

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

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации 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.

**Официальные оппоненты:** **Борщев Олег Валентинович**  
доктор химических наук, заведующий лабораторией  
функциональных материалов для органической электроники  
и фотоники Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт синтетических полимерных  
материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

**Исламова Регина Маратовна**  
доктор химических наук, профессор кафедры химии  
высокомолекулярных соединений Федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет».

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский  
технологический университет».

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

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

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.161.02,

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## Общая характеристика работы

**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, стерео- регио- 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 силсесквиоксанных 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  $\beta$ -атоме углерода от кремния. Исследован вклад силсесквиоксанового ядра, предорганизующего 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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), масс-спектрометрия MALDI и 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 силесквioxанового 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы. В первой главе **литературного обзора** проведен анализ работ, посвященных синтезу и исследованию зависимостей структура-свойства полифункциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры. Вторая глава посвящена реакциям гидратиолирования и гидросилилирования полифункциональных кремнийорганических соединений, а также рассмотрены примеры работ, в которых применяют разные реакции для осуществления последовательной модификации одного субстрата по разным функциональным группам. **Обсуждение результатов** состоит из трёх разделов. В первом представлен синтез

силанов, диметилсиланов, циклосилсесквиоксанов и полиорганосилоксанов, содержащих атом серы и Si-H-группу. Во втором разделе рассмотрены результаты гидросилилирования этих соединений. В третьем разделе приводятся исследования свойств некоторых из полученных соединений для оценки потенциального применения методов и получаемых с его помощью продуктов.

### Гидроотиолирование гидридсодержащих кремнийорганических субстратов

На первом этапе исследования было изучено сохранение Si-H связи органосиланов в условиях радикального гидроотиолирования и получены серосодержащие прекурсоры для последующей отработки реакции гидросилилирования (Рисунок 1). Выбор реагентов обусловлен различной активностью тиолов с разными заместителями. Как правило, тиолы более активны при наличии электроноакцепторных и стабилизирующих радикал заместителей, и менее активны в случае алкильных заместителей.

**Гидроотиолирование винилдиметилсилана.** В качестве первого модельного субстрата был использован винилдиметилсилан (Рисунок 1).

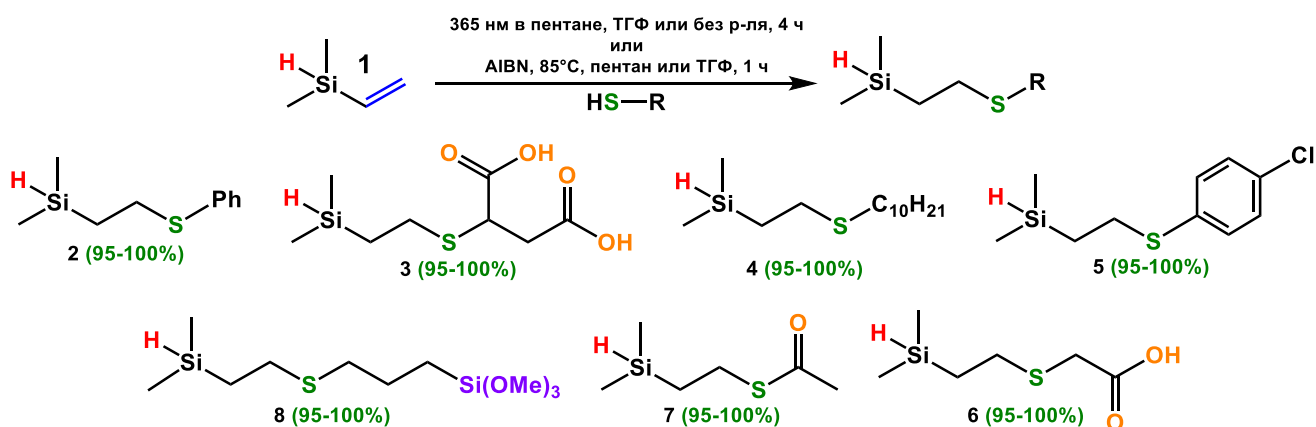


Рисунок 1. Гидроотиолирование винилдиметилсилана различными тиолами.

Все реакции, показанные на Рисунок 1, были проведены в условиях фотоинициирования (365 нм, 4 часа при комнатной температуре) и термического инициирования в присутствии азобисизобутиронитрила (1 час при 85°C). В обоих случаях реакции протекали с количественными конверсиями реагентов, селективность по β-аддукту во всех случаях составляла более 95%. Установлено, что при использовании малоактивных тиолов без электроноакцепторных заместителей (например, алкильных: децилтиол, меркаптопропилтриметоксисилан и т.п.), необходима бескислородная среда во избежание побочной реакции тиолов с кислородом, которая приводит к образованию дисульфидов.

Использование 50% избытка винилдиметилсилана (соединение 1) вкупе с высокой селективностью и конверсией реакции позволило решить проблему очистки продуктов от тиола. Продукты реакции выделяли путем упаривания реакционной массы без дополнительной очистки. В результате были получены гидрид-содержащие силаны с кислотными (3 и 6), алифатическим (4), ароматическим (2) и другими функциональными (5, 7 и 8) фрагментами. Структура и чистота

синтезированных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР- и ИК-спектроскопией, а также масс-спектрометрией высокого разрешения.

**Гидроотиолирование дисилоксанов.** В качестве следующего модельного соединения был выбран винилтетраметилдисилоксан. Схема реакции и перечень полученных соединений приведены на Рисунке 2.

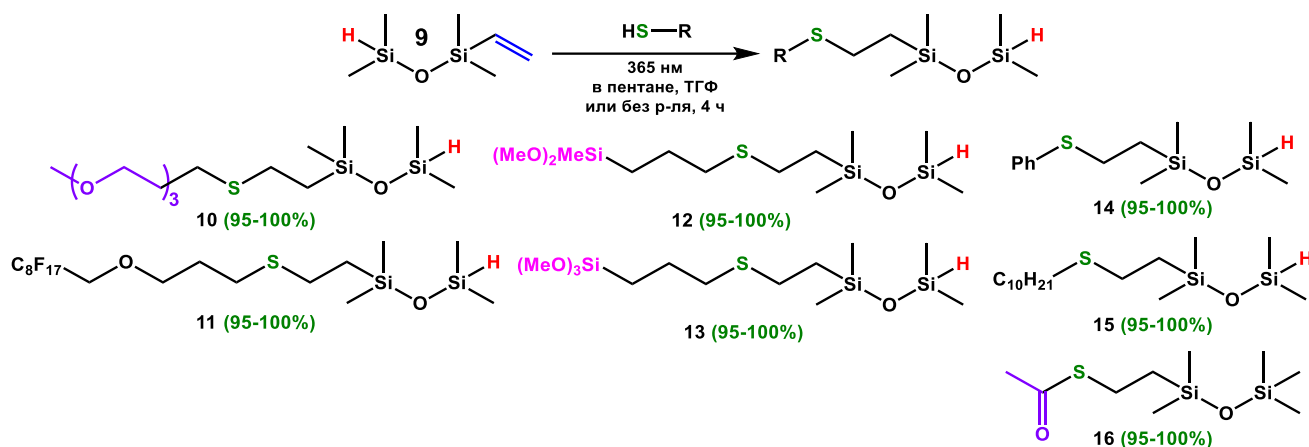


Рисунок 2. Реакция гидроотиолирования винилтетраметилдисилоксана (соединения 9).

