

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

На правах рукописи

Миняйло
Екатерина Олеговна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОР-ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОРАНКАРБОСИЛАНОВЫХ
И КАРБОРАНКАРБОСИЛАНСИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ
ГЕНЕРАЦИЙ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2023

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

Научные руководители:

Анисимов Антон Александрович

кандидат химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Ольшевская Валентина Антоновна

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза 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 РАН.

Зайцев Кирилл Владимирович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

Защита диссертации состоится «25» января 2024 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 «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.02

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные технологии требуют все более тонкого контроля свойств получаемых материалов. Это явно проявляется во всех отраслях науки, включая и полимерную химию. Появление такого типа организации полимерных соединений как дендримеры привело к качественному изменению представлений о мире макромолекул в целом. Такие их особенности, как высокоразветвленность, регулярная структура, характеризующаяся близкой к идеальной монодисперсностью и широкий спектр возможных функциональных групп, делает их уникальными объектами и, как следствие, предметом постоянных исследований в последние несколько десятилетий. Особое место среди дендримерных структур занимают карбосилановые дендримеры. Низкие значения температур стеклования, хорошая растворимость в большинстве органических растворителей и удобная синтетическая схема получения в комплексе с разнообразием возможных функциональных групп на внешней оболочке и химической инертностью карбосиланового ядра делает их идеальными кандидатами на роль модельных объектов для изучения фундаментальной зависимости «структура – свойства». Подобным исследованиям посвящено немалое количество публикаций и хорошо продемонстрировано, что, варьируя природу внешней оболочки карбосилановых дендримеров, можно регулировать термические и реологические свойства целевых гибридных дендримеров, их гидрофильный или гидрофобный характер, упаковку макромолекул. Однако стоит отметить, что эта тема все еще остается актуальной. С этой точки зрения интересным представляется введение на внешнюю оболочку карбосилановых дендримеров таких уникальных элементоорганических соединений как полиэдрические карбораны. Синергия свойств гибкого карбосиланового остова и жестких карборанильных полиэдров на периферии позволит получить соединения, обладающие определенным комплексом физико-химических свойств. Это, в свою очередь, позволит рассматривать карборанкарбосилановые дендримеры как идеальные модельные соединения для получения новых материалов и композиций на их основе.

Степень разработанности темы исследования. В литературе описан ряд примеров синтеза углерод-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров, однако во всех работах представлены дендримеры только низких генераций, не превышающих вторую. Получение ряда карборанкарбосилановых дендримеров, включающего третью и пятую генерации еще не было описано, а это позволило бы четко проследить влияние внешней карборановой оболочки на физико-химические свойства дендримеров в зависимости от генерации. Также стоит отметить, что в литературе мало описаны бор-замещенные кремнийорганические производные карборанов, а о карборанкарбосилановых дендримерах упоминаний не встречается.

Целью работы является синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций, отличающихся типом

спейсера между карборсилановой и карборановой составляющими, и изучение их физико-химических свойств.

Основные задачи работы:

1. Изучение особенностей протекания реакций гидротиилирования и гидросилилирования на примере получения индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов;
2. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров с коротким спейсером типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка» и изучение их физико-химических свойств;
3. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров с длинным спейсером типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка» и изучение их физико-химических свойств;
4. Сравнительный анализ структуры и свойств дендримеров двух типов;
5. Синтез и изучение физико-химических свойств поликарборансилоксанов для оценки потенциального применения полученных дендримеров.

Научная новизна. Впервые синтезированы новые индивидуальные кремнийорганические производные бор-замещенных полиэдрических карборанов с различной функциональностью и два ряда бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций, отличающихся типом внешней карборанильной оболочки. Показано, что, варьируя структуру внешней оболочки и генерацию дендримеров, можно регулировать их термические и реологические свойства. Синтезирован ряд бор-замещенных поликарборансилоксанов с различным содержанием полиэдров в структуре – как перспективных матриц для получения карборансилоксановых композитов.

Практическая и теоретическая значимость. Изучение влияния природы и структуры внешней оболочки на физико-химические свойства и особенности межмолекулярного взаимодействия карбосилановых дендримеров – актуальное направление исследований, поэтому синтез новых бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций и комплексное изучение их свойств является фундаментально значимым результатом данной работы. Также структура синтезированных дендримеров и их свойства предполагают возможность их использования в качестве стандартов, а также компонентов композиционных материалов для защиты от радиационного излучения и термоокислительной деструкции. Впервые показана возможность получения кремнийорганических карборанильных производных 9-меркаптом-м-карборана по реакции гидротиилирования кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи. Полученные соединения могут быть использованы в качестве высокотемпературных жидкостей (в случае фенилсодержащего карборанильного

производного) и в качестве эффективного наполнителя для получения новых органических композиционных материалов (в случае полиэдрического карборанильного производного). Синтез ранее не описанных индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов по реакции гидросилилирования также представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, поскольку наличие в их структуре различных функциональных групп предполагает дальнейшее их использование в качестве модификатор кремнийорганических полимеров по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна (в случае $-SiH$ функциональных соединений), в качестве связующего и прекурсора (в случае $-SiOEt$ функциональных соединений) для создания элементоорганических аэрогелей, востребованных в современном материаловедении.

Методология и методы диссертационного исследования. Структура и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (на ядрах 1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{29}Si), масс-спектрометрия и гелепроникающая хроматография. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Гидродинамические параметры соединений определены методами вискозиметрии в растворе и динамического рассеяния света. Реологические свойства полимеров определены методом реометрии в блоке.

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез ряда кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов и карборанкарбосилановых дендримеров типа **«карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»** по реакции гидротитирования аллильных групп кремнийорганических соединений 9-меркапто-*m*-карбораном;
2. Синтез ряда кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, содержащих функциональные гидридные и этокси группы, и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров типа **«карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»** по реакции каталитического гидросилилирования кремнийгидридных групп кремнийорганических соединений 9-аллил-*m*-карбораном и 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*m*-карборанил)пропил)дисилоксаном;

3. Результаты исследования термических и реологических свойств бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров;
4. Синтез и исследование термических и реологических свойств поликарборансилоксанов для оценки потенциального применения бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров в качестве молекулярных наполнителей.

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 5 статей в рецензируемых научных журналах и 6 тезисов докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (Moscow, Russia, 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 2020), XII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, Россия, 2021), «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, Россия, 2022), 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2022).

Структура работы. Диссертационная работа общим объемом 162 страницы состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 13 таблиц и 96 рисунков. Список литературы включает 166 наименований.

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 2019 по 2023 гг. в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-33-90249 «Аспиранты»).

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям Анисимову А.А. и Ольшевской В.А., академику РАН Музафарову А.М., всему коллективу лаборатории кремнийорганических соединений №304 ИНЭОС РАН, а также соавторам публикаций – д.х.н. Перегудову А.С., к.х.н. Бузину М.И., к.х.н. Никифоровой Г.Г., к.х.н. Зайцеву А.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы. В **литературном обзоре** проведен анализ работ, посвященных синтезу и исследованию свойств карбосилановых дендримеров с различными фрагментами на внешней оболочке. Рассмотрены основные синтетические подходы к функционализации карбосилановых

дендримеров по неопределенным связям. Также, отдельно рассмотрены карбосиловые дендримеры, модифицированные углерод-замещенными полиэдрическими карборанами. **Обсуждение результатов** состоит из шести разделов, в которых представлен синтез модельных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, карборанкарбосиловых и карборанкарбосилоксановых дендримеров с различным типом внешней оболочки, исследование физико-химических свойств дендримеров и возможности их функционализации по -СН группам карборанового остова, синтез поликарборансилоксановых полимерных матриц и исследование их свойств для оценки потенциального применения дендримеров.

