. 683.0752.

Синтез 1-(2-(3-(метил-диметоксисилил)-пропилтио)этил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 12)

Смесь (3-меркаптопропил)-метил-диметоксисилана (0,264 г, 1,47 ммоль) и соединения **9** (0,706 г, 4,2 ммоль) в сухом толуоле (1 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Полученным продуктом было бледное бесцветное масло (0,48 г, выход 96% и чистота по GC 100%).



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.72 – 4.68 (m, 1H), 3.53 (s, 6H), 2.60 – 2.54 (m, 4H), 1.72 – 1.64 (m, 2H), 0.91 (ddd, J = 9.2, 6.4, 3.6 Hz, 2H), 0.79 – 0.73 (m, 2H), 0.21 – 0.17 (m, 6H), 0.14 (s, J = 3.4 Hz, 3H), 0.12 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 50.20, 35.07, 26.64, 23.05, 18.94, 12.69, 0.86, 0.05, -5.77.

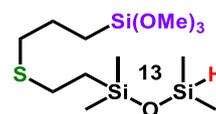
^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 8.18, -1.72, -6.09.

ИК: 2958, 2939, 2916, 2835, 2121, 1414, 1256, 1190, 1166, 1087, 909, 876, 838, 817, 784, 769 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{SSi}_3 + \text{H}]^+$, 341.1453; эксп., 341.1448; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{SSi}_3 + \text{Na}]^+$ 363.1272; эксп., 363.1263.

Синтез 1-(2-(3-(триметоксисилил)-пропилтио)этил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 13)

Смесь (3-меркаптопропил)-триметоксисилана (0,275 г, 1,4 ммоль) и соединения **9** (0,675 г, 4,2 ммоль) в сухом толуоле (1 мл) облучали ультрафиолетовой лампой в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Полученным продуктом было бледное бесцветное масло (0,49 г, выход 98% и чистота по GC 100%).



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.71 – 4.67 (m, 1H), 3.58 (s, 9H), 2.60 – 2.53 (m, 4H), 1.77 – 1.67 (m, 2H), 0.96 – 0.87 (m, 2H), 0.82 – 0.74 (m, 2H), 0.18 (d, J = 2.8 Hz, 6H), 0.12 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 50.52 (s), 34.81 (s), 26.58 (s), 22.88 (s), 18.92 (s), 8.63 (s), 0.85 (s), 0.04 (s).

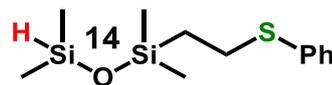
^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 8.19 (s), -6.10 (s), -42.27 (s).

ИК: 2956, 2944, 2916, 2840, 2121, 1255, 1192, 1089, 909, 839, 817, 769 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{SSi}_3 + \text{H}]^+$, 357.1402; эксп., 357.1393; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{SSi}_3 + \text{Na}]^+$ 379.1221; эксп., 379.1213; $[\text{M} + \text{K}]^+$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{SSi}_3 + \text{K}]^+$ 395.0953; эксп., 395.0961.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1-(2-(фенилтио)этил)дисилоксана (соединение 14)

Смесь фенилтиола (0,081 г, 0,7 ммоль) и соединения **9** (0,237 г, 1,4 ммоль) в сухом гексане (1 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 97% (0,19 г).



^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.13-0.15 (s, 6H); 0.19-0.21 (d, 6H, $J = 2.0$ Hz); 0.96-1.02 (m, 2H); 2.99-3.03 (m, 2H); 4.69-4.73 (m, 1H); 7.17-7.37 (m, 5H).

^{13}C ЯМР (151 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 137.12, 128.97, 128.84, 125.71, 28.71, 18.41, 0.88, 0.11.

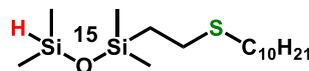
^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 8.14, -5.85.

ИК: 2957, 2121, 1255, 1062, 909, 838, 817, 786 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OSSi}_2 + \text{H}]^+$ 269.0846, эксп. 269.0851; $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OSSi}_2 + \text{NH}_4]^+$ 287.1190, эксп. 287.0944; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OSSi}_2 + \text{Na}]^+$ 293.0822, эксп. 293.1253.

Синтез 1,1,3,3-тетраметила-1-[2-(3-[2-(2- метоксиэтокси)этокси]пропилтио)этил] дисилоксан (соединение 15)

Смесь соединения **4'** (2,00 г, 0,0103 моль) и соединения **9** (3,30 г, 0,0206 ммоль) в ТГФ (30 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт (бледное бесцветное масло) получен с выходом 99% (3,65 г) и чистотой по ГЖХ 95%.



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.07 (s, 6H); 0.11-0.18 (d, 6H, $J = 2.1$ Hz); 0.82-0.91 (m, 2H); 1.77-1.89 (quint, 2H, $J = 7.2$ Hz); 2.46-2.65 (m, 4H); 3.35 (s, 3H); 3.46-3.68 (m, 10H); 4.57-4.71 (m, 1H).

^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 0.02; 0.83; 18.76; 26.72; 28.44; 29.51; 58.99; 69.83; 70.15; 70.51; 71.89.

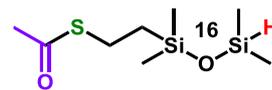
^{29}Si ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): -8.14 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 6.12 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$).

ИК: 841, 911, 1060, 1113, 1256, 1455, 2120, 2873, 2954 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{SSi}_2 + \text{Na}]^+$, 377.1609; эксп., 377.1599.

Синтез 2(ацетилтио)этил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 16)

Смесь тиоуксусной кислоты (0,275 г, 3,6 ммоль) и соединения **9** (1.277 г, 5.4 ммоль) в сухом толуоле (1 мл) облучали ультрафиолетовой лампой в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь выпаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Полученным продуктом было бледное бесцветное масло (0,49 г, выход продуктов присоединения 99%, при селективности по β -аддукту 94%, чистота по GC 99%).



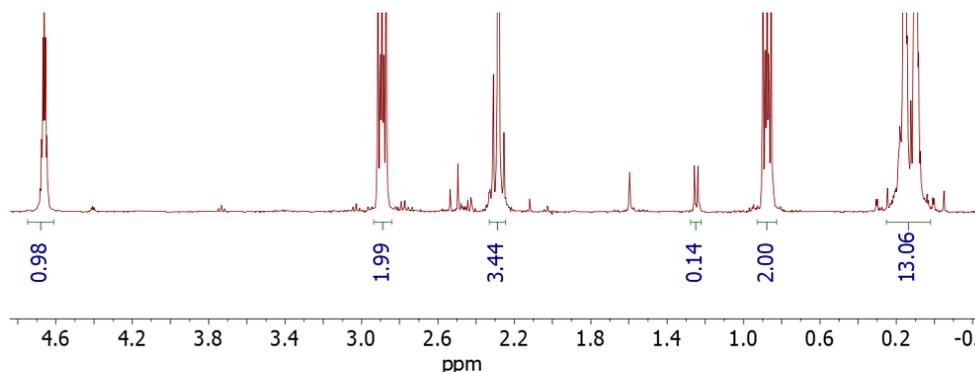
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 4.69 – 4.63 (m, 1H), 2.95 – 2.84 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 0.91 – 0.83 (m, 2H), 0.16 (d, $J = 2.8$ Hz, 6H), 0.10 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 196.20, 30.55, 24.61, 18.77, 0.78, -0.03.

^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ 7.85, -5.86.

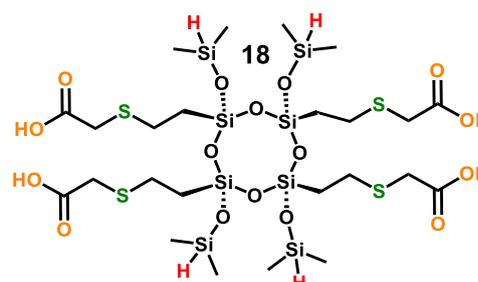
ИК: 2945, 2928, 2900, 2100, 1694, 1412, 1354, 1273, 1255, 1169, 1135, 1103, 1062, 1012, 955, 908, 871, 840, 816, 784, 766, 702, 626 cm^{-1} .

Масс-спектрометрия (MALDI-ToF) m/z расч. для: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSi}_2^+$ 236,07, эксп.: $[\text{M}^+]$ 235,01.



Синтез соединения 18

Смесь меркаптоуксусной кислоты (0,24 г, 1,37 ммоль) и соединения **17** (0,10 г, 0,17 ммоль) в ТГФ (1,3 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Выход целевого продукта 73% (0,16 г).



^1H ЯМР (400 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ/ppm , J/Hz): 0.27-0.31 (d, 24H, $J = 2.0$ Hz); 1.00-1.10 (m, 8H); 2.78-2.83 (m, 8H); 3.30-3.32 (m, 8H); 4.78-4.83 (m, 4H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ/ppm): 171.33, 32.16, 26.65, 13.68, -0.10.

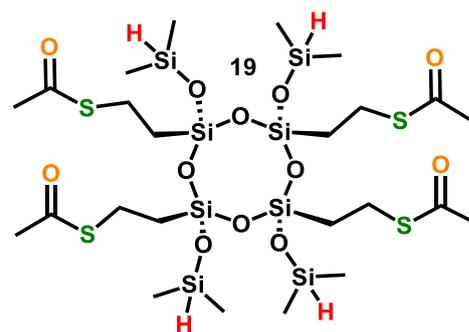
^{29}Si ЯМР (80 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ/ppm): -4.29, -69.60.

ИК: 2961, 2136, 1711, 1422, 1286, 1255, 1114, 1068, 904, 837, 772 cm^{-1} .

CHN: Расч. (%) $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}_8$, MM: 953.62, C, 30.23; H, 5.92; O, 26.84; S, 13.45; Si, 23.56. Эксп. (%) C, 30.18; H, 5.85; O, 26.90; S, 13.48; Si, 23.59.

Синтез соединения 19

А смесь меркаптоуксусной кислоты (0,10 г, 1,37 ммоль) и соединения 17 (0,10 г, 0,17 ммоль) в пентане (2 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Выход целевого продукта 90% (0,13 г).



^1H ЯМР (400 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ/ppm , J/Hz): 0.30-0.34

(d, 24H, J = 2.0 Hz); 1.01-1.11 (m, 8H); 2.27-2.33 (m, 12H); 2.95-3.04 (m, 8H); 4.80-4.85 (m, 4H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ/ppm , DEPT-135): 194.57, 29.71, 23.70, 14.57, -0.12.

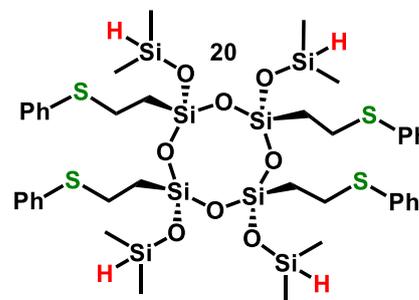
^{29}Si ЯМР (80 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ/ppm): -4.07, -70.08

ИК: 2961, 2930, 2902, 2136, 1735, 1699, 1695, 1684, 1412, 1353, 1282, 1254, 1183, 1116, 1073, 1011, 954, 954, 903, 866, 837, 772, 627, 592 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{NH}_4]^+$ 908.1119, эксп. 908.1113; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{Na}]^+$ 911.0701, эксп. 911.0713; $[\text{M}+\text{K}]^+$ расч. $[\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{K}]^+$ 927.0440, эксп. 927.0452.

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетраakis((диметилсилил)окси)-2,4,6,8-тетраakis(2-фенилтио)этил)-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксатетрасилокана (соединение 20):

Смесь фенилтиола (0,45 г, 4,1 ммоль) и соединения 17 (0,30 г, 0,51 ммоль) в пентане (8 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы и выхода целевого продукта (0,56 г) на уровне 99%.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.23-0.26 (d, 24H, J = 1.6 Hz); 0.93-1.01 (m, 8H); 2.91-2.98 (m, 8H); 4.75-4.78 (m, 4H); 7.21-7.33 (m, 20H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): 136.47, 129.25, 129.00, 126.04, 28.39, 14.16, 0.56.

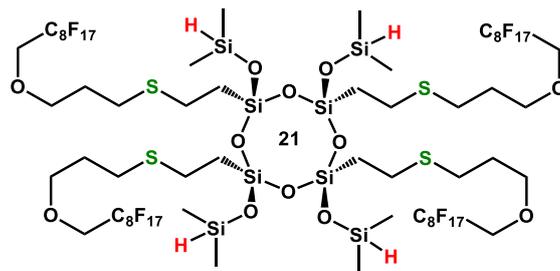
^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): -4, -69.

ИК: 3075, 3059, 2959, 2923, 2900, 2135, 1584, 1481, 1439, 1421, 1277, 1253, 1177, 1123, 1069, 1009, 904, 836, 771, 736, 690, 630 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{NH}_4]^+$ 1042.1976, эксп. 1042.1967; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{Na}]^+$ 1047.1530, м 1047.1937; $[\text{M}+\text{K}]^+$ расч. $[\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{K}]^+$ 1063.1270, эксп. 1063.1291; $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{H}]^+$ 1025.1711, эксп. 1025.1681.

Синтез соединения 21

Смесь соединений **8'** (0,205 г, 0,39 ммоль), соединение **17** (0,044 г, 0,075 ммоль) и AIBN (0,5 мас.%, 4 мг) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Продукт отделяли от непрореагировавшего тиола методом хроматографии или многократного переосаждения в системе толуол-ацетонитрил, взятым в соотношении 1:4 при концентрации раствора продукта в толуоле 10%. Выход целевого продукта (0,17 г) составил 85%.



^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.78 – 4.74 (m, 4H), 3.95 (t, J = 14.0 Hz, 8H), 3.72 (t, J = 6.1 Hz, 8H), 2.62 (t, J = 7.2 Hz, 8H), 2.59 – 2.55 (m, 8H), 1.93 – 1.86 (m, 8H), 0.96 – 0.90 (m, 8H), 0.25 (d, J = 2.7 Hz, 24H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): 118.26 (t, J = 33.1 Hz), 117.68 (t, J = 30.9 Hz), 115.97 (t, J = 33.0 Hz), 115.63 (t, J = 30.8 Hz), 114.02 – 113.45 (m), 113.35 – 112.57 (m), 111.43 – 110.17 (m), 109.02 – 108.01 (m), 71.51 (s), 67.85 (t, J = 25.2 Hz), 29.35 (s), 28.36 – 28.01 (m), 26.36 (s), 14.50 (s), 0.40 (s).

^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): -80.88 (t, J = 9.5 Hz), -119.81 (s), -122.10 (s), -122.85 (s), -123.52 (s), -126.25 (s).

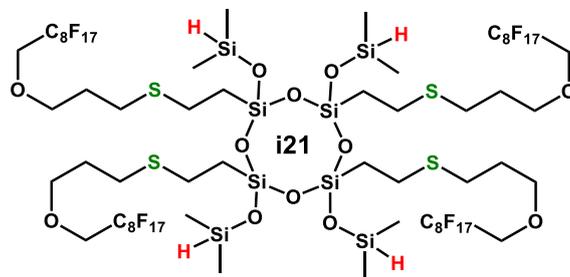
^{29}Si ЯМР (119 МГц, C_6D_6 , δ/ppm): -4.0, -69.4.

ИК: 2961, 2920, 2137, 1203, 1148, 1064, 903, 771, 667 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z: $[\text{M} + \text{H}]^+$ расч. для $[\text{C}_{56}\text{H}_{128}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{H}]^+$ 2682.1259, found 2682.1255.

Синтез соединения i21

Смесь соединений **8'** (0,782 г, 1,49 ммоль), соединение **i17** (0,218 г, 0,373 ммоль) и AIBN (30 мг) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Продукт отделяли от непрореагировавшего тиола методом хроматографии или многократного переосаждения в системе толуол-ацетонитрил, взятым в соотношении 1:4 при концентрации раствора продукта в толуоле 5-10%. Выход целевого продукта после очистки (0,633 г) составил 63%.



^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.75 – 4.71 (m, 4H), 3.92 (t, $J = 13.9$ Hz, 8H), 3.69 (t, $J = 5.8$ Hz, 8H), 2.62 – 2.54 (m, 16H), 1.87 (p, $J = 6.5$ Hz, 8H), 0.93 (tdd, $J = 9.8, 6.5, 2.9$ Hz, 8H), 0.22 (d, $J = 2.8$ Hz, 24H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): 120.47 (s), 118.87 – 116.96 (m), 115.70 (dt, $J = 44.7, 32.2$ Hz), 114.27 – 111.29 (m), 110.77 (dd, $J = 66.6, 32.8$ Hz), 109.17 – 107.68 (m), 106.30 (s), 71.42 (s), 67.80 (t, $J = 24.8$ Hz), 29.97 – 27.64 (m), 27.99 (dd, $J = 13.4, 6.9$ Hz), 27.00 – 24.66 (m), 15.17 – 12.90 (m), 0.35 – 0.22 (m).

^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): -81.08 (d, $J = 10.4$ Hz), -119.82 (s), -122.17 (s), -122.93 (s), -123.58 (s), -126.36 (s).

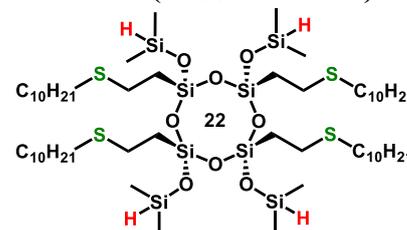
^{29}Si ЯМР (119 МГц, C_6D_6 , δ/ppm): -3.99 – -4.39 (m), -68.41 (s, $J = 17.8$ Hz), -68.56 (s), -68.83 (s), -69.09 (s), -69.61 (s), -69.97 (s).

ИК: 2961, 2922, 2136, 1479, 1423, 1367, 1333, 1242, 1207, 1147, 1065, 1009, 907, 837, 773, 723, 707, 662, 559, 530 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 3,1$ кДа, $M_w = 3,2$ кДа, $M_w/M_n = 1,05$.

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис(2-(децилтио)этил)-2,4,6,8-тетракис((диметилсилил)окси)-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксатетрасилокана (соединение 22):

Смесь децил-1-тиола (0,18 г, 1,02 ммоль), соединения 17 (0,10 г, 0,17 ммоль) и AIBN (5 мас.%, 14 мг) в сухом толуоле (1 мл) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Остаток тиола



отделяли трёхкратным переосаждением в системе толуол-ацетонитрил (1:5, 10% раствор в толуоле). Выход целевого продукта 88% (0,17 г).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.75 – 4.77 (m, 4H), 2.59 – 2.56 (m, 8H), 2.53 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H), 1.63 – 1.56 (m, 8H), 1.42 – 1.37 (m, 8H), 1.32 – 1.27 (m, 48H), 0.96 – 0.92 (m, 8H), 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 0.25 (d, $J = 2.7$ Hz, 24H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , DEPT-135): 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 (80 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): -4.35, -69.75.

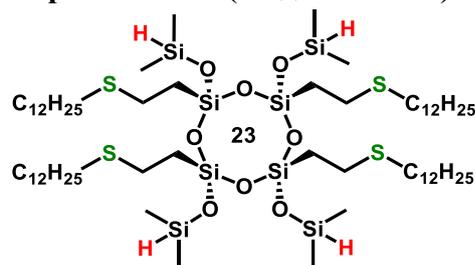
ИК: 2924, 2853, 2137, 1466, 1253, 1176, 1116, 1065, 907, 836, 771 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_{56}\text{H}_{128}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{H}]^+$ 1281.6719, эксп. 1281.6674; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ расч. $[\text{C}_{56}\text{H}_{128}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{NH}_4]^+$ 1298.6984, эксп. 1298.6937; $[\text{M} + \text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{56}\text{H}_{128}\text{O}_8\text{S}_4\text{Si}_8 + \text{Na}]^+$ 1303.6538, эксп. 1303.6566.

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис(2-(додецилтио)этил)-2,4,6,8-

тетракис((диметилсилил)окси)-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксатетрасилокана (соединение 23):

Смесь додецил-1-тиола (0,539 г, 2,67 ммоль), соединения **17** (0,30 г, 0,513 ммоль) и AIBN (5 мас.%, 40 мг) в сухом толуоле (1 мл) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Остаток тиола отделяли трёхкратным переосаждением в системе толуол-ацетонитрил (1:5, 10% раствор в толуоле). Выход целевого продукта 88% (0,17 г).



^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 5.08 (m, $J = 5.5, 2.7$ Hz, 4H), 2.87 – 2.81 (t, 8H), 2.58 – 2.53 (t, 8H), 1.67 (m, $J = 15.0, 7.4$ Hz, 8H), 1.42 (t, 8H), 1.33 (s, 48H), 1.26 – 1.21 (t, 8H), 0.93 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 0.32 (d, $J = 2.8$ Hz, 24H).