Были получены соединения **10-16** с количественными выходами. Фрагмент, присоединённый на стадии гидроотиолирования (**R**), может быть гидрофобным (соединения **11**, **14**, **15**), гидрофильным (соединение **10**) или функциональным (соединения **12**, **13** и **16**). Реакции с менее активными алкильными тиолами лучше протекают при термическом иницировании.

Селективность реакции гидроотиолирования по продукту  $\beta$ -присоединения во всех случаях составляла  $>98\%$ . Содержание продукта  $\alpha$ -присоединения для всех полученных соединений было ниже погрешности метода  $^1\text{H}$  ЯМР и его не оценивали. Единственным исключением было соединение **16**, при гидроотиолировании которого было получено 5% продукта  $\alpha$ -присоединения.

**Гидроотиолирование полифункционального циклотетрасилсесквиоксана.** В качестве исходного субстрата был выбран более сложный, полифункциональный и стереорегулярный силсесквиоксанный цикл (**17**). Так как его реакционная способность оказалась несколько ниже чем у соединений **1** и **9**, то в реакциях с менее активными алкил-тиолами в условиях простого фотоиницирования скорость реакции и выходы были низкими. В то же время активные тиолы (меркаптоуксусная кислота, тиоуксусная кислота и фенилтиол, соединения **18**, **19** и **20** соответственно) реагировали при комнатной температуре за 6 часов при облучении УФ (Рисунок 3).



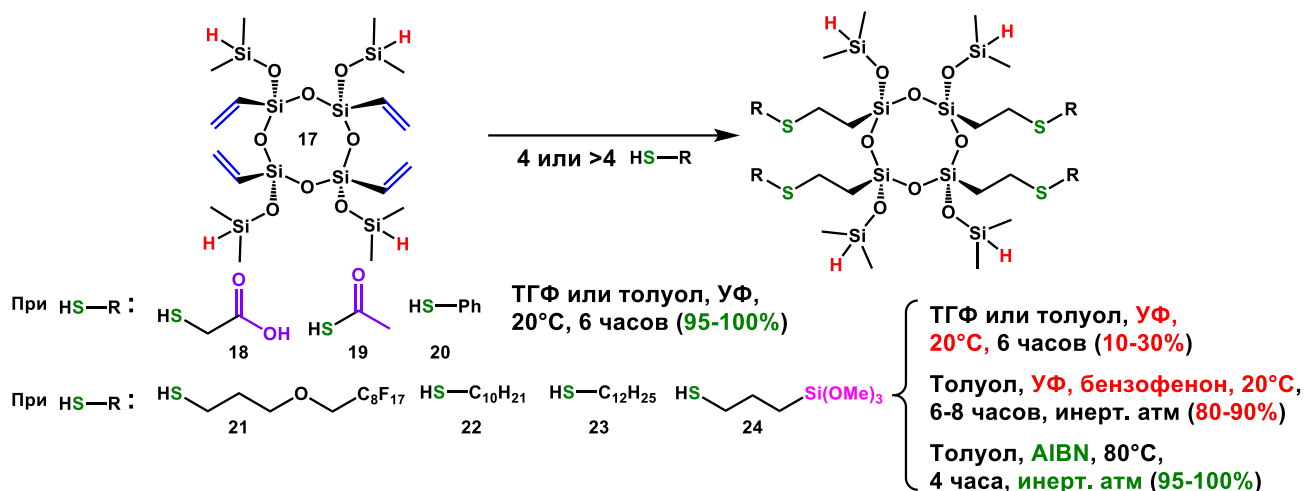


Рисунок 3. Реакция гидротииолирования соединения **17** различными тиолами. В скобках указан выход продукта  $\beta$ -присоединения по данным  $^1\text{H}$  ЯМР.

Для упрощения последующего выделения продукта, реакцию проводили при эквимольных соотношениях реагентов. Для повышения скорости реакции с менее активными алкил-тиолами (тиол с перфторалкильным фрагментом, алкилтиолы, 3-меркаптопропилтриметоксисилан, соединения **21**, **22**, **23** и **25** соответственно, рисунок 3) потребовался избыток тиола (5-200% в зависимости от активности реагента). В свою очередь, введение в реакцию избытка тиола потребовало последующую очистку продукта реакции гидротииолирования от остаточных количеств тиола, который является сильным каталитическим ядом для платиновых катализаторов реакции гидросилилирования. Чистота, достаточная для реакции гидросилилирования полученных соединений в присутствии 0.1 мольного % катализатора Карстеда, достигалась трёхкратным переосаждением в системе толуол-ацетонитрил или при помощи препаративной гелипроникающей хроматографии.

**Реакция гидротииолирования ПДМС с распределёнными по цепи гидридами и винильными группами на концах цепи.**  $\alpha,\omega$ -винилзамещённый гидридсодержащий ПДМС был модифицирован по концевым винильным группам при помощи реакции гидротииолирования (Рисунок 4).

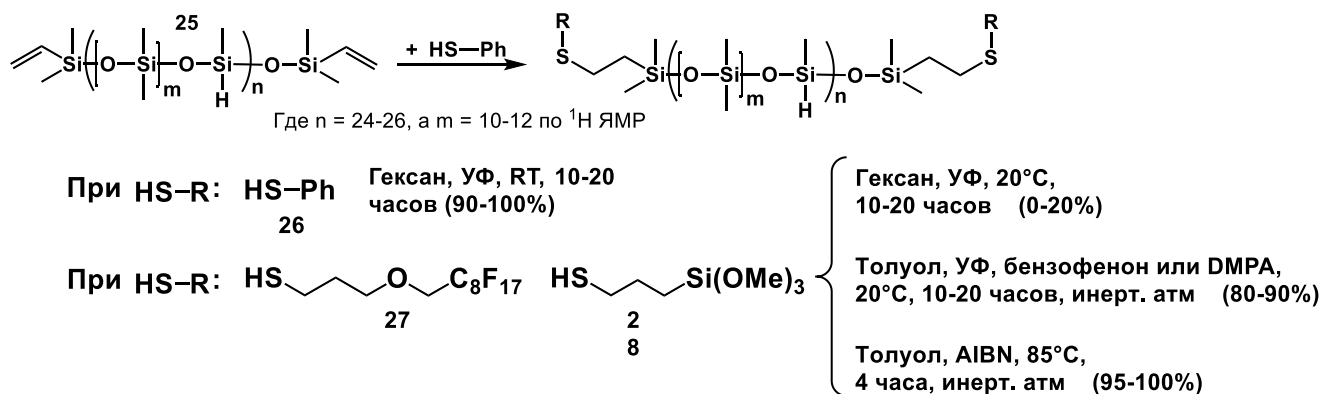


Рисунок 4. Схема синтеза исходного полимера **25** и продуктов его гидротииолирования.

Наблюдаемые закономерности реакционной способности тиолов в реакции с полимером **25** аналогичны отмеченным в предыдущем разделе. Важно отметить, что использование небольших (до 0.1 массового % в смеси реагентов) количеств фотосенсибилизатора (бензофенона или 2,2-диметокси-2-ацетофенона) позволило значительно ускорить реакцию, но дальнейшее увеличение их загрузки приводило к гелеобразованию в реакционной смеси. Значительное различие в молекулярных массах между продуктом реакции и тиолом позволило использовать большой избыток последнего (в пересчёте на функциональные группы) и значительно упростило очистку продуктов переосаждением.