Получения индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов

Для реализации поставленной цели диссертационного исследования были выбраны две стратегии: реакция радикально инициируемого гидротиирования и реакция каталитического гидросилилирования. В качестве карборанильных прекурсоров были выбраны 9-меркапто-*m*-карборан и 9-аллил-*m*-карборан. На первом этапе выполнения исследования была изучена возможность получения бор-замещенные кремнийорганические производные карборанов на примере модельных низкомолекулярных соединений.

Реакция гидротиирования. Кремнийорганические производные полиэдрических карборанов были получены по реакции гидротиирования 9-меркапто-*m*-карбораном (1) кремнийорганических прекурсоров – аллилдиметилфенилсилана (2), тетрааллилсилан (3) и полиэдрического октавинилоктасилсесквиоксана T_8 (4). Во всех случаях реакции проводили при комнатной температуре и инициировали 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном (ДМФА) и УФ-облучением при длине волны 365 нм (рис. 1). Ход реакции контролировали с помощью 1H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аллильных групп. Реакции протекали региоселективно против правила Марковникова.

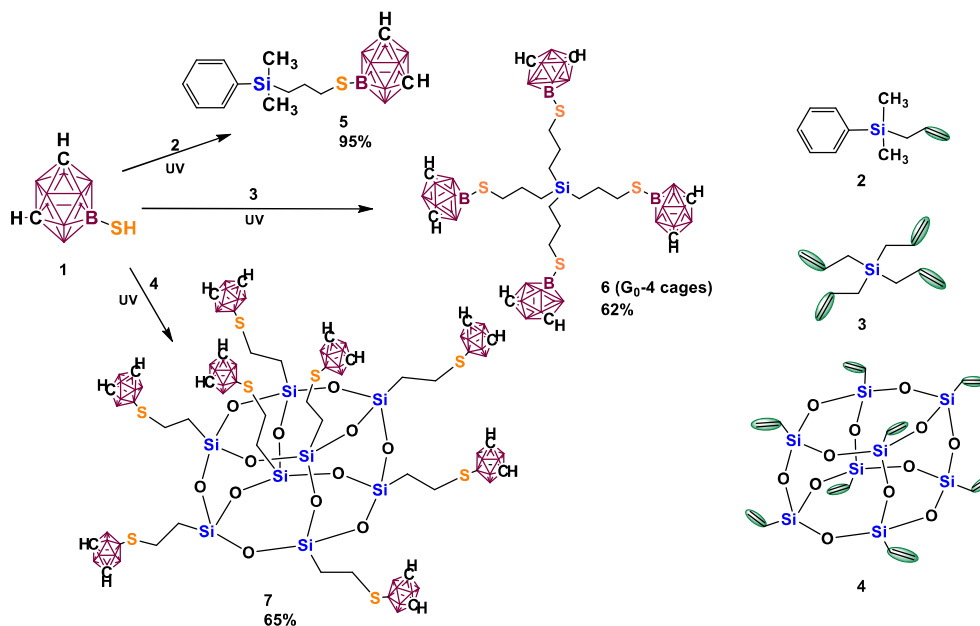


Рисунок 1. Общая схема синтеза кремнийорганических производных полиэдрических карборанов 5 – 7 по реакции гидротииолирования.

Все соединения были выделены с хорошими выходами (62 – 95 %) и представляли собой прозрачную жидкость в случае производного 5 и белые порошки в случае производных 6 и 7. Структура и чистота синтезированных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов исследования: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{11}B - ЯМР, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и элементного анализа.

Реакция гидросилилирования. Кремнийорганические производные полиэдрических карборанов были получены по реакции гидросилилирования 9-аллил-*m*-карбораном (8) кремнийорганических прекурсоров – 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (9), 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксана (10) и триэтоксисилана (11). Во всех случаях реакции проводили в присутствии избытка гидридсодержащего компонента при комнатной температуре с использованием катализатора Карстеда (рис. 2). Ход реакции контролировали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов аллильных групп.

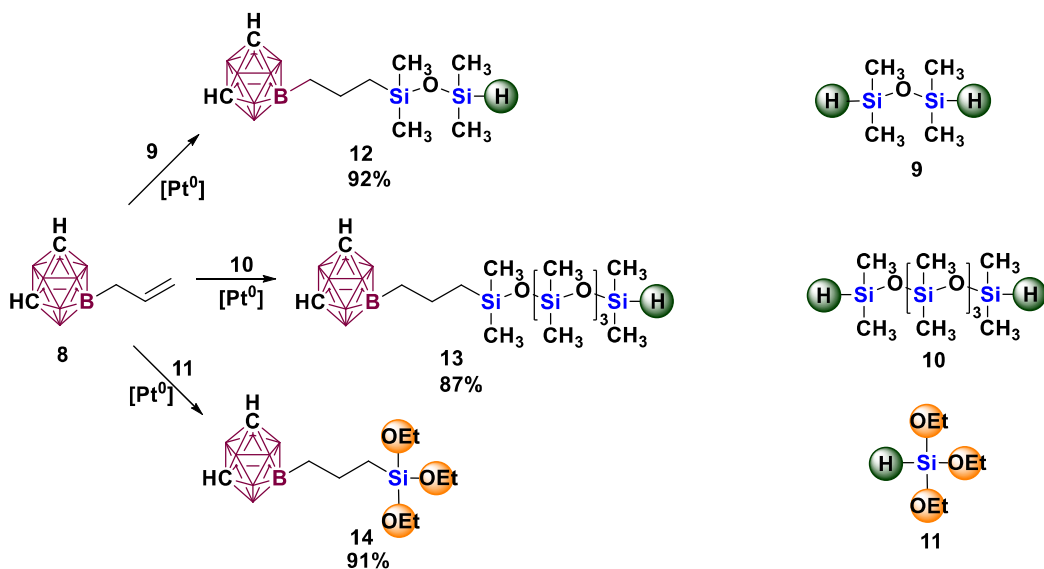


Рисунок 2. Общая схема синтеза кремнийорганических производных полиэдрических карборанов 12 – 14 по реакции гидросилилирования.

Соединения 12, 13 и 14 были выделены с хорошими выходами (87 – 92%) и представляли собой прозрачные жидкости. Реакция гидросилилирования протекала региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Однако было обнаружено, что в присутствии избытка катализатора Карстеда по сравнению с количеством катализатора, необходимым в реакции гидросилилирования (соотношение карборан : катализатор 5,4 : $9,13 \times 10^{-4}$ ммоль), наблюдается протекание побочной реакции миграции аллильной двойной связи в карборане 8 из терминального в интернальное положение с образованием 9-пропенил-м-карборана. Структура и чистота всех синтезированных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов исследования: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{11}B - ЯМР, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, элементным анализом.

Таким образом, было изучено протекание реакций гидротиилирования и гидросилилирования модельных кремнийорганических соединений меркапто и аллильными бор-замещенными производными полиэдрических карборанов и подобраны оптимальные условия проведения данных процессов.

Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров с различным типом внешней оболочки

Дендримеры типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка». Карборанкарбосилановые дендримеры первой G1-8 cages, третьей G3-32 cages и пятой G5-128 cages генераций были получены по реакции гидротиилирования соответствующих карбосилановых дендримеров 9-меркапто-м-карбораном (рис. 3), инициируемой УФ-облучением ($\lambda = 365$ нм) и ДМФА при комнатной температуре в растворе ТГФ. Время проведения реакции варьировалось в пределах 10 – 30 минут в зависимости от генерации дендримера. Ход реакции

контролировали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аллильных групп. Реакции протекали региоселективно против правила Марковникова.



Рисунок 3. Общая схема синтеза бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров G_1-8 cages, G_3-32 cages и G_5-128 cages по реакции гидротиирования.

Все полученные карборанкарбосилановые дендримеры были очищены методом препаративной хроматографии. Выходы карборанкарбосилановых дендримеров после очистки составили 60 – 65 %. Данные соединения представляют собой белые порошки и хорошо растворяются в таких растворителях как дихлорметан, толуол, бензол, хлороформ, ТГФ. Чистота синтезированных дендримеров и эффективность их препаративной очистки контролировалась методом ГПХ (табл. 1, рис. 4). Также в таблице представлены молекулярно-массовые характеристики модельного дендримера нулевой генерации G_0-4 cages (соединение 6).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики исследуемых соединений.

| Дендример | M_n , кДа | M_w , кДа | M_w/M_n | Выход продукта после преп. очистки, % |
|-----------------|-------------|-------------|-----------|---------------------------------------|
| G_0-4 cages | 0.9 | 0.95 | 1.05 | 62 |
| G_1-8 cages | 1.5 | 1.6 | 1.03 | 65 |
| G_3-32 cages | 4.2 | 4.4 | 1.03 | 59 |
| G_5-128 cages | 10.1 | 10.7 | 1.06 | 61 |

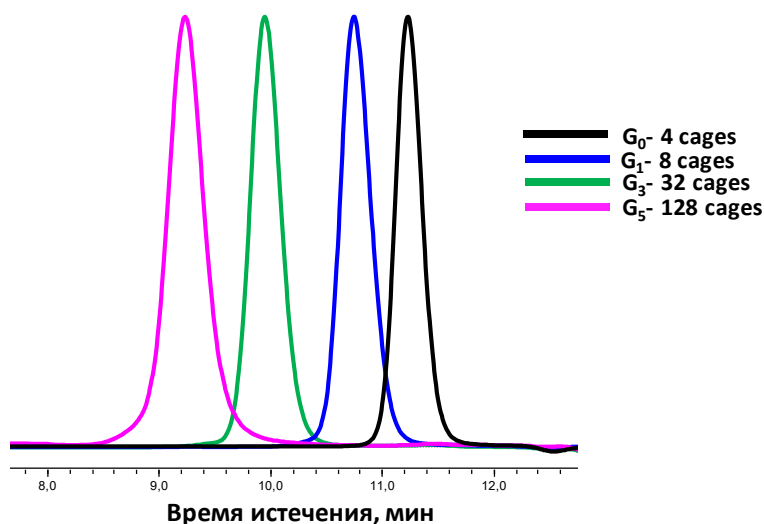


Рисунок 4. Кривые ГПХ синтезированных дендримеров после хроматографической очистки.

Очищенные соединения были охарактеризованы методами ИК, ^1H , ^{29}Si , ^{13}C и ^{11}B ЯМР-спектроскопии, а также исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии

(ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА), динамического рассеяния света (ДРС), вискозиметрии в растворе.

Дендримеры типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка». Карборанкарбосилансилоксановые дендримеры первой $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$, третьей $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$ и пятой $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$ генераций были получены по реакции гидросилирования соответствующих карбосилановых дендримеров соединением **12** в присутствии катализатора Карстеда при комнатной температуре в растворе толуола (рис. 5). Время проведения реакции варьировалось от 4 до 8 часов в зависимости от генерации дендримера. Ход реакции контролировали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аллильных групп. Реакции протекали региоселективно в соответствии с правилом Фармера.

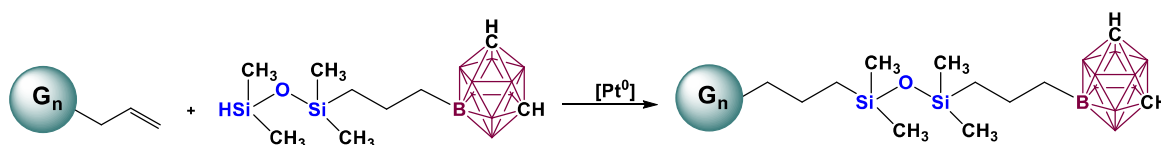


Рисунок 5. Общая схема синтеза бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$ (24), $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$ (25) и $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$ (26) по реакции гидросилилирования.

Все полученные карборанкарбосилановые дендримеры были очищены методом препаративной хроматографии. Выходы карборанкарбосилановых дендримеров после очистки составили 71 – 80 %. Данные соединения представляют собой прозрачные вязкие жидкости и хорошо растворяются в таких растворителях как дихлорметан, толуол, бензол, хлороформ, ТГФ. Чистота синтезированных дендримеров и эффективность их препаративной очистки контролировалась методом ГПХ (табл. 2, рис. 6).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики исследуемых соединений.

| Дендример | M_n , кДа | M_w , кДа | M_w/M_n | Выход продукта после преп. очистки, % |
|--|-------------|-------------|-----------|---------------------------------------|
| $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$ | 1.6 | 1.7 | 1.04 | 80 |
| $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$ | 6.3 | 6.4 | 1.03 | 74 |
| $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$ | 13.7 | 14.0 | 1.02 | 71 |

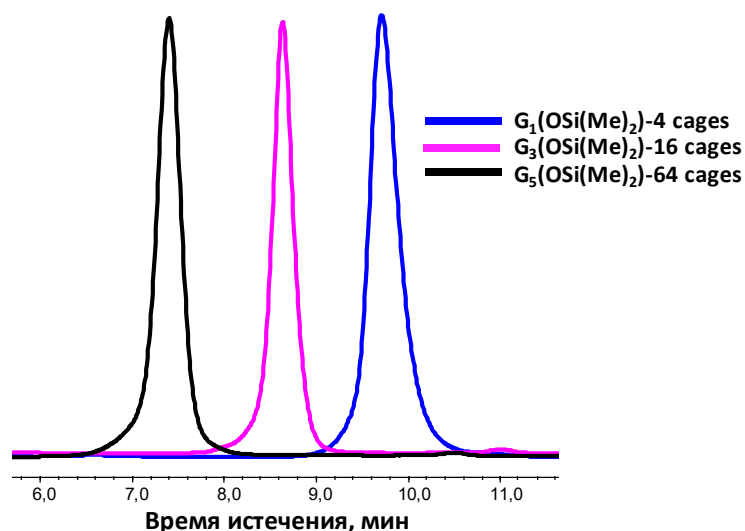


Рисунок 6. Кривые ГПХ синтезированных дендримеров после хроматографической очистки.

Очищенные соединения были охарактеризованы методами ИК, ^1H , ^{29}Si , ^{13}C и ^{11}B ЯМР-спектроскопии, а также исследованы методами ДСК, ТГА, вискозиметрии в растворе и в блоке.

Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»

Гидродинамические параметры. Приведенные вязкости растворов дендримеров в толуоле при различных концентрациях были определены методом вискозиметрии в растворе (рис. 7).

