# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

### АРДАБЬЕВСКАЯ СОФЬЯ НИКОЛАЕВНА

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛАНОВОГО ЯДРА И ПОЛИФЕНИЛЕНОВОЙ ОБОЛОЧКИ

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Миленин С.А.

Москва – 2025

## оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ 4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
2.1. Гибридные структуры 12
2.2. Гибридные дендримеры и гибридные структуры на основе дендримеров
2.3. Упорядочение в дендримерных структурах
2.4. Синтез дендримеров с использованием реакций «клик-химии» и подходов быстрого синтеза
2.5. Выводы из литературного обзора 42
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 43
3.1 Получение карбосилановых и карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой
3.2 Получение гибридных дендримеров с коротким спейсером между гибким ядром и жесткой оболочкой
3.3 Получение гибридных дендримеров с длинным спейсером между ядром и оболочкой
3.4 Физико-химические свойства гибридных дендримеров 61
3.4.1 Термические свойства гибридных дендримеров с коротким спейсером
3.4.2 Термические свойства гибридных дендримеров с длинным спейсером
3.4.3 Фазовое поведение дендримеров с коротким спейсером 64
3.4.4 Фазовое поведение гибридных дендримеров с длинным спейсером между гибким ядром и жесткой оболочкой
3.5 Перспективы практического применения карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой
3.5.1 Получение триазолсодержащих дендримеров с функциональной оболочкой
3.5.2 Стабилизация наночастиц металлов 79
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 83
4.1 Реагенты и методы исследования 83
4.1.1 Реагенты
4.1.2 Методы исследования 84
4.2 Синтез карбосилановых дендримеров с азидопропильной оболочкой . 85 2

4.4 Синтез гибридных дендримеров90
4.5 Синтез карбосилановых триазолсодержащих дендримеров с функциональной оболочкой
5. ВЫВОДЫ
СПИСОК СОКРАЩЕНИИ И УСЛОВНЫХ ОВОЗНАЧЕНИИ

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

#### Актуальность работы.

Разработка гибридных полимерных систем является важным направлением создания перспективных материалов на основе химических соединений сложной структуры, состоящих из блоков различной природы. Этот подход является одним из быстро развивающихся направлений современного материаловедения. Ставшее уже классическим сочетание жестких и гибких блоков в области линейных полимеров привело к созданию уникальных материалов, таких, например, как термоэластопласты. Примеры применения классических блок-сополимерных подходов в области химии дендримеров за исключением работ нашей группы обнаружить не удалось. Следовательно, ликвидация этого «белого пятна» в области полимерного материаловедения является безусловно актуальной.

Реализация этого подхода при синтезе гибридных дендримеров требует серьезной подготовки И осмысления. К дендримерам относятся макромолекулы с четко определенной структурой древообразного строения с 1000 Да. Для гибридных молекулярной массой выше дендримеров оказываются важны не только соотношение и порядок чередования жестких и гибких блоков, но и множество иных факторов, таких как пространственное расположение, химическая природа и размер строительных сегментов и, что особенно важно, сопрягаемость функциональных групп, за счет которых и формируется гибридная структура. Эти дополнительные факторы являются определяющими для свойств конечных материалов, включая способность к самоорганизации, принципы морфологического контроля и физические свойства в целом.

В качестве кандидатов для синтеза гибридных дендримеров были выбраны две наиболее совершенные дендримерные системы - карбосилановая и полифениленовая. Полифениленовые дендримеры отличаются выдающейся химической и термической стабильностью, жесткостью скелета и стабильной

формой. Карбосилановые дендримеры характеризуются гибкостью структуры и при этом химической стабильностью гидрофобного скелета в сочетании с высокой реакционной способностью функциональных групп. Оба типа дендримеров имеют хорошую растворимость и могут быть полностью охарактеризованы, поэтому являются идеальными моделями для изучения свойств гибридных дендримеров на их основе.

Таким образом, синтез гибридных дендримеров в классическом сочетании жестких и гибких блоков не только актуален, но и имеет необходимые предпосылки в виде полифениленовой и карбосилановой дендримерных систем.

Степень разработанности Исследовано темы исследования. ограниченное количество гибридных комплексных структур, основанных на химически различных дендритных фрагментах, и эти структуры в основном основаны на гибких компонентах. К моменту начала работы над диссертацией нашими коллегами было описано два примера гибридных дендримеров: с гибким карбосилановым ядром и жесткой полифениленовой оболочкой и с жестким ароматическим ядром и гибкой карбосилановой оболочкой. Во втором случае было показано упорядочение гибридных структур, в то время как для первого наблюдалось только увеличение температур стеклования по сравнению с полностью карбосилановым дендримером и отсутствие признаков упорядочения. То есть, роль жесткого ядра в упорядочении дендримеров с мягкой оболочкой была доказана, в то время как процессы упорядочения дендримеров с жесткой оболочкой оставались не изученными.

**Целью работы** является синтез гибридных дендримеров с карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой и исследование влияния взаимосвязи структура-свойства на их самоорганизацию.

#### Основные задачи работы:

- 1. Разработка синтетического подхода для создания гибридных структур на основе карбосилановых дендримеров и полифениленовой оболочки;
- Исследование и доказательство строения полученных структур методами физико-химического анализа;
- Исследование упорядочения гибридных дендримеров в зависимости от соотношения блоков различной природы и температуры;
- 4. Оценка перспектив практического применения разработанных синтетических подходов.

#### Научная новизна.

Разработан новый способ синтеза карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой. Разработаны оптимальные синтетические подходы на основе реакций присоединения для получения гибридных дендримеров двух типов: состоящих из карбосиланового ядра 1 и 2 генерации и полифениленовой оболочки и состоящих из карбосилансилоксанового ядра с 1 по 3 генерацию и полифениленовой оболочки. Показана возможность упорядочения дендримеров с гибким карбосилановым ядром и жесткой полифениленовой упаковкой. Также показано, что, варьируя длину спейсера между мягким ядром и жесткой оболочкой, можно управлять термическими свойствами и типом упорядочения.

#### Практическая и теоретическая значимость.

Теоретическая значимость заключается в разработке новых синтетических схем синтеза карбосилановых дендримеров с использованием реакций азид-алкинового циклоприсоединения. Вклад в изучение взаимосвязи структура – свойства на дендримерных системах с принципиально разной жесткостью блоков молекулярной структуры имеет важное значение для построения целостного представления об этом виде полимерной материи. Создание простого, дешевого и эффективного синтеза функциональных дендримеров открывает путь к получению доступных катализаторов, наноконтейнеров и других практически значимых материалов. Показана потенциальная возможность применения карбосилановых дендримеров с функциональными фрагментами в оболочке в качестве стабилизаторов наночастиц металлов, что является необходимым условием для создания молекулярных катализаторов.