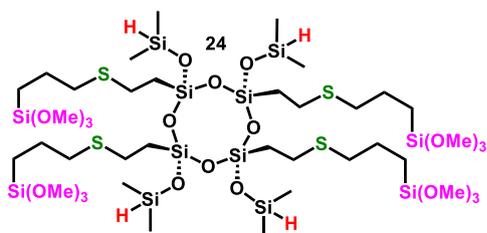
^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 32.50 (d, $J = 24.6$ Hz), 30.35 – 30.05 (m), 29.89 (s), 29.52 (s), 27.00 (s), 23.17 (s), 15.25 (s).

^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ -4.45 (s), -69.28 (s).

ИК: 2956, 2924, 2854, 2138, 1467, 1420, 1378, 1278, 1253, 1176, 1115, 1068, 1008, 906, 836, 771, 722 cm^{-1} .

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис((диметилсилил)окси)-2,4,6,8-тетракис(2-((3-(триметоксисилил)пропил)тио)этил)-тетрасилоксана (соединение 24)

Смесь (3-меркаптопропил)триметоксисилана (0,201 г, 0,975 ммоль) и соединения **17** (0,100 г, 0,171 ммоль) в сухом толуоле (1 мл) и AIBN (0,5 мас.%, 2 мг) в сухом толуоле (1 мл) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Выход целевого продукта 97% (0,19 г).



^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 4.75 (dp, $J = 5.3, 2.6$ Hz, 4H), 3.57 (s, 36H), 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 16H), 1.74 – 1.67 (m, 8H), 0.94 – 0.90 (m, 8H), 0.80 – 0.76 (m, 8H), 0.24 (d, $J = 2.8$ Hz, 24H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): 50.51, 34.96, 26.27, 22.83, 14.63, 8.64, 0.51.

^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): -4.37, -42.27, -69.77.

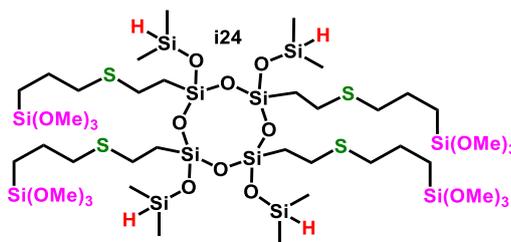
ИК: 2943, 2840, 2136, 1456, 1418, 1341, 1281, 1254, 1180, 1088, 1009, 953, 907, 816, 771, 630 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z: $[M+NH_4]^+$ расч. $[C_{40}H_{104}O_{20}S_4Si_{12} + NH_4]^+$ 1388.3548, эксп. 1388.3507; $[M+Na]^+$ расч. $[C_{40}H_{104}O_{20}S_4Si_{12} + Na]^+$ 1392.3126, эксп. 1392.3123; $[M+K]^+$ расч. $[C_{40}H_{104}O_{20}S_4Si_{12} + H]^+$ 1409.2645, эксп. 1409.2841;

MALDI-ToF m/z: $[M+Ag]^+$ расч. $[C_{40}H_{104}O_{20}S_4Si_{12} + Ag]^+$ 1475.23, эксп. 1477.33.

Синтез 2,4,6,8-тетракис((диметилсилил)окси)-2,4,6,8-тетракис(2-((3-триметоксисилил)-пропил)-тио)-этил)-тетрасилоксана (соединение i24)

Смесь (3-меркаптопропил)-триметоксисилана (0,390 г, 2,04 ммоль), соединения **i17** (0,290 г, 0,51 ммоль) и AIBN (0,5 масс%, 4 мг) в сухом толуоле (1 мл) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь упаривали при 1 Торр до постоянной массы. Выход целевого продукта 97% (0,658 г).



¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆, δ/ppm, J/Hz): 5.02 (ddq, J = 14.4, 8.7, 2.8 Hz, 4H), 3.44 (td, J = 6.6, 3.0 Hz, 36H), 2.83 (dtdd, J = 9.9, 8.4, 7.2, 3.6 Hz, 8H), 2.59 – 2.52 (m, 8H), 1.90 – 1.79 (m, 8H), 1.30 – 1.15 (m, 8H), 0.87 – 0.72 (m, 8H), 0.33 – 0.24 (m, 24H).

¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆, δ/ppm) 50.45, 35.36, 26.69, 23.60, 15.34, 9.29, 0.82.

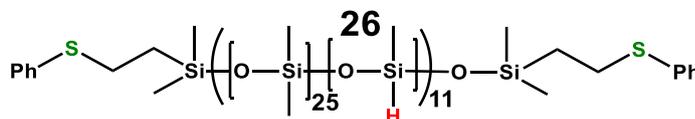
²⁹Si ЯМР (119 МГц, C₆D₆, δ/ppm) -4.01, -4.09, -4.24, -4.43, -42.65, -67.70, -67.76, -67.96, -68.22, -68.76, -69.12.

ИК: 2942.37, 2840, 2134, 1457, 1419, 1341, 1281, 1254, 1181, 1087, 1011, 953, 905, 816, 772, 630 см⁻¹.

MALDI-ToF m/z: $[M+Ag]^+$ расч. $[C_{40}H_{104}O_{20}S_4Si_{12} + Ag]^+$ 1475.23, эксп. 1477.10.

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи гидридными и концевыми тиофенильными фрагментами (соединение 26)

В прокаленную и остуженную под аргоном пробирку заливали 6 мл сухого обескислороженного толуола. Далее в



пробирку загружали 1 г (0.056 ммоль) полимера **25**, фенилтиол (0,062 г, 0,56 ммоль) и 20 мг AIBN. Смесь перемешивали в течение 8 часов при 85 °С. После этого продукт переосаждали. Для этого к толуольному раствору полимера в пробирке при перемешивании прикапывали 3 части сухого ацетонитрила и оставляли на сутки. Данную процедуру проделывали 3 раза и затем продукт упаривали при 1 мбар. до получения постоянной массы, а выход целевого продукта после всех операций переосаждения составил 75% (0,76 г).

^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3) δ 7.36 – 7.29 (m, 6H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 4.74 – 4.70 (m, 12H), 3.05 – 2.98 (m, 4H), 1.37 – 1.26 (m, 4H), 1.02 – 0.97 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 0.19 – 0.03 (m, 1700H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3) δ 137.16 (s), 128.94 (s), 128.80 (s), 125.64 (s), 31.60 (s), 28.72 (s), 22.66 (s), 18.46 (s), 14.12 (s), 9.31 (s), 1.50 – -0.01 (m).

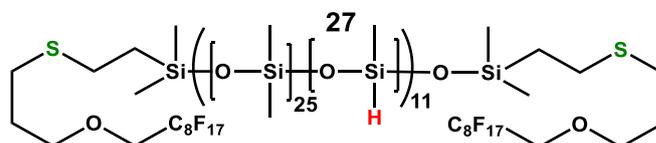
^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3) δ -20.56 (s), -21.94 (s).

ИК: 2964, 2906, 2157, 1447, 1413, 1260, 1091, 1019, 913, 865, 799, 760, 703 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 18$ кДа, $M_w = 26$ кДа, $M_w/M_n = 1,5$.

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи гидридными и концевыми тиофенильными фрагментами (соединение 27)

В прокаленную и остуженную под аргоном пробирку заливали 6 мл сухого обескислороженного толуола. Далее в пробирку загружали 0.5 г (0.028 ммоль) полимера **25**, соединение **8'** (0,120 г, 0,229 ммоль) и 15 мг AIBN. Смесь перемешивали в течение 8 часов при 85 °С. После этого продукт переосаждали. Для этого к толуольному раствору полимера в пробирке при перемешивании прикапывали 3 части сухого ацетонитрила и оставляли на сутки. Данную процедуру проделывали 3 раза и затем продукт упаривали при 1 мБар. до получения постоянной массы, а выход целевого продукта после всех операций переосаждения составил 72% (0,38 г).



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ 4.71 – 4.62 (m, 12H), 3.92 (t, $J = 13.8$ Hz, 4H), 3.68 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 2.65 – 2.49 (m, 4H), 1.85 (dd, $J = 13.1, 6.9$ Hz, 4H), 0.93 – 0.83 (m, 4H), 0.22 – -0.11 (m, 1500H).

^{13}C ЯМР (101 MHz, CDCl_3) δ 71.48 (s), 29.35 (s), 27.95 (s), 1.49 – 0.39 (m).

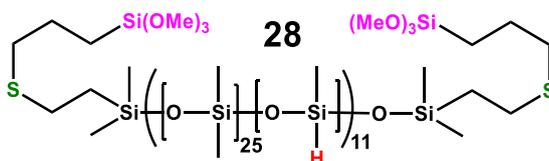
^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3) δ -20.60 (s), -21.66 – -22.09 (m).

ИК: 2964, 2906, 2157, 1413, 1262, 1217, 1094, 1023, 913, 865, 800, 705, 662 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 20$ кДа, $M_w = 29$ кДа, $M_w/M_n = 1,4$.

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи гидридными и концевыми триметоксисилильными группами (соединение 28)

В прокаленную и остуженную под аргоном пробирку заливали 7 мл сухого обескислороженного толуола. Далее в пробирку загружали 1 г (0.056 ммоль) полимера **25**, (3-меркаптопропил)триметоксисилан (0,11 г, 0,56 ммоль) и 20 мг AIBN. Смесь перемешивали в течение 8 часов при 85 °С. После этого продукт переосаждали. Для этого к



толуольному раствору полимера в пробирке при перемешивании прикапывали 3 части сухого ацетонитрила и оставляли на сутки. Данную процедуру проделывали 3 раза и затем продукт упаривали при 1 мбар. до получения постоянной массы, а выход целевого продукта после всех операций переосаждения составил 69% (0,7 г).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , Дж/Гц) δ 4.69 (s, 11H), 3.57 (s, 18H), 2.56 (q, $J = 8.0, 7.0$ Hz, 8H), 1.75 – 1.48 (m, 4H), 0.93 – 0.85 (m, 4H), 0.80 – 0.70 (m, 4H), 0.08 (s, 1414H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 50.67, 35.01, 23.05, 8.81, 1.19.

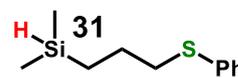
^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ -20.56, -21.94.

ИК: 2964, 2906, 2821, 2156, 1932, 1446, 1413, 1260, 1079, 1020, 913, 865, 798, 703 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 24$ кДа, $M_w = 34$ кДа, PDI = 1,4.

Синтез диметил(3-(фенилтио)пропил)силана (соединение 31 γ -Ph)

Смесь фенилтиола (0,3 г, 2,7 ммоль) и аллилдиметилсилана (0,541 г, 5,4 ммоль) в гексане (2 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом 97% (0,55 г).



^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 7.41 – 7.31 (m, 4H), 7.25 – 7.19 (m, 1H), 3.91 (dp, $J = 7.1, 3.6$ Hz, 1H), 3.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.81 – 1.69 (m, 2H), 0.83 – 0.75 (m, 2H), 0.12 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 136.77 (s), 128.96 (s), 128.76 (s), 125.66 (s), 36.79 (s), 24.30 (s), 13.70 (s), -4.58 (s).

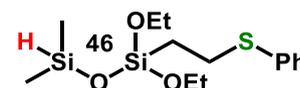
^{29}Si ЯМР (99 МГц, C_6D_6 , δ/ppm): 13.20.

ИК: 2955, 2922, 2111, 1585, 1481, 1439, 1250, 886, 837, 737, 690 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. $[\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{SSi} + \text{H}]^+$ 209.0815, эксп. 209.0836.

Синтез 1,1-диэтокси-3,3-диметил-1-(2-(фенилтиол)-этил)-дисилоксана (соединение 46):

Смесь фенилтиола (0,45 г, 4,1 ммоль) и соединения 45 (0,30 г, 0,51 ммоль) в пентане (8 мл) облучали УФ-излучением (365 нм) в течение 4 часов при перемешивании при комнатной температуре. После этого облученную смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Полученным продуктом было бледное бесцветное масло. Выход: 97% (0,51 г).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.21-0.28 (d, 6H, $J = 1.6$ Hz); 0.99-1.07 (m, 2H); 1.19-1.28 (t, 6H, $J = 4.8$ Hz); 3.00-3.06 (m, 2H); 3.76-3.86 (quartet, 4H, $J = 4.4$ Hz); 4.74-4.80 (m, 1H); 7.15-7.36 (m, 5H).

^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 136.80, 129.09, 128.83, 125.76, 58.37, 28.26, 18.27, 12.49, 0.58.

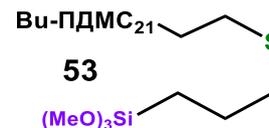
^{29}Si ЯМР (80 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): -4.24, -54.38.

ИК: 2973, 2925, 2890, 2130, 1255, 1171, 1079, 959, 906, 772, 739 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{SSi}_2+\text{Na}]^+$ 353.1033, эксп. 353.1034.

Синтез телехелиевого полидиметилсилоксана с триметоксисилильной концевой группой (соединение 53)

Смесь (3-меркаптопропил)триметоксисилана (0.4 г, 2.03 ммоль, изб. 80%) и **Vin-ПДМС₂₁-Bu** (2 г, 1.13 ммоль) и AIBN (5 мас.%, 40 мг) в сухом толуоле (2.5 мл) перемешивали в течение 5 часов при 80°C. После этого смесь дважды переосаждали в смеси растворитель:переосадитель толуол:ацетонитрил (1:5). Затем продукт упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта после очистки составил 80% (1.77 г).



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz) 3.57 (s, 9H), 2.60 – 2.50 (m, 4H), 1.71 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.34 – 1.26 (m, 4H), 0.89 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 0.79 – 0.74 (m, 2H), 0.56 – 0.51 (m, 2H), 0.07 (s, 156H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 50.69, 34.99, 26.83, 26.83, 25.59, 23.03, 19.18, 18.10, 13.95, 8.79, 1.94 – 0.17.

^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.65, 5.98, -21.01, -21.87, -42.18.

ИК: 2962, 2907, 2841, 1446, 1413, 1261, 1192, 1089, 1021, 864, 798, 704, 687, 662 cm^{-1} .

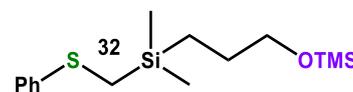
ГПХ: $M_n = 3.1$ кДа, $M_w = 3.6$ кДа, PDI = 1.2.

Данные масс-спектра MALDI-ToF показали распределение полимерной цепи с максимумом при m/z 2071 (2071 рассчитано для аддукта с Ag^+). Разница между пиками составляет 74, что соответствует диметилсилоксановому звену.

4.6 Синтез продуктов гидросилилирования

Синтез (3-(диметил((фенилтио)метил)силил)пропокси)-триметилсилана (соединение 32)

Смесь соединения **30** (0.051 г, 0.28 ммоль), аллилокси-(триметил)силана (0.11 г, 0.84 ммоль) и катализатора Карстеда (0.001% моль) в толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 48 часов при 60°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы. Выход целевого продукта (0.087 г) составил 99%.



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 7.34 – 7.28 (m, 4H), 7.14 (tt, J = 7.0, 1.7 Hz, 1H), 3.59 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.23 (s, 2H), 1.68 – 1.59 (m, 2H), 0.71 – 0.64 (m, 2H), 0.20 (s, 6H), 0.16 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 140.34, 128.69, 126.05, 124.66, 65.37, 26.94, 16.96, 10.81, -0.40, -3.29.

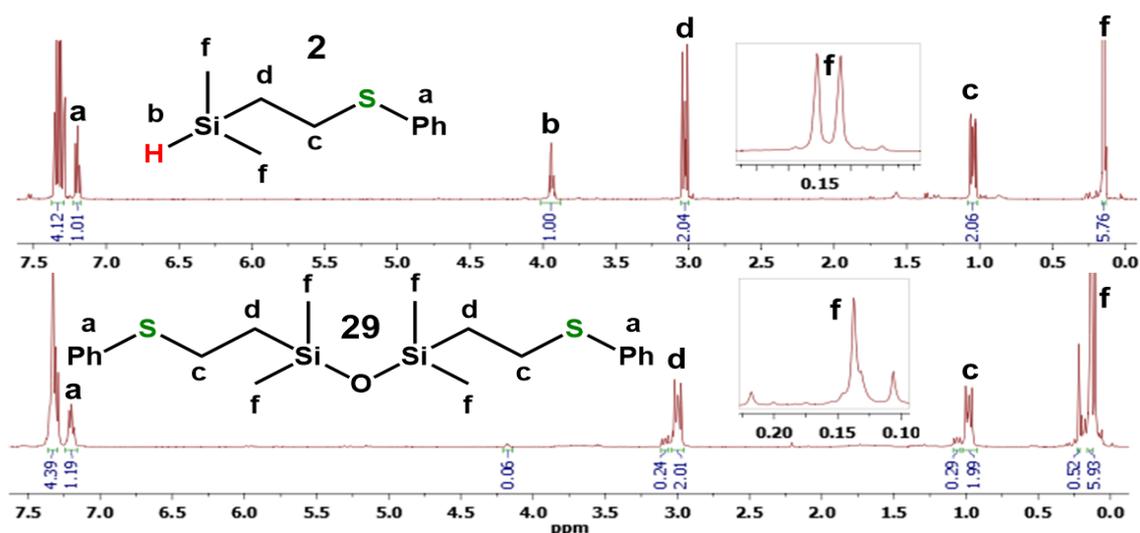
^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 17.22, 3.33.

ИК: 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 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{OSSi}_2 + \text{H}]^+$ 313.1472, found 313.1475; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ calcd for $[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{OSSi}_2 + \text{NH}_4]^+$ 330.1738, found 330.1732; $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{OSSi}_2 + \text{Na}]^+$ 335.1292, found 335.1293.

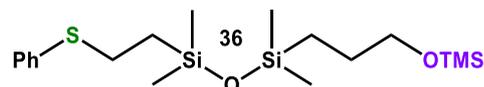
Результат гидросилилирования фенилтиоэтилдиметилсилана (соединения 2)

Смесь соединения **2** (0.051 г, 0.24 ммоль), аллилокси-(триметил)силана (0.094 г, 0.72 ммоль) и катализатора Карстеда (в разных опытах использовались количества около 0.1, 0.3, 1 и 3% моль) в толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 72 часов при 60, 80 или 100°C. Исследование полученной смеси методом ЯМР ^1H показывает, что образования продукта гидросилилирования не происходит (см. рисунок ниже). При этом без доступа кислорода воздуха никакие процессы не протекают, если проводить реакцию в присутствии кислорода – идет реакция дегидроконденсации с образованием соответствующего дисилоксана **29** (см его описание в разделе 4.7).



Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1-(2-(фенилтио)этил)-3-(3- ((триметилсилил)окси)пропил)дисилоксана (соединение 36)

Смесь соединения **14** (0,18 г, 0,67 ммоль), аллилокси-
(триметил)силан (0,17 г, 1,33 ммоль), катализатор Карстеда
(0,5 мол %) в толуоле (0,7 мл) перемешивали в течение 24 часов при 60°C. После этого
полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого
продукта (0,26 г) составил 95%.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.07-0.09 (s, 6H); 0.11-0.13 (s, 6H); 0.13-0.14 (s, 9H);
0.47-0.52 (m, 2H); 0.94-0.99 (m, 2H); 1.52-1.59 (m, 2H); 2.96-3.02 (m, 2H); 3.52-3.56 (t, 2H, J = 4.8
Hz); 7.16-7.35 (m, 5H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): 137.17, 128.91, 128.83, 125.66, 65.46, 28.79, 26.56, 18.58,
14.05, 0.44, 0.29, - 0.39.

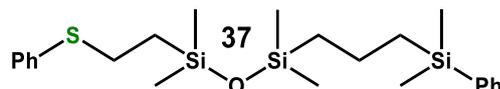
^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): 17.02, 8.72, 5.93.

ИК: 2956, 1252, 1092, 1060, 840, 796, 737, 691 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{SSi}_3 + \text{Na}]^+$ 423.1636, found 423.1621.

Синтез 1-(3-(диметил(фенил)силил)пропил)-1,1,3,3-тетраметил-3-(2- (фенилтио)этил)дисилоксана (соединение 37)

Смесь соединения **14** (0.2 г, 0.74 ммоль),
аллил(диметил)фенилсилан (0.26 г, 1.48 ммоль),
катализатор Карстеда (1% моль) в толуоле (0.6 мл) перемешивали в течение 24 часов при 80°C.
После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход
целевого продукта (0.32 г) составил 97%.