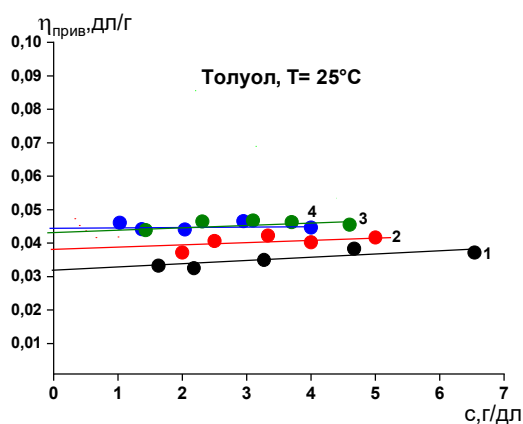


Рисунок 7. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов G_0 -4 cages (1), G_1 -8 cages (2), G_3 -32 cages (3), G_5 -128 cages (4) в толуоле.

Значения приведенных вязкостей практически не зависят от концентрации исследуемых растворов дендримеров. Значения характеристических вязкостей растворов дендримеров были определены экстраполяцией зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(c)$ к нулевой концентрации. Гидродинамические радиусы макромолекул были рассчитаны по уравнению $R_h = (3[\eta]M/10\pi N_A)^{1/3}$ (табл. 3).

Для оценки гидродинамических параметров полученных дендримеров был также использован метод динамического рассеяния света. Эксперименты по ДРС проводили для растворов

карборанкарбосилановых дендримеров в ТГФ при различных концентрациях ($c_1 = 2.00\%$, $c_2 = 1.29\%$, $c_3 = 0.88\%$) в интервале величин угла рассеяния θ 50 – 140° с шагом 10° при 25°C. Коэффициенты диффузии D определяли из угловой зависимости времени релаксации согласно соотношению $D = 1/\tau q^2$, где q – волновой вектор рассеяния. Соответствующие гидродинамические радиусы R_h вычисляли из соотношения Стокса-Эйнштейна $R_h = kT/6\pi\eta D$, где η – вязкость растворителя (табл. 3).

Таблица 3. Значения характеристических вязкостей и гидродинамических параметров дендримеров **G1-8 cages**, **G3-32 cages** и **G5-128 cages**.

| Дендример | [η] | $R_h^{[\eta]}$, нм | $R_h^{[DPC]}$, нм | | | $D \times 10^{-10}$, м ² /с | | |
|---------------------|------------|---------------------|--------------------|----------------|----------------|---|----------------|----------------|
| | | | $c =$ 2.00 % | $c =$ 1.29% | $c =$ 0.88% | $c =$ 2.00 % | $c =$ 1.29% | $c =$ 0.88% |
| G5-128 cages | 0.045 | 3.0 | 2.72 ± 0.03 | 2.82 ± 0.03 | 2.83 ± 0.04 | 1.67 ± 0.02 | 1.611 ± 0.015 | 1.60 ± 0.02 |
| | | | 2.8 | | | 1.6 | | |
| | | | $c =$ 2.00% | $c =$ 1.30% | $c =$ 0.91% | $c =$ 2.00% | $c =$ 1.30% | $c =$ 0.91% |
| G3-32 cages | 0.043 | 1.8 | 1.50 ± 0.02 | 1.57 ± 0.08 | 1.5 ± 0.1 | 3.03 ± 0.05 | 2.90 ± 0.15 | 3.00 ± 0.20 |
| | | | 1.6 | | | 2.9 | | |
| | | | $c = 4.00\%$ | | | | | |
| G1-8 cages | 0.038 | 1.0 | 0.61 ± 0.03 | | | 7.4 ± 0.4 | | |
| G0-4 cages | 0.031 | 0.77 | – | | | – | | |

Из приведенных данных видно, что значения коэффициента диффузии D и гидродинамического радиуса R_h исследованных образцов не зависят от концентрации дендримера в растворе. Стоит отметить, что значения гидродинамических параметров исследуемых дендримеров, определенные различными методами, хорошо коррелируют между собой.

Термические свойства. Исследование синтезированных дендримеров методом ДСК показало, что на кривой **G0-4 cages** присутствуют три тепловых перехода, первый – скачок теплоемкости при 54 °C, экзотермический пик с минимумом при 115 °C и эндотермический пик при 162 °C (рис. 8, кривая 1), которые следует соотнести с температурой стеклования, холодной кристаллизацией и плавлением кристаллической фазы этого соединения. Стеклование **G0-4 cages** следует соотнести со стеклованием жесткой карборанильной оболочки в присутствии гибкого карбосиланового ядра. На кривых ДСК ни **G0-4 cages**, ни **G1-8 cages** - **G5-128 cages** температуры стеклования карбосиланового ядра в области отрицательных температур не наблюдается.

Температура стеклования **G_{1-8 cages}** – **G_{5-128 cages}** (рис. 8, кривые 3-5, табл. 4) равна 46, 40 и 33 °С, соответственно.

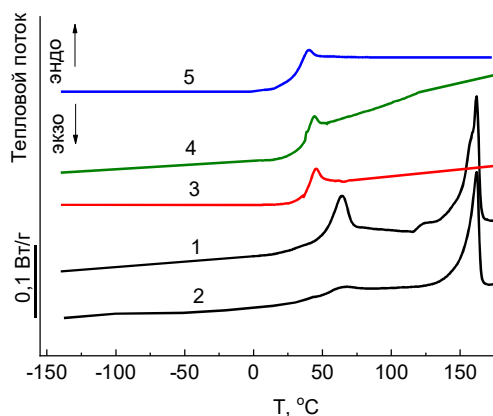


Рисунок 8. Кривые ДСК для дендримеров **G_{0-4 cages}** (1, 2), **G_{1-8 cages}** (3), **G_{3-32 cages}** (4) and **G_{5-128 cages}** (5) при 1-ом нагревании (1) и 2-ом нагревании (2-5) при скорости нагревания 10 °С/мин в среде аргона.

Исследование дендримеров методом ТГА (рис. 9) показало, что в аргоне температура начала разложения дендримеров всех синтезированных генераций практически одинакова (табл. 4) и несколько ниже значений, наблюдаемых для термической деструкции карбосилановых фрагментов. Еще более низкие температуры начала разложения наблюдаются при проведении ТГА на воздухе (табл. 4). Можно предположить, что это является следствием присутствия в химической структуре синтезированных дендримеров гетероатома – серы. Следует отметить, что на воздухе, после окончания термоокислительных превращений в карбосилановом ядре, на кривых ТГА присутствует участок увеличения массы образцов, который следует связать с деструкцией *m*-карборанильного внешнего слоя и присоединения кислорода воздуха к атомам бора.