### Гидросилилирование серосодержащих кремнийорганических субстратов

**Силаны.** Реакционная способность серосодержащих силанов зависит от положения, в котором атом серы находится относительно атома кремния. Для удобства восприятия в этом разделе введены дополнительные обозначения соединений: соединение **2** обозначили как  **$\beta$ -Ph**. Его гомологи, соединения **30** и **31**, обозначили как  **$\alpha$ -Ph** и  **$\gamma$ -Ph**, соответственно (Рисунок 5).

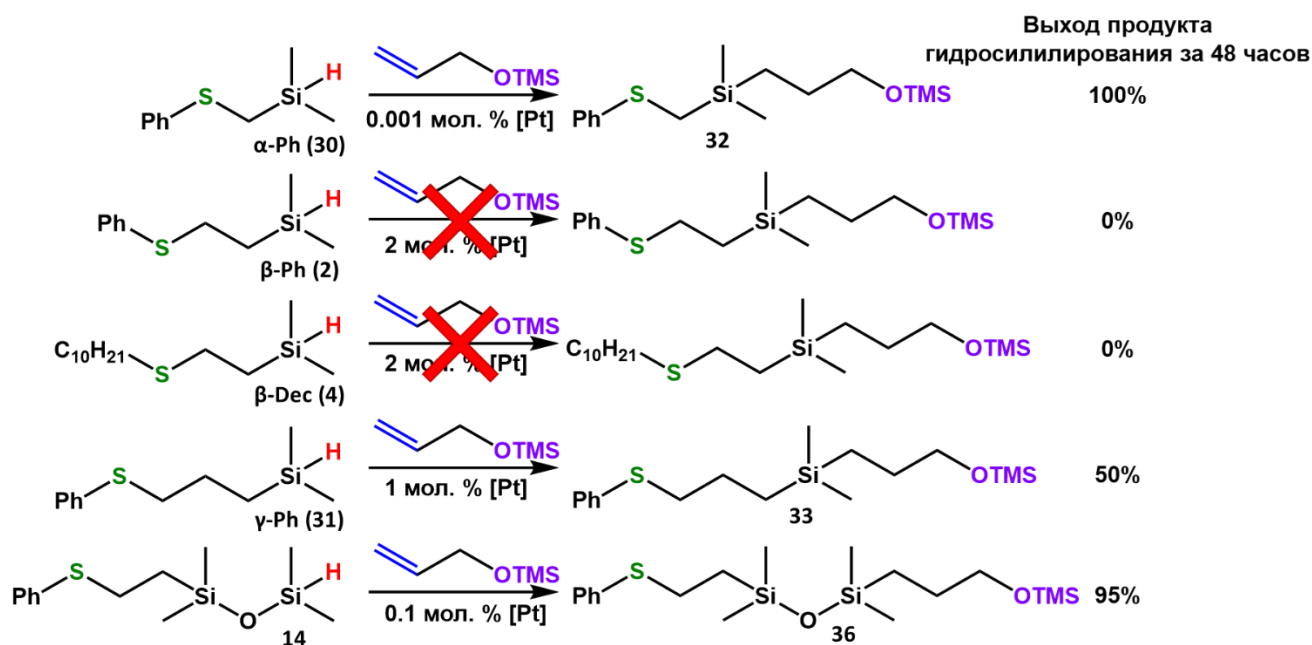


Рисунок 5. Реакция гидросилилирования ряда соединений с различным расположением Si-H и S.

Получен ряд реакционной способности серосодержащих силанов, которая нелинейно зависела от удалённости атома серы от атома кремния. В случае серы при альфа-углероде ( **$\alpha$ -Ph**) реакция протекала полностью в мягких условиях; в случае бета-углерода ( **$\beta$ -Ph**) реакция не проходила даже в достаточно жестких условиях (2 мольных % Pt, 100°C). Причём, если реакционную смесь, состоящую из Allyl-OTMS  **$\beta$ -Ph** и катализатора по истечении некоторого времени добавить соединение  **$\alpha$ -Ph**, последнее также не реагирует. Из этого был сделан вывод об изменении самой природы катализатора в результате его взаимодействия с силаном  **$\beta$ -Ph**. Дальнейшее увеличение расстояния между атомами кремния и серы возвращало реакционную способность силанов: в случае гамма-углерода ( **$\gamma$ -Ph**) реакция протекала, но только в жёстких

условиях и достаточно медленно, а при использовании субстрата на основе дисилоксана (**14**) реакция снова протекала в мягких условиях и с количественным выходом.

Было сделано предположение о наличии специфического дезактивирующего взаимодействия силана  $\beta$ -Ph с платиновыми катализаторами. В случае серосодержащих силанов, кроме связи Si-H есть ещё один центр, способный образовывать связь с атомом платины – это сера в составе сульфидной группы. Следовательно, такой субстрат может работать как бидентантный лиганд, образующий стабильный (а следовательно – малоактивный) комплекс. Теоретическая возможность такого специфического взаимодействия именно в случае  $\beta$ -Ph была подтверждена комплексом квантово-химических расчётов.

Этому факту было найдено и экспериментальное подтверждение. Смешивание катализатора Карстедта с  $\beta$ -Ph в соотношении Pt :  $\beta$ -Ph = 1:2 в растворителе и перемешивание в течение суток в инертной атмосфере при 85°C с последующим охлаждением до -5°C привело к образованию бесцветных кристаллов (Рисунок 6).

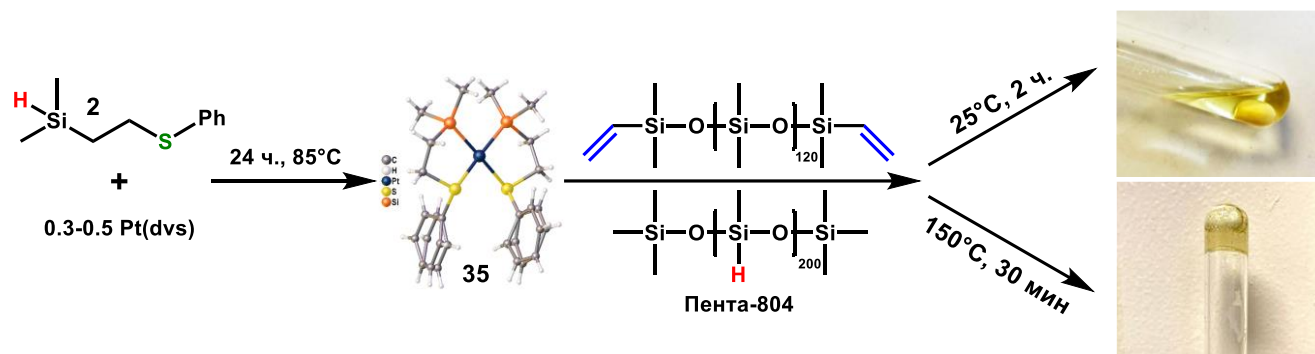


Рисунок 6. Синтез соединения **35** и его испытание в качестве катализатора высокотемпературного гидросилилирования.