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.06-0.08 (s, 6H); 0.11-0.12 (s, 6H); 0.30-0.32 (s, 6H); 0.61-0.66 (m, 2H); 0.84-0.89 (m, 2H); 0.95-1.00 (m, 2H); 1.40-1.47 (m, 2H); 2.99-3.03 (m, 2H); 7.19-7.57(m, 10H).

^{13}C ЯМР (80 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 139.67, 137.23, 133.59, 128.87, 128.80, 127.76, 125.67, 28.78, 22.92, 20.14, 18.59, 17.87, 0.54, 0.46, -2.90.

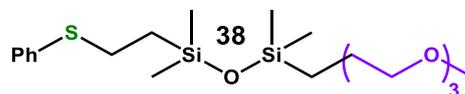
^{29}Si ЯМР (80 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.96, 5.65, -3.73.

ИК: 3075, 3059, 2953, 2924, 2877, 1585, 1480, 1439, 1253, 1059, 841, 796, 737, 690 cm^{-1} .

CHN: Calc. (%) for $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{OSSi}_3$, MM: 446.87, C, 61.82; H, 8.57; O, 3.58; S, 7.18; Si, 18.85.
Found: (%) C, 61.75; H, 8.51; O, 3.57; S, 7.22; Si, 18.95.

Синтез 12,12,14,14-тетраметил-16-(фенилтио)-2,5,8,13-тетраокса-12,14-дисилагексадекана (соединение 38)

Смесь соединения **14** (0.2 г, 0.74 ммоль), 3-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]-проп-1-ен (0.24 г, 1.48 ммоль), катализатор Карстеда (0.5% моль) в толуоле (0.6 мл) перемешивали 24 часа при 80°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.31 г) составил 97%.



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.06-0.08 (s, 6H); 0.10-0.12 (s, 6H); 0.49-0.54 (m, 2H); 0.93-0.98 (m, 2H); 1.58-1.64 (m, 2H); 2.96-3.01 (m, 2H); 3.39-3.41 (s, 3H); 3.41-3.45 (t, 2H, J = 4.4 Hz); 3.56-3.59 (m, 2H); 3.61-3.63 (m, 2H); 3.65-3.69 (m, 4H); 7.19-7.34 (m, 5H).

^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 137.15, 128.89, 128.82, 125.66, 74.16, 71.97, 70.67, 70.56, 70.04, 59.05, 28.78, 23.41, 18.56, 14.21, 0.43, 0.28.

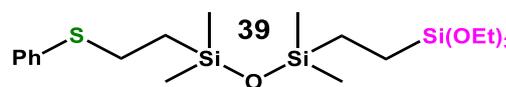
^{29}Si ЯМР (80 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 8.62, 5.96.

ИК: 2953, 2924, 2873, 1584, 1481, 1254, 1109, 1057, 840, 796, 738, 691 cm^{-1}

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{SSi}_2 + \text{NH}_4]^+$ 448.2368, found 448.2358; $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{SSi}_2 + \text{Na}]^+$ 453.1922, found 453.1915; $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{SSi}_2 + \text{K}]^+$ 469.1661, found 469.1709.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1-(2-(фенилтио)этил)-3-(2-(триэтоксисиллил)этил)дисилоксана (соединение 39)

Смесь соединения **14** (0.2 г, 0.74 ммоль), триэтокси(винил)силан (0.28 г, 1.48 ммоль), катализатор Карстеда (0.1% моль) в толуоле (0.6 мл) перемешивали в течение 24 часов при 80°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.32 г) составил 94%.



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 0.06-0.08 (s, 6H); 0.11-0.13 (s, 6H); 0.55-0.58 (m, 4H); 0.93-0.98 (m, 2H); 1.23-1.27 (t, 9H, J = 4.8 Hz); 2.97-3.01 (m, 2H); 3.82-3.86 (q, 6H, J = 4.8 Hz); 7.19-7.34 (m, 5H).

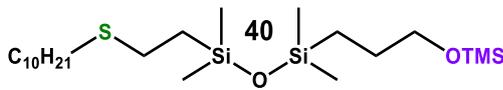
^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 137.16, 128.83, 128.81, 125.63, 58.43, 28.73, 18.53, 18.35, 9.19, 1.83, 0.43, 0.39.

^{29}Si ЯМР (80 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 9.17, 5.90, -44.55.

ИК: 2973, 2924, 2887, 1254, 1166, 1104, 1079, 957, 841, 786 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{SSi}_3 + \text{Na}]^+$ 483.1847, found 483.1837.

Синтез 1-(2-(децилтио)этил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 40):

Смесь соединения **15** (0.2 г, 0.6 ммоль), (аллилокси)(триметил)силана (0.110 г, 1.2 ммоль),  катализатора Карстеда (0.2% моль) в диоксане (0.5 мл) перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.24 г) составил 96%.

^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 3.54 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.59 – 2.55 (m, 2H), 2.55 – 2.51 (t, J = 7.34 Hz, 2H), 1.62 – 1.52 (m, 4H), 1.43 – 1.36 (m, 2H), 1.34 – 1.27 (m, 12H), 0.92 – 0.87 (m, 5H), 0.52 – 0.48 (m, 2H), 0.13 (s, 9H), 0.10 (s, 6H), 0.08 (s, 6H).

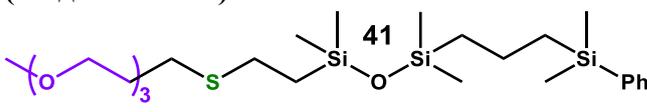
^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 65.46 (s), 31.90 (s), 29.62 (s), 29.58 (s), 29.56 (s), 29.32 (s), 29.29 (s), 29.01 (s), 26.88 (s), 26.56 (s), 22.68 (s), 19.15 (s), 14.11 (s), 14.04 (s), 0.37 (s), 0.27 (s), -0.42 (s).

^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 16.97 (s), 8.40 (s), 5.97 (s).

ИК: 2950, 2926, 2855, 1467, 1458, 1437, 1412, 1379, 1252, 1189, 1162, 1094, 1060, 1008, 922, 880, 840, 797 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: calcd for $[\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{SSi}_3 + \text{NH}_4]^+$, 482.3334; found, 482.3324; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: calcd for $[\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{SSi}_3 + \text{Na}]^+$, 487.2888; found, 487.2880; $[\text{M} + \text{K}]^+$: calcd for $[\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{SSi}_3 + \text{K}]^+$, 503.2619; found, 503.2627.

Синтез 15,15,17,17,21-пентаметил-21-фенил-2,5,8,16-тетраокса-12-тиа-15,17,21-трисиладокозана (соединение 41)

Смесь соединений **10** (0.30 г, 0.85 ммоль), аллил(диметил)фенилсилан (0.30 г, 1.69 ммоль), катализатор Карстеда (1% моль) в сухом ТГФ (1.4 мл) перемешивали в течение 24 часов при 85°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и целевой продукт (0.30 г, выход 65%) выделяли методом флэш-хроматографии (неподвижная 

фаза – диоксид кремния C18, элюент – ацетонитрил). Химический выход реакции до выделения составлял 97%.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): -0.018 (s, 6H); 0.014 (s, 6H); 0.20 (s, 6H); 0.46-0.64 (m, 2H); 0.74-0.86 (m, 4H); 1.27-1.42 (m, 2H); 1.76-1.88 (quintet, 2H, J = 7.2 Hz), 2.43-2.61 (m, 4H); 3.35 (s, 3H); 3.49-3.66 (m, 10H); 7.27-7.53 (m, 5H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): -2.94; 0.36; 0.48; 17.79; 19.03; 20.04; 22.84; 26.86; 28.46; 29.53; 59.02; 69.87; 70.18; 70.51; 71.92; 127.67; 128.71; 133.48; 139.56.

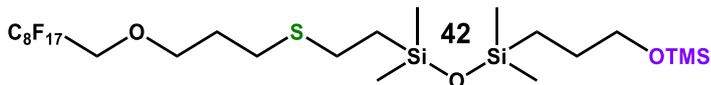
^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , НМВС ^1H - ^{29}Si): -3.81, 5.64, 7.65.

ИК: 703; 798; 838; 1061; 1113; 1254; 1426; 2874; 2914; 2954; 3068 cm^{-1} .

MS (ESI) m/z [M + H]⁺: calcd for [C₂₅H₅₀O₄SSi₃ + H]⁺, 531.2810; found, 531.2801; [M + NH₄]⁺: calcd for [C₂₅H₅₀O₄SSi₃ + NH₄]⁺, 548.3076; found, 548.3042; [M + Na]⁺: calcd for [C₂₅H₅₀O₄SSi₃ + Na]⁺, 553.3630; found, 553.2626; [M + K]⁺: [C₂₅H₅₀O₄SSi₃ + K]⁺, 569.2369; found, 569.2379.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1-(2-(3-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 9,9,9-гептадекафторонил)-окси)пропан-1-тио)этил)-3-(3-((триметилсилил)окси)пропил)дисилоксан (соединение 42)

Смесь соединения **11** (0.2 г, 0.29 ммоль), (аллилокси)(триметил)силан (0.08 г, 0.6 ммоль), катализатор Карстеда (0.1% ммоль) в диоксане (0.5 мл) перемешивали в течение 24 часов при 60°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.23 г) составил 95%.



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): δ 3.96 (t, J = 13.8 Hz, 2H), 3.72 (d, J = 12.1 Hz, 2H), 3.54 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.63 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.58 – 2.55 (m, 2H), 1.93 – 1.86 (m, 2H), 1.58 – 1.51 (m, 2H), 0.92 – 0.86 (m, 2H), 0.52 – 0.46 (m, 2H), 0.13 (s, 9H), 0.09 (s, 6H), 0.07 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , δ/ppm): δ 121.10 – 106.87 (m), 71.55 (s), 67.94 (t, J = 25.5 Hz), 65.44 (s), 29.40 (s), 28.00 (s), 26.91 (s), 26.54 (s), 19.02 (s), 14.00 (s), 0.29 (s), 0.20 (s), -0.48 (s).

^{29}Si ЯМР (99 МГц C_6D_6 , δ/ppm): δ 6.00, 8.45, 15.44.

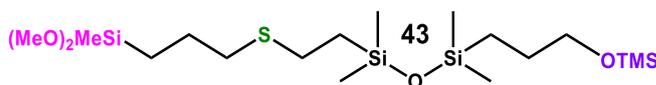
^{19}F ЯМР (471 МГц, C_6D_6 , δ/ppm): δ -81.08, -119.30, -121.82, -121.95, -122.76, -123.14.

ИК: 2957, 1251, 1213, 1153, 1064, 841, 796 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z [M + NH₄]⁺: calcd for [C₂₄H₃₉F₁₇O₃SSi₃ + NH₄]⁺, 832.1995; found, 832.1983; [M + Na]⁺: calcd for [C₂₄H₃₉F₁₇O₃SSi₃ + Na]⁺, 837.1548; found, 837.1556;

Синтез 1-(2-(3-(метилдиметоксисилил)пропилтио)этил)-3-((триметилсилил)окси)пропи-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 43)

Смесь соединения **12** (0.15 г, 0.44 ммоль), аллилокси-(триметил)силана (0.11 г, 0.8 ммоль) и катализатора Карстеда (0.1% моль) в сухом толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 24 часов при 60°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.2 г) составил 96%.



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 3.55 – 3.52 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.53 (s, 6H), 2.58 – 2.53 (m, 4H), 1.71 – 1.63 (m, 2H), 1.58 – 1.51 (m, 2H), 0.91 – 0.86 (m, 2H), 0.78 – 0.73 (m, 2H), 0.52 – 0.46 (m, 2H), 0.13 (s, 3H), 0.13 (s, 9H), 0.09 (s, 6H), 0.07 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 65.45 (s), 50.18 (s), 35.08 (s), 26.77 (s), 26.55 (s), 23.06 (s), 19.17 (s), 14.02 (s), 12.69 (s), 0.36 (s), 0.26 (s), -0.43 (s), -5.77 (s).

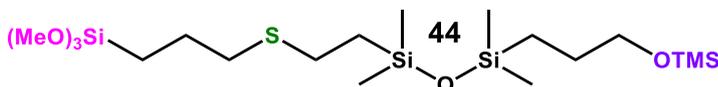
^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 16.96 (s), 8.43 (s), 5.94 (s), -1.74 (s).

ИК: 2956, 2938, 2835, 1412, 1252, 1190, 1162, 1091, 1009, 922, 880, 840, 797 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{SSi}_4 + \text{NH}_4]^+$ 488.2532, found 488.2522; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{SSi}_4 + \text{Na}]^+$ 493.2086, found 493.2079; $[\text{M} + \text{K}]^+$: calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{SSi}_4 + \text{K}]^+$ 509.1825, found 509.1819.

Синтез 1-(2-(3-(триметоксисилил)пропилтио)этил)-3-((триметилсилил)окси)пропи-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 44)

Смесь соединения **13** (0.15 г, 0.42 ммоль), аллилокси(триметил)силана (0.11 г, 0.84 ммоль) и катализатора Карстеда (0.1% моль) в сухом толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 24 часов при 60°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.2 г) составил 97%.



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 3.58 (s, 9H), 3.53 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.56 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 1.75 – 1.67 (m, 2H), 1.58 – 1.51 (m, 2H), 0.91 – 0.86 (m, 2H), 0.80 – 0.76 (m, 2H), 0.51 – 0.46 (m, 2H), 0.13 (s, 9H), 0.09 (s, 6H), 0.07 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , jmod): 65.45 (s), 50.52 (s), 34.82 (s), 26.72 (s), 26.55 (s), 22.88 (s), 19.15 (s), 14.02 (s), 8.63 (s), 0.36 (s), 0.25 (s), -0.43 (s).

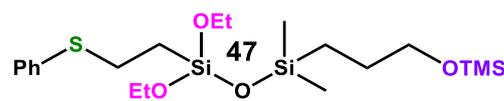
^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 16.96 (s), 8.43 (s), 5.95 (s), -42.28 (s).

ИК: 2955, 2915, 2840, 1412, 1252, 1191, 1161, 1090, 1009, 922, 880, 840, 799 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{SSi}_4 + \text{NH}_4]^+$ 504.2481, found 504.2469; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{SSi}_4 + \text{Na}]^+$ 509.2035; found 509.2024; $[\text{M} + \text{K}]^+$: calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{SSi}_4 + \text{K}]^+$ 525.1775, found 525.1762.

Синтез 9-этокси-2,2,7,7-тетраметил-9-(2-(фенилтио)этил)-3,8,10-триокса-2,7,9-трисиладодекана (соединение 47)

А смесь соединения **46** (0.18 г, 0.67 ммоль),
(аллилокси)(триметил)силана (0.17 г, 1.33 ммоль), (0.8%



моль) катализатора Карстеда в толуоле (0.68 мл) перемешивали в течение 24 часов при 100°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.25 г) составил 95%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 0.13-0.14 (s, 9H); 0.14-0.15 (s, 6H); 0.54-0.60 (m, 2H); 0.98-1.02 (m, 2H); 1.20-1.25 (t, 6H, J = 4.8 Hz); 1.55-1.61 (m, 2H); 2.99-3.04 (m, 2H); 3.52-3.57 (t, 2H, J = 4.4 Hz); 3.76-3.81 (t, 4H, J = 4.8 Hz); 7.16-7.35 (m, 5H).

¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃, δ/ppm): 136.82, 129.01, 128.84, 125.73, 65.37, 58.27, 28.33, 26.39, 18.32, 13.83, 12.66, 0.00, -0.42.

²⁹Si ЯМР (119 МГц, CDCl₃, δ/ppm): 17.15, 10.20, -55.19.

ИК: 2955, 2928, 2897, 2876, 1584, 1481, 1439, 1257, 1253, 1175, 1065, 1011, 841, 797, 779 см⁻¹.

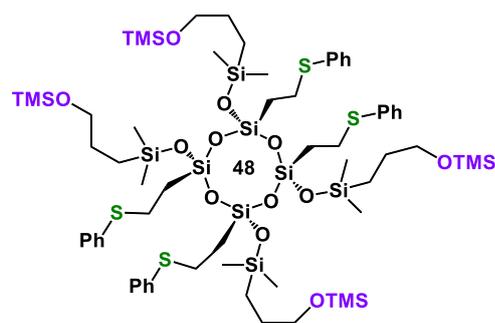
1.

CHN: Calc. (%) for C₂₀H₄₀O₄SSi₃, MM: 460.85, C, 52.13; H, 8.75; O, 13.89; S, 6.95; Si, 18.28.

Found: (%) C, 52.10; H, 8.71; O, 13.90; S, 6.97; Si, 18.32.

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис((диметил(3-((триметилсилил)окси)пропил)силил)-окси)-2,4,6,8-тетракис(2-(фенилтио)этил)-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксаттрасилоксан (соединение 48)

Смесь соединения **20** (0.1 г, 0.1 ммоль),
(аллилокси)(триметил)силан (0.09 г, 0.8 ммоль),
катализатор Карстеда (0.2% моль) в сухом толуоле (0.5 мл)
перемешивали в течение 48 часов при комнатной
температуре. После этого полученный раствор упаривали
при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого
продукта (0.15 г) составил 98%.



¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 7.31 – 7.24 (m, 16H), 7.19 – 7.15 (m, 4H), 3.51 (t, J = 7.0 Hz, 8H), 2.93 – 2.88 (m, 8H), 1.57 – 1.50 (m, 8H), 0.93 – 0.88 (m, 8H), 0.57 – 0.52 (m, 24H), 0.13 (s, 5H), 0.12 (s, 36H).

¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃, δ/ppm): 129,44; 129,11; 127,94; 127,78; 127,62; 126,01; 66,07; 28,77; 26,72; 14,86; 14,05; 0,17; - 0,50.

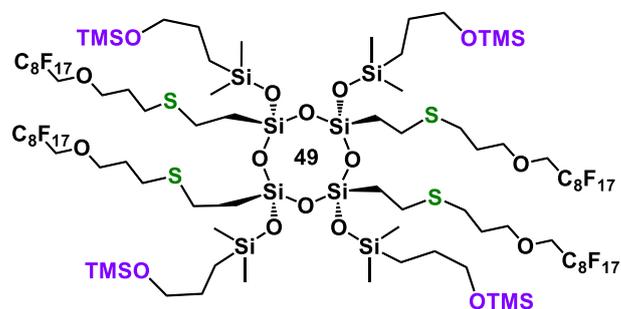
²⁹Si ЯМР (119 МГц, CDCl₃, δ/ppm): 16, 11, -71.

ИК: 3060, 2956, 2929, 1585, 1481, 1439, 1252, 1177, 1110, 1060, 922, 841, 789, 737, 690 см⁻¹.

CHN: Calc. (%) for C₆₄H₁₂₀O₁₂S₄Si₁₂, MM: 1546.91, C, 49.69; H, 7.82; O, 12.41; S, 8.29; Si, 21.79. Found: (%) C, 49.65; H, 7.80; O, 12.40; S, 8.33; Si, 21.82.

Синтез соединения 49.

Смесь соединения **21** (0.1 г, 0.037 ммоль), (аллилокси)(триметил)силана (0.19 г, 1.48 ммоль) и катализатор Карстеда (0.6% моль) в сухом диоксане (или толуоле) (0.5 мл) перемешивали в течение 24 часов при 60°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.11 г) составил 90%.



¹H ЯМР (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): 3.95 (t, J = 14.0 Hz, 8H), 3.72 (t, J = 6.1 Hz, 8H), 3.53 (t, J = 6.9 Hz, 8H), 2.62 (t, J = 7.1 Hz, 8H), 2.58 – 2.53 (m, 8H), 1.90 (dt, J = 13.0, 6.4 Hz, 8H), 1.59 – 1.51 (m, 8H), 0.93 – 0.87 (m, 8H), 0.59 – 0.54 (m, 8H), 0.15 (s, 24H), 0.12 (s, 36H).

¹³C ЯМР (126 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz, jmod): 118.25 (t, J = 33.3 Hz), 117.70 (t, J = 30.5 Hz), 115.96 (t, J = 33.3 Hz), 115.64 (t, J = 31.0 Hz), 113.90 – 113.29 (m), 113.23 – 112.54 (m), 111.28 – 110.26 (m), 108.96 – 107.98 (m), 71.51 (s), 67.82 (t, J = 25.1 Hz), 65.24 (s), 29.35 (s), 28.24 (s), 26.53 (s), 26.39 (s), 15.10 (s), 13.74 (s), 0.06 (s), -0.54 (s).