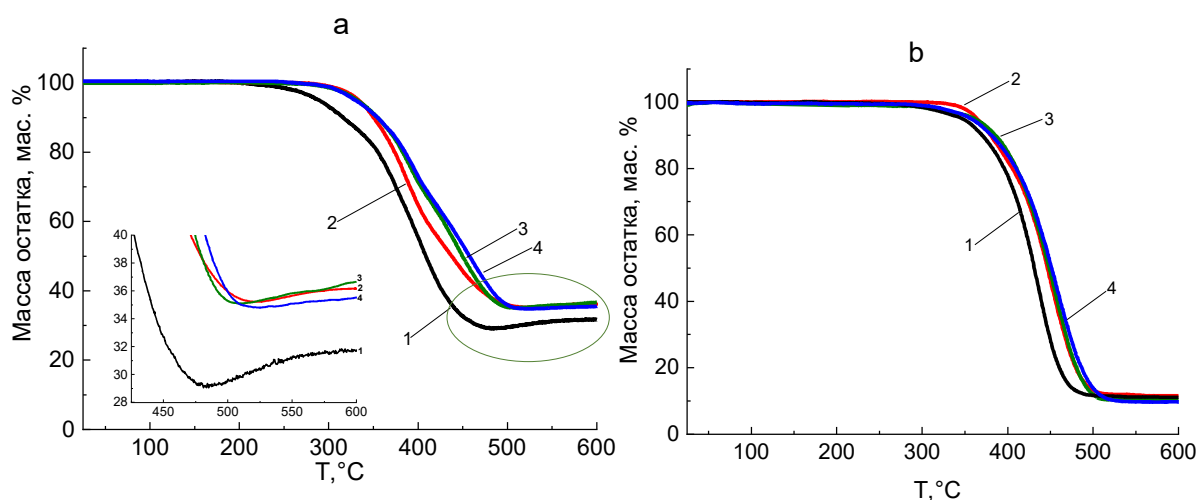


Рисунок 9. Кривые ТГА дендримеров **G_{0-4 cages}** (1), **G_{1-8 cages}** (2), **G_{3-32 cages}** (3) и **G_{5-128 cages}** (4) на воздухе (а) и в среде аргона (б) при скорости нагревания 10 °С/мин.

Таблица 4. Термические характеристики дендримеров *G*₀-4 cages, *G*₁-8 cages, *G*₃-32 cages и *G*₅-128 cages.

| Дендример | T _c , °C | Холодная кристаллизация | | Плавление | | T _d ^{5%} , °C | |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------------|-------|
| | | T _к , °C | ΔH _к , Дж/г | T _п , °C | ΔH _п , Дж/г | Воздух | Аргон |
| G₀-4 cages | 54*/54 | 115*/- | 1.4*/- | 162*/162 | 9.5*/8.7 | 287 | 348 |
| G₁-8 cages | 46 | - | - | - | - | 332 | 366 |
| G₃-32 cages | 40 | - | - | - | - | 332 | 366 |
| G₅-128 cages | 33 | - | - | - | - | 332 | 366 |

*представленные данные получены при 1-ом нагревании образца

Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»

Методом вискозиметрии в растворе были определены приведенные вязкости растворов дендримеров в толуоле при различных концентрациях (рис. 10). В данном случае значения приведенных вязкостей также практически не зависят от концентрации исследуемых растворов дендримеров. Полученные для различных генераций дендримеров значения $[\eta]$ и R_h приведены в таблице 5.

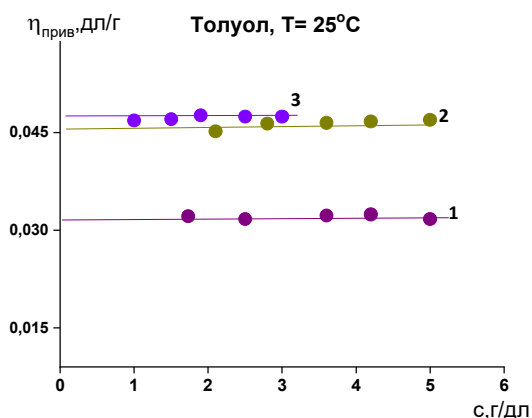


Таблица 5. Значения характеристической вязкости и гидродинамических радиусов дендримеров *G*₁(OSi(Me)₂)-4 cages, *G*₃(OSi(Me)₂)-16 cages, *G*₅(OSi(Me)₂)-64 cages.

| Соединение | $[\eta]$ | R _h ^[η] , нм |
|--|----------|------------------------------------|
| G₅(OSi(Me)₂)-64 cages | 0.047 | 2.8 |
| G₃(OSi(Me)₂)-16 cages | 0.046 | 1.7 |
| G₁(OSi(Me)₂)-4 cages | 0.032 | 0.9 |

Рисунок 10. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов дендримеров *G*₁(OSi(Me)₂)-4 cages (1), *G*₃(OSi(Me)₂)-16 cages (2), *G*₅(OSi(Me)₂)-64 cages (3) в толуоле.

Термические свойства. Исследование методом ДСК показало, что для всех исследуемых образцов наблюдается только один тепловой переход – скачок теплоемкости при -51 °C, -44 °C и -41 °C для дендримеров *G*₁(OSi(Me)₂)-4 cages, *G*₃(OSi(Me)₂)-16 cages и *G*₅(OSi(Me)₂)-64 cages соответственно (рис. 11, табл. 6). Данный переход соответствует температуре стеклования дендримеров. Также стоит отметить, что, как и в случае дендримеров *G*₁-8 cages, *G*₃-32 cages и

G₅-128 cages с «плотной оболочкой», не наблюдается температура стеклования карбосилонового ядра. Однако, смещение значений температур стеклований дендримеров с «разреженной оболочкой» в область отрицательных температур, свидетельствует о том, введение силоксанового спейсера в структуру внешней оболочки карборанкарбосилоновых дендримеров приводит к увеличению ее молекулярной подвижности, что в свою очередь снижает влияние карборанильных полиэдров на свойства дендримеров **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages**, **G₃(OSi(Me)₂)-16 cages** и **G₅(OSi(Me)₂)-64 cages**.

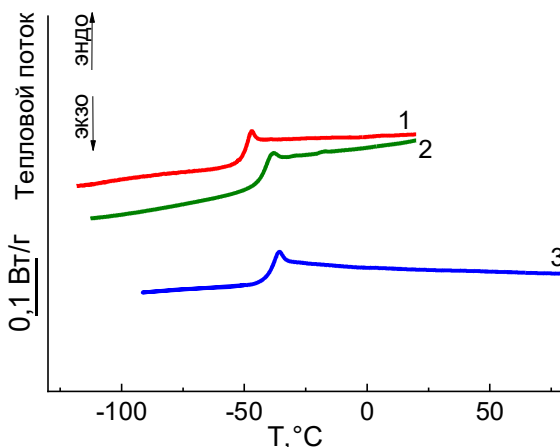


Рисунок 11. Кривые ДСК для дендримеров **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** (1), **G₃(OSi(Me)₂)-16 cages** (2), **G₅(OSi(Me)₂)-64 cages** (3) при скорости нагревания 10 °C/мин в среде аргона.

Исследование дендримеров методом ТГА показало, что температура начала разложения дендримеров (Т_д) на воздухе нелинейно зависит от генерации (рис. 12а, табл. 6). Разложение на воздухе происходит в два этапа, наиболее ярко выраженных для образцов **G₃(OSi(Me)₂)-16 cages** и **G₅(OSi(Me)₂)-64 cages**. Это указывает на взаимосвязь второго этапа разложения с карборановым внешним слоем. Деструкция в аргоне происходит в один этап, развивающийся в области 425 °C (рис. 12b) и превышает значения Т_д дендримеров **G₁-8 cages**, **G₃-32 cages** и **G₅-128 cages**.