Соединение **35** оказалось стабильным, что позволило исследовать его методами PCA,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР, и MALDI-масс-спектрометрии. Оно было испытано в качестве катализатора высокотемпературного гидросилилирования для сшивки силоксанов методом высокотемпературного гидросилилирования. Для этого была приготовлена смесь силоксанов, содержащих винильные и гидридные группы и к ней добавлен раствор соединения **35** в толуоле. Выдерживание полученной смеси при комнатной температуре показало отсутствие изменения вязкости системы, а при нагреве до 150°C наблюдалось быстрое образование геля (гель-фракция более 90%) (Рисунок 6).

**Дисилоксаны.** В предыдущем разделе было показано, что дисилоксан **14**, показал высокую реакционную способность по сравнению с силанами  $\beta$ -Ph (**2**) и  $\gamma$ -Ph (**31**). Поэтому оптимизацию условий гидросилилирования отрабатывали на серосодержащих производных соединения **9**. Согласно схеме реакций последовательного гидротиилирования и гидросилилирования соединения **9**, фрагмент целевого продукта (**R**), присоединённый на стадии гидротиилирования, может быть гидрофобным (соединения **36**, **37**, **38**, **39**, **40**, **42**), гидрофильным

(соединение **41**) или функциональным (соединения **43** и **44**). Аналогично, на стадии гидросилилирования были использованы соединения с различным фрагментом **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 ТМС-защитой, а в соединении **39** содержит алкокси-группы (Рисунок 7).

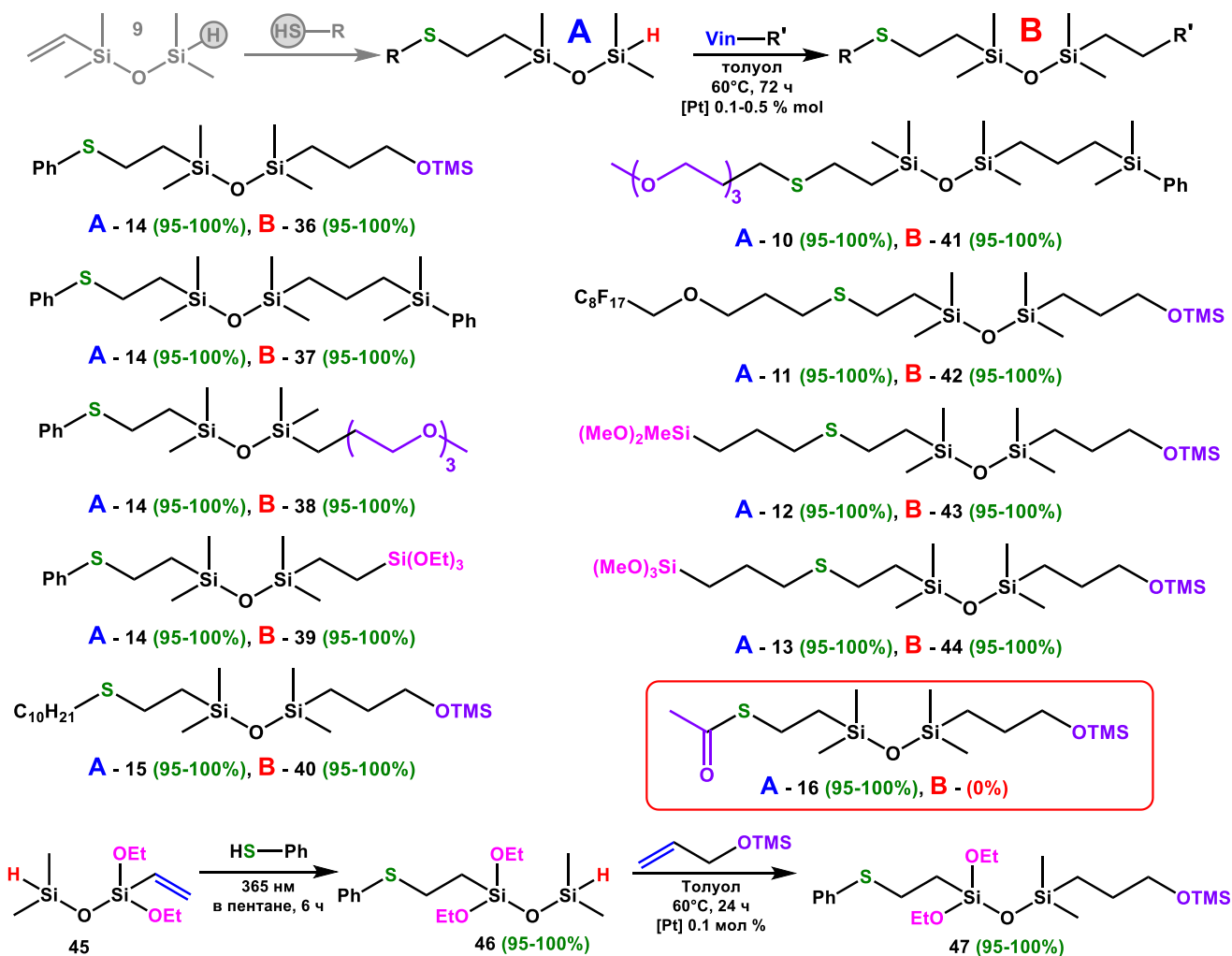


Рисунок 7. Последовательное гидротиирование (продукт **A**) и гидросилилирование (продукт **B**) соединений **9** и **45**.

Реакция гидросилилирования соединения **16** не протекала даже при увеличении загрузки катализатора до 2 мольных % и повышении температуры до  $120^\circ\text{C}$ , аналогично тому, как это было в случае органосиланов **2** и **4**. Данный факт также может быть связан с сильной координацией тиацетильного фрагмента с платиной, однако в рамках данной работы это не исследовали.

Отдельный интерес представлял синтез функциональных кремнийорганических соединений с алкокси-группами, которые широко используются в создании функциональных материалов и покрытий. В рамках используемого подхода они могут как находиться в исходном субстрате (соединение **45**), так и вводиться на стадии реакции гидротиирования (соединения **43** и **44**) или гидросилилирования (соединение **39**, Рисунок 7).

Таким образом было показано, что силоксаны **9** и **45**, содержащие винильную и гидридную группы при разных атомах кремния, вступают в последовательные реакции гидротииолирования и гидросилилирования. Высокая селективность реакций позволяет использовать низкую температуру кипения реагентов для упрощения очистки продуктов. Но необходимо отметить, что наличие серы в составе субстрата значительно замедляет реакцию гидросилилирования по сравнению с известными литературными данными. Для достижения высоких выходов гидросилилирования серосодержащих дисилоксанов требуется не менее трёх суток, 0.1 мольного % 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 %. Исходя из данных, полученных при исследовании реакционной способности органосилоанов, было сделано предположение, что низкая скорость также связана с донорно-акцепторными взаимодействиями серы с платиной, которые конкурируют с окислительным присоединением Si-H-фрагментов. Тем не менее, используемый подход позволяет получать продукты последовательных реакций с практически количественными выходами и не требует применения сложных и труднодоступных активаторов.

**Циклотетрасилсесквиоксаны.** Условия гидросилилирования серосодержащих производных циклотетрасилсесквиоксана (соединения **17**) аналогичны условиям гидросилилирования серосодержащих дисилоксанов.