¹⁹F ЯМР (282 MHz, CDCl₃, δ/ppm, J/Hz): -80.93 (t, J = 10.3 Hz, 12H), -119.86 (s, 8H), -122.13 (s, 24H), -122.89 (s, 8H), -123.55 (s, 8H), -126.29 (s, 8H).

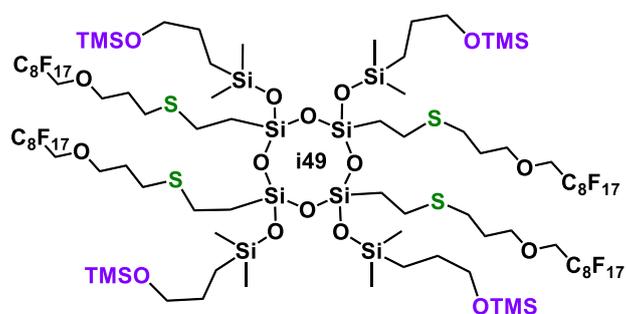
²⁹Si ЯМР (99 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 16.98, 10.76, -71.48.

ИК: 2959, 2930, 2882, 1334, 1243, 1212, 1135, 1098, 1063, 1009, 922, 879, 843, 790, 745, 722, 704, 660, 557, 531 cm⁻¹

HRMS (ESI) m/z [M + NH₄]⁺: расч. для [C₈₈H₁₃₂F₆₈AgO₁₆S₄Si₁₂+NH₄]⁺ 3220.4896, эксп. 3220.4727.

Синтез соединения i49

Смесь соединения **i21** (0.1 г, 0.037 ммоль), (аллилокси)(триметил)силана (0.19 г, 1.48 ммоль) и катализатор Карстеда (0.6% моль) в толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 72 часов при 70°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.11 г) составил 90%.



^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3) δ 4.15 (t, $J = 14.1$ Hz, 8H), 3.88 – 3.74 (m, 8H), 3.63 – 3.52 (m, 8H), 2.71 – 2.62 (m, 16H), 1.95 – 1.86 (m, 8H), 1.64 – 1.55 (m, 8H), 1.05 – 0.97 (m, 8H), 0.70 – 0.61 (m, 8H), 0.24 – 0.07 (m, 60H).

^{13}C ЯМР (151 MHz, CDCl_3) δ 71.12 (s), 67.56 – 67.10 (m), 64.82 (s), 29.46 – 29.36 (m), 28.11 – 27.31 (m), 26.51 – 25.81 (m), 13.66 – 13.57 (m), -0.36 – -0.68 (m), -1.22 (s).

^{19}F ЯМР (282 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): -81.08 (s), -119.82 (s), -122.17 (s), -122.93 (s), -123.58 (s), -126.36 (s).

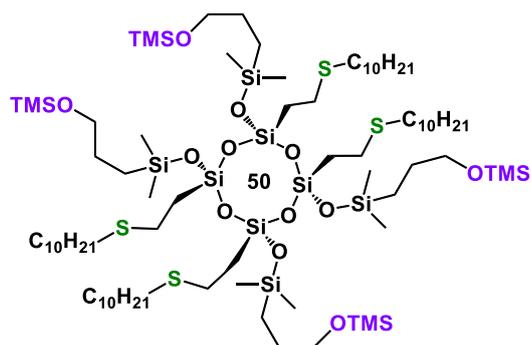
^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3) δ 15.71 – 15.43 (m), 10.82 – 10.33 (m), -69.27 – -71.24 (m).

ИК: 2958, 2930, 2882, 1333, 1244, 1211, 1135, 1098, 1062, 1009, 922, 879, 843, 789, 745, 723, 706, 662, 558, 530 cm^{-1}

MALDI-ToF m/z : $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ расч.: $\text{C}_{88}\text{H}_{132}\text{F}_{68}\text{AgO}_{16}\text{S}_4\text{Si}_{12}^+$ 3311/03, эксп.: $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 3308.81.

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис(2-(децилтио)этил)-2,4,6,8-тетракис((диметил(3-((триметилсилил)окси)пропил)силил)окси)-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксаттрасилокан (соединение 50)

Смесь соединения **22** (0.15 г, 0.12 ммоль), (аллилокси)(триметил)силана (0.25 г, 1.44 ммоль) и катализатора Карстеда (0.2% моль) в сухом толуоле (1.5 мл) перемешивали в течение 72 часов при 70°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.2 г) составил 94%.



^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , J/Hz): 3.53 (t, $J = 7.0$ Hz, 8H), 2.58 – 2.50 (m, 16H), 1.62 – 1.51 (m, 16H), 1.44 – 1.36 (m, 8H), 1.28 (s, $J = 16.5$ Hz, 36H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 20H), 0.59 – 0.53 (m, 8H), 0.14 (s, 24H), 0.13 (s, 36H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ/ppm , j/mod): 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.

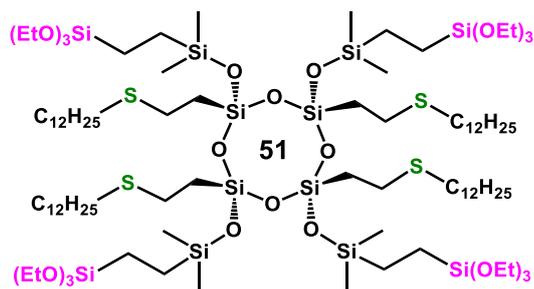
^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 16.91, 10.48, -71.25.

ИК: 2956, 2925, 2855, 1251, 1176, 1098, 1064, 1008, 922, 879, 841, 789 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: calcd for $[\text{C}_{80}\text{H}_{184}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_{12} + \text{NH}_4]^+$, 1821.0218; found, 1821.0185; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: calcd for $[\text{C}_{80}\text{H}_{184}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_{12} + \text{Na}]^+$, 1823.9794; found, 1824.0050.

Синтез (2s,4s,6s,8s)-2,4,6,8-тетракис((диметил(2-(триэтоксисилил)этил)силил)окси)-2,4,6,8-тетракис(2-(додecilтио) этил)-1,3,5,7,2,4,6,8-тетраоксаттрасилокан (соединение 51)

Смесь соединения **23** (0.432 г (0.3103 ммоль), винилтриэтоксисилана (0.283 г, 1.4895 ммоль) и катализатора Карстеда (0.25 мол %) в сухом толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 24 часов при 70°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.65 г) составил 97%.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3.82 – 3.72 (m, 24H), 2.54 – 2.44 (m, 16H), 1.58 – 1.49 (m, 8H), 1.37 – 1.31 (m, 8H), 1.22 (s, 64H), 1.21 – 1.14 (m, 36H), 0.88 – 0.81 (m, 20H), 0.59 – 0.45 (m, 16H), 0.09 (s, 24H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 58.30 (s), 32.11 (s, $J = 16.2$ Hz), 31.89 (s, $J = 8.7$ Hz), 29.65 (s), 29.36 (s), 29.10 (s, $J = 12.4$ Hz), 26.67 (s), 22.65 (s), 18.28 (s), 15.19 (s), 14.05 (s), 8.85 (s), 1.81 (s, $J = 5.1$ Hz), -0.63 (s, $J = 8.5$ Hz).

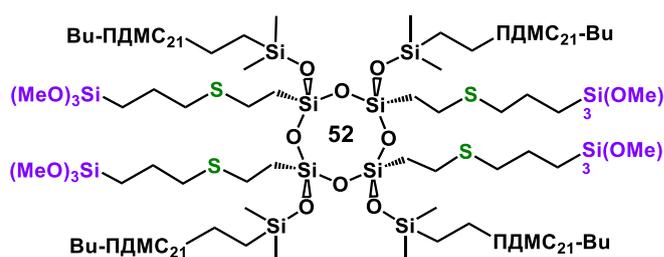
^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ 10.83 (s), -45.08 (s), -71.28 (s).

ИК: 2972, 2958, 2925, 2854, 1457, 1390, 1277, 1253, 1168, 1106, 1080, 1007, 957, 842, 786 cm^{-1}

MALDI-ToF m/z: $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ расч.: $\text{C}_{96}\text{H}_{216}\text{AgO}_{20}\text{S}_4\text{Si}_{12}^+$ 2260,11, эксп.: $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 2264,02.

Синтез стереорегулярной полимерной звезды с метоксисилильными группами (соединение 52)

Смесь соединения **24** (0.1 г, 0.073 ммоль), **Bu-PDMS₂₁-Vin** (0.782 г, 0.32 ммоль) и катализатора Карстедта (0.5 масс. % [Pt]) в сухом толуоле (3 мл) перемешивали в течение 7 дней при 80°C. Конверсия Si-H составила



>90% при селективности по β -аддукту не менее 95%. После этого смесь упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы, выход целевого продукта после очистки методом гель-проникающей хроматографии составил 74% (0.6 г).

^1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , δ/ppm , J/Hz) 3.50 (s, 1H), 2.91 – 2.83 (m, 1H), 2.70 – 2.63 (m, 1H), 1.90 (dt, $J = 15.6, 7.7$ Hz, 1H), 1.39 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 1.27 – 1.20 (m, 1H), 0.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 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).

^{13}C ЯМР (126 МГц, C_6D_6 , δ/ppm) 50.40, 35.60, 27.08, 26.83, 25.93, 23.54, 18.38, 14.10, 10.08, 9.97, 9.25, 1.41.

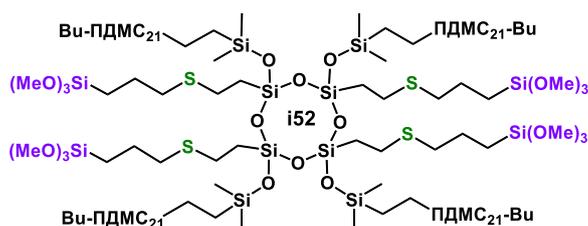
^{29}Si ЯМР (79 МГц, C_6D_6 , δ/ppm) 10.94, 8.59, 7.77, -21.67, -42.57, -69.43, -70.28, -70.39.

ИК: 2963, 2907, 2841, 1446, 1412, 1261, 1176, 1091, 1023, 863, 799, 704, 663. cm^{-1} .

Данные масс-спектра MALDI-ToF показали распределение полимерной цепи с пиком при 8433 (8430 рассчитано для молекулярного иона с присоединенным к нему K^+ и обнаружено 8433; 8391 рассчитано для молекулярного иона с аддуктом H^+ , обнаружено 8394) для звездообразного полимера. Разница между пиками составляет 74, что соответствует диметилсилоксановому звену.

Синтез набора изомеров полимерной звезды с метоксисилильными группами (соединение **i52**).

Смесь соединения **i24** (0.55 г, 0.401 ммоль), **Bu-PDMS₂₁-Vin** (3.11 г, 1.76 ммоль) и катализатора Карстедта (0.5 масс. % [Pt]) в сухом толуоле (3 мл) перемешивали в течение 7 дней при 80°C.



Конверсия Si-H составила >90% при селективности по β -аддукту не менее 95%. Далее смесь упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы, выход целевого продукта после очистки методом гелепроникающей хроматографии составил 60% (2.1 г).

^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6) δ 3.49 (s, 36H), 2.90 (m, 8H), 2.65 (m, 8H), 1.90 (m, 8H), 1.39 (m, 16H), 1.28 (m, 8H), 0.94 (m, 12H), 0.86 (m, 8H), 0.76 (m, 16H), 0.63 (m, 8H), 0.26 (s, 600H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6) δ 50.39, 26.83, 25.94, 23.59, 18.38, 14.10, 10.01, 9.30, 1.78, 1.61, 1.48, 1.41, 1.04, 0.45, -0.08.

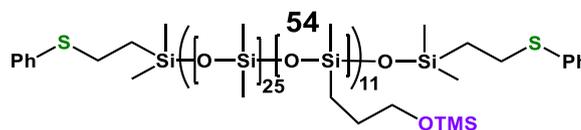
^{29}Si ЯМР (79 МГц, C_6D_6 , δ/ppm) δ 7.65, -21.35, -21.63, -21.81, -22.04, -42.86, -50.01, -68.70.

ИК: 2963, 2907, 2841, 1446, 1412, 1260, 1178, 1092, 1023, 862, 799, 704, 687 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 12.9$ кДа, $M_w = 15.1$ кДа, PDI = 1.17.

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи Pr-OTMS и концевыми тиофенильными фрагментами (соединение **54**).

Смесь полимера **26** (301 мг, 0.017 ммоль), Allyl-OTMS (119 мг, 0.913 ммоль) и катализатора Карстедта (0.5 масс. % [Pt] относительно Si-H-



групп) в сухом толуоле (4.5 мл) перемешивали в течение 7 дней при 80 °С. Конверсия Si-H составила >95% при селективности по β -аддукту не менее 95%. После этого продукт переосаждали. Для этого к толуольному раствору полимера в пробирке при перемешивании прикапывали 3 части сухого ацетонитрила и оставляли на сутки. Данную процедуру проделывали 3 раза и затем продукт упаривали при 1 мБар. до получения постоянной массы, а выход целевого продукта после всех операций переосаждения составил 76% (247 мг).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.31 – 7.25 (m, 8H), 7.17 – 7.12 (m, 2H), 3.50 (t, $J = 7.0$ Hz, 19H), 3.01 – 2.93 (m, 4H), 1.61 – 1.49 (m, 22H), 1.00 – 0.92 (m, 4H), 0.50 – 0.41 (m, 21H), 0.26 – -0.12 (m, 1300H) сигнал искажён из-за неровной базовой линии).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 65.27 (s), 26.22 (s), 13.19 (s), 1.79 – -1.14 (m).

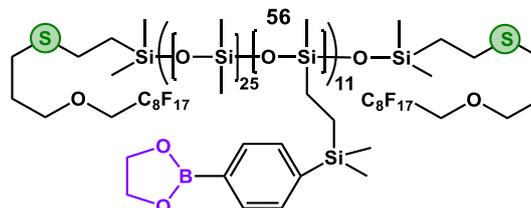
^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ 16.73 (s), -21.95 (s).

ИК: 2965, 2905, 1445, 1413, 1260, 1090, 1017, 922, 865, 796, 703, 689, 662 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 20$ кДа, $M_w = 31$ кДа, PDI = 1.5

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи фенилбороновыми и концевыми перфторированными фрагментами (соединение 56)

Смесь полимера **27** (176 мг, 0.009 ммоль), **фенилбороновый модификатор** (25 мг, 0.11 ммоль) и катализатора Карстедта (0.25 масс % [Pt] относительно Si-H-групп) в сухом толуоле (3.5 мл) перемешивали в течение 7 дней при 30 °С. Конверсия Si-H составила >95% при селективности по β -аддукту не менее 95%. Так как модификатор использовался в эквимольном количестве – переосаждение продукта не проводили (содержание непрореагировавшего модификатора не превышало 5%). Выход продукта составил 90% (190 мг). ГПХ данного полимера отсутствует из-за очень сильных межцепных взаимодействий и высокой вязкости разбавленных растворов.



Смесь полимера **27** (176 мг, 0.009 ммоль), **фенилбороновый модификатор** (25 мг, 0.11 ммоль) и катализатора Карстедта (0.25 масс % [Pt] относительно Si-H-групп) в сухом толуоле (3.5 мл) перемешивали в течение 7 дней при 30 °С. Конверсия Si-H составила >95% при селективности по β -аддукту не менее 95%. Так как модификатор использовался в эквимольном количестве – переосаждение продукта не проводили (содержание непрореагировавшего модификатора не превышало 5%). Выход продукта составил 90% (190 мг). ГПХ данного полимера отсутствует из-за очень сильных межцепных взаимодействий и высокой вязкости разбавленных растворов.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 7.78 (d, $J = 6.8$ Hz, 20H), 7.53 (d, $J = 7.4$ Hz, 21H), 4.38 (s, 43H), 3.94 (t, $J = 13.7$ Hz, 4H), 3.71 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H), 2.65 – 2.54 (m, 8H), 1.93 – 1.83 (m, 4H), 0.94 – 0.88 (m, 4H), 0.75 – 0.67 (m, 22H), 0.45 – 0.37 (m, 23H), 0.26 (s, 65H), 0.08 (s, 1400H).

^{11}B ЯМР (160 МГц, CDCl_3) δ -2.32 (широкий s от 40 до -20).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 143.64 (s), 134.03 (s), 133.20 (s), 129.20 (s), 128.39 (s), 125.47 (s), 71.70 (s), 66.15 (s), 29.56 (s), 28.16 (s), 27.03 (s), 21.61 (s), 19.06 (s), 9.55 (s), 7.85 (s), 6.92 (s), 1.68 – 0.04 (m), -1.18 (s), -3.57 (s).

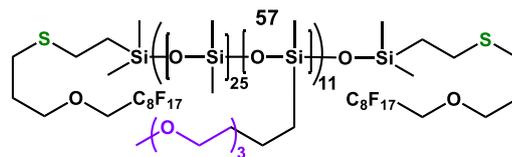
^{19}F ЯМР (471 МГц, CDCl_3) δ -80.76 (s), -119.54 (s), -121.74 – -122.15 (m), -122.70 (s), -123.35 (s), -126.10 (s).

^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ -1.09 (s), -21.94 (s).

ИК: 3062, 2964, 2908, 1604, 1503, 1399, 1375, 1341, 1260, 1215, 1082, 1019, 941, 863, 810, 807, 802, 795, 706 cm^{-1} .

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи полиэтиленгликолиевыми и концевыми перфторированными фрагментами (соединение 57)

Смесь полимера **27** (405 мг, 0.021 ммоль), соединения **2'** (0.079 г, 0.387 ммоль) и катализатора Карстедта (0.3 масс % [Pt] относительно Si-H-групп) в



сухом толуоле (4.5 мл) перемешивали в течение 5 дней при 50 °С. Конверсия Si-H составила >95% при селективности по β-аддукту не менее 95%. После этого продукт дважды переосаждали добавлением к толуольному раствору полимера трёх частей ацетонитрила. Затем продукт упаривали при 1 мБар. до получения постоянной массы, а выход целевого продукта после всех операций переосаждения составил 66% (0.3 г).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ 3.96 (t, *J* = 13.8 Hz, 4H), 3.72 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 3.70 – 3.65 (m, 84H), 3.62 – 3.54 (m, 43H), 3.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 21H), 3.40 (s, 31H), 2.65 – 2.56 (m, 9H), 1.90 (p, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.69 – 1.59 (m, 21H), 0.95 – 0.88 (m, 4H), 0.55 – 0.46 (m, 20H), 0.09 (s, 1850H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 77.21 (s), 74.08 (s), 71.95 (s), 71.54 (s), 70.64 (s), 70.62 (s), 70.54 (s), 69.99 (s), 67.95 (t, *J* = 25.8 Hz), 59.01 (s), 29.39 (s), 28.00 (s), 26.86 (s), 23.07 (s), 18.89 (s), 13.36 (s), 9.40 – 9.02 (m), 1.02 (s), 0.12 (s), -0.61 (s), -7.20 – -7.54 (m).

¹⁹F ЯМР (471 МГц, CDCl₃) δ -80.75 (s), -119.53 (s), -121.77 – -122.13 (m), -122.73 (s), -123.34 (s), -126.11 (s).

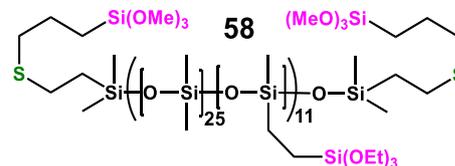
²⁹Si ЯМР (79 МГц, CDCl₃) δ -21.92 (s), -68.67 (s).

ИК: 2963, 2905, 2879, 1437, 1413, 1340, 1261, 1216, 1094, 1019, 864, 799, 704, 687, 662 см⁻¹.

ГПХ: 79% – M_n = 29 кДа, M_w = 47 кДа, PDI = 1.6; 22% (ВМ-фракция) – M_n = 311 кДа, M_w = 551 кДа, PDI = 1.8.

Синтез полисилоксана с распределёнными по цепи триэтоксисилильными и концевыми триметоксисилильными группами (соединение 58).

Смесь полимера **28** (428 мг, 0.023 ммоль), винилтриэтоксисилана (0.049 мг, 0.256 ммоль) и катализатора Карстедта (0.25 масс % [Pt] относительно Si-H-групп) в сухом толуоле (4.5 мл) перемешивали в течение 7 дней при 80 °С.



Конверсия Si-H составила >90% при селективности по β-аддукту не менее 95%. После этого продукт переосаждали. Для этого к толуольному раствору полимера в пробирке при перемешивании прикапывали 3 части сухого ацетонитрила и оставляли на сутки. Данную процедуру проделывали 3 раза и затем продукт упаривали при 1 мБар. до получения постоянной массы, а выход целевого продукта после всех операций переосаждения составил 67% (0,32 г, включая более высокомолекулярную фракцию).