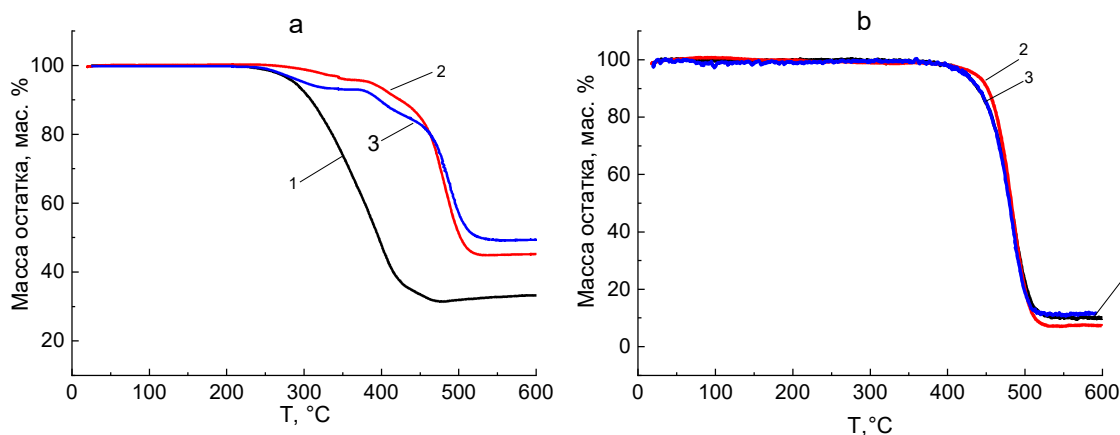


Рисунок 12. Кривые ТГА дендримеров **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** (1), **G₃(OSi(Me)₂)-16 cages** (2), **G₅(OSi(Me)₂)-64 cages** (3) на воздухе (а) и в среде аргона (b) при скорости нагревания 10 °C/мин.

Таблица 6. Термические характеристики дендримеров $G_1(OSi(Me)_2)-4$ cages, $G_3(OSi(Me)_2)-16$ cages и $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages.

| Образец | $T_c, ^\circ C$ | $T_d^{5\%}, ^\circ C$ | |
|---------------------------|-----------------|-----------------------|-------|
| | | Воздух | Аргон |
| $G_1(OSi(Me)_2)-4$ cages | -51 | 290 | 424 |
| $G_3(OSi(Me)_2)-16$ cages | -44 | 380 | 435 |
| $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages | -41 | 307 | 426 |

Исследование реологических свойств расплавов дендримеров $G_1(OSi(Me)_2)-4$ cages, $G_3(OSi(Me)_2)-16$ cages и $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages при нескольких температурах показало, что $G_1(OSi(Me)_2)-4$ cages и $G_3(OSi(Me)_2)-16$ cages ведут себя как Ньютоновские жидкости, т.е. вязкость этих полимеров не зависит от скорости сдвига. При переходе к дендримеру $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages реологическое поведение меняется. Дендример ведет себя как псевдопластичная жидкость, т.е. вязкость системы уменьшается при увеличении напряжений сдвига (рис. 13).

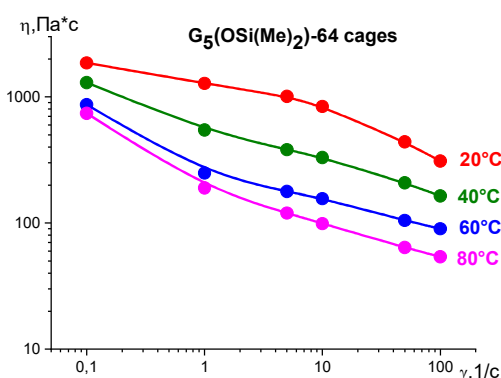


Рисунок 13. Кривые течения образца дендримера $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages при разных температурах.

На основании температурных зависимостей вязкости дендримеров была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a) согласно уравнению Аррениуса $\eta = A e^{E_a/RT}$, где η – вязкость (значения взяты при $\dot{\gamma} = 100$ с⁻¹), R – универсальная газовая постоянная, T – температура, выраженная в К. Значения E_a приведены в таблице 7.

Таблица 7. Зависимость значения энергии активации вязкого течения дендримеров $G_1(OSi(Me)_2)-4$ cages, $G_3(OSi(Me)_2)-16$ cages и $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages от молекулярной массы.

| Дендример | $M_{расч}, а.е.м.$ | Содержание карборанов, мас. % | $E_a,$ кДж/моль |
|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| $G_1(OSi(Me)_2)-4$ cages | 1472.8 | 50.46 | 46.1 |
| $G_3(OSi(Me)_2)-16$ cages | 6829.3 | 43.53 | 51.8 |
| $G_5(OSi(Me)_2)-64$ cages | 28255.3 | 42.08 | 25.1 |

В таблице представлены E_a для трех исследованных дендримеров, обращает на себя внимание тот факт, что наименьшую величину E_a имеет **G₅(OSi(Me)₂)-64 cages**. Снижение E_a происходит с увеличением молекулярной массы дендримеров и уменьшением содержания карборанильной оболочки, которая и определяет величину межмолекулярного взаимодействия.

Функционализация карборанильной оболочки бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров по -СН группам

В качестве инструмента функционализации карборанового остова бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров была выбрана реакция литирования. В первую очередь была изучена возможность функционализации карборанового остова на примере модельного соединения **5** (растворитель: Et₂O, температура реакции: -10 → 20 °С, общее время реакции: 125 минут). По реакции литирования **5** *n*-бутиллитием, с последующим блокированием винилдиметилхлорсиланом (рис. 14) было получено производное **27**.

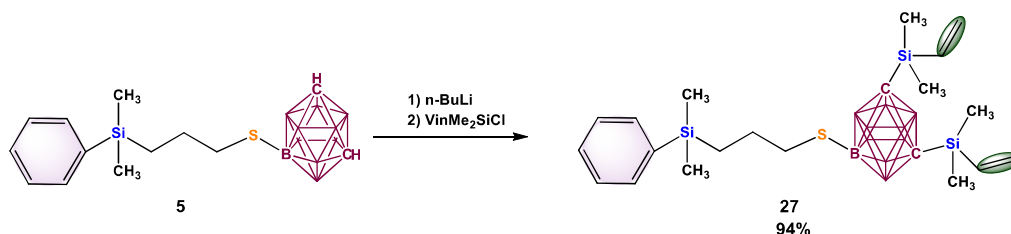


Рисунок 14. Схема синтеза соединения **27**.

Далее оптимизированная методика была перенесена на более сложную систему – бор-замещенный карборанкарбосилановый дендример нулевой генерации **6** (рис. 15).

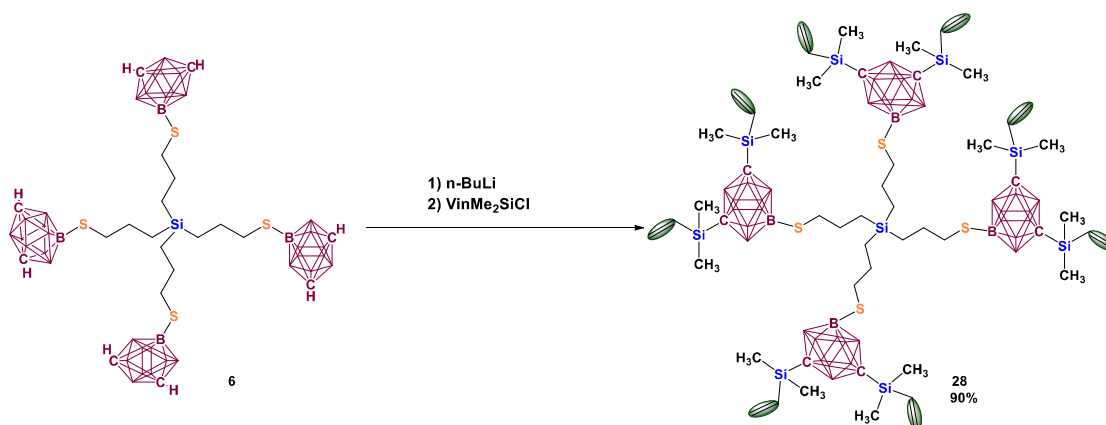


Рисунок 15. Схема синтеза соединения **28**.