#### Методология и методы диссертационного исследования.

Методология заключалась в разработке синтетического подхода для объединения в единую структуру гибкого карбосиланового ядра и жесткого полифениленового блоков. В результате оптимальным решением данной задачи стало использование реакции Cu(I) -катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAU). Реализовать такой подход удалось в том числе за счет разработки удобных синтетических подходов для введения азидной оболочку карбосилановых дендримеров с использованием группы в алкильных спейсеров различной длины, а также за счет использования полифениленовых дендронов с ацетиленовой группой в фокальной точке. Строение и чистота синтезированных исходных соединений и дендримеров была подтверждена данными <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si ЯМР спектроскопии, гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Термические свойства были исследованы методами ТГА (термогравиметрического анализа) и ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии). Фазовое поведение малоуглового дендримеров было исследовано методами (SAXS) И (WAXS). Стабилизация широкоуглового рентгеновского рассеяния наночастиц металла подтверждается УФ-спектроскопией и просвечивающей электронной спектроскопией (ПЭМ).

Личный вклад автора состоит В критическом анализе И систематизации научных источников по тематике работы, в определении И постановке экспериментальных методологии исследования задач, проведении экспериментов с последующей очисткой и характеристикой

синтезированных веществ, комплексной обработке экспериментальных данных с применением физико-химических методов анализа, подготовке аналитических обзоров и статей для научных изданий, апробации результатов исследования через участие в профильных конференциях.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

 Синтез карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой 1 и 2 генерации с коротким спейсером и карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой 1, 2, 3 генерации с длинным спейсером.

2. Синтез гибридных дендримеров двух типов, состоящих из звеньев гексафенилбензола (ГФБ) в виде жесткой полифениленовой оболочки и гибкого карбосиланового/карбосилансилоксанового дендритного ядра, с использованием Cu(I)-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

3. Результаты исследования термических и фазовых свойств гибридных дендримеров двух типов.

Синтез карбосилановых дендримеров по механизму реакции
СиААЦ с функциональными фрагментами в оболочке, способными к
стабилизации наночастиц серебра.

Достоверность полученных результатов подтверждается методами физико-химического анализа полученных соединений, а именно <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si ЯМР спектроскопией, ГПХ, МАЛДИ – ТОF, ТГА, ДСК, SAXS, WAXS, ПЭМ и УФ-спектроскопией. Также результаты подтверждаются экспертной оценкой рецензентов журналов, в которых опубликованы работы.

#### Апробация работы.

Результаты, представленные в диссертационном исследовании, были опубликованы в 6 статьях в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 10 тезисах докладов.

III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, Россия, 2022), Шестнадцатая международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2022), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, Россия, 2023), VIII и IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», (Москва, Россия, 2020 и Тула, Россия, 2023), International conference «New Emerging Trends in Chemistry», (Ереван, Армения, 2023), XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), (Нижний Новгород, Россия, 2024), The 20th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-20). (Hiroshima, Japan, 2024), XV и XVI Андриановская конференция «Кремнийорганические Соединения. Синтез. Свойства. Применение.» (Москва, Россия, 2022 и 2024).

Статьи:

- Ardabevskaia, S. N. From Dendrimers to Megamers: The State-of-the-Art. / S. N. Ardabevskaia, S. A. Milenin. // INEOS OPEN. – 2021. – Vol. 4 (5). – P. 176–188.
- Controllable Synthesis of Hybrid Dendrimers Composed of a Carbosilane Core and an Aromatic Shell: Does Size Matter? / Ardabevskaia, S. N., Chamkina, E. S., Krasnova [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23. – №24. – P. 15461.
- Optimized synthesis of functional organosilicon monomers and polymers exploiting new types of CuAAC recoverable heterogeneous catalysts. / Belikova, I.I., Aristova, V.A., Klokova, K.S. [et al.] // Reaction Chemistry & Engineering. – 2024. – V. 9. – P. 448-460

- Ardabevskaia, S. N. Synthesis of Carbosilane Dendrimers with an Amine-Containing Shell Using CuAAC. / S. N. Ardabevskaia, S. A. Milenin // INEOS OPEN, — 2024, — Vol.7. – №1–3, — p. 3–4
- Methods for rapid and efficient synthesis of dendrimers, a new impetus for the development of dendrimer materials science / K. S. Klokova, S. N. Ardabevskaia, E. Y. Katarzhnova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. 2024. Vol. 73, no. 8. P. 2151–2176.
- Hybrid carbosilane-phenylene dendrimers: how does the long flexible spacer affect the molecular packing? / S. N. Ardabevskaia, E. S. Chamkina, I.Y. Krasnova [et al.] // Journal of Applied Polymer Science — 2025. — p.e57082.

Структура работы: Диссертационная работа общим объемом 116 страниц включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и выводы. Работа содержит 2 таблицы, 9 схем и 55 рисунков, их нумерация принята раздельной по главам. Список литературы включает 148 наименований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИСПМ РАН им. Н. С. Ениколопова в Лаборатории молекулярного конструирования полимерных материалов в период с 2020 по 2024 год, а также частично в рамках грантов РНФ № 20-13-00025, РНФ № 22-13-00459 и РНФ №21-73-10082.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю с.н.с, к.х.н. Миленину С.А., а также руководителю отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов ИСПМ РАН академику РАН, д.х.н. Музафарову А.М. и всему коллективу лабораторий №1 и №9.

Особая благодарность Черкаеву Г.В. за ценные советы и помощь в анализе и расшифровке спектров ЯМР, а также к.х.н. Мигулину Д.А.

Отдельная благодарность доценту, д.х.н. Шифриной З.Б., д.х.н. Серенко О.А., к.х.н. Чамкиной Е.С., коллективу лабораторий №304, №301 ИНЭОС РАН, а также Ханину Д.А. за анализ термических свойств гибридных дендримеров, член-корреспонденту РАН, д.х.н. Чвалуну С.Н. и к.х.н. Бакирову А.В. за исследование фазового поведения гибридных дендримеров.

#### 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 2.1. Гибридные структуры

К гибридным наноструктурам относятся нанокомпозиты, созданные из двух или более различных материалов, что позволяет объединить их преимущества и устранить недостатки, формируя структуры с улучшенными свойствами, недостижимыми для отдельных компонентов. В последнее время разработаны различные типы гибридных наноструктур - как органические наноструктуры, включая липидные системы, полимерные наночастицы, мицеллы, дендримеры, так и неорганические - металлические наночастицы, углеродные наноматериалы, мезопористые кремниевые наночастицы, магнитные наночастицы [1]. Основная область применения таких структур связана с биомедициной.

Дендримеры – это наноразмерные макромолекулы, построенные по каскадному/древовидному принципу с четко определенным строением с молекулярной массой выше 1000 Да, имеющие полидисперсность, равную единице [2,3]. Дендримеры показывают высокую эффективность В комбинации с металлическими наночастицами [4–7] полимерами [8,9], ДНК [10,11], биологически активными молекулами [12]. Помимо этого, большой интерес вызывают супрамолекулярные структуры на основе дендримеров, как правило, одного типа [13]. К таким структурам относят статистические мегамеры [14,15], текто-дендримеры типа ядро-оболочка [16,17], протяженные 1D, 2D, 3D наноструктуры [10]. Они все также могут комбинироваться с металлическими наночастицами, ДНК [13].