^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3) δ 3.83 (q, $J = 7.0$ Hz, 69H), 3.59 (s, 17H), 2.61 – 2.54 (m, 8H), 1.77 – 1.68 (m, 4H), 1.28 – 1.19 (m, 100H), 0.95 – 0.88 (m, 4H), 0.82 – 0.76 (m, 4H), 0.63 – 0.51 (m, 42H), 0.23 – -0.05 (m, 1570H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3) δ 58.32 (s), 50.51 (s), 34.84 (s), 26.67 (s), 22.88 (s), 19.03 (s), 18.29 (s), 8.64 (s), 8.36 (s), 1.61 (s), 1.27 – 0.81 (m), 0.18 (s), -1.42 (s).

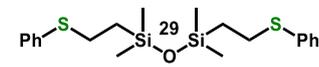
^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3) δ -20.50 – -23.55 (m), -44.56 (s).

ИК: 2964, 2928, 2905, 2835, 1445, 1412, 1261, 1165, 1095, 1021, 959, 864, 801, 703, 662 cm^{-1} .

ГПХ: 78% – $M_n = 29$ кДа, $M_w = 47$ кДа, PDI = 1.6; 22% (ВМ-фракция) – $M_n = 311$ кДа, $M_w = 551$ кДа, PDI = 1.8.

4.7 Вспомогательные синтезы (получение побочных продуктов, снятие ТМС-защиты)

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(2-(фенилтио)этил)дисилоксана (соединение 29)

Смесь соединения **2** ($\beta\text{-Ph}$) (0.05 г, 0.25 ммоль), воды (10 мг) и  трис (пентафторфенил)борана (1 мг) в толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 99% (0.051 г).

^1H ЯМР (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm, J/Hz): 7.29 – 7.22 (m, 8H), 7.15 – 7.11 (m, 2H), 2.98 – 2.89 (m, 4H), 0.96 – 0.87 (m, 4H), 0.08 (s, 12H).

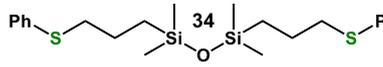
^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): 137.06 (s), 129.03 (s), 128.89 (s), 125.78 (s), 28.83 (s), 18.54 (s), 0.47 (s).

^{29}Si ЯМР (99 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): 6.86 (s).

ИК: 3075, 3059, 2954, 2919, 1585, 1573, 1517, 1481, 1471, 1439, 1414, 1254, 1164, 1062, 1026, 1009, 840, 789, 737, 690 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{OS}_2\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$ 429.1173; эксп. 429.1169.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(фенилтио)пропил)-дисилоксана (соединение 34)

Смесь соединения **31** ($\gamma\text{-Ph}$) (0.05 г, 0.24 ммоль), воды (10 ) мг) и трис (пентафторфенил)борана (1 мг) в толуоле (0.5 мл) перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем смесь упаривали при 1 Торр до получения постоянной массы. Целевой продукт получен с выходом с выходом 99% (0.052 г).

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3) δ 7.34 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.96 – 2.89 (m, 2H), 1.69 – 1.62 (m, 2H), 0.68 – 0.63 (m, 2H), 0.04 (s, 5H).

^{13}C ЯМР (126 MHz, CDCl_3) δ 136.89 (s), 129.02 (s), 128.84 (s), 125.70 (s), 37.01 (s), 23.32 (s), 17.91 (s), 0.32 (s).

^{29}Si ЯМР (99 МГц, CDCl_3) δ 7.31 (s).

ИК: 3075, 3059, 2954, 2924, 2872, 1585, 1481, 1439, 1339, 1303, 1253, 1167, 1153, 1059, 1026, 949, 910, 841, 796, 737, 691 cm^{-1} .

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{OS}_2\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$ 457.1482; эксп. 457.1476.

Синтез комплексного соединения, состоящего из платины, хелатированной двумя молекулами фенилтиоэтилдиметилсилана (соединение 35).

Смесь катализатора Картседа (раствор платины, стабилизированной дивинилтетраметилдисилоксаном в ксилоле, 2 масс. % Pt, 1 г, в которых 20 мг, 0.103 ммоль Pt) и соединения **2** (50.2 мг, 0.256 ммоль) перемешивали в течение 72 часов при 80 °С. Полученную смесь упарили, добавили 1 мл гексана и охладили до -5 °С. Через несколько часов охлаждения наблюдали выпадение прозрачных кристаллов, которые отделяли декантированием и промыванием холодным гексаном. Выход соединения **35** составил 27.8 мг (46%). Описание и доказательство структуры соединения можно найти в приложении (раздел 8.2).

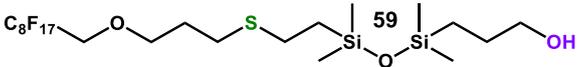
^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6) δ 7.38 – 7.27 (m, 4H), 6.83 – 6.75 (m, 6H), 2.79 – 2.65 (m, 4H), 0.92 – 0.82 (m, 4H), 0.74 (s, 12H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 132.55 (s), 128.47 (s), 128.41 (s), 41.09 (s), 22.70 (s), 3.41 (s).

^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ 21.37 (s).

Масс-спектрометрия (MALDI-ToF) m/z расч. для: $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{PtS}_2\text{Si}_2^+$ 586,11, эксп.: $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 586,03.

Снятие ТМС-защиты с соединений **25, **49**, **i49** и **54** (субстрат) для получения соединений **59**, **60**, **i60** и **55** соответственно.**

Смесь субстрата (0.120 мг (0.21 ммоль), 2 мл ) этилового спирта (ректификат 95%), 3 мкл уксусной

кислоты и 2 мл ТГФ перемешивали в течение 24 часов при 30 °С. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.104 г) составил 95%.

^1H ЯМР (500 МГц, d-acetone) δ 4.16 (t, $J = 14.3$ Hz, 2H), 3.78 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.51 (q, $J = 12.2$, 6.7 Hz, 2H), 3.46 – 3.43 (m, 1H), 2.65 – 2.60 (m, 4H), 1.92 – 1.86 (m, 2H), 1.60 – 1.53 (m, 2H), 0.93 – 0.89 (m, 2H), 0.60 – 0.56 (m, 2H), 0.13 (s, $J = 2.5$ Hz, 6H), 0.10 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, d-acetone) δ 205.19 (s), 120.52 (t, $J = 33.1$ Hz), 118.58 – 117.73 (m), 116.28 – 115.61 (m), 114.24 – 112.58 (m), 111.60 – 109.94 (m), 109.42 – 107.90 (m), 106.82 – 105.99 (m), 71.10 (s), 67.33 (t, $J = 25.7$ Hz), 64.45 (s), 27.47 (d, $J = 3.7$ Hz), 26.67 (s), 26.23 (s), 18.76 (s), 13.89 (s), -0.43 (s), -0.49 (s).

^{19}F ЯМР (471 МГц, d-acetone) δ -81.66 (t, $J = 9.2$ Hz, 3F), -120.05 (s, 2F), -122.43 (s, 4F), -122.53 (s, 2F), -123.25 (s, 2F), -123.77 (s, 2F), -126.73 (s, 2F).

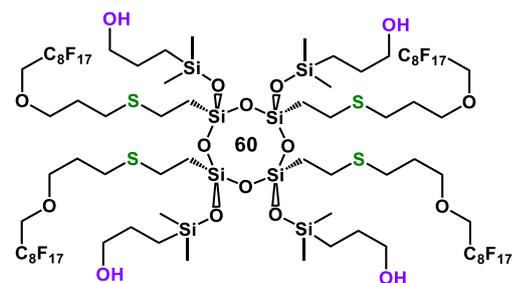
^{29}Si ЯМР (79 МГц, d-acetone) δ 8.38 (s), 6.04 (s).

ИК: 3374, 2957, 2934, 2880, 1471, 1416, 1333, 1243, 1211, 1153, 1063, 1010, 840, 796, 706, 662, 558, 530 cm^{-1} .

MALDI-ToF m/z: $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ расч.: $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{F}_{17}\text{AgO}_3\text{SSi}_2^+$ 849.03, эксп.: $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 851.62.

Снятие ТМС-защиты с соединения **49** для получения поверхностно-активного вещества (соединение **60**)

Смесь соединения **49** (0.170 г (0.053 ммоль)), 2 мл этилового спирта (ректификат. 95%), 3 мкл уксусной кислоты и 2 мл ТГФ перемешивали в течение 24 часов при 30°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.153 г) составил 99%.



^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 3.95 (t, 8H), 3.72 (t, 8H), 3.60 (t, 8H), 2.63 (t, 8H), 2.57 (t, 8H), 1.90 (m, 8H), 1.60 (m, 8H), 0.92 (t, 8H), 0.63 (t, 8H), 0.16 (s, 24H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 117.99 (m), 115.64 (m), 113.19 (m), 110.70 (m), 108.52 (m), 71.54 (s), 67.82 (t), 65.22 (s), 29.38 (s), 28.30 (s), 26.50 (d), 15.09 (s), 13.74 (s), 0.02 (s).

^{19}F ЯМР (471 МГц, CDCl_3) δ -80.97 (s), -119.87 (s), -122.13 (s), -122.88 (s), -123.56 (s), -126.29 (s).

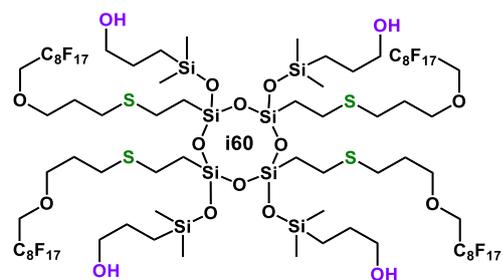
^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ 15.79 (s), -66.01 (s).

ИК: 3335, 2941, 2927, 2878, 1476, 1437, 1372, 1332, 1316, 1203, 1147, 1057, 1011, 867, 841, 780, 723, 707, 664, 560 cm^{-1} .

MALDI-ToF m/z: $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ расч.: $\text{C}_{76}\text{H}_{100}\text{F}_{68}\text{AgO}_{16}\text{S}_4\text{Si}_8^+$ 3019.20, эксп.: $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 3023.63.

Снятие ТМС-защиты с соединения **i49** для получения поверхностно-активного вещества (соединение **i60**)

Смесь соединения **i49** (0.150 г (0.047 ммоль)), 2 мл этилового спирта (ректификат, 95%), 3 мкл уксусной кислоты и 2 мл ТГФ перемешивали в течение 24 часов при 30°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.133 г) составил 98%.



^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3) δ 3.95 (t, $J = 14.0$ Hz, 8H), 3.72 (t, $J = 6.0$ Hz, 8H), 3.62 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.63 (t, $J = 7.3$ Hz, 16H), 1.85-1.95 (m, 8H), 1.69 – 1.54 (m, 8H), 1.07 – 0.83 (m, 8H), 0.69 – 0.55 (m, 8H), 0.26 – 0.08 (m, 24H).

^{13}C ЯМР (151 MHz, d-Acetone) δ 73.49 (s), 67.80 – 67.41 (m), 64.80 (s), 29.44 – 29.32 (m), 28.17 – 27.34 (m), 26.53 – 25.80 (m), 13.61 – 13.52 (m), -0.35 – -0.66 (m).

^{19}F ЯМР (282 MHz, d-Acetone, δ/ppm): -81.04 (s), -119.87 (s), -122.10 (s), -122.90 (s), -123.62 (s), -126.38 (s).

^{29}Si ЯМР (119 MHz, d-Acetone) δ 15.71 – 15.43 (m), -69.27 – -71.24 (m).

ИК: 2959, 2932, 2886, 1332, 1241, 1214, 1139, 1101, 1059, 1013, 925, 881, 846, 785, 743, 720, 702, 660, 560, 531 cm^{-1}

MALDI-ToF m/z: $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ расч.: $\text{C}_{76}\text{H}_{100}\text{F}_{68}\text{AgO}_{16}\text{S}_4\text{Si}_8^+$ 3019.20, эксп.: $[(\text{M}+\text{Ag})^+]$ 3022.65.

Снятие ТМС-защиты с соединения 54 для получения полимера 55

Смесь соединения 54 (0.150 г (0.008 ммоль), 2 мл этилового спирта (ректификат, 95%), 3 мкл уксусной кислоты и 2 мл ТГФ перемешивали в течение 24 часов

при 30°C. После этого полученный раствор упаривали при давлении 1 Торр до постоянной массы и выход целевого продукта (0.133 г) составил 98%.

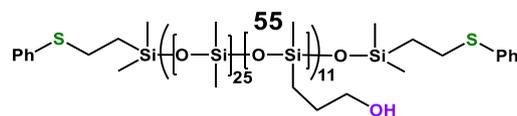
^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ 3.57 (t, $J = 6.7$ Hz, 26H), 3.00 – 2.93 (m, 4H), 1.67 – 1.52 (m, 25H), 0.99 – 0.90 (m, 4H), 0.57 – 0.47 (m, 26H), 0.05 (s, 1817H).

^{13}C ЯМР (101 MHz, CDCl_3) δ 65.33 (s), 26.26 (s), 13.12 (s), 0.98 (s), -0.61 (s).

^{29}Si ЯМР (79 MHz, CDCl_3) δ -21.77 (s), -21.95 (s).

ИК: 3336, 2963, 2906, 1412, 1261, 1096, 1021, 866, 803, 703 cm^{-1} .

ГПХ: $M_n = 20.5$ кДа, $M_w = 33.2$ кДа, $M_w/M_n = 1.6$.



5 ВЫВОДЫ

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

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

3. Проведено гидросилилирование большого количества серосодержащих субстратов (силанов, дисилоксанов, циклотетрасилсесквиоксана и полифункционального полидиметилсилоксана) с количественными (>95%) конверсиями функциональных групп и высокой (>95%) селективностью реакций. Из-за наличия сульфидной группы увеличивается время гидросилилирования (с нескольких часов до нескольких дней) и требуется более высокая загрузка катализатора (0,1-1 мол%), по сравнению с традиционно используемой (10⁻³-10⁻⁴ мол%). Время, необходимое для достижения высокого (>90%) выхода составляет до 72 часов для низкомолекулярных субстратов и до одной-двух недель для высокомолекулярных. Разработанный метод последовательной модификации полифункциональных кремнийорганических соединений, содержащих группы Si-Vin и Si-H, позволяет селективно вводить полярные (спирты, ПЭГи), неполярные (Ar, Alk, перфтор-Alk) и функциональные (алкоксисилильный) фрагменты в структуру субстрата.

4. Исследование полученных полимеров методами ТГА и ДСК показало, что они обладают высокой термической (290-392 °С) и термоокислительной (281-413 °С) стабильностью и имеют характерные для линейных ПДМС температуры стеклования (117-129 °С). Из-за того,

что на второй стадии модификации протекает полимераналогичная реакция по функциональным группам, находящимся в основной цепи – способность полимеров к кристаллизации подавляется.

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

Перспективы дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в продолжении изучения взаимосвязи свойств полифункциональных соединений с их строением. Разработанная и применённая методика, связанная с получением полимерных звёзд и предорганизованных ПАВ в виде индивидуальных стереорегулярных объектов, наборов их изомеров и аналогичных по составу непредорганизованных соединений позволяет проследить, как предорганизация фрагментов в пространстве влияет на свойства. Также важным пунктом последующих исследований будет оптимизация и масштабирование разработанного процесса.

6 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers for the future / O. V. Arzhakova, M. S. Arzhakov, E. R. Badamshina [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 91. – № 12. – RCR5062.
2. Pakuła D. Direct Synthesis of Silicon Compounds—From the Beginning to Green Chemistry Revolution / D. Pakuła, B. Marciniak, R. E. Przekop // AppliedChem. – 2023. – Vol. 3. – № 1. – P. 89-109.
3. Direct synthesis of alkoxy silanes: current state, challenges and prospects / M. N. Temnikov, I. N. Krizhanovskiy, A. A. Anisimov [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 92. – № 7. – RCR5081
4. Бесхлорная химия силиконов - дорога в будущее / А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, А. В. Быстрова и др. — Перо Москва, 2018. — 308 с.
5. Moretto H.-H. Silicones / H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim, Germany : Wiley, 2000. – P. 675-708.
6. Silicone Elastomer Developments 1967–1977 / E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam // Rubber Chemistry and Technology. – 1979. – Vol. 52. – № 3. – P. 437-525.
7. Ogunniyi S. D. Peroxide vulcanisation of rubber / S. D. Ogunniyi // Progress in Rubber and Plastic Technology. – 1999. – Vol. 15. – № 2. – P. 95–112.
8. Jeřábek K. Reactive and Functional Polymers Volume One / K. Jeřábek; ed. T. J. Gutiérrez. – Cham : Springer International Publishing, 2020. – 427 p.
9. Heiner J. Crosslinking of siloxane elastomers / J. Heiner, B. Stenberg, M. Persson // Polymer Testing. – 2003. – Vol. 22. – № 3. – P. 253-257.
10. Li Y. Catalytic Cross-Dehydrocoupling Polymerization of 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzene with Water. A New Approach to Poly[(oxydimethylsilylene)(1,4-phenylene)(dimethylsilylene)] / Y. Li, Y. Kawakami // Macromolecules. – 1999. – Vol. 32. – № 10. – P. 3540-3542.
11. Nagai Y. Hydrosilanes As Reducing Agents. a Review / Y. Nagai // Organic Preparations and Procedures International. – 1980. – Vol. 12. – № 1-2. – P. 13-48.
12. Fawcett A. S. Rapid, metal-free room temperature vulcanization produces silicone elastomers / A. S. Fawcett, J. B. Grande, M. A. Brook // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2013. – Vol. 51. – № 3. – P. 644-652.
13. Патент № 1255924 Германия, C08L 83/04, F16L 59/02. Organopolysiloxane molding compounds which harden at room temperature with the ingress of water to form elastomers : № DEW0040924A : заявл. 1966.02.11 : опублик. 1967.12.07 / Wick M., Hittmair P., Wohlfarth E. Nitzsche S.; заявитель Wacker Chemie GmbH. – 5 с. : ил. – Текст : непосредственный.
14. Патент № 3294739 США, C08K 5/00. Method of making one component room

temperature curing siloxane rubbers : № US41231264A : заявл. 1964.11.19 : опубл. 1966.12.27 / Weyenberg D.R.; заявитель Dow Corning. – 7 с. : ил. – Текст : непосредственный.

15. Патент № 4417042 США, C08K 5/17, C08K 5/31, C08K 5/54, C08K 5/544, C08L 83/00, C08L 83/02, C08L 83/04, C08L 83/06, (IPC1-7): C08G 77/06. Scavengers for one-component alkoxy-functional RTV compositions and processes : № US34969582A : заявл. 1982.02.17. : опубл. 1983.11.22 / Dziark J. J.; заявитель Gen. Electric. – 24 с. : ил. – Текст : непосредственный.

16. Патент № 0579208 Япония, C08F 2/46, C08K 3/16, C08K 5/057, C08K 5/098, C08K 5/54, C08K 5/5419, C08K 5/5425, C08K 5/57, C08L 83/04, C08L 83/06, (IPC1-7): C08K 5/54, C08L 83/04. Vulcanizable organopolysiloxane composition : № JP20956192A : заявл. 1992.07.14 : опубл. 1994.01.19 / Sakamoto T., Arai M., Miyoshi K.; заявитель Shinetsu Chemical Co. – 14 с. : ил. – Текст : непосредственный.

17. Патент № 3189576 США, C07F 7/04, C07F 7/08, C08G 77/00, C08G 77/26, C08G 77/388, C08G 77/50, C08L 83/04, C08L 83/08, C08L 83/14. Vulcanizable organopolysiloxane composition : № US22216762A : заявл. 1962.09.07 : опубл. 1965.06.15 / Sweet E.; заявитель Dow Corning. – 9 с. : ил. – Текст : непосредственный.

18. Патент № 4434283 Германия, C08K 5/00, C08K 5/5419, C08L 83/00, C08L 83/04, (IPC1-7): C08G 77/04. Polysiloxane molding compositions : № DE2929635A : заявл. 1979.07.21 : опубл. 1984.02.28 / Sattlegger H., Schnurrbusch K., Degen B., Achtenberg T.; заявитель Bayer AG. – 5 с. : ил. – Текст : непосредственный.

19. The mechanism of “cold-curing” low molecular weight polyorganosiloxane rubbers / V. V. Severnyi, R. M. Minas’yan, I. A. Makarenko, N. M. Bizyukova // Polymer Science U.S.S.R. – 1976. – Vol. 18. – № 6. – P. 1464-1471.