Таким образом, на примере функционализации СН-групп карборанового остова дендримера **G₀-4 cages** была показана возможность получения функциональных соединений на основе бор-замещенных карбосилановых дендримеров.

Потенциальное применение

Синтезированные дендримеры представляют интерес с точки зрения использования в качестве модельных молекулярных наполнителей для карборансилоксановых композиционных материалов. Для этого в рамках диссертационного исследования был синтезирован ряд поликарборансилоксанов, содержащих в своей структуре различное количество карборанильных фрагментов (рис. 16, табл. 8).

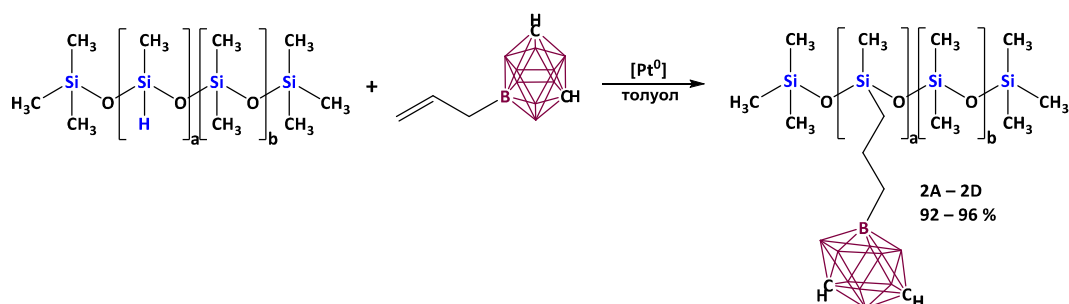


Рисунок 16. Общая схема синтеза соединений 33 – 36 (полимеры 2A – 2D).

Таблица 8. Молекулярно-массовые характеристики полимеров 2A – 2D.

| Обозначение полимера | Соотношение a/b | M _n , кДа | M _w , кДа | M _w /M _n | Содержание карборанильных фрагментов, мас. % |
|----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|--|
| 2A | 1/13 | 31.3 | 45.9 | 1.5 | 15 |
| 2B | 1/26 | 29.3 | 43.7 | 1.5 | 9 |
| 2C | 1/52 | 28.6 | 45.0 | 1.6 | 5 |
| 2D | 1/104 | 25.5 | 39.7 | 1.5 | 2 |

Термические свойства синтезированных полимеров были исследованы методами ТГА и ДСК (табл. 9). Полученные данные были сопоставлены с термическими характеристиками не модифицированного полидиметилсилоксана (ПДМС 3) соответствующей молекулярной массы.

Таблица 9. Термические свойства полимеров 2A – 2D.

| Образец | Содержание карб., мас. % | M _n , кДа | T _с , °C | T _к , °C | T _п , °C | T _d ^{5%} , °C | |
|---------|--------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|-------|
| | | | | | | воздух | аргон |
| 2A | 15 | 31.3 | -110 | - | - | 400 | 489 |
| 2B | 9 | 29.3 | -117 | - | - | 345 | 492 |
| 2C | 5 | 28.6 | -121 | -76 | -51 | 369 | 490 |
| 2D | 2 | 25.5 | -124 | -91 | -48/-41 | 414 | 475 |
| ПДМС 3 | 0 | 36.0 | -125 | -90 | -44/-37 | 388 | 425 |

Исследование методом ДСК показало, что температура стеклования возрастает с увеличением содержания карборанильных заместителей, что указывает на повышение жесткости

макромолекулярной цепи. Также проведенные исследования показали, что при содержании карборанов 9 масс. % (**2В**) и выше достигается подавление кристаллизации.

Исследование реологических свойств поликарборансилоксанов при нескольких температурах показало, что полимеры **2В** – **2Д** с содержанием карборановых фрагментов 9 – 2 мас. % ведут себя как Ньютоновские жидкости. При увеличении содержания карборановых фрагментов до 15 мас. % при малых скоростях сдвига для образца **2А** характер течения соответствует Неньютоновским жидкостям.

На рисунке 17а приведены температурные зависимости динамической вязкости от состава поликарборансилоксанов (значения взяты в области ньютоновского течения). С увеличением содержания карборанов до 15 мас. % возрастают вязкость и мутность исследуемых поликарборансилоксанов. Аналогичное экстремальное изменение вязкости в зависимости от состава наблюдали в смесях полимеров при переходе системы из гомогенного состояния в гетерогенное в работах Ю.С. Липатова и В.Н. Кулезнева [см. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. – 1984. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. – 1980]. Поскольку карбораны и силоксановая цепь химически связаны, то можно, вероятно, говорить о микрофазовом разделении между ними.

На основании температурных зависимостей вязкости полимеров **2А** – **2Д** была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a) согласно уравнению Аррениуса $\eta = A e^{E_a/RT}$. Зависимость энергии активации вязкого течения от состава поликарборансилоксанов представлена рисунке 17б.

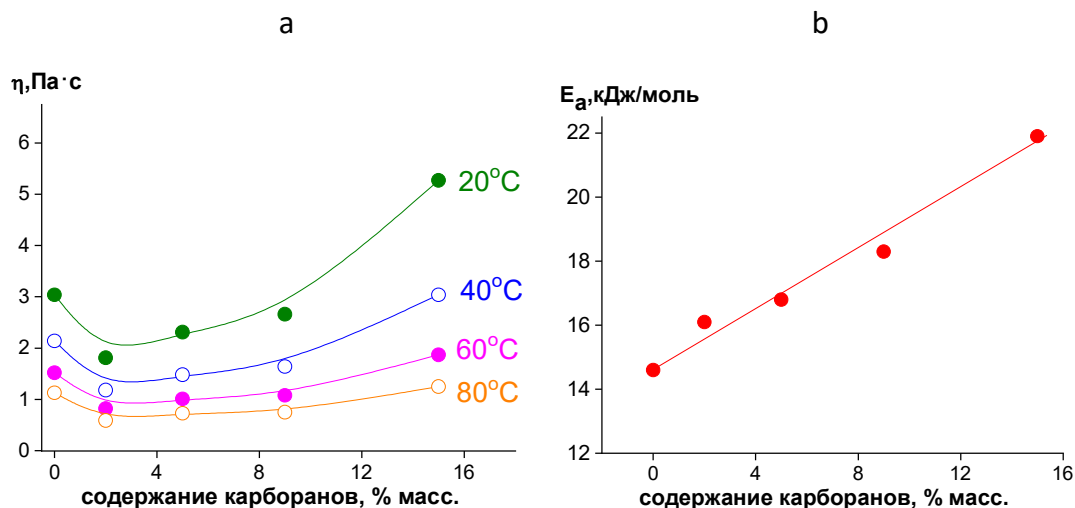


Рисунок 17. Зависимость динамической вязкости (при скорости сдвига $\dot{\gamma}=158 \text{ c}^{-1}$) от состава поликарборансилоксанов **2А** – **2Д** при разных температурах (а) и зависимость энергии активации вязкого течения от состава поликарборансилоксанов **2А** – **2Д** (б).

Из приведенных данных видно, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре исследуемых полимеров приводит к возрастанию энергии активации вязкого течения

и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами.