Частным гибридных случаем структур являются молекулы, объединяющие в своей структуре блоки различной природы. К таким молекулам относятся блочные сополимеры линейного [18], линейно-[9,19], сополимерные щетки, гибридные разветвленного строения дендримеры, состоящие из различных блоков. Дендримеры, как правило, состоят из блоков одного типа [20], и с целью расширения области применения

проводится функционализация либо оболочки, либо полости в дендримерах. В литературе встречается немало исследований свойств таких объектов, однако синтезу гибридных дендримеров и их свойствам посвящено не так много работ.

Исследование взаимосвязи структура-свойство для макромолекул различного строения является перспективной темой исследования. Получение свойствами, материала точно заданными которые с можно предсказать/спроектировать на основе химической природы отдельных блоков, нашей способности строительных зависит ОТ связать макроскопические свойства с отдельными строительными блоками. Для этого необходимо проследить закономерности для объектов с блоками различной природы в своей структуре, а также методы их синтеза. В данной работе будет уделено наибольшее внимание поиску закономерностей в гибридных дендримерах.

## 2.2. Гибридные дендримеры и гибридные структуры на основе дендримеров

К гибридным дендримерам относятся дендримеры, которые имеют в своем составе блоки различной природы. Преимущества гибридных дендримеров заключаются в формировании новых свойств и в некоторых случаях сохранении свойств, характерных для блоков одной природы. По типу строения гибридные дендримеры можно подразделить на (а) построенные по принципу «луковая шелуха», (б) сегментные – дендроны различного типа, (в) ядро-оболочка (рис.2.1). Янус-дендримеры можно формально отнести к типу б, но в данном литературном обзоре они разбираться не будут.



Рисунок 2.1 - типы строения гибридных дендримеров: (а) «луковая шелуха», (б) сегментные, (в) ядро-оболочка

Впервые стратегия, названная «луковой шелухой», была применена проф. Rene Roy для синтеза гликодендримеров [21]. В этом подходе используются строительные блоки различного химического строения при росте генерации (рис.2.2). При этом синтез может сочетать в себе как дивергентный, так и конвергентный рост новых генераций [22,23]. Авторы выделяют среди преимуществ подобной стратегии, помимо эффективности и универсальности, возможность программирования физических/биофизических свойств дендримеров. К примеру, ЛЛЯ ингибирования адгезии бактериальных патогенов были синтезированы гибридные дендримеры, в различных слоях которых находились триазин, пентаэритритол, циклотрифосфазен, а на поверхности - чередующиеся галактозиды и маннозиды, присоединенные по реакции СиААЦ и тиол-ен Такой обеспечил присоединения, соответственно. подход точное пространственное распределение сахаров для одновременного связывания с разными лектинами [24].



Рисунок 2.2 - Последовательное построение дендритных структур по принципу «луковой шелухи», декорированных сахаром, с помощью ускоренной дивергентной стратегии [21]

В обзоре от 2018 года [25] Anne-Marie Caminade и Jean-Pierre Majoral обсуждали, как два из шести критических параметров дизайна на наноуровне (CNDP) – архитектура и элементный состав - влияют на свойства дендримеров с фосфором в структуре. Показано, что включение ферроценов, флуорофоров и металлокомплексов позволяет управлять электрохимическими, оптическими и каталитическими свойствами. К примеру, включение ферроценовых групп на различных генерациях приводило к различным электрохимическим свойствам и, как следствие, к созданию первого примера дендритного катализатора с переключателем «ON-OFF». Также, даже с одинаковой оболочкой – одними и теми же концевыми группами - дендримеры с разной внутренней архитектурой демонстрировали противоположную биологическую Фосфорные активность. дендримеры оказались эффективными, как (ITAMAM) полиамидоаминные тогда И полипропилениминовые (ППИ) дендримеры — нет.

Фосфорные дендримеры известны своей универсальностью в катализе, биомедицине И создании наноматериалов, тогда как виологены (диалкилированные 4,4'-бипиридины) обладают электрохромными, фотоактивными и антимикробными свойствами. Их комбинация открывает разработки функциональных возможности для наноматериалов с

уникальными характеристиками [26]. В [27] показан синтез дендримера, состоящего из семи различных слоев, для предполагаемого использования в катализе, медицинской химии за счет сочетания уникальных свойств, которые дает каждый из компонентов (рис.2.3). Были исследованы дендримеры с тремя различных ядрами, содержащими гидразин, фосфин или альдегидные группы, и ветвями, состоящими из а) гидрофобной связи O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=N-N(CH<sub>3</sub>)-P(S) со стабильными гидразидотиофосфиновыми молекулами; б) молекулы P=N-P=S, которые позволяют проводить региоселективные реакции внутри дендримера за счет сильной поляризации фрагмента P<sup>+</sup>-N=P-S<sup>-</sup> (например, алкилирование, комплексообразование с серой); в) функционализированные виологены. Однако, несмотря на функциональность, виологеновые фрагменты могут быть требует оптимизации токсичны, что структур для биомедицинских применений.



Рисунок 2.3 - ядра и строительные блоки дендримера, состоящего из семи различных слоев [27]

Еще одним примером дендримеров, сконструированных с использованием синтетического подхода «луковой шелухи/слоев/кожуры», гибридные объединяющие карбосилановые, являются дендримеры, фосфорные [28]. Начиная виологеновые И компоненты с гексафункционализированного фосфорного ядра, виологеновые единицы встраивали в точки разветвления, функционализируя их поверхность включением катионных карбосилановых дендронов (рис. 2.4). Полученные дендримеры содержали два вида катионов. Один образован кватернизованными единицами виологена, расположенными на внутренних ветвях, а другой - аммониевыми группами на поверхности карбосилановых дендронов. В последующих работах было показано, что эффективность связывания с тромбином у гибридных дендримеров ниже, поскольку внутренний заряд не может быть использован в полной мере из-за жесткости ядра дендримера [29]. Также было отмечено, что есть сильные отличия по эффективности в зависимости от (а) природы дендримера и (б) его размера, (в) поверхностного заряда, (г) гибкости/жесткости [30]. В целом, гибридные дендримеры, объединяющие в себе три различных блока и несколько видов катионов, не превосходят по биологической активности карбосилановые дендримеры с катионами в оболочке, однако их токсичность против раковых клеток подтверждается [31].



Рисунок 2.4 – структура гибридного дендримера, объединяющего карбосилановые, виологеновые и фосфорные компоненты [28]

Авторы разработали стратегию синтеза слоистых дендримеров, основанную на совместном использовании фосфоргидразонового и триазинпиперазинового строительных блоков (рис.2.5), что позволило получить уникальные электрохимические свойства у гибридного дендримера в сочетании со свойствами, характерными для каждого из блоков по отдельности, например, от фосфоргидразонового семейства - термическая стабильность, а от триазин-пиперазинового — пониженная растворимость [32]. Интересной особенностью стало также изменение цвета дендримеров в зависимости от генерации: если исходные соединения представляли собой белые порошки, то смешанные структуры проявляли желтые, оранжевые и красные оттенки. Также авторы акцентировали внимание на возможности отслеживания роста генераций при помощи электрохимических методов.