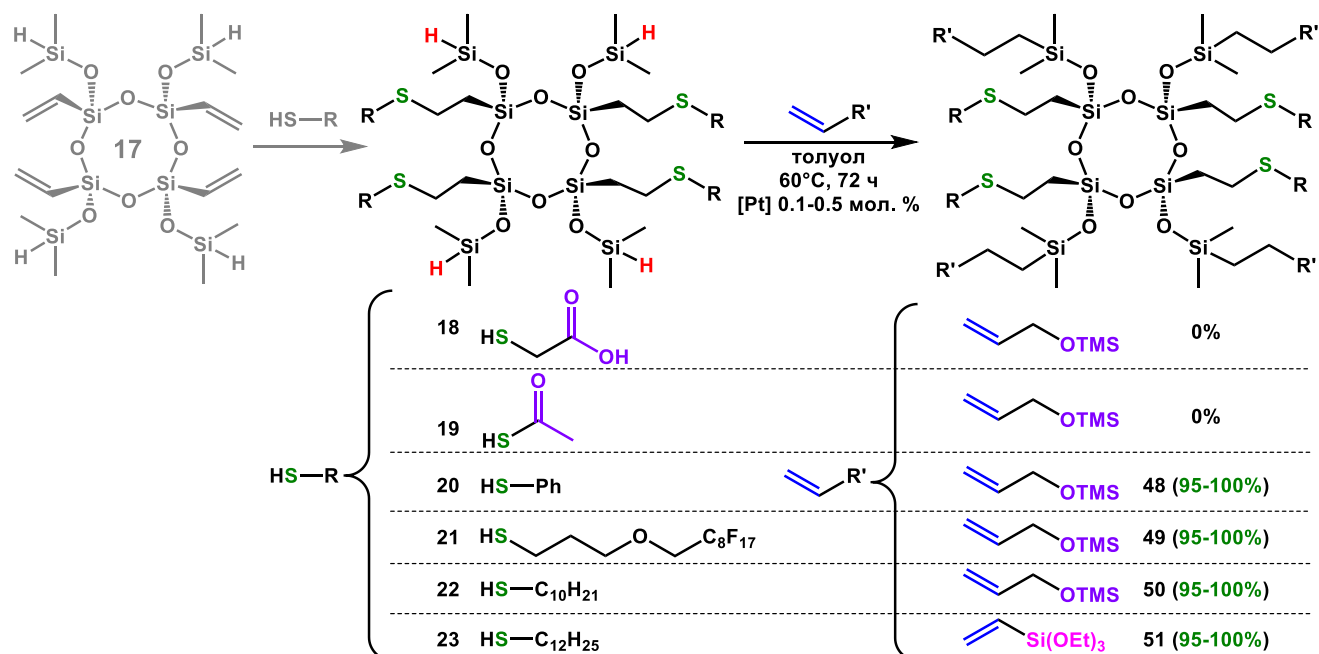


Рисунок 8. Схема получения производных циклического силсесквиоксана.

Предположительно, из-за образования стабильных комплексов заместителей, присоединённых на стадии гидротииолирования, с платиной катализатора Карстеда реакция гидросилилирования соединений **18** и **19** не проходила. При использовании на первой стадии тиолов с другими заместителями (соединения **20**, **21**, **22**, **23**) результаты гелепроникающей

хроматографии (ГПХ) и  $^1\text{H}$  ЯМР подтвердили количественную конверсию Si-H-групп в реакции гидросилилирования и незначительное (менее 5%) количество продуктов побочных реакций.

Для демонстрации возможностей используемого подхода к регулированию структуры синтезируемых соединений и последующего исследования зависимости свойств звездообразных полимеров от их структуры были синтезированы два образца полимерных звёзд с функциональными группами (Рисунок 9).

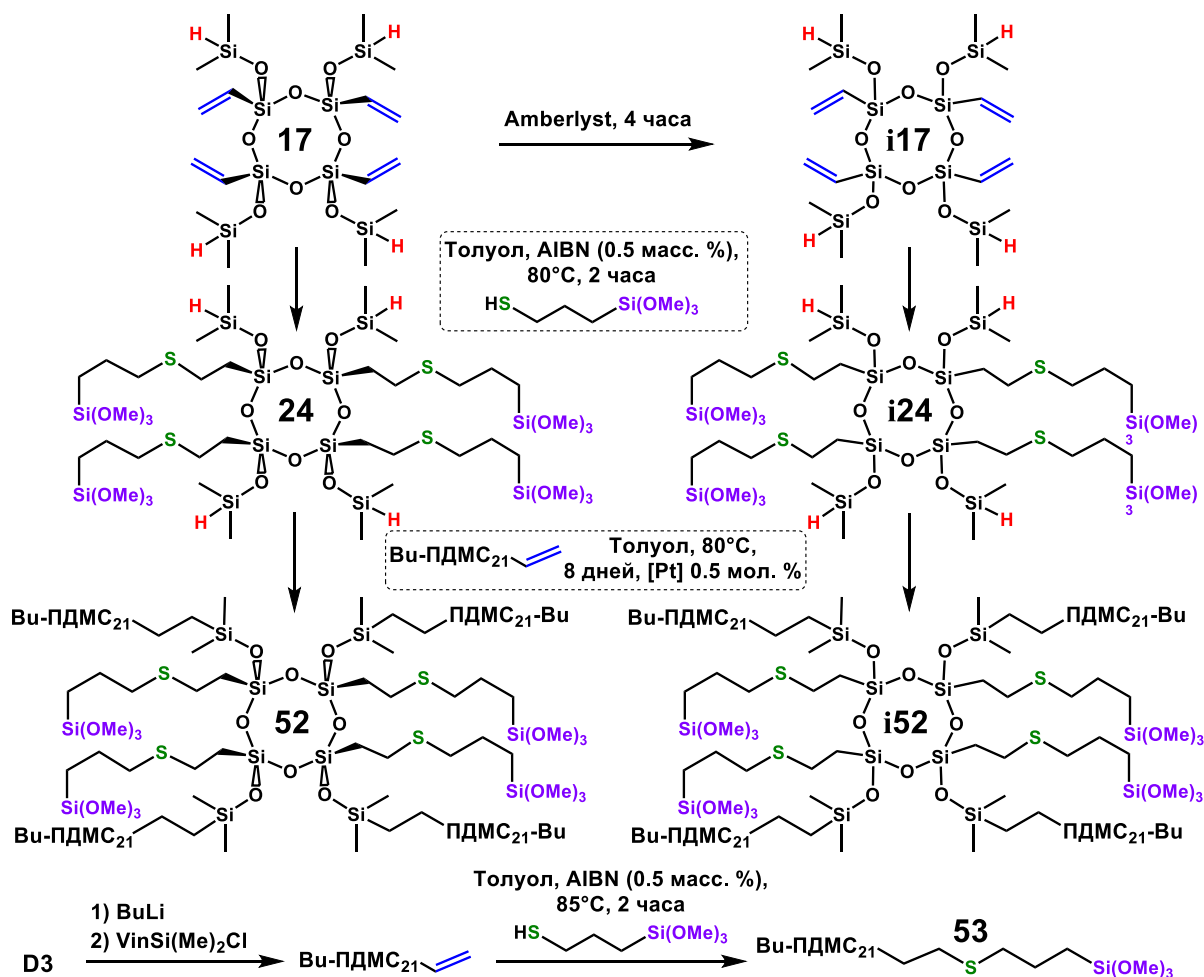


Рисунок 9. Синтез звездообразных полимеров (соединения **52** и **i52**) и образца сравнения **53**.