20. Beaupre D. M. Influence of Concentration of Thiol-Substituted Poly(dimethylsiloxane)s on the Properties, Phases, and Swelling Behaviors of Their Crosslinked Disulfides / D. M. Beaupre, A. K. Goroncy, R. G. Weiss // Macromol. – 2023. – Vol. 3. – № 1. – P. 36-53.

21. 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.

22. 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.

23. Urayama K. Structure–mechanical property correlations of model siloxane elastomers with controlled network topology / K. Urayama, T. Kawamura, S. Kohjiya // Polymer. – 2009. – Vol. 50. – № 2. – P. 347-356.

24. Kawamura T. Multiaxial Deformations of End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Networks.

1. Phenomenological Approach to Strain Energy Density Function / T. Kawamura, K. Urayama, S. Kohjiya // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – № 23. – P. 8252-8260.

25. Urayama K. Multiaxial Deformations of End-linked Poly(dimethylsiloxane) Networks.

2. Experimental Tests of Molecular Entanglement Models of Rubber Elasticity / K. Urayama, T. Kawamura, S. Kohjiya // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – № 23. – P. 8261-8269.

26. Urayama K. Multiaxial deformations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. 4. Further assessment of the slip-link model for chain-entanglement effect on rubber elasticity / K. Urayama, T. Kawamura, S. Kohjiya // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 118. – № 12. – P. 5658-5664.

27. Orrah D. J. Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 27. Bulk viscosities above the critical molar mass for entanglement / D. J. Orrah, J. A. Semlyen, S. B. Ross-Murphy // *Polymer*. – 1988. – Vol. 29. – № 8. – P. 1452-1454.

28. Darlow, M., Zorzi, E. Mechanical design handbook for elastomers / M. Darlow, E. Zorzi. – NASA, 1981. – 354 p.

29. Damping Elastomer Based on Model Irregular Networks of End-Linked Poly(Dimethylsiloxane) / K. Urayama, T. Miki, T. Takigawa, S. Kohjiya // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16. – № 1. – P. 173-178.

30. Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush melts and networks / W. F. M. Daniel, J. Burdyńska, M. Vatankhah-Varnoosfaderani [et al.] // *Nature Materials*. – 2016. – Vol. 15. – № 2. – P. 183-189.

31. Mimicking biological stress–strain behaviour with synthetic elastomers / M. Vatankhah-Varnoosfaderani, W. F. M. Daniel, M. H. Everhart [et al.] // *Nature*. – 2017. – Vol. 549. – № 7673. – P. 497-501.

32. Independently Tuning Elastomer Softness and Firmness by Incorporating Side Chain Mixtures into Bottlebrush Network Strands / A. N. Keith, C. Clair, A. Lallam [et al.] // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53. – № 21. – P. 9306-9312.

33. Super-soft solvent-free bottlebrush elastomers for touch sensing / V. G. Reynolds, S. Mukherjee, R. Xie [et al.] // *Materials Horizons*. – 2020. – Vol. 7. – № 1. – P. 181-187.

34. Injectable non-leaching tissue-mimetic bottlebrush elastomers as an advanced platform for reconstructive surgery / E. Dashtimoghadam, F. Fahimipour, A. N. Keith [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 3961.

35. Injectable bottlebrush hydrogels with tissue-mimetic mechanical properties / F. Vashahi, M. R. Martinez, E. Dashtimoghadam [et al.] // *Science Advances*. – 2022. – Vol. 8. – № 3.

36. A fluffy all-siloxane bottlebrush architecture for liquid-like slippery surfaces / Y. Gu, H. Zhou, F. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11. – № 41. – P. 22167-22177.

37. Robeyns C. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An “Augmented Review” / C. Robeyns, L. Picard, F. Ganachaud // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 125. – P. 287-315.
38. Silsesquioxanes / R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – № 5. – P. 1409-1430.
39. Brown J. F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol / J. F. Brown // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87. – № 19. – P. 4317-4324.
40. Brown J. F. The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol / J. F. Brown, L. H. Vogt // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87. – № 19. – P. 4313-4317.
41. Brown J. F. Preparation and Characterization of the Lower Equilibrated Phenylsilsesquioxanes / J. F. Brown, L. H. Vogt, P. I. Prescott // *Journal of the American Chemical Society*. – 1964. – Vol. 86. – № 6. – P. 1120-1125.
42. Brown J. F. Double chain polymers and nonrandom crosslinking / J. F. Brown // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 2007. – Vol. 1. – № 1. – P. 83-97.
43. 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.
44. Temnikov M. N. Polyphenylsilsesquioxanes. New structures–new properties / M. N. Temnikov, A. M. Muzafarov // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – № 70. – P. 43129-43152.
45. Novel hyperbranched polyphenylsilsesquioxane-modified cyanate ester resins with improved toughness and stiffness / D. Zhuo, A. Gu, G. Liang [et al.] // *Polymer International*. – 2011. – Vol. 60. – № 8. – P. 1277-1286.
46. Pankratova L. N. Effect of aromatic protectors on the radiolysis of polyorganosiloxanes / L. N. Pankratova, L. T. Bugaenko, A. A. Revina // *High Energy Chemistry*. – 2000. – Vol. 34. – № 1. – P. 16-22.
47. A New Silicone-Based Negative Resist (SNR) for Two-Layer Resist System / M. Morita, S. Imamura, A. Tanaka, T. Tamamura // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1984. – Vol. 131. – № 10. – P. 2402-2406.
48. Polysilphenylenesiloxane Resin as an Interlevel Dielectric for VLSI Multilevel Interconnections / A. Oikawa, S. Fukuyama, Y. Yoneda [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137. – № 10. – P. 3223-3229.
49. Hayashida S. Molecular structure of polymerization product containing phenyl- and diphenylsiloxy units / S. Hayashida, S. Imamura // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. – Vol. 33. – № 1. – P. 55-62.
50. Minami S. An Application of Polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) to Organic Anti Reflective Coating (ARC) / S. Minami, E. A. Etsushi Adachi, H. A. Hiroshi Adachi // *Japanese Journal*

of Applied Physics. – 1996. – Vol. 35. – № 10A. – P. L1257.

51. Соболевский, М.В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. – Москва: Химия, 1985. – 264 с.

52. Synthesis and characterizations of a latent polyhedral oligomeric silsesquioxane-containing catalyst and its application in polybenzoxazine resin / L. Wang, W. Du, Y. Wu [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 126. – № 1. – P. 150-155.

53. Low-dielectric, nanoporous polyimide films prepared from PEO–POSS nanoparticles / Y.-J. Lee, J.-M. Huang, S.-W. Kuo, F.-C. Chang // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – № 23. – P. 10056-10065.

54. Plasma oxidation of polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers / D. Eon, V. Raballand, G. Cartry [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 2006. – Vol. 24. – № 6. – P. 2678.

55. One-Step Direct-Patterning Template Utilizing Self-Assembly of POSS-Containing Block Copolymers / T. Hirai, M. Leolukman, C. C. Liu [et al.] // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – № 43. – P. 4334-4338.

56. Kowalewska A. Self-Assembling Polyhedral Silsesquioxanes - Structure and Properties / A. Kowalewska // Current Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 21. – № 14. – P. 1243-1264.

57. Tanaka K. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / K. Tanaka, Y. Chujo // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – № 5. – P. 1733-1746.

58. Water soluble polyhedral oligomeric silsesquioxane based amphiphilic hybrid polymers: Synthesis, self-assembly, and applications / A. Ullah, S. Ullah, G. S. Khan [et al.] // European Polymer Journal. – 2016. – Vol. 75. – P. 67-92.

59. Alkylated Cage Silsesquioxane Forming a Long-Range Straight Ordered Hierarchical Lamellar Nanostructure / L. Wang, Y. Ishida, R. Maeda [et al.] // Langmuir. – 2014. – Vol. 30. – № 32. – P. 9797-9803.

60. Asymmetric Giant “Bolaform-like” Surfactants: Precise Synthesis, Phase Diagram, and Crystallization-Induced Phase Separation / K. Wu, M. Huang, K. Yue [et al.] // Macromolecules. – 2014. – Vol. 47. – № 14. – P. 4622-4633.

61. Zhang W. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / W. Zhang, A. H. E. Müller // Progress in Polymer Science. – 2013. – Vol. 38. – № 8. – P. 1121-1162.

62. 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.

63. 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.

64. Темников, М. Н. Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсеквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы : специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Темников Максим Николаевич; ИНЭОС РАН. – Москва, 2017. – 158 с. – Библиогр.: с. 139-158. – Текст : непосредственный.

65. Muzafarov A. M. (Monosodiumoxy)organoalkoxysilanes (Rebrov Salts)— Polyfunctional Monomers for Silicone Syntheses / A. M. Muzafarov // *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*. – Elsevier, 2016. – P. 179-181.

66. Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties / M. N. Temnikov, M. I. Buzin, N. V. Demchenko [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Vol. 26. – № 2. – P. 121-123.

67. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 3. – P. 118-132.

68. Synthesis and comparison of the rheological and thermal properties of acyclic and polycyclic forms of polyphenylsilsesquioxane / M. N. Temnikov, V. G. Vasil'ev, M. I. Buzin, A. M. Muzafarov // *European Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 130. – № March. – P. 109676.

69. Polyphenylsilsesquioxane Nanogels as Regulators of the Mechanical Properties of Vulcanizates Based on PDMS / M. N. Temnikov, S. N. Zimovets, V. G. Vasil'ev, M. I. Buzin // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 3. – P. 112–117.

70. Consoli G. M. L. Calixarene-based micelles / G. M. L. Consoli, G. Granata, C. Geraci // *Design and Development of New Nanocarriers*. – Elsevier, 2018. – P. 89-143.

71. Well-defined cyclic silanol derivatives / Y. Liu, T. Chaiprasert, A. Ouali, M. Unno // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – № 11. – P. 4227-4245.

72. cis-Tetra[(organo)(trimethylsiloxy)]cyclotetrasiloxanes: Synthesis and mesomorphic properties / O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, A. A. Chetverikov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2007. – Vol. 56. – № 1. – P. 83-90.

73. 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.

74. 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.

75. New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties, and application / Y. S.

Vysochinskaya, V. V. Gorodov, A. A. Anisimov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. – № 6. – P. 1094-1098.

76. Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasilsesquioxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties / Y. S. Dyuzhikova, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 2. – P. 285.

77. Shimojima A. Designed synthesis of nanostructured siloxane–organic hybrids from amphiphilic silicon-based precursors / A. Shimojima, K. Kuroda // The Chemical Record. – 2006. – Vol. 6. – № 2. – P. 53-63.

78. Shimojima A. Synthesis of Oriented Inorganic–Organic Nanocomposite Films from Alkyltrialkoxysilane–Tetraalkoxysilane Mixtures / A. Shimojima, Y. Sugahara, K. Kuroda // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Vol. 120. – № 18. – P. 4528-4529.

79. Shimojima A. Structural Control of Multilayered Inorganic–Organic Hybrids Derived from Mixtures of Alkyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane / A. Shimojima, K. Kuroda // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – № 4. – P. 1144-1149.

80. Self-Assembly of Designed Oligomeric Siloxanes with Alkyl Chains into Silica-Based Hybrid Mesostructures / A. Shimojima, Z. Liu, T. Ohsuna [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127. – № 40. – P. 14108-14116.

81. Self-assembly of Cyclohexasiloxanes Possessing Alkoxysilyl Groups and Long Alkyl Chains / M. Yoshikawa, H. Ikawa, H. Wada [et al.] // Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 47. – № 9. – P. 1203-1206.

82. 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.

83. 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.

84. Воронков М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский. – Новосибирск : Наука, 1976. – 413 p.

85. 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.

86. 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. – № 3. – P. 133-137.

87. Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for

preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes / A. A. Anisimov, N. V. Polshchikova, Y. S. Vysochinskaya [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – № 4. – P. 421-423.

88. Rupasinghe B. Degradation of silicone-based materials as a driving force for recyclability / B. Rupasinghe, J. C. Furgal // *Polymer International*. – 2022. – Vol. 71. – № 5. – P. 521-531.

89. Ring-Opening Polymerization (ROP) and Catalytic Rearrangement as a Way to Obtain Siloxane Mono- and Telechelics, as Well as Well-Organized Branching Centers: History and Prospects / K. A. Bezlepkina, S. A. Milenin, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 12. – P. 2408.

90. Chojnowski J. Kinetically controlled siloxane ring-opening polymerization / J. Chojnowski // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 1991. – Vol. 1. – № 3. – P. 299-323.

91. Shigeru O. *Organic Chemistry of Sulfur* / O. Shigeru; ed. S. Oae. – Boston, MA : Springer US, 1977. – 448 p.

92. Highly Selective Hydrothiolation of Unsaturated Organosilicon Compounds Catalyzed by Scandium(III) Triflate / K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniak, G. Hreczycho // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 13. – P. 4940-4943.

93. Zhang Z. Facile and Efficient Synthesis of Carbosiloxane Dendrimers via Orthogonal Click Chemistry Between Thiol and Ene / Z. Zhang, S. Feng, J. Zhang // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2016. – Vol. 37. – № 4. – P. 318-322.

94. 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.

95. Tan K. Y. D. Photocatalytic transformation of organic and water-soluble thiols into disulfides and hydrogen under aerobic conditions using Mn(CO)₅Br / K. Y. D. Tan, G. F. Teng, W. Y. Fan // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30. – № 15. – P. 4136-4143.

96. Bordoni A. V. Photochemical radical thiol-ene click-based methodologies for silica and transition metal oxides materials chemical modification: a mini-review / A. V. Bordoni, M. V. Lombardo, A. Wolosiuk // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 81. – P. 77410-77426.

97. Тарасенков, А. Н. Синтез и исследование серусодержащих сверхразветвлённых карбосилановых полимеров и дендримеров : специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Тарасенков Александр Николаевич; ИСПМ РАН. – Москва, 2017. – 169 с. – Библиогр.: с. 144-169. – Текст : непосредственный.

98. Stacey F. W. Formation of Carbon-Hetero Atom Bonds by Free Radical Chain Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds / F. W. Stacey, J. F. Harris // *Organic Reactions*. – Hoboken, NJ,

USA : John Wiley & Sons, Inc., 2011. – P. 150-376.

99. Theoretical investigation of thiol-ene click reactions: A DFT perspective / V. Fındık, I. Degirmenci, Ş. Çatak, V. Aviyente // *European Polymer Journal*. – 2019. – Vol. 110. – P. 211-220.

100. Influence of the alkene structure on the mechanism and kinetics of thiol-alkene photopolymerizations with real-time infrared spectroscopy / T. M. Roper, C. A. Guymon, E. S. Jönsson, C. E. Hoyle // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – Vol. 42. – № 24. – P. 6283-6298.

101. Griesbaum K. Problems and Possibilities of the Free-Radical Addition of Thiols to Unsaturated Compounds / K. Griesbaum // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1970. – Vol. 9. – № 4. – P. 273-287.

102. Functional polysiloxanes: a novel synthesis method and hydrophilic applications / J. Cao, Y. Zuo, D. Wang [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41. – № 16. – P. 8546-8553.

103. From Polymer to Monomer: Cleavage and Rearrangement of Si-O-Si Bonds after Oxidation Yielded an Ordered Cyclic Crystallized Structure / Y. Zuo, Z. Gou, J. Cao [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 31. – P. 10972-10977.

104. Polysiloxane-Based Autonomic Self-Healing Elastomers Obtained through Dynamic Boronic Ester Bonds Prepared by Thiol-Ene “Click” Chemistry / Y. Zuo, Z. Gou, C. Zhang, S. Feng. // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2016. – Vol. 37 – P. 1052-1059.

105. An unconventional chromophore in water-soluble polysiloxanes synthesized via thiol-ene reaction for metal ion detection / J. Cao, Y. Zuo, H. Lu [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2018. – Vol. 350. – P. 152-163.

106. Tucker-Schwartz A. K. Thiol - Ene click reaction as a general route to functional trialkoxysilanes for surface coating applications / A. K. Tucker-Schwartz, R. A. Farrell, R. L. Garrell // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 29. – P. 11026-11029.

107. Properties of alkoxy silane castor oil synthesized via thiol-ene and its polyurethane/siloxane hybrid coating films / C. Fu, Z. Yang, Z. Zheng, L. Shen // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – Vol. 77. – № 8. – P. 1241-1248.

108. Sequential hydrothiolation–hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures / I. Krizhanovskiy, M. Temnikov, F. V Drozdov [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – Vol. 8. – № 5. – P. 1005-1014.

109. Ultrafast diffusion-controlled thiol–ene based crosslinking of silicone elastomers with tailored mechanical properties for biomedical applications / K. D. Q. Nguyen, W. V. Megone, D. Kong, J. E. Gautrot // *Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 7. – № 33. – P. 5281-5293.

110. Low modulus dry silicone-gel materials by photoinduced thiol-ene chemistry / O. Van Den Berg, L. T. T. Nguyen, R. F. A. Teixeira [et al.] // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – № 4. –

P. 1292-1300.

111. Storage Moduli and Porosity of Soft PDMS PolyMIPeS Can Be Controlled Independently Using Thiol–Ene Click Chemistry / T. J. McKenzie, P. S. Heaton, K. Rishi [et al.] // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53. – № 10. – P. 3719-3727.

112. Anthracene-Based Thiol-Ene Networks with Thermo-Degradable and Photo-Reversible Properties / J. Van Damme, O. Van Den Berg, J. Brancart [et al.] // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – № 5. – P. 1930-1938.

113. Lusterio A. Naturally derived silicone surfactants based on saccharides and cysteamine / A. Lusterio, M. A. Brook // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – № 16.

114. Gou Z. Thermally self-healing silicone-based networks with potential application in recycling adhesives / Z. Gou, Y. Zuo, S. Feng // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 77. – P. 73140-73147.

115. Photo-responsive polysiloxane-based azobenzene liquid crystalline polymers prepared by thiol-ene click chemistry / M. Wang, L. X. Guo, B. P. Lin [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2016. – Vol. 43. – № 11. – P. 1626-1635.

116. Lemonier S. Polysiloxanes Modified by Thiol-Ene Reaction and Their Interaction with Gold Nanoparticles / S. Lemonier, J. D. Marty, J. Fitremann // *Helvetica Chimica Acta*. – 2019. – Vol. 102. – № 11. – P. e1900180.

117. Liu H. Robust Water-Repellent Treatment of Cotton Fabrics with Polysiloxane Modified via Thiol-Ene Click Reaction / H. Liu, Z. Wang, C. Sun // *Fibers and Polymers*. – 2018. – Vol. 19. – № 3. – P. 580-586.

118. Design of a mechanically strong and highly stretchable thermoplastic silicone elastomer based on coulombic interactions / J. Shi, N. Zhao, D. Yan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – № 12. – P. 5943-5951.

119. 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.

120. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation in Polymer Chemistry / R. Y. Lukin, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 10. – P. 2174.

121. Marciniak B. Hydrosilylation : Advances In Silicon Science. Vol. 1 / B. Marciniak, H. Maciejewski, P. P. Pietraszuk; ed. B. Marciniak. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2009. – 424 p.

122. Curry J. W. The Synthesis and Polymerization of Organosilanes Containing Vinyl and Hydrogen Joined to the Same Silicon Atom / J. W. Curry // *Journal of the American Chemical Society*. – 1956. – Vol. 78. – № 8. – P. 1686-1689.

123. Speier J. L. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use

of Group VIII Metal Catalysts / J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79. – № 4. – P. 974-979.

124. Патент № 3715334 США, А61К 6/00, А61К 6/896, С07F1 5/00, С08G 77/38, С08G 77/398, (IPC1-7): С08F 11/04. Platinum-vinylsiloxanes : № US9343570А : заявл. 1970.11.27 : опубл. 1973.02.06 / Karstedt В.; заявитель Gen. Electric. – 9 с. : ил. – Текст : непосредственный.

125. Troegel D. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view / D. Troegel, J. Stohrer // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – Vol. 255. – № 13-14. – P. 1440-1459.

126. Solution properties of comb-like polymers consisting of dimethylsiloxane monomer units / A. Filippov, A. Kozlov, E. Tarabukina [et al.] // *Polymer International*. – 2016. – Vol. 65. – № 4. – P. 393-399.

127. Facile synthesis of dendron-branched silicone polymers / J. Morgan, T. Chen, R. Hayes [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 8. – № 18. – P. 2743-2746.

128. Synthesis of Carbosilane and Carbosilane-Siloxane Dendrons Based on Limonene / A. I. Ryzhkov, F. V. Drozdov, G. V. Cherkaev, A. M. Muzafarov // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 16. – P. 3279.