Рисунок 2.5 - Структура родительских дендримеров (1-Gn и 3-Gn) с двумя типами разветвлений, выделенными жирным шрифтом, и структура блоков гибридного дендримера

Яркими примерами гибридных дендримеров, построенных по принципу сегментов (рис. 16), являются дендримеры, У которых дендроны, отличаюшиеся от основной цепи, присоединены к внутренним функциональным группам (рис. 2.6) [33,34]. Для этого либо на стадии роста основной цепи, либо последующей постмодификацией каскада создаются высокореакционные центры, которые позволяют потом «растить» дендроны до третьей генерации внутри полостей. В первой работе Jean-Pierre Majoral проводил поэтапный синтез дендрона внутри основного дендримера по схеме, представленной на рисунке 2.6 [33]. Во второй работе использовали дивергентный подход с присоединением к внутренним реакционным центрам Преимущества целого дендрона. второго подхода заключались В одностадийном синтезе, однако эта одна стадия длилась 10 дней [34]. Авторы продемонстрировали, что внутренние полости дендримеров могут быть функционализированы использованы пошагового И для синтеза дополнительных дендритных структур, что открывает новые возможности для создания сложных молекулярных архитектур.



Рисунок 2.6 – пошаговый синтез шести дендронов другого типа внутри основного дендримера [33]

Интересными примерами сочетания гибкого ядра и относительно жесткой оболочки по 3-му типу (рис.1в) являются дендримеры с полиэтиленгликолевым (ПЭГ) ядром и фосфоргидразоновой оболочкой. Эти структуры сочетают в себе свойства фосфорных дендримеров, включая каталитическую активность и потенциал для биомедицинских применений, с высокой растворимостью ПЭГ в воде. Для синтеза использовались три типа ПЭГ с разной молекулярной массой (ПЭГ300, ПЭГ1000, ПЭГ2000). При этом с ПЭГ1000 и ПЭГ2000 удалось получить только структуры низких генераций из-за пространственных затруднений, тогда как с ПЭГ300 синтез проходил более эффективно, однако в этой работе также не были продемонстрированы больших результаты с дендримерами генераций. Финальная функционализации поверхности дендримеров азотсодержащими лигандами позволила придать им способность к комплексообразованию с металлами, что открыло перспективы их использования в катализе и медицине. Однако полученные комплексы с CuCl<sub>2</sub> оказались нерастворимыми в воде, что требует дальнейших модификаций структуры. Авторы утверждают, что перспективным направлением является включение ПЭГ-фрагментов не только в ядро, но и в оболочку дендримеров, что может оптимизировать их свойства.

Примером послойного сочетания двух достаточно гибких блоков в одной молекуле – полиамидоаминных и кремнийорганических – являются гибридные ПАМАМОС дендримеры (рис. 2.7) [35,36]. Основная идея синтеза таких гибридных дендримеров заключалась в получении нового типа глобулярных нано-масштабированных молекул, которые содержали бы различные комбинации гидрофильных внутренних ПАМАМ и гидрофобных внешних силиконовых «слоев», что привело бы к новым, интересным и настраиваемым поверхностным свойствам получаемых материалов. И, действительно, такие «обратные мицеллы» значительно более стабильны к изменениям растворителей, рН, температуры или химическому воздействию, а их свойства можно легко регулировать, изменяя параметры состава, включая генерацию внутренней части ПАМАМ, молекулярную плотность, число генераций и тип кремнийорганической оболочки.



Рисунок 2.7 - Обобщенное представление структуры дендримера ПАМАМОС. Красный: внутренние ячейки ветвления ПАМАМ; синий: внешние кремнийорганические ячейки. Х: инертные или

реакционноспособные концевые группы; числа 1, 2, 3, 4, ... обозначают генерации; буквы; справа некоторые примеры ПАМАМОС дендримеров [35,36]

Физико-химические свойства карбосилановых дендримеров с различными функциональными оболочками (этиленоксидной [37], фенилэтильной [38], силоксановой [39,40], карборановой [41] и т.д) были подробно исследованы группами под руководством Музафарова А.М. Далее будут описываться лишь некоторые из этих работ, поскольку все они уже были достаточно подробно описаны в обзорах и диссертациях [3].

Были исследованы свойства гибридных мягких карбосилансилоксановых дендримеров, полученных по реакции гидросилирования полиаллильных дендримеров с 1,1,1,3,5,5,5- гептаметилтрисилоксаном (рис. 2.8) [40]. Внешний силоксановый слой влиял на температуру стеклования, но незначительно, В отличие от введения циклосилоксанов пентаметилтрициклотрисилоксанов и гептаметилтетрациклосилоксанов - в оболочку карбосиланового дендримера, где понижение было существенным с -87 до -66/-42 °C, в зависимости от типа цикла [39]. Однако, изменение природы и подвижности внешнего слоя не изменило качественно

реологические свойства карбосилановых дендримеров высоких генераций, поскольку, как и для дендримеров с бутильной оболочкой [42], наблюдался скачок вязкости расплава дендримера с увеличением генерации дендримера.



Рисунок 2.8 - Гомологический ряд полученных карбосилановых дендримеров G4 (OTMS), G6 (OTMS) и G7 (OTMS) с нефункциональной силоксановой оболочкой, схематически показанной красным цветом. [40]

Пример введения жесткого фрагмента в оболочку дендримера и его влияние на физико-химические свойства был показан Миняйло Е.О. и др. на примере карборанкарбосилановых дендримеров высоких генераций [41]. У гибридных дендримеров с 1 по 5 генерацию, полученных как по механизму реакции тиол-ен присоединения с плотной карборанильной оболочкой, так и по механизму реакции гидросилирования с разреженной оболочкой, наблюдается только температура стеклования, за которую ответственна карборанильная оболочка. Молекулярная подвижность гибкого ядра за счет жесткой оболочки заморожена, и поэтому температуры стеклования карбосиланового ядра не наблюдается.

В литературе присутствует всего два примера гибридных дендримеров с блоками, сильно различающимися по жесткости. Ранее группами под руководством З.Б. Шифриной и А.М. Музафарова были получены дендримеры с гибким карбосилановым ядром 1 и 2 генерации и жесткой ароматической оболочкой из тетрафенилциклогексадиена по реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера (рис. 2.9) [43]. Синтезированные дендримеры продемонстрировали заметно отличающееся термическое поведение по сравнению с дендримерами, состоящими либо из полностью карбосилановых, либо из фениленовых блоков [44]. По данным ДСК наблюдалась увеличенная температура стеклования по сравнению с полностью карбосилановым дендримером. Причем, с увеличением генерации полифениленового слоя увеличивалась и температура стеклования. С другой стороны, полностью фениленовый дендример не проявлял ни стеклования, ни других фазовых переходов ниже температуры разложения из-за полной жесткости. Такие дендримеры не показывали способность к упорядочению.