При использовании на первой стадии разных субстратов **17** и **i17**, которые задают характер структуры соответствующих производных, были получены стереорегулярное соединение **52** и **i52**, которое представляет собой набор изомеров. Продукты **52** и **i52** были выделены с использованием препаративной гелепроникающей хроматографии. Для первичной очистки этих соединений также было использовано переосаждение, но небольшая разница в молекулярных массах звездообразного полимера и отделяемого луча не позволила полностью очистить продукт, что привело к значительной его потере. Молекулярно-массовые характеристики продуктов, полученные методами ГПХ и MALDI-масс-спектрометрии приведены в (Таблица 1).

Сохранение циклической архитектуры в ходе синтеза подтверждается тем, что  $M_w/M_n$  полученного звездообразного полимера мало отличается от значения индекса полидисперсности

**Bu-ПДМС<sub>21</sub>-Vin**, а также совпадением ММ по данным MALDI-масс-спектрометрии с расчётной (Таблица 1).

Таблица 1. ГПХ и MALDI-масс-спектрометрия соединений **17**, **i17**, **24**, **i24**, **52**, **i52**, **53**.

| Образец                         | M <sub>w</sub> (кДа) | M <sub>n</sub> (кДа) | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | M <sub>расч</sub> (Да)      | MALDI (Да)                  |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>17</b>                       | -                    | -                    | -                              | 607.08 [M+Na <sup>+</sup> ] | 607.07[M+Na <sup>+</sup> ]  |
| <b>i17</b>                      | -                    | -                    | -                              | 607.08[M+Na <sup>+</sup> ]  | 606.95[M+Na <sup>+</sup> ]  |
| <b>24</b>                       | -                    | -                    | -                              | 1475.2 [M+Ag <sup>+</sup> ] | 1477.3 [M+Ag <sup>+</sup> ] |
| <b>i24</b>                      | -                    | -                    | -                              | 1475.2 [M+Ag <sup>+</sup> ] | 1477.1 [M+Ag <sup>+</sup> ] |
| <b>52</b>                       | 9.9                  | 9.3                  | 1.06                           | 8430 [M+K <sup>+</sup> ]    | 8433 [M+K <sup>+</sup> ]    |
| <b>i52</b>                      | 15.1                 | 12.9                 | 1.17                           | 8430 [M+K <sup>+</sup> ]    | 8436[M+K <sup>+</sup> ]     |
| <b>Bu-ПДМС<sub>21</sub>-Vin</b> | 3.0                  | 2.6                  | 1.15                           | 1790 [M+Na <sup>+</sup> ]   | 1793 [M+Na <sup>+</sup> ]   |
| <b>53</b>                       | 3.6                  | 3.2                  | 1.13                           | 2071 [M+Ag <sup>+</sup> ]   | 2071 [M+Ag <sup>+</sup> ]   |

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. Гидродинамический радиус различных изомеров звезды не одинаков и должен быть наименьшим у стереорегулярного изомера, что и вызывает разницу в M<sub>w</sub> и M<sub>n</sub> между **52** и **i52**, при одинаковой массе, измеренной методом MALDI-масс-спектрометрии.

Полученные соединения являются уникальными макроциклами с предорганизованными в пространстве фрагментами. Такие объекты 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.

**ПДМС с распределёнными по цепи Si-H-группами.** На основе полимеров **26-28** при помощи реакции гидросилилирования были получены полимеры **54-58** (Рисунок 10).

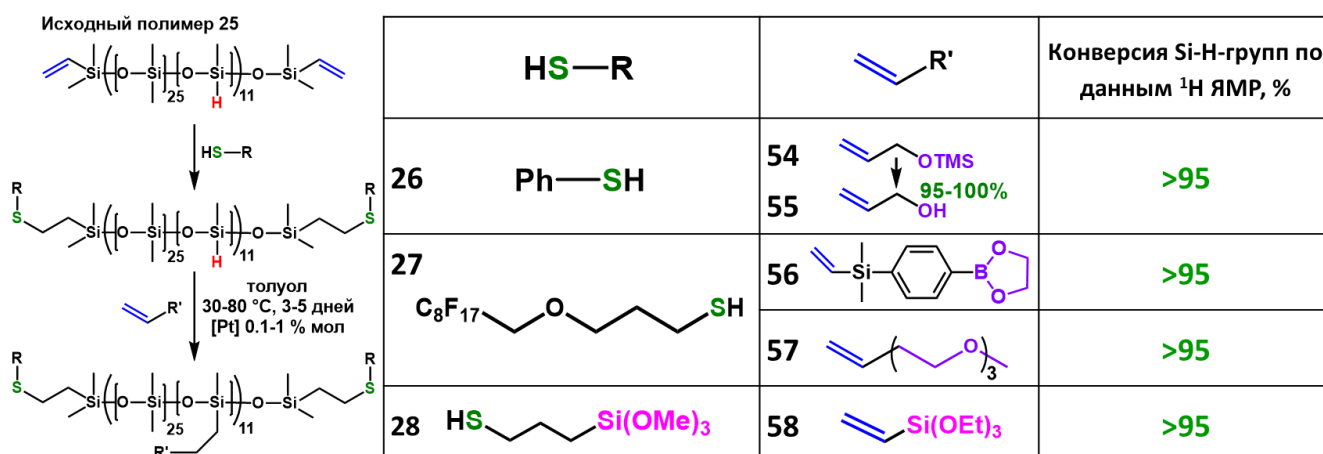


Рисунок 10. Схема модификации полимеров **26-28** по реакции гидросилилирования.



Таблица 2. 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) |
|------------|-------------|-------------|-----------|-----------------|
| <b>25</b>  | 28.2        | 19.5        | 1.4       | 17 940          |
| <b>26</b>  | 26.0        | 17.9        | 1.5       | 18 160          |
| <b>54</b>  | 46.9        | 28.6        | 1.6       | 19 593          |
| <b>55</b>  | 33.2        | 20.5        | 1.6       | 18 801          |
| <b>27</b>  | 28.9        | 19.9        | 1.4       | 18 988          |
| <b>57</b>  | 46.6        | 27.7        | 1.7       | 21 233          |
| <b>28</b>  | 33.3        | 21.5        | 1.5       | 18 332          |
| <b>58</b>  | 47.0        | 28.6        | 1.6       | 20 423          |

Согласно результатам ГПХ, индекс полидисперсности в ходе модификации меняется незначительно.

Селективность по  $\beta$ -аддукту во всех случаях составила  $>95\%$  (по данным  $^1H$  ЯМР). Реакция с низкомолекулярными субстратами протекает 2-4 дня и может быть проведена до высокой конверсии даже при эквимольном соотношении реагирующих веществ и низкой (30-50°C) температуре. Для обеспечения подвижности функциональных групп полимера реакции проводили при значительном разбавлении (5-10%).