129. Synthesis of a carbosilane dendrimer with the functional inner shell / E. A. Vodop"yanov, E. A. Tatarinova, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – Vol. 53. – № 2. – P. 358-363.

130. Cai G. Synthesis of terminal Si–H irregular tetra-branched star polysiloxanes. Pt-catalyzed hydrosilylation with unsaturated epoxides. Polysiloxane films by photo-acid catalyzed crosslinking / G. Cai, W. P. Weber // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – № 9. – P. 2941-2948.

131. Platinum Catalysis Revisited—Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation / T. K. Meister, K. Riener, P. Gigler [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 1274-1284.

132. Chalk A. J. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1 / A. J. Chalk, J. F. Harrod // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87. – № 1. – P. 16-21.

133. Gao Y. Distinct Catalytic Performance of Cobalt(I)– N -Heterocyclic Carbene Complexes in Promoting the Reaction of Alkene with Diphenylsilane: Selective 2,1-Hydrosilylation, 1,2-Hydrosilylation, and Hydrogenation of Alkene / Y. Gao, L. Wang, L. Deng // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – № 10. – P. 9637-9646.

134. Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Unsymmetrical Alkynes Catalyzed by a Well-Defined, Low-Valent Cobalt Catalyst / A. Rivera-Hernández, B. J. Fallon, S. Ventre [et al.] // *Organic Letters*. – 2016. – Vol. 18. – № 17. – P. 4242-4245.

135. Hofmann R. Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current

Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications / R. Hofmann, M. Vlatković, F. Wiesbrock // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9. – № 12. – P. 534.

136. Vekki D. A. Catalytic hydrosilylation of allyl ethers (review) / D. A. Vekki, M. A. Ilina, N. K. Skvortsov // *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. – 2015. – Vol. 32. – № 58. – P. 54-68.

137. Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes / Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima // *Tetrahedron Letters*. – 2020. – Vol. 61. – № 11. – P. 151513.

138. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts / L. D. Almeida, H. Wang, K. Junge [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – № 2. – P. 550-565.

139. Obligacion J. V. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration / J. V. Obligacion, P. J. Chirik // *Nature Reviews Chemistry*. – 2018. – Vol. 2. – № 5. – P. 15-34.

140. Lukevics E. The alcoholysis of hydrosilanes / E. Lukevics, M. Dzintara // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1985. – Vol. 295. – № 3. – P. 265-315.

141. Yamamoto Y. Transition-Metal-Catalyzed Addition of Organosulfur Compounds to Alkynes and Alkenes: Catalysis and Catalyst Poisons / Y. Yamamoto, A. Ogawa // *Chemistry – A European Journal*. – 2023. – Vol. 29. – № 64. – P. 1-7.

142. Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Sulfur-Containing Olefins / V. Srinivas, Y. Nakajima, K. Sato, S. Shimada // *Organic Letters*. – 2018. – Vol. 20. – № 1. – P. 12-15.

143. The catalytic reactions of triethyl- and triethoxy-silane with unsaturated sulphides / M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, S. A. Bolshakova, S. V. Kirpichenko // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1980. – Vol. 190. – № 4. – P. 335-341.

144. Perales J. B. Thioether-Directed Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Olefins / J. B. Perales, D. L. Van Vranken // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 66. – № 22. – P. 7270-7274.

145. Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Unactivated Alkenes: Scope and Application to Late-Stage Functionalization / X. Xie, X. Zhang, H. Yang [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 84. – № 2. – P. 1085-1093.

146. Study on the anti-sulfur-poisoning characteristics of platinum–acetylide–phosphine complexes as catalysts for hydrosilylation reactions / J. Li, C. Niu, J. Peng [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2014. – Vol. 28. – № 6. – P. 454-460.

147. Ir-Catalyzed Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Internal Thioalkynes: A Combined Experimental and Computational Study / L.-J. Song, S. Ding, Y. Wang [et al.] // *The Journal*

of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 81. – № 15. – P. 6157-6164.

148. Highly regio- and stereoselective hydrosilylation of internal thioalkynes under mild conditions / S. Ding, L. J. Song, Y. Wang [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 19. – P. 5632-5635.

149. Vekki D. A. de. Hydrosilylation of Allyl Ethers in the Presence of Supported Sulfur-Containing Platinum(II) Complexes / D. A. de Vekki, M. A. Il'ina, N. K. Skvortsov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2018. – Vol. 88. – № 1. – P. 25-35.

150. Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Sulfur-Containing Olefins / V. Srinivas, Y. Nakajima, K. Sato, S. Shimada // *Organic Letters*. – 2018. – Vol. 20. – № 1. – P. 12-15.

151. Synthesis, properties and reactions of sila-functional α -heteroatom-substituted organosilicon compounds / J. Yoshida, H. Tsujishima, K. Nakano, S. Isoe // *Inorganica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 220. – № 1-2. – P. 129-135.

152. Патент № 0604104 Япония, C08K 5/00, C08K 5/098, C08L 83/04, C08L 83/07, (IPC1-7): C08K 5/05, C08K 5/09, C08K 5/56, C08L 83/07. Hydrosilylative compositions and hydrosilylation reaction processes : № JP35362092A : заявл. 1992.12.14 : опубл. 1994.06.29 / Yoshikawa Y., Yamamoto K., Tanaka K. Takarada M.; заявитель Shinetsu Chemical Co. – 11 с. : ил. – Текст : непосредственный.

153. Патент № 5346723 США, B05D 3/10, B05D 7/24, C08L 83/05, C08L 83/07, C09D 183/04, (IPC1-7), B05D 3/10, B32B 27/26, C09D 183/05. Method of making one component room temperature curing siloxane rubbers : № US8895593A : заявл. 1993.07.12 : опубл. 1994.09.13 / Hoag C. A., Wilson S.; заявитель Dow Corning. – 7 с. : ил. – Текст : непосредственный.

154. Патент № 106582846 Китай, B01J 31/22, C07F 7/18. Efficient anti-poisoning Karstedt catalyst and synthesis and application in hydrosilylation reaction : № CN201611013453A : заявл. 2016.11.18 : опубл. 2017.04.26 / Ding Sh.; Xiao W.; Wang Q.; Zeng J.; Tang Sh.; Chen C.; Zhang N.; заявитель Dow Corning. – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.

155. Патент № 102188997 Китай, B01J 31/22, C07F 7/18. Sulphur-poisoning-resistant hydrosilylation platinum catalyst, preparation method and application : № CN201110069395A : заявл. 2011.03.22 : опубл. 2011.09.21 / Lai G.; Li J.; Peng J.; Bai Y.; Lu S.; заявитель Hangzhou Normal University – 10 с. : ил. – Текст : непосредственный.

156. Borane-Protecting Strategy for Hydrosilylation of Phosphorus-Containing Olefins / Y. Naganawa, A. Fujita, K. Sakamoto [et al.] // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8. – № 6. – P. 5672-5682.

157. Долотко, А. Р. Разработка способов получения и основ технологии новых полимерных силиконовых заливающих и литьевых материалов : специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Долотко Александра Романовна; АО ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС. –

Москва, 2021. – 177 с. – Библиогр.: с. 152-177. – Текст : непосредственный.158. High-temperature platinum-catalyzed hydrosilylation and dehydrocoupling cross-linking of silicones / S. S. Filippova, K. V. Deriabin, E. A. Golovenko [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2023. – Vol. 37. – № 11. – P. e7249.

159. Heterogeneous Inhibition of Homogeneous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation / F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, D. Saunders // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106. – № 7. – P. 1714-1721.

160. Патент № 1130049 Япония, C08J 9/32, C08K 3/08, C08K 7/22, C08K 9/10, C08L 83/04, C08L 83/05, C08L 83/07, C09K 3/10, (IPC1-7): C08J 9/32, C08K 7/22, C08L 83/04. Liquid silicone rubber composition of low specific gravity : № JP2000053064A : заявл. 2000.02.29 : опубл. 2001.09.05 / Tsuji Y.; Oka Y.; заявитель Dow Corning Toray Silicone Co., LTD. – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.

161. Патент № 2153705 Великобритания, B05D 1/36, B32B 25/08, B32B 25/100, B32B 25/20, C08J 7/04, D06M 15/643, D06N 3/12, D06N 7/00, (IPC1-7): B05D 1/36, B05D 5/00, D06N 7/00. A method of manufacturing of silicone elastomer-coated cloth : № JP13930182A : заявл. 1982.08.11 : опубл. 1985.08.29 / Makami R.; Nakamura A.; заявитель Toray Silicone Co., LTD. – 7 с. : ил. – Текст : непосредственный.

162. Патент № 3445420 США, C08L 83/04, (IPC1-7): C08G 47/02. Acetylenic inhibited platinum catalyzed organopolysiloxane composition : № US55972966A : заявл. 1966.06.23 : опубл. 1969.05.20 / Kookootsedes G. J.; Plueddemann E. P.; заявитель Dow Corning. – 5 с. : ил. – Текст : непосредственный.

163. Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes / Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima // *Tetrahedron Letters*. – 2020. – Vol. 61. – № 11. – P. 151513.

164. Amphiphilic silicone architectures via anaerobic Thiol-Ene chemistry / D. J. Keddie, J. B. Grande, F. Gonzaga [et al.] // *Organic Letters*. – 2011. – Vol. 13. – № 22. – P. 6006-6009.

165. Petroff L. J. Silicone Surfactants / L. J. Petroff, S. A. Snow // *Advances in Silicon Science* / eds. M. J. Owen, P. R. Dvornic. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2012. – Vol. 4. – P. 243-280.

166. Aggregation properties of siloxane surfactants with phenyldimethylsiloxyl groups in aqueous solution / J. Tan, F. Cao, H. Chen [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 289. – P. 111158.

167. Silicone dendrons and dendrimers from orthogonal SiH coupling reactions / J. B. Grande, T. Ulrich, T. Dickie, M. A. Brook // *Polym. Chem*. – 2014. – Vol. 5. – № 23. – P. 6728-6739.

168. Brook M. A. New Control Over Silicone Synthesis using SiH Chemistry: The Piers-Rubinsztajn Reaction / M. A. Brook // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – Vol. 24. – № 34. – P. 8458-8469.

169. Rubinsztajn S. A New Polycondensation Process for the Preparation of Polysiloxane Copolymers / S. Rubinsztajn, J. A. Cella // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 4. – P. 1061-1063.
170. Equilibria in the B(C₆F₅)₃-H₂O system: synthesis and crystal structures of H₂O·B(C₆F₅)₃ and the anions [HOB(C₆F₅)₃]⁻ and [(F₅C₆)₃B(μ-OH)B(C₆F₅)₃]⁻ / A. A. Danopoulos, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green [et al.] // *Chemical Communications*. – 1998. – № 22. – P. 2529-2560.
171. Drozdov F. V. Synthesis of new functional siloxane derivatives of limonene. Part I: Combination of hydrosilylation and hydrothiolation reactions / F. V. Drozdov, G. V. Cherkaev, A. M. Muzafarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 880. – P. 293-299.
172. Synthesis and properties of prepolymers and their siloxane analogues by thiol-ene polyaddition of limonene with dithiols / F. V. Drozdov, A. N. Tarasenkov, G. V. Cherkaev [et al.] // *Polymer International*. – 2019. – Vol. 68. – № 12. – P. 2017-2023.
173. Drozdov F. V. Synthesis of new siloxane or sulfur containing symmetrical monomers based on carvone / F. V. Drozdov, G. V. Cherkaev, A. M. Muzafarov // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2020. – Vol. 195. – № 11. – P. 890-892.
174. A facile approach for the synthesis of novel silsesquioxanes with mixed functional groups / M. Walczak, R. Januszewski, M. Dutkiewicz [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 46. – P. 18141-18145.
175. Thermally stable transparent sol-gel based active siloxane-oligomer materials with tunable high refractive index and dual reactive groups / M. Chen, G. Zhang, X. Liang [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 75. – P. 70825-70831.
176. Thermally stable transparent sol-gel based active siloxane-oligomer materials with tunable high refractive index and dual reactive groups / M. Chen, G. Zhang, X. Liang [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 75. – P. 70825-70831.
177. Thiol-Ene Chemistry of Vinylferrocene: A Simple and Versatile Access Route to Novel Electroactive Sulfur- and Ferrocene-Containing Model Compounds and Polysiloxanes / I. Martínez-Montero, S. Bruña, A. M. González-Vadillo, I. Cuadrado // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – № 4. – P. 1301-1315.
178. Improved performance of protected catecholic polysiloxanes for bioinspired wet adhesion to surface oxides / J. Heo, T. Kang, S. G. Jang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 49. – P. 20139-20145.
179. Functional polysiloxanes: A novel synthesis method and hydrophilic applications / J. Cao, Y. Zuo, D. Wang [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41. – № 16. – P. 8546-8553.
180. Thiol-Ene Chemistry of Vinylferrocene: A Simple and Versatile Access Route to Novel Electroactive Sulfur- and Ferrocene-Containing Model Compounds and Polysiloxanes / I. Martínez-Montero, S. Bruña, A. M. González-Vadillo, I. Cuadrado // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – № 4.

– P. 1301-1315.

181. Rissing C. Thiol–Ene Reaction for the Synthesis of Multifunctional Branched Organosilanes / C. Rissing, D. Y. Son // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – № 20. – P. 5394-5397.

182. Hoyle C. E. Thiol-Ene Click Chemistry / C. E. Hoyle, C. N. Bowman // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – № 9. – P. 1540-1573.

183. Sumerlin B. S. Macromolecular Engineering through Click Chemistry and Other Efficient Transformations / B. S. Sumerlin, A. P. Vogt // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – № 1. – P. 1-13.

184. Magnetically controlled bioelectrocatalytic system based on ferrocene-tagged magnetic nanoparticles by thiol-ene reaction / C. Liang, L. Jing, X. Shi [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 69. – P. 167-173.

185. 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.

186. Nagy P. Kinetics and Mechanisms of Thiol–Disulfide Exchange Covering Direct Substitution and Thiol Oxidation-Mediated Pathways / P. Nagy // *Antioxidants & Redox Signaling*. – 2013. – Vol. 18. – № 13. – P. 1623-1641.

187. Synthesis of an Addition-Crosslinkable, Silicon-Modified Polyolefin via Reactive Extrusion Monitored by In-Line Raman Spectroscopy / S. Ulitzsch, T. Bäuerle, M. Stefanakis [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 8. – P. 1246.

188. 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.

189. Stacey F. W. Formation of Carbon-Hetero Atom Bonds by Free Radical Chain Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds / F. W. Stacey, J. F. Harris // *Organic Reactions*. – Hoboken, NJ, USA : Wiley, 2011. – P. 150-376.

190. Hydrosilylation reactions of polymethylhydrosiloxane with acrylates and methacrylates and solid polymer electrolyte membranes on their basis / T. Tatrishvili, G. Titvinidze, N. Pirckheliani [et al.] // *Oxidation Communications*. – 2015. – Vol. 38. – № 2. – P. 776-788.

191. Silicon α -Effect: A Systematic Experimental and Computational Study of the Hydrolysis of C α - and C γ -Functionalized Alkoxytriorganylsilanes of the Formula Type $\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}$ (R = Me, Et; n = 1, 3; X = Functional Group) / A. Berkefeld, C. F. Guerra, R. Bertermann [et al.] // *Organometallics*. – 2014. – Vol. 33. – № 11. – P. 2721-2737.

192. Aliphatic Organo-functional Siloxanes. V. Synthesis of Monomers by Platinum-catalyzed Addition of Methylchlorosilane to Unsaturated Esters and Nitriles 1 / L. H. Sommer, F. P. MacKay,

O. W. Steward, P. G. Campbell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79. – № 11. – P. 2764-2769.

193. Synthesis, properties and reactions of sila-functional α -heteroatom-substituted organosilicon compounds / J. Yoshida, H. Tsujishima, K. Nakano, S. Isoe // *Inorganica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 220. – № 1-2. – P. 129-135.

194. Shvydkiy N. V. Cyclobutadiene platinum complex as a new type of precatalyst for hydrosilylation of alkenes and alkynes / N. V. Shvydkiy, K. V. Rimskiy, D. S. Perekalin // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2023. – Vol. 37. – № 3. – P. 1-5.

195. Mechanochemical synthesis of platinum(IV) complexes with N-heterocyclic carbenes / I. E. Chikunov, G. S. Ranny, A. V. Astakhov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2018. – Vol. 67. – № 11. – P. 2003-2009.

196. Synthetic and structural studies of NHC–Pt(dvtms) complexes and their application as alkene hydrosilylation catalysts (NHC=N-heterocyclic carbene, dvtms=divinyltetramethylsiloxane) / G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 690. – № 24-25. – P. 6156-6168.

197. Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes As Hydrosilylation Catalysts / I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine [et al.] // *Science*. – 2002. – Vol. 298. – № 5591. – P. 204-206.

198. Dierick S. NHC Platinum(0) Complexes: Unique Catalysts for the Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes / S. Dierick, I. E. Markó // *N-Heterocyclic Carbenes*. – Wiley, 2014. – P. 111-150.

199. The Metal-Ligand Interaction // *Metals and Ligand Reactivity*. – Weinheim, FRG : Wiley, 1995. – P. 22-45.

200. 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.

201. 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.

202. Synthesis of Siloxane Derivatives of Phenylboronic Acids of Different Structures / E. A. Manokhina, A. A. Anisimov, F. V. Drozdov [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 88. – № 13. – P. 8583-8599.

203. Suppression of Crystallization in Polydimethylsiloxanes and Chain Branching in Their Phenyl-Containing Copolymers / A. Zlatanic, D. Radojicic, X. Wan [et al.] // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – № 9. – P. 3532-3543.

204. Гроссберг А. Ю. Статистическая физика макромолекул / А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. – Главная редакция физико-математической литературы – Москва : Наука, 1989. – 344 p.

205. Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasilsesquioxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties / Y. Dyuzhikova, A. Anisimov, A. Peregudov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 2. – P. 285.
206. Synthesis, structure and thermogravimetric analysis of α,ω -telechelic polydimethylsiloxanes of low molecular weight / A. Tasic, M. Pergal, M. Antic, V. Antic // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2017. – Vol. 82. – № 12. – P. 1395-1416.
207. Rheological Behavior of Polydimethylsiloxane Langmuir Layers at the Air-Water Interface / Y. N. Malakhova, A. A. Stupnikov, V. P. Chekusova [et al.] // *BioNanoScience*. – 2020. – Vol. 10. – № 2. – P. 403-408.
208. Chain Conformation of Poly(dimethyl siloxane) at the Air/Water Interface by Sum Frequency Generation / C. Kim, M. C. Gurau, P. S. Cremer, H. Yu // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – № 18. – P. 10155-10160.
209. Behavior of Organosilicon Surfactants in Langmuir Films on the Surface of Water / A. A. Ezhova, I. A. Gritskova, A. E. Chalykh [et al.] // *Polymer Science, Series A*. – 2019. – Vol. 61. – № 2. – P. 149-156.
210. Owen M. J. *Silicone Surface Fundamentals* / M. J. Owen // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2021. – Vol. 42. – № 5.
211. Malakhova Y. N. Linear and Cycloliner Polysiloxanes in the Bulk and Thin Films on Liquid and Solid Substrate Surfaces / Y. N. Malakhova, A. I. Buzin, S. N. Chvalun // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2018. – Vol. 12. – № 2. – P. 339-349.
212. Lenk T. J. End Group Effects on Monolayers of Functionally-Terminated Poly(dimethylsiloxanes) at the Air-Water Interface / T. J. Lenk, D. H. T. Lee, J. T. Koberstein // *Langmuir*. – 1994. – Vol. 10. – № 6. – P. 1857-1864.
213. Malakhova Y. N. Surface Dilatational Rheology of Carboxyl-Containing Dimethylsiloxane Oligomers in Langmuir Films at the Air-Water Interface / Y. N. Malakhova, A. A. Stupnikov, S. I. Belousov // *BioNanoScience*. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. 755-761.
214. Organosilicon surfactants: Effects of structure on the kinetics of heterophase polymerization of methyl methacrylate and behavior in Langmuir films on the surface of water / I. A. Gritskova, Y. N. Malakhova, V. M. Kopylov [et al.] // *Polymer Science Series B*. – 2015. – Vol. 57. – № 6. – P. 560-566.
215. 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.
216. Voronkov M. G. Cyclodimethylsilathenes (Me₂SiCH=CH)_n / M. G. Voronkov, O. G. Yarosh, G. Y. Turkina // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. – Vol. 491. – № 1-2. – P. 215-217.