Рисунок 2.9 – Структуры гибридных дендримеров с карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой, полученных по реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера [43]

Также были получены по реакции СиААЦ гибридные дендримеры со структурой «наоборот»: жесткое полифениленовое ядро 1 генерации и гибкая карбосилановая оболочка 1, 2, 3 генерации (рис. 2.10) [45]. Были исследованы их термические свойства. Температуры стеклования и плавления уменьшались с ростом генерации, что связано с увеличением доли карбосилановой части в дендримере. Было проведено малоугловое рассеивание рентгеновских лучей, а также молекулярное моделирование, которое показало, что для первой и второй генерации наблюдается гексагональная фаза, а для третьей орторомбическая. Такое изменение связано с увеличением длины карбосилановых фрагментов, которые мешают плотной упаковке и вызывают смещение по оси, приводя к орторомбической упаковке.



Рисунок 2.10 - Структуры дендримеров с полифениленовым ядром и карбосилановой оболочкой [45]

К гибридным дендримерным системам часто относят структуры, сконструированные по типу жесткое неорганическое ядро и гибкая дендримероподобная оболочка. Например, группа Z. Gu продемонстрировала синтез и свойства супрамолекулярных гибридных дендримеров (СГД) на основе квантовых точек и пептидных дендронов, функционализированных аргинином и липоевой кислотой, для последующей самосборки [46]. Квантовые точки выбраны в качестве модельного ядра из-за своих флуоресцентных свойств, однако также можно использовать наночастицы оксида железа, золотые наночастицы в зависимости от практического применения данных объектов. Стратегия в значительной степени повышает эффективность трансфекции генов СГД приблизительно в 50000 раз по сравнению с отдельными пептидными дендронами.

Частным случаем гибридных дендримерных структур являются дендримеры с полиэдральным олигомерным силсеквиоксаном (ПОСС) в качестве ядра, или в составе оболочки [47]. Существует три типа (рис.2.11) гибридных дендримеров с ПОСС в составе: (а) ПОСС в качестве ядра, (б) ПОСС в качестве повторяющейся единицы, (в) ПОСС в оболочке [47]. Встречается достаточно много работ, где ПОСС используется в качестве ядра, что позволяет достичь сферичной формы быстрее, чем в случае классического дендримера, из-за повышенной функциональности, размера и формы ПОСС. В контексте данной работы больший интерес представляют объекты с ПОСС в оболочке. Группа Dvornic et al. впервые сообщила о гибридных дендритных полиамидоамина-ПОСС, материалах на основе полученных путем модификации ПАМАМ поверхностной дендримеров с изоцианатоизобутил ПОСС. Свойства функционализированным регулировались изменением генерации дендримеров и содержания ПОСС [48]. Увеличение ПОСС, количества присоединенных дендримеру, К увеличивает растворимость в хлороформе, толуоле, ТГФ – типичных растворителях для ПОСС, в то время как генерация ядра дендримера никак не влияет на растворимость. Заполнение оболочки до 50% ПОСС увеличивало температуру стеклования по сравнению с исходными ПАМАМ дендримерами, более 50% приводило к исчезновению температур стеклования. Также наблюдался рост температур стеклования с увеличением генерации дендримера. При заполнении на 25 % и выше появлялась температура плавления, которая незначительно зависела от номера генерации ядра. Авторы утверждают, что ПОСС В оболочке определяют основной режим взаимодействия С окружающей средой, например, растворимость, температуры перехода.



Рисунок 2.11 – Схема гибридных дендримеров на основе ПОСС: (a) ПОСС в качестве ядра, (б) ПОСС в качестве повторяющейся единицы, (в) ПОСС в оболочке

М. Frederick Hawthorne и коллеги синтезировали аналог ПАМАМ дендримера 4 генерации (по весу, размеру и функциональности оболочки), используя додекагидроксипроизводное клозо-додекаборана (closo-dodecaborane) в качестве ядра [49]. Однако, такие гибридные дендримеры были получены с меньшим выходом и имели инкапсулирующую способность ниже из-за высокой плотности ветвей уже к 4 генерации из-за высокой функциональности ядра.

#### 2.3. Упорядочение в дендримерных структурах

Проектирование самособирающихся материалов, свойства которых можно предсказать/спроектировать на основе химической природы отдельных строительных блоков, зависит от нашей способности связать макроскопические свойства с отдельными строительными блоками [50]. Широко исследовано поведение линейных диблок-сополимеров [51–53], однако включение кристаллизующихся блоков в блок-сополимеры вносит

дополнительную сложность в их поведение микрофазного разделения. кристаллических Морфологическое развитие В блок-сополимерах контролируется двумя конкурирующими механизмами самоорганизации, а именно микрофазным разделением и кристаллизацией. В результате эти блоксополимеры демонстрируют более богатое фазовое поведение, которое предсказать [54–56]. B сложнее случае дендримеров моделирование поведения и свойств у дендримеров с блоками, склонными к упорядочению, становится еще более сложным. В данном разделе не будут описываться гибридные амфифильные дендримеры, янус-дендримеры различных вариаций, дендроны, самособирающиеся в супрамолекулярные дендримеры [57], супрамолекулярные дендримеры организовывающиеся в хиральные, спиральные супрамолекулярные колонны и сферы [58].

К гибридным дендримерам, способным к самоорганизации, можно ПАМАМ, отнести жидкокристаллические дендримеры полипропилениминовые (ППИ) дендримеры с мезогенными группами в оболочке [59]. В контексте данной работы мы больше заинтересованы в исследовании свойств карбосилановых дендримеров с различными оболочке (рис. 2.12) [60-62].мезогенными группами В Интерес исследователей, прежде всего, был сосредоточен на изучении результата сочетания сферической формы ядра дендримера со стремлением жестких стержней к упорядочению. Были проведены подробнейшие исследования фазового поведения и термических свойств дендримеров как с полностью заполненной мезогеными группами оболочкой, так и со статистическим, блочным распределением мезогенных групп [61], а также дендримеров с различными генерациями карбосиланового ядра и также разной длиной спейсера между ядром и мезогенными группами.



Рисунок 2.12 – Общая схема жидко-кристаллических дендримеров Основные выводы по зависимости фазового/ термического поведения от строения карбосилановых дендримеров с мезогенными группами в оболочке заключаются в следующем. Для всех генераций дендримеров характерно сочетание двух различных термических характеристик: повышенная температура стеклования (по сравнению с чисто карбосилановыми аналогами) изотропизации, обусловленных наличие температур плавления И И присутствием мезогенных групп. До четвертой генерации наблюдается слоистая упаковка, где расстояние между слоями мезогенных групп увеличивается с ростом генерации. Увеличение номера генерации приводит к уменьшению степени кристалличности дендримеров, увеличению температуры изотропизации, не влияет на температуру стеклования. Увеличение длины спейсера между гибкой частью и мезогенными группами приводит к увеличению температуры И энтальпии изотропизации, значительному увеличению диапазона существования ЖК-фазы. Начиная с пятой генерации при повышенных температурах слоистая мезофаза переходит в колончатую (рис. 2.13), поскольку объемная гибкая карбосилановая часть оказывает большее влияние на упаковку и молекулы принимают форму "вытянутого сплющенного диска"[63].