Получение карборансилоксановых «молекулярных композитов». Для изучения возможности получения молекулярных композитов на основе синтезированных поликарборансилоксанов, в качестве модельной матрицы был выбран полимер **2A**. В качестве молекулярных наполнителей были выбраны низкомолекулярные дендримеры первой генерации **G₁-8 cages** – «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка», и **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** – «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка». Так, для проведения тестового опыта в карборансилоксановую матрицу **2A** смешением в растворе толуола было введено 50 мас. % наполнителя **G₁-8 cages**. Методом ДСК было установлено, что для данной смеси **2A/ G₁-8 cages** не наблюдается изменения температуры стеклования компонентов, что свидетельствует о том, что совмещения в такой системе не происходит (табл. 10). Для системы, в которой в качестве молекулярного наполнителя выступает дендример **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** наблюдается иная картина. При аналогичном соотношении «матрица : наполнитель» (50 мас. %) исследование композиции **2A/G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** методом ДСК показало, что температура стеклования компонентов меняется, повышаясь для полимерной матрицы **2A** и понижаясь для дендримерного наполнителя **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** (табл. 10).

Таблица 10. Значения температур стеклования отдельных компонентов смесей и смесевых композиций.

| образец | Содержание наполнителя, мас. % | T _c , °C |
|---|--------------------------------|---------------------|
| 2A | - | -110 |
| G₁-8 cages | - | 46 |
| G₁(OSi(Me)₂)-4 cages | - | -50 |
| 2A/ G₁-8 cages | 50 | -110/46 |
| 2A/ G₁(OSi(Me)₂)-4 cages | 50 | -102/-57 |

Полученный результат свидетельствует о сродстве и совместимости компонентов данной смесевой композиции и указывает на возможность создания молекулярных композитов на основе подобных систем.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены кремнийорганические карборанильные производные с выходами 62 – 95 % по реакции гидротииолирования 9-меркапто-*m*-карбораном кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи. Синтезирован ряд кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, содержащих функциональные гидридные и этокси группы с выходами 87 – 92%, по реакции гидросилилирования кремнийгидридных групп кремнийорганических соединений 9-аллил-*m*-карбораном. Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$, ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Все синтезированные соединения имеют реакционноспособные -СН группы карборанового полиэдра, экспериментально подтвержден потенциал их последующей модификации;
2. Синтезированы два ряда карборансодержащих карбосилановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций с выходами 60 – 80 %, отличающиеся структурой и плотностью внешней карборанильной оболочки. Комплексное изучение свойств полученных дендримеров и их сопоставление позволило количественно оценить различия между «плотной» и «разреженной» упаковкой карборанильных фрагментов на периферии дендримеров. Показано, что удлинение спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримеров с «разреженной» оболочкой приводит к смещению значений температуры стеклования в область отрицательных температур (T_c $\text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$ = -51 °С, T_c $\text{G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$ = -44 °С, T_c $\text{G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$ = -41 °С) по сравнению с ее значениями для соответствующих дендримеров с «плотной» оболочкой (T_c $\text{G}_1\text{-8 cages}$ = 46 °С, T_c $\text{G}_3\text{-32 cages}$ = 40 °С, T_c $\text{G}_5\text{-128 cages}$ = 33 °С);
3. Реологическое поведение расплавов дендримеров с «разреженной» оболочкой существенно отличается по мере роста номера генерации: $\text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$ и $\text{G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$ ведут себя как Ньютоновские жидкости, а дендример $\text{G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$ – псевдопластичная жидкость. Снижение значения энергии активации вязкого течения (E_a $\text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$ = 46.1 кДж/моль, E_a $\text{G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$ = 51.8 кДж/моль, E_a $\text{G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$ = 25.1 кДж/моль), более чем в два раза при переходе от первой генерации к пятой наглядно иллюстрирует изменение характера межмолекулярного взаимодействия исследуемых объектов по мере уплотнения внешней оболочки молекулярной структуры дендримеров;
4. Синтезирован ряд поликарборансилоксановых полимерных матриц, отличающихся содержанием в структуре полиэдрических карборанов (2 – 15 мас. %), изучены их физико-химические свойства. Показано, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре полимеров приводит к возрастанию энергии активации вязкого течения (E_a 2D = 16.1

кДж/моль, E_a **2C** = 16.8 кДж/моль, E_a **2B** = 18.3 кДж/моль, E_a **2A** = 18.3 кДж/моль) и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами;

5. На примере двух систем «линейная поликарборансилоксановая матрица : карборансодержащий молекулярный наполнитель», методом совмещения в растворе с последующим удалением растворителя, получены первые молекулярные композиты на основе карборансилоксанов. Показано, что наибольшим средством «матрица – наполнитель» обладает композиция на основе полимерной матрицы **2A** и дендримерного наполнителя **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** (T_c **2A** = -110 °C, T_c **G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** = -51 °C, T_c **2A/G₁(OSi(Me)₂)-4 cages** = -102/-57 °C).

Перспективы дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в продолжении изучения особенностей формирования карборансилоксановых молекулярных композитов. Предполагается модификация полимерных матриц путем введения силоксанового спейсера между основной силоксановой цепью и карборанильными фрагментами, а также расширение ряда потенциальных молекулярных наполнителей – будут использованы как карборанкарбосилановые и карборанкарбосилансилоксановые дендримеры различных генераций, так и соединения не дендримерной структуры, такие как полиэдрические карборансилсесквиоксаны. Будет проведена оптимизация систем «полимерная матрица : молекулярный наполнитель» и исследованы физико-химических свойств полученных композиций.

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

Статьи в журналах

- 1) **Minyaylo E.O.** Synthesis of new carboranyl organosilicon derivatives – precursors for the preparation of hybrid organo-inorganic materials / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 928. – P. 121547.
- 2) **Minyaylo E.O.** Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 157. – P. 104746.
- 3) **Minyaylo E.O.** Synthesis of mono- and polyfunctional organosilicon derivatives of polyhedral carboranes for the preparation of hybrid polymer materials / E. O. Minyaylo, A. I. Kudryavtseva, V. Y. Zubova [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46. – P. 11143-11148.
- 4) **Minyaylo E.O.** The CH-functionalization of B-substituted organosilicon derivatives of polyhedral carboranes as a way to obtain new materials / E. O. Minyaylo, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [et al.] // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – № 1. – P. 47-49.

5) **Minyaylo E.O.** Studies on the effect of polyhedral carboranes on the physicochemical properties of polycarboranosiloxanes / E. O. Minyaylo, V. Y. Zubova, A. V. Zaitsev [et al.] // Polymer Chemistry. – 2023. – Vol. 14. – P. 1514-1525.

Тезисы докладов

1) **Minyaylo E.O.**, Anisimov A.A., Zaytsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Milenin S.A., Muzafarov A.M. Carborancarbosilane dendrimers: synthesis and properties // International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019», Moscow, Russia, 18 – 22 November, 2019, с. 338.

2) **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Музафаров А.М. Бор-замещенные карборанкарбосилановые дендримеры: синтез и свойства // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». Москва, Россия, 10 – 27 ноября, 2020, с. 288.

3) **Minyaylo E.O.**, Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Milenin S.A., Khanin D.A., Ol'shevskaya V. A., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Peregudov A.S., Muzafarov A.M. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: synthesis and properties // XII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2021». Санкт-Петербург, Россия, 6 – 10 сентября, 2021, с. 739.

4) **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», Шерегеш, Россия, 20 – 26 марта, 2022, с. 94.

5) Зубова В.Ю., **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Музафаров А.М. Синтез и исследование свойств карборансодержащих полидиметилсилоксанов различного строения // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург, Россия, 24 – 27 октября, 2022, с. 88.

6) Кудрявцева А.И., **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Изучение влияния типа оболочки на свойства бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 24 – 27 октября, 2022, с. 95.