217. 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.
218. Vonnegut B. Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions / B. Vonnegut // *Review of Scientific Instruments*. – 1942. – Vol. 13. – № 1. – P. 6-9.
219. Thermal desulfurization of (alkoxymethyl)thiiranes / S. A. Nalet'ko, M. G. Pervova, T. I. Gorbunova [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2014. – Vol. 84. – № 11. – P. 2120-2124.
220. Preparation and Characterization of Nonpolar Fluorinated Carbosilane Dendrimers by APcI Mass Spectrometry and Small-Angle X-ray Scattering / B. A. Omotowa, K. D. Keefer, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – № 48. – P. 11130-11138.
221. Alvarez S. Distortion Pathways of Transition Metal Coordination Polyhedra Induced by Chelating Topology / S. Alvarez // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – № 24. – P. 13447-13483.

7 СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах

- 1) 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.N. Krizhanovskiy**, E.I. Timoshina, S.A. Milenin [et. al] // New J. Chem. – 2021. – Vol. 45. – P. 5764.
- 2) 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.N. Krizhanovskiy**, M.N. Temnikov, Y.N. Kononevich [et. al] // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – P. 3079.
- 3) Sequential hydrothiolation–hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures / **I.N. Krizhanovskiy**, M.N. Temnikov, F.V. Drozdov [et. al] // React. Chem. Eng. – 2023. – Vol. 8. – P. 1005.
- 4) Janus star-shaped siloxane polymers with oriented alkoxy functional groups. Synthesis and properties / **I.N. Krizhanovskiy**, I.V. Frank, P.D. Shkinev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2024. – Vol. 1022. – P. 123374.

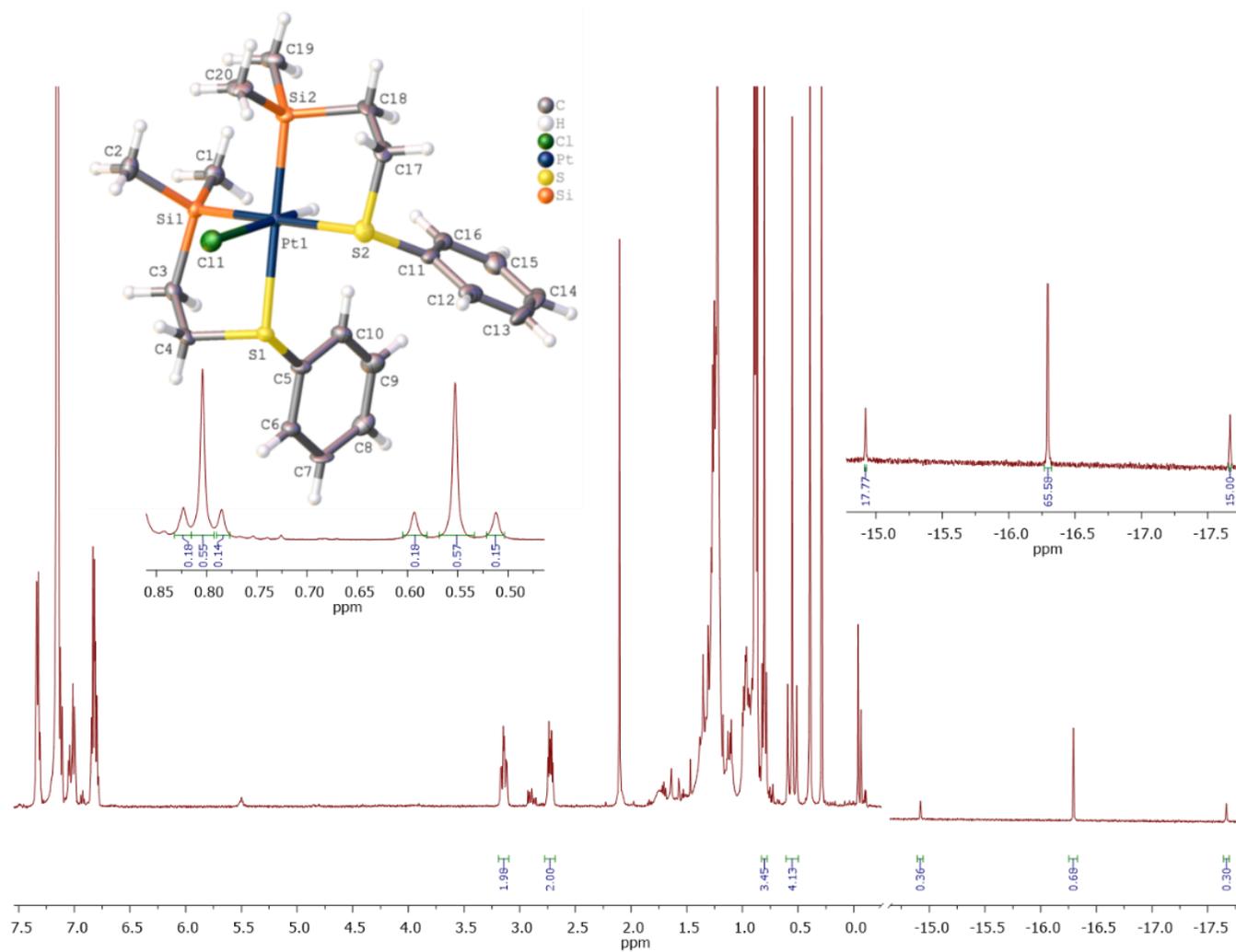
Доклады на научных конференциях

1. **Крижановский И.Н.**, Темников М.Н., Франк И.В., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Последовательное гидротииолирование и гидросилилирование – новый метод синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений. XVI Андриановская конференция Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение, Москва, Россия, 2-6 июня 2024, С. 39.
2. Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М. Применение последовательных реакций гидротииолирования и гидросилилирования для синтеза функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров // XVI Андриановская конференция Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение, Москва, Россия, 2-6 июня 2024, С. 55.
3. Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н. Применение последовательных реакций гидротииолирования и гидросилилирования для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров // 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 3-20 апреля 2024, С. 385.
4. Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Темников М.Н., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Применение последовательных реакций гидротииолирования и гидросилилирования для получения кремнийорганических ВМС различного строения // IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ», Тула, Россия, 8-12 октября 2023, С. 134.

5. **Крижановский И.Н.**, Франк И.В., Агаджанов Х.Р., Швыдкий Н.В., Анисимов А.А., Темников М.Н., Ананьев И.В., Музафаров А.М. Влияние длины углеводородного спейсера между кремнием и серой на реакционную способность серосодержащих силанов в реакции гидросилилирования // IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ», Тула, Россия, 8-12 октября 2023, С. 171.
6. Франк И.В., **Крижановский И.Н.**, Темников М.Н., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Последовательная модификация полифункциональных силоксановых соединений и полимерных субстратов реакциями гидротиилирования и гидросилилирования // Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения, Нальчик, Россия, 3-8 июля 2023, С. 429.
7. **Krizhanovskij I.N.**, Frank I.V., Agadzhanov H.R., Shvydkij N.V., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Anan'ev I.V. Influence of the length of the hydrocarbon spacer between silicon and sulfur on the reactivity of sulfur-containing silanes in the hydrosilylation reaction // 4th International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 100th anniversary of the academician M.E. Vol'pin, INEOS RAS, Moscow, Russia, 23-27 May 2023, P. 118.
8. **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Франк И.В., Ратников А.К., Музафаров А.М. Последовательное гидротиилирование и гидросилилирование – новый подход к получению полифункциональных силоксановых соединений // XV Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.", ИНЭОС РАН, Москва, Россия, 31 октября - 2 ноября 2022, С. 24.
9. Плотник Е.С., **Крижановский И.Н.** Гидротиилирование и гидросилилирование полифункциональной кремнийорганики – новый подход к синтезу амфифильных силоксанов // XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, С. 173.
10. **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М. Последовательное гидротиилирование и гидросилилирование – новый подход к получению амфифильных силоксановых соединений // Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии", Шерегеш, Кемеровская обл., Россия, 20-26 марта 2022, С. 81.
11. **Крижановский И.Н.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Музафаров А.М. Последовательное гидротиилирование и гидросилилирование – новый подход к получению амфифильных силоксановых соединений // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» секция Химия, МГУ им. М.В. Ломоносова химический факультет, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, С. 171.

8 Приложение

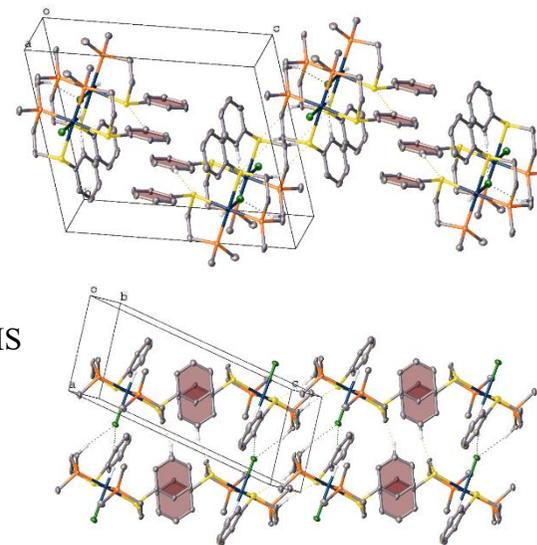
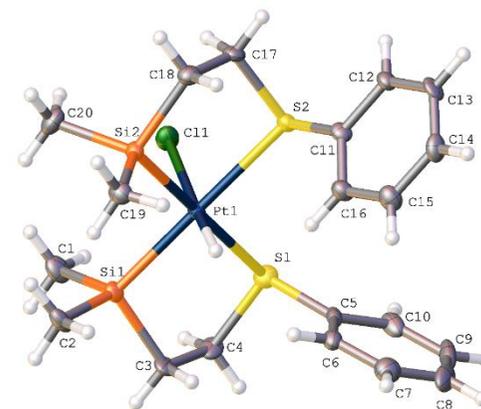
8.1 Приложение 1. Данные ^1H ЯМР и РСА для комплекса III



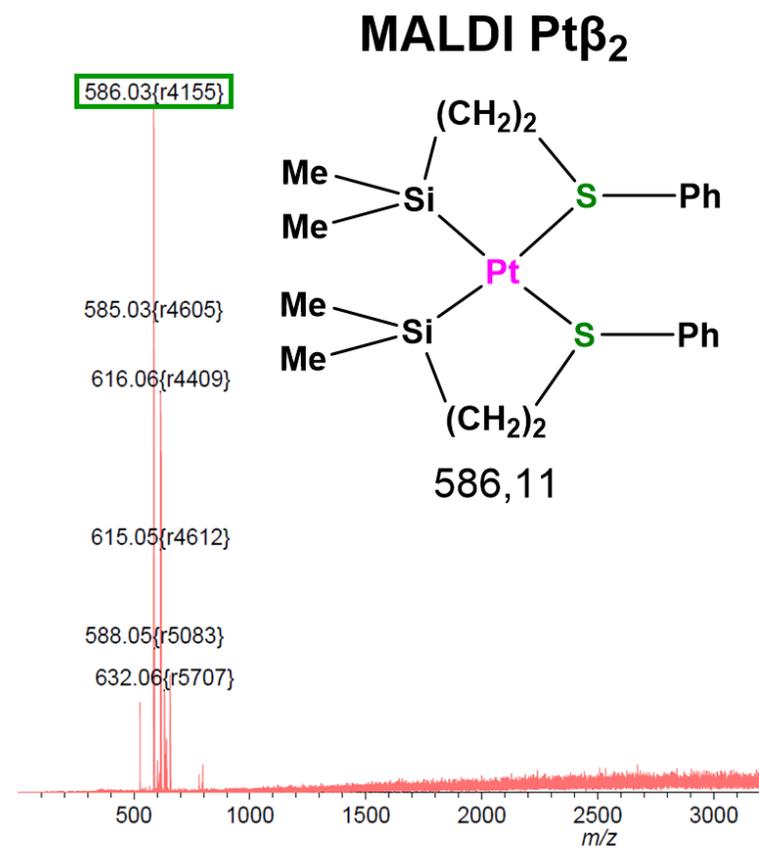
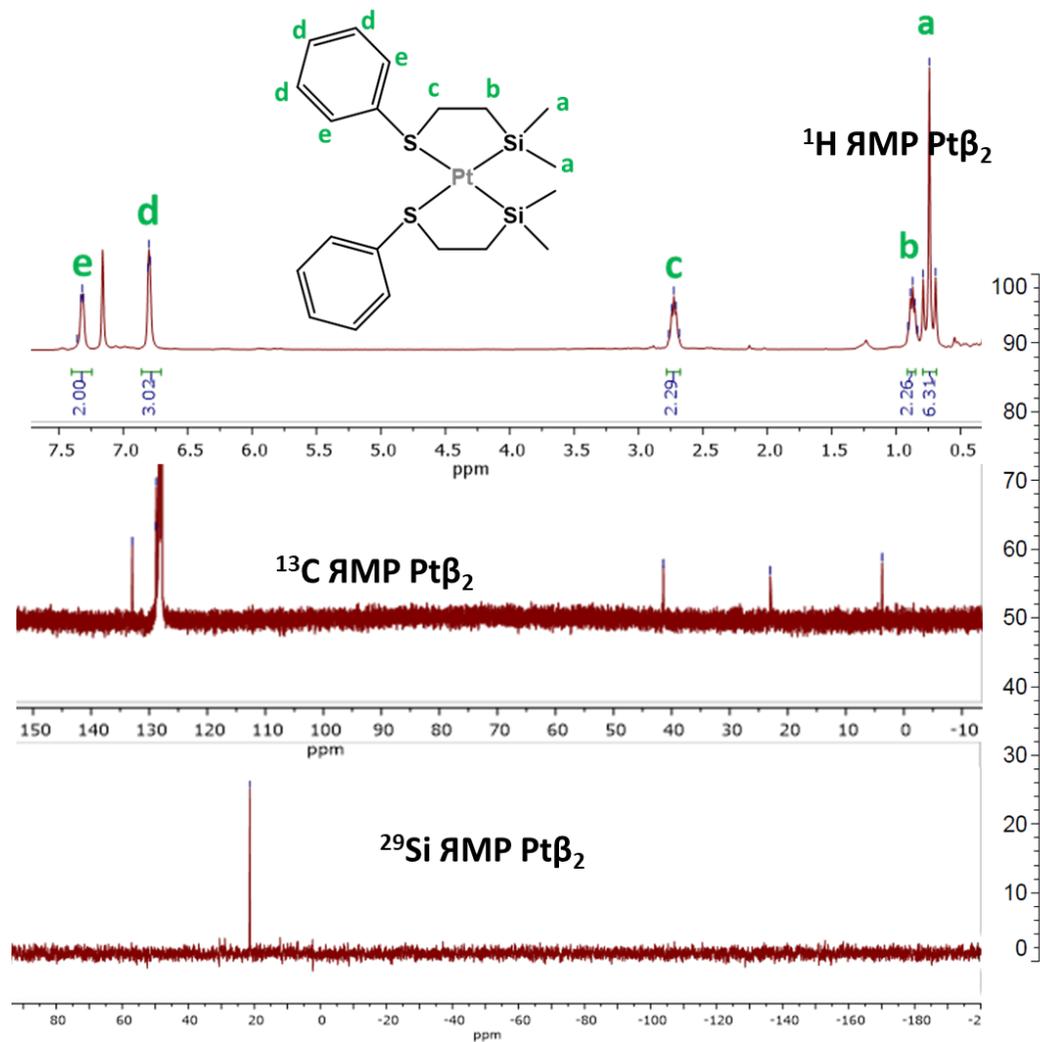
Общий вид комплекса **III** (картинка справа). Атомы представлены в виде тепловых эллипсоидов ($p=50\%$).

По данным рентгеноструктурного анализа комплекс **III** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (рисунок 1). Платина координируется двумя атомами серы (Pt-S 2.5303(13) и 2.5287(12) Å) и кремния (Pt-Si 2.3354(15) и 2.3268(14) Å), а также хлорид-анионом (Pt-Cl 2.4458(12) Å) и гидридным лигандом (Pt-H 1.40(4) Å). Основываясь на значениях т.н. «меры симметрии» [221], координационное окружение платины близко к октаэдру. В данном комплексе величина «меры симметрии» $S(\text{OC-6})$ была оценена на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы *Shape 2.1* [221] и составляет 2.819. Для сравнения «мера симметрии», характеризующая отклонение формы координационного окружения платины от ещё одного идеального полиэдра с шестью вершинами – тригональной призмы $S(\text{TPR-6})$, составляет 17.800.

Фрагменты кристаллической упаковки комплекса **III**. Атомы водорода не показаны для ясности. Молекулы комплекса принимают участие в стекинг-взаимодействии (межплоскостной угол - 0.000(16)°, расстояние между центроидами и смещение - 3.893(4) и 1.847(8) Å, соответственно), формируя centrosymmetrichные димеры, которые связаны между собой посредством $\text{CH}\dots\text{S}$ водородных связей ($\text{C}\dots\text{S}$ 3.776(6) Å, CHS 140.1(3)°) с образованием бесконечных цепей в форме зигзаг вдоль кристаллографической оси bc (рисунок 2). Данные цепи связываются между собой в трехмерный каркас с помощью $\text{CH}\dots\text{Cl}$ и $\text{CH}\dots\text{S}$ слабых водородных связей ($\text{C}\dots\text{S}$ 3.744(6) Å, CHS 154.0(4)° и $\text{C}\dots\text{Cl}$ 3.592(5)- 3.819(6) Å, CHCl 151.6(3)°- 153.2(3)°).

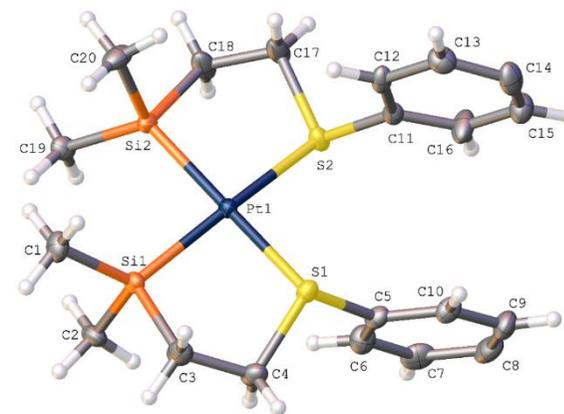


8.2 Приложение 2. Данные ЯМР и РСА для комплекса IV



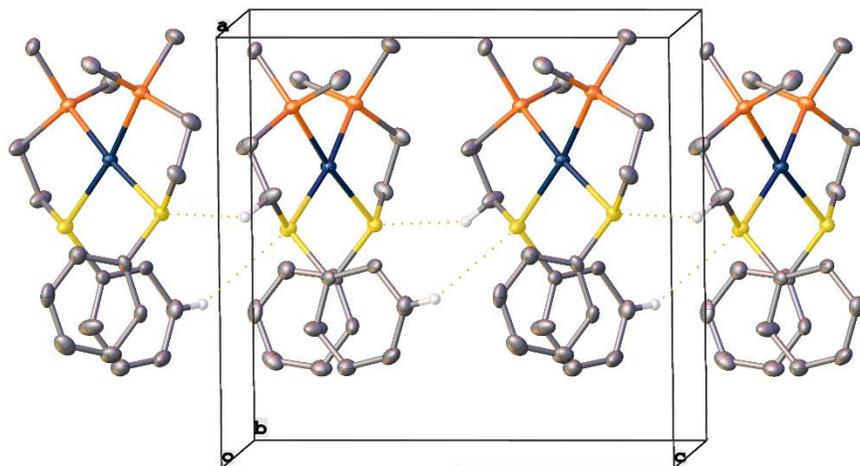
Общий вид комплекса IV (соединение 35). Атомы представлены в виде тепловых эллипсоидов ($\rho=50\%$) (справа).

Основываясь на данных рентгеноструктурного анализа, комплекс 35 (рисунок 3) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Платина координируется двумя атомами кремния (Pt-Si 2.31297(6) и 2.31518(5) Å) и серы (Pt-S 2.37948(5) и 2.38830(5) Å), образуя близкое к плоско-квадратному координационное окружение. «Мера симметрии» S(SP-4) [221], оцененная на основе данных рентгеновской дифракции с помощью программы Shape 2.1, составляет 0.611.



Молекулы комплекса принимают участие в слабых $\text{CH}\dots\text{S}$ водородных связях ($\text{C}\dots\text{S}$ 3.66978(10) и 3.93684(10) Å, CHS 121.4745(18)° и 144.1717(12)°) с образованием бесконечных цепей вдоль кристаллографической оси bc .

Ниже – фрагмент кристаллической упаковки соединения 35. Атомы водорода не показаны для ясности.



8.3 Приложение 3. Исследование полимеров на разных стадиях модификации методами ^1H ЯМР и ИК