Рисунок 2.13 - Схематические диаграммы возможных структур и молекулярных упаковок, образованных карбосилановым ЖК дендримером 5 генерации при различных температурах. (а) Пластинчатая SmA мезофаза, 40 °C; (b) колончатая структура с прямоугольным порядком эллипсоидальных столбцов при 70 °C (Colrec); (c) гексагональная неупорядоченная колончатая фаза (Colhd) с молекулами дендримера округлой формыпри 130 °C [63]

Hee-Tae Jung и коллеги разработали сверхплотные однодоменные массивы гексагональных колончатых структур [64] на основе молекул (рис. 2.14 abc)., которые авторы относят к дендримерам, хотя это не так в соответствии с общепринятой классификацией [2,14]. Путем отжига тонких пленок дендримеров между двумя плоскими твердыми поверхностями создаются отдельные домены гексагональных колончатых структур размером 4.5 макроскопических больших нм на площадях, ориентированных перпендикулярно поверхности (рис. 2.14efhg). Это открытие имеет важное значение с точки зрения управления органическими мягкими строительными блоками.



Рисунок 2.14 - Схематическая иллюстрация, показывающая этапы процедуры изготовления однодоменных колончатых структур, включая (е) осаждение тонкой пленки дендримера на нижнюю подложки, (f) покрытие тонкой пленки дендримера верхней поверхностью (ПДМС), (g) формирование однодоменного колончатого дендримера путем отжига с помощью двух плоских поверхностей, и (h) удаление верхней плоской поверхности после завершения отжига

В последующей работе [65] был создан ограничивающий шаблон литографии методом блок-сополимера полистирола-ИЗ полиметилметакрилата, в который затем методом вращающейся подложки был загружен «дендример» и проведен отжиг с упорядочением дендримеров 2.15). Ориентация наноструктур с размерами (рис. около 5 HM параллельном и перпендикулярном направлениях контролировалась В шаблона направляющего благодаря эффекту относительно оси геометрического закрепления И эффекту физического закрепления поверхности.



Рисунок 2.15 - (а) Схематическое изображение изготовления направляющего шаблона на основе самосборки ППГ и направленной самосборки колонок супрамолекулярного дендримера с использованием направляющего шаблона. Молекулярная структура и поведение при самосборке (b) блок-сополимера, сформированного в виде ламели, и (c) супрамолекулярного дендримера конической формы

большая Фактически, описанных примеров часть выше гибридные самоорганизующихся дендримеров, включая карбосиланфениленовые дендримеры [45], карбосилановые дендримеры с мезогенными группами в оболочке, не сводится к упорядочению самой дендримерной структуры. Самоорганизация структуры происходит за счет включенных в структуру фрагментов склонных к упорядочению, а гибкая дендримерная матрица выступает качестве В «носителя» для кристаллизующихся структурных фрагментов.

Фосфорсодержащие дендримеры до 12 генерации с анизометрической формой повторяющихся единиц в структуре способны к самоорганизации в жидкокристаллическую фазу под комбинированным воздействием температуры и давления [66]. При этом, скорее всего, молекулы принимают форму образуют термодинамически стабильную диска И не жидкокристаллическую (ЖК) фазу. Это свойство может быть использовано в разработке умных материалов и сенсорных систем.

В литературных источниках встречается всего один пример получения монокристаллов из дендримеров. Методом циклоприсоединения Дильса-Альдера получена серия полифениленовых дендримеров первой генерации на основе трех различных ядер и определены их монокристаллические структуры [67]. Успех получения монокристаллических структур заключался В блокировке внутреннего вращения фенильных групп, уменьшения степеней свободы использования гексафенилбензола (ГФБ), за счет а не пентафенилбензола (ПФБ). При этом, представлены примеры только первых генераций, которые, по сути, не являются полноценными дендримерами [2]. Насколько нам известно, авторы не наблюдали упорядочение более высоких генераций полифениленовых дендримеров.

Карбосилановые дендримеры высоких генераций (выше 5) проявляют свойства макромолекул и частиц за счет своей идеальной, точно определенной архитектуры и образования сферической формы. Кристаллизация таких идеальных сфер является закономерным итогом, однако ранее не была показана. Бакиров А.В. и коллеги показали успешную кристаллизацию карбосилановых дендримеров высоких генераций с использованием процедуры отжига растворителя [68]. Ранее ими же было исследовано образование кубической мезофазы пластического типа объёмно-С центрированной кубической симметрией шестой для генерации карбосиланового дендримера, и отсутствие такого же упорядочения для 6, 7 и 8 генерации, причем нагрев и охлаждение не улучшали упаковку [69]. Процесс отжига в парах растворителя решил проблему упорядочения для дендримеров 7 и 8 генерации и привел к образованию бездефектной кристаллической структуры за счет увеличения сферичности во время набухания и изменения упаковки во время отжига (рис.2.16).



Рисунок 2.16 – Изменение симметрии упаковки в результате последовательного набухания и отжига 6 генерации полибутильного карбосиланового дендримера

Таким образом, в процессах самоупорядочения дендримеров можно разделить два механизма – за счет включения элементов структуры, склонных к упорядочению, и в силу близкой к идеальной сферичности дендримеров высоких генераций не содержащих подобных структурных фрагментов.

# 2.4. Синтез дендримеров с использованием реакций «клик-химии» и подходов быстрого синтеза

Создание эффективных методов синтеза дендримерных структур остается важной научной задачей, поскольку это позволяет минимизировать трудоемкие этапы, такие как активация/защита мономеров, проведение реакций конденсации и хроматографическая очистка. В литературе описаны подходы, направленные на сокращение числа стадий синтеза и повышение выхода целевых продуктов. Среди них выделяются: «клик-химия» — один из наиболее распространенных эффективных [70–72], методов И двухступенчатый конвергентный синтез, использование разветвленных мономеров, двухэкспоненциальный [73] и ортогональный [74] рост генераций дендримеров, а также их комбинации [75–77]. В 2012 году опубликован обзор, посвящённый методам ускоренного получения дендримеров, включая применение хемоселективных методик, ортогональный рост, синтез в одном реакторе — «one-pot», формирование гетерофункциональных дендримеров путём комбинирования двух различных блоков, а также соединения дендримеров с монодендронами. [78]. Таким образом, развитие ускоренных методик существенно упрощает получение ключевых макромолекул, обладающих значительным потенциалом для практического применения [71,79,80].

Стратегия, разработанная. D.P. Poudel и Taylor R.T, позволяет легко модифицировать полиуретановые дендримеры на поздних стадиях за счёт комбинации тиол-ен присоединения и однореакторной многокомпонентной реакции Курциуса (рис.2.17). Этот подход позволяет синтезировать как симметричные, так и несимметричные Янус-дендримеры с контролируемой архитектурой. Были разработаны 2 схемы: «клик и присоединение» для модификации дендронов и «присоединение и клик» для постпомодификации дендронов и «присоединение и клик» для постпомодификации дендронов и «присоединение и клик» для постпомодификации дендронов и центен-1-ол в качестве периферийных групп [81]. В последующей работе [82] для повышения стабильности и функциональности были введены длинные алифатические спейсеры на основе 5-гидрокси-1,3-диацилдиазида, что упростило модификацию на заключительных стадиях.