Исследование термостабильности полученных полимеров методом ТГА на воздухе и в аргоне (Таблица 3) показало, что термостабильность ( $T_d^{5\%}$ ) модифицированных полимеров либо не изменяется (**26-28**, **54**, **56**, **58**), либо понижается (**55**, **57**) по сравнению с исходным полимером (**25**). Наибольшая масса остатка после деструкции была получена для полимера **58**.

Таблица 3. Термические свойства полимеров **25-28** и **54-58**.

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

Методом ДСК было установлено, что все образцы переходят в стеклообразное состояние при температурах от -117 до -129°C (характерных для линейных ПДМС), при этом способность к кристаллизации подавляется у всех образцов, прошедших обе стадии модификации (см. данные для полимеров **54-58** в Таблица 3). Таким образом, выбранная доля модифицированных звеньев (1/25 – 4 мол. %) достаточна для подавления кристаллизации ПДМС цепей (Таблица 3).



Из-за стерической затруднённости функциональных групп модификация полимерных объектов наиболее требовательна к условиям проведения реакций. Для протекания реакции до конверсии Si-H-групп более 90% требуется значительное время (7 суток), сильное разбавление (5-10%) и повышенная температура (до 80°C). Тем не менее, полученные результаты показывают, что разработанный метод позволяет создавать макромолекулы с управляемым расположением и составом функциональных групп.

### Применение разработанного метода

**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** похожи на «мономеры» тетрамерных соединений **21**, **i21**, **49**, **i49**, **60** и **i60** соответственно (Рисунок 11, I). При комнатной температуре соединение **11** является 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 низкой (около 30°C) температурой стеклования (Рисунок 11, II). Поверхностную активность соединений **59**, **60** и **i60** оценивали методом тензиометрии вращающейся капли (Рисунок 11, III).

Исследование показало, что дисилоксан **59** практически не снижает поверхностное натяжение на границе вода-толуол, в отличие от обоих предорганизованных образцов (**60** и **i60**, Рисунок 11, III). Разбавление и измерение поверхностного натяжения при разных концентрациях позволило установить, что при высоких (1, 0.5, 0.25 %) концентрациях стереорегулярный ПАВ **60** работает немного лучше смеси изомеров **i60**, в то время как при понижении концентрации различие уменьшается. Такое различие в способности понижать поверхностное натяжение мономерного (**59**) и тетрамерных образцов (**60** и **i60**) объясняется явлением трансляционной энтропии. Энтропийная составляющая свободной энергии у тетрамеров **60** и **i60** значительно меньше, чем у дисилоксана **59**, так как число состояний при уходе тетрамера с границы в объём меньше, чем при уходе 4х молекул мономера. В то же время энтальпийная составляющая, которая определяется количеством определённых фрагментов молекул и их сродством к разным фазам, остаётся практически неизменной, так как измерения проводили при одинаковых массовых концентрациях исследуемых веществ.

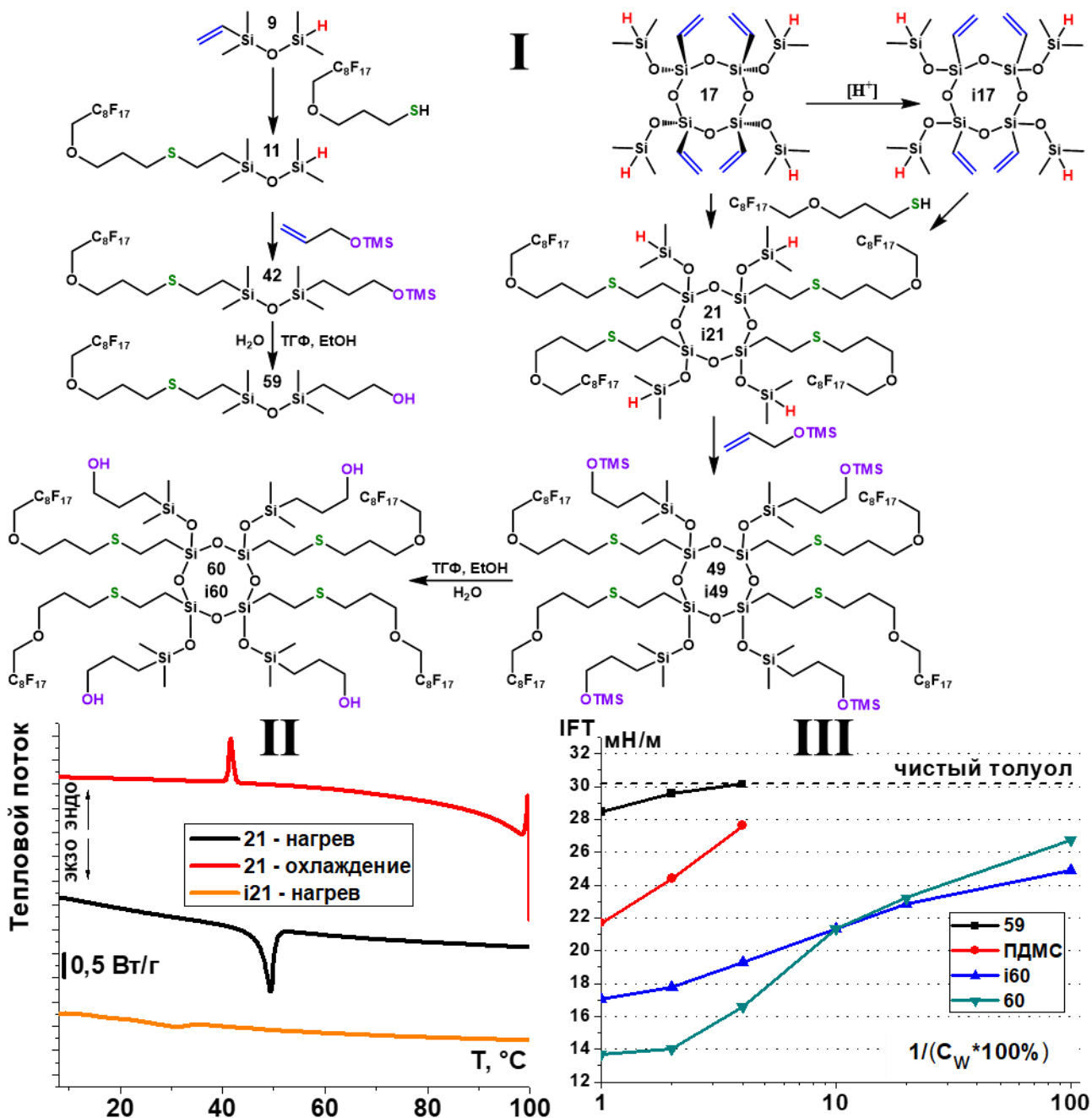


Рисунок 11. Синтез (I) и исследование свойств (II и III) соединений 11, 21, i21, 59, 60 и i60. ПДМС марки НЕО-60 был использован в качестве образца сравнения.

Таким образом, использование силсесквиоксанового цикла 17 в качестве предорганизирующего ядра позволяет значительно увеличить поверхностную активность по сравнению с непередорганизованными веществами.