Рисунок 2.17 - Общая схема синтеза полиуретанового дендримера с использованием реакции тиол-ен присоединения

Для карбосилан-силоксановых дендримеров синтеза применяют комбинированный подход, объединяющий реакции Михаэля и тиол-ен присоединения. Этот метод отличается простотой и высокой эффективностью [83]. Использование предварительно подготовленных блоков позволяет синтезировать дендример пятой генерации всего за одни сутки. Процесс осуществляется поэтапно в мягких условиях без применения металлических катализаторов. На первом этапе взаимодействие соединения М1 с 1,2дитиоэтаном (рис. 2.18) при комнатной температуре в присутствии следовых количеств 1,8-диаза-7-би-цикло[5.4.0]ундецена (DBU) приводит К образованию дендримера первой генерации (G1) за 30 минут. Для получения G2 под действием УФ-излучения используется фотоинициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, что сокращает время реакции до 10 минут. Таким образом, метод обеспечивает быстрое и контролируемое наращивание дендримерных структур.


Рисунок 2.18 - Общая схема синтеза второй генерации [83] Благодаря сочетанию оптимизированных условий замещения азидов и термическому ААЦ, упрощенных процедур и строгому соблюдению принципов зеленой химии, менее чем за 12 часов был синтезирован и охарактеризован дендример G5 с 96 концевыми группами, а вновь образованный триазол был успешно использован для облегчения пространства, периферийного исследования дендритного химического декорирования дендримеров и простой настройки дендритных свойств [84].

Наоtian Sun и соавторы в работе 2019 г. получили диазидосодержащие дендроны до четвёртой генерации для последующего синтеза L-D сополимеров с чередующимися структурами [85]. Дендроны синтезировались путём последовательного повторения реакций тиол-ен присоединения и этерификации, что обеспечивало контролируемый рост структуры. В результате был получен гидрофобный дендрон четвёртой генерации, модифицированный двумя азидными группами, с молекулярной массой 8 кДа и 32 концевыми группами.

В исследовании Sandra García-Gallego и соавторов был представлен ускоренный метод синтеза дендримеров с внутренней гетерослойной

конфигурацией на основе мономеров типа AB<sub>2</sub> + CD<sub>2</sub> [86]. Использовались четыре последовательно проводимые хемоселективные реакции: тиол-ен присоединение, амидирование, этерификация И азид-алкиновое циклоприсоединение (рис. Такой подход 2.19). позволил исключить промежуточные стадии защиты и деблокировки функциональных групп, что ускорило процесс синтеза. Для поддержания целевого размера дендримеров на каждой стадии применялся небольшой избыток реагентов (от 1,02 до 1,5 экв.). Принципиальным достижением стало использование единого реактора, что существенно сократило общее время синтеза, минимизировало этапы очистки и повысило выход продукта. В результате дендример четвёртой генерации был выделен с высоким выходом (89%) за менее чем 2,5 часа, требуя всего одной стадии очистки. Данный метод демонстрирует перспективность интеграции хемоселективных реакций в синтез сложных макромолекулярных структур, обеспечивая высокую эффективность И воспроизводимость результатов.



Рисунок 2.19 - а) схема подхода к синтезу дендримера в одном реакторе б) химические реакции, включающие 4 мономера [86]

Для создания нового класса гликосодержащих дендримеров большого размера, содержащих 36 функциональных групп на периферии, был применён двухстадийный конвергентный метод. Вначале ядро синтезировали с использованием дивергентного подхода, затем гликодендрон формировался по конвергентному принципу. В конечном этапе обе структуры объединяли с помощью реакции азид-алкинового циклоприсоединения (СиААЦ) в течение 3 часов. Особенностью данной работы является применение динуклеарного комплекса Cu(I) в качестве катализатора, что позволило получить продукт быстро, с высокой селективностью и выходом [87].

В рамках дивергентного подхода был разработан новый маннозилированный «гликодендример 1» первой генерации, в структуре которого содержались дипептидные звенья глицин-*β*-аланина и триазольные внутренние звенья [88]. На периферии располагался кластер из девяти маннозильных остатков. Ключевыми реакциями синтеза выступили этерификация И азид-алкиновое циклоприсоединение. Данный гликодендример проявил перспективную in vitro биологическую активность.

В исследовании представлена стратегия синтеза высокомолекулярных мультивалентных гликофуллеренов, которые рассматриваются как аналоги дендримеров из-за их глобулярной структуры, большого размера и высокой мультивалентности [89]. Авторами был разработан метод получения водорастворимых тридекафуллеренов, содержащих до 120 моносахаридных остатков на периферии. В качестве ядра и точек ветвления использовались фуллерены, а ключевой этап синтеза включал азид-алкиновое циклоприсоединение (СиААЦ). Уже ко второй генерации достигалась молекулярная масса порядка 56 кДа [90]. В последующей работе [89] метод был усовершенствован за счёт использования безмедной «клик-химии» (SPAAC), увеличенной длины спейсеров на основе полиэтиленгликоля и различных точек ветвления, что обеспечило блочный тип сборки. Это позволило получить растворимую в воде структуру с 360 дисахаридами в оболочке и общей молекулярной массой, значительно превышающей 56 кДа 2.20). Благодаря высокой (рис. сочетанию мультивалентности И оптимизированного размера, данные молекулы обладают выдающимся антивирусным потенциалом, что делает их перспективными кандидатами для разработки противовирусных препаратов.



Рисунок 2.20 - Тридекафуллерен 32, дополненный 360 1,2маннобиозидными звеньями с использованием «клик» химии [89]

Guillaume Rousseau и соавторы разработали стратегию конвергентного синтеза полистирольных наночастиц с дендримероподобной оболочкой [91], используя покрытые азидными группами наночастицы (NPN3) в качестве платформы для ковалентного связывания дендронов ПАМАМ (G0.5 и G1.5). В результате были получены стабильные сферические структуры диаметром 15–20 нм (рис. 2.21), обладающие высокой степенью функционализации (насыщение оболочки 70–85%). Основное сходство с дендримерами заключается в наличии трёх ключевых архитектурных компонентов: ядра (полистирольная матрица), внутренней дендронной оболочки и множества периферических функциональных групп. Это приближает синтезированные частицы по функциональности к ПАМАМ дендримерам восьмой генерации, а по размеру – к текто-дендримерам типа «ядро-оболочка». Использование наночастиц в качестве основы позволило создать дендримероподобные структуры с высокой плотностью реакционноспособных групп, которые

можно использовать для дальнейшей модификации. Синтез проводился в мягких условиях, используя CuAAЦ реакцию с катализатором CuSO<sub>4</sub>/аскорбат натрия в водной среде без органических растворителей. Важно отметить, что благодаря жёсткости полистирольного ядра реакции функционализации происходили исключительно на поверхности, не затрагивая внутреннюю структуру наночастиц, что обеспечило контроль над расположением активных центров. Таким образом, полученные гибридные структуры представляют собой эффективную альтернативу традиционным дендримерам, сочетая высокую степень функциональности с возможностью контролируемой модификации их поверхности.



Рисунок 2.21 - Строение полученных наночастиц [91]

Таким образом, использование реакций «клик-химии», в особенности азид-алкинового циклоприсоединения, является перспективным методом получения дендримеров из-за увеличения скорости и выхода реакции, а также упрощения синтетических методик [79]. Азид-алкиновое циклоприсоединение может эффективно использоваться для синтеза дендримеров, как в случаях постадийного роста молекулы [88], так и при сборке блоков – сочетания дивергентного и конвергентного подхода [87,90].

#### 2.5. Выводы из литературного обзора

Исследование дендримерных молекул по-прежнему является динамично развивающейся областью полимерной науки. Рассмотрев различные виды упорядочения и процессы самоорганизации дендримеров, можно сделать вывод, что вариант упорядочения ранних генераций представляет особый интерес, поскольку он может быть реализован на дендримерах различных генераций и управляется за счет внесения элементов структуры со специфическим характером взаимодействия, а также гибкости спейсерных фрагментов, обеспечивающих необходимую для этого свободу движения. Современные методы синтеза дендримеров, включая «клик-реакции», значительно ускоряют и расширяют их получение и структурное разнообразие (гибкоцепные, жесткоцепные, гибридные, с полимерными спейсерами, ЖКфрагментами). Поэтому наиболее перспективным и динамичным вариантом синтеза дендримеров, способных к самоупорядочению, является введение фрагментов с использованием клик-реакций, и, в частности, азид-алкинового циклоприсоединения.

Ранее было показано, что гибридные дендримеры с полифениленовым ядром 1 генерации и карбосилановой оболочкой с 1 по 3 генерацию, полученные по СиААЦ, образуют мезофазы с различным типом упаковки в зависимости от номера генерации оболочки. В данной работе планируется исследовать влияние аналогичных полифениленовых фрагментов, введенных во внешнюю сферу, на возможность самоорганизации дендримеров. Исходя из литературного обзора, в этом случае необходимо уделить внимание не только синтетической методике, но и геометрии молекулы.

Таким образом, разработка альтернативных подходов к эффективному получению дендримеров на основе карбосиланового ядра, в том числе и гибридных дендримеров, способных к самоупорядочению, является актуальной темой исследования.

#### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из литературного обзора, для сборки дендримеров с гибким карбосилановым ядром и жесткой полифениленовой оболочкой был выбран наиболее перспективный подход с использованием метода «азид-алкинового циклоприсоединения», катализируемого Cu(I). В качестве основы были выбраны хорошо известные, разработанные в ИСПМ РАН полиаллильные карбосилановые дендримеры [42,69,92].

Для получения конечных дендримеров по реакции азид-алкинового циклоприсоединения возможно использование нескольких подходов – синтез карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой или, наоборот, с этинильной оболочкой. Дендримеры с ацетиленовыми группами в оболочке встречаются В литературе, однако ИХ синтез является довольно многостадийным, дорогостоящим, длительным и плохо масштабируемым. Классические варианты синтеза основаны на этерификации пропаргиловым карбоксильных либо, наоборот, спиртом групп, алкиновыми кислотами/ангидридами; использовании пропаргилхлорида/бромида ДЛЯ взаимодействия с карбоксильной группой; введении готовых блоков в структуру (схема 3.1). Помимо этого, при таких методиках синтеза в структуру фрагменты, вводятся дополнительные которые могут менять термоокислительную стабильность карбосилановых дендримеров [41].



Схема 3.1 – примеры схем получения дендримеров с ацетиленовой оболочкой (a) [93], (б) [94], (в) [21]

С карбосилановых другой стороны, синтез азидной оболочки дендримеров выглядит намного предпочтительней, в том числе в связи с доступностью и логикой использования реагентов. Известны классические варианты получения азидной оболочки на дендримерах, которые основаны на многостадийном синтезе с получением галогенфункционализированного дендримера и последующем замещении галогена на азид [95-97]. Любая подобная сталкивается увеличении схема при количества реакционноспособных групп и молекулярной массы с неполным замещением галогена на азид, что наблюдается, как и на высоких генерациях дендримеров [98], так и на полимерах. На схеме 3.2 представлены три подхода по получению дендримеров с азидной оболочкой.



Схема 3.2 – Основные подходы по получению кремний содержащих дендримеров с азидами в оболочке

## 3.1 Получение карбосилановых и карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой

На первом этапе работы нами выбран подход гидросилирования полиаллильного карбосиланового дендримера галогенсодержащей молекулой замещением галогена азидную последующим на группу. Метод И модификации карбосилановых дендримеров состоял из двухстадийного подхода, где на первом этапе проводили гидросилирование аллильных групп карбосиланового дендримера (G1Si<sub>5</sub>All<sub>8</sub> – 1, G2Si<sub>13</sub>All<sub>16</sub> - 2, G3Si<sub>29</sub>All<sub>32</sub> - 3) в оболочке 3-хлорпропилдиметилсиланом  $(\mathbf{4})$ И затем замешение хлорпропильных групп на азидопропильные (схема 3.3). Такой подход с введением галогеновой группы в структуру и ее последующим замещением распространен для введения азидных групп, в том числе и для получения [95,98,99]. 3-хлорпропилдиметилсилан дендримеров (4) получали ПО описанному ранее методу [100].



Схема 3.3 - Схема получения карбосиланового дендримера с азидопропильной оболочкой G1Si<sub>13</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub> (**6**) на примере 1ой генерации

Гидросилилирование на первом этапе проводили при комнатной температуре в растворе толуола с использованием катализатора Карстеда. Продукты были получены с количественным выходом и высокой чистотой, практически без изомеризации при присоединении (рисунок 3.1). Замещение атома хлора на азидную группу проводили в ДМФА с небольшим избытком азида натрия и каталитическим количеством тетрабутиламмоний йодида (ТБАИ) при 80 - 100 °С в течение 24-50 часов, контролируя степень прохождения по <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии (рисунок 3.2). Таким образом, были получены 1-я, 2-я генерации карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой G1Si<sub>13</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub> (6) и G2Si<sub>29</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>16</sub> (8). Чистота полученных дендримеров была подтверждена методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (рисунок 3.2), <sup>1</sup>Н, <sup>13</sup>С, <sup>29</sup>Si ЯМР спектроскопии (S.I. в [101]). Полученные дендримеры представляли собой прозрачные, бесцветные жидкости.



Рисунок 3.1 - Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР 1-ой генерации карбосиланового дендримера с аллильной оболочкой (1) с хлорпропильной (5) и азидопропильной оболочкой (6)



Рисунок 3.2 – Кривые ГПХ G1Si13(N3)8 (6) и G2Si29(N3)16 (8)

Однако разработанная схема получения карбосилановых дендримеров 1-ой и 2-ой генерации [101] с терминальными азидопропильными группами не позволила получить дендримеры большей генерации, так как последняя стадия нуклеофильного замещения атома хлора в хлорпропильном фрагменте на азидопропильную группу приводила к образованию высокомолекулярного продукта. На рис. 3.3а показан спектр 3-ей генерации G3Si<sub>62</sub>Cl<sub>32</sub> (**9**) после гидросилилирования 3-ей генерации полиаллильного карбосиланового дендримера, на котором видно, что гидросилилирование прошло с полной конверсией аллильных