**Исследование свойств полимерных звёзд с алкокси-группами в ядре.** Были изучены термические свойства соединений 52, i52 и 53 (Рисунок 9) и поведение их монослоёв в ванне Ленгмюра. Исследование соединений 52, i52 и 53 методом ДСК показало отсутствие кристаллизации ПДМС-цепей в составе звездообразных полимеров. Все соединения имеют только температуру стеклования в диапазоне  $-(124-127)^\circ\text{C}$ , в то время как для линейного полимера 53 также наблюдалась кристаллизация. По данным ТГА звездообразные полимеры

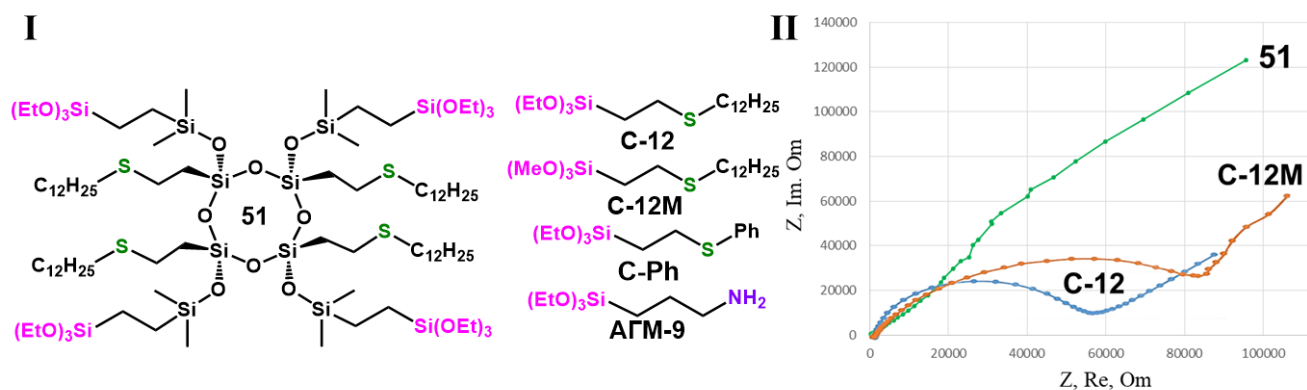
(тетрамеры) имеют более высокую термическую и термоокислительную стабильность по сравнению с линейным **53**, поведение которого типично для линейного ПДМС. Влияния сульфидной группы на потерю массы соединений не отмечалось, что объясняется низкой молекулярной массой фрагмента, который присоединён к циклу серным мостиком.

Для соединений **52**, **i52** и **53** было проведено исследование зависимости поверхностного давления от площади на молекулу на поверхности водной субфазы, дополненное данными поверхностного потенциала и изучением морфологии полученных монослоев с помощью микроскопии под углом Брюстера. Обнаружено, что поверхностное давление и площадь начала конформационного перехода звезды зависят от её стереорегулярности – для набора изомеров звезды характерны меньшая упорядоченность, большие площади начала изотермы поверхностного давления и большее поверхностное давление конформационного перехода по сравнению со стереорегулярной. 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.

#### **Исследование конверсионных покрытий на основе соединения 51.**

Конверсионными называют покрытия, образованные в ходе реакций химических соединений с обрабатываемыми поверхностями. В качестве материала подложки для нанесённых покрытий служил дюралюмин марки Д16 (состав сплава – Al (94%), Cu, Zn, Mg). Исходя из данных о положительном влиянии предорганизации фрагментов на поверхностную активность, было сделано предположение о том, что аналогичным образом можно улучшить и антикоррозионные свойства конверсионных покрытий на основе кремнийорганических соединений с алкокси-группами (Рисунок 12, I).

В ходе оптимизации методики нанесения покрытия были подобраны следующие условия: выдерживание подложки в растворе соединения **51** в толуоле при 50°C в течение 1 часа с последующим отжигом при 140°C в течение 1 часа. В результате образуется гидрофобное (угол смачивания 130-135°) покрытие толщиной 120-130 нм, которое сохраняет гидрофобность и защитные свойства при температурах до +140-150°C, выдерживает 500 оборотов при нагрузке круга 250 г на машине Табера (результат исследования износостойкости) и обладает антиобледенительными свойствами (капли примерзают к нанесённому покрытию на 7 день при температуре -20°C и на 6 день при температуре -25°C). Защитную способность оценивали при помощи импедансной спектроскопии (Рисунок 12, II) и испытаний в камере соляного тумана (ГОСТ 28207-89, Рисунок 12, III и III).



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

Рисунок 12. Строение исследованных соединений (**I**), диаграммы Найквиста (**II**) и результаты испытаний в камере соляного тумана (**III** и **IV**).

Исследование методом импедансной спектроскопии (Рисунок 12, **II**) показало, что в условиях, в которых покрытия на основе органоалкоксисиланов **C-12** и **C-12M** уже полностью утрачивают защитную способность, покрытие на основе цикла **51** продолжает защищать материал подложки, что говорит о качественно более высокой защитной способности.

Испытания в камере соляного тумана (Рисунок 12, **III** и **IV**) также показали значительное превосходство конверсионных покрытий на основе **51** над силановыми (**АГМ-9**, **C-12**, **C-Ph**). Наблюдаемые показатели качества покрытия улучшаются как при использовании покрытия самого по себе, так и при использовании его в качестве подслоя под акриловую краску.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые было установлено сохранение Si-H групп в условиях радикального гидротииолирования при термическом иницировании (AIBN, 85°C) и фотоиницировании (УФ 365 нм). Показано, что гидротииолирование низкомолекулярных (силан или дисилоксан) соединений идёт как в мягких (УФ, 4 часа) так и в более жёстких (AIBN, 85°C, 1 час) условиях. При гидротииолировании полифункциональных соединений – условия реакции зависят от используемого тиола: с алкильными тиолами реакция полностью протекает только в условиях термического иницирования (AIBN, 85°C, 2-3 часа), в то время как тиолы с электроноакцепторными и стабилизирующими радикал заместителями реагируют в условиях фотоиницирования. Реакции гидротииолирования протекают с количественными (>95%) конверсиями функциональных групп и высокой (>95%) селективностью реакций.
2. Показано, что гидросилилирование силанов с двумя CH<sub>2</sub>-группами между атомом серы и Si-H-группой не протекает при температурах до 120°C. Причина – образование прочного хелатного платинового комплекса, устойчивого в условиях реакции. Применение квантово-химических расчётов позволило предсказать строение комплекса, который далее был выделен и исследован методами РСА монокристалла, ЯМР, MALDI. Он был использован для высокотемпературного (150°C) гидросилилирования смеси винил- и гидридсодержащих полидиметилсилоксанов.
3. Проведено гидросилилирование большого количества серосодержащих субстратов (силанов, дисилоксанов, циклотетрасилсесквиоксана и полифункционального полидиметилсилоксана) с количественными (>95%) конверсиями функциональных групп и высокой (>95%) селективностью реакций. 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<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> 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°C) и термоокислительной (281-413°C) стабильностью и имеют характерные для линейных ПДМС температуры стеклования (117-129°C). 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 монослоёв функциональных полимерных звёзд 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих **публикациях**:

#### Статьи в журналах

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

- 4) **Krizhanovskiy I.N.**, Frank I.V., Shkinev P.D., Malakhova Y.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Khanin D.A. Janus star-shaped siloxane polymers with oriented alkoxy functional groups. Synthesis and properties // Journal of Organometallic Chemistry. – 2024. – Vol. 1022. – P. 123374.

#### Тезисы докладов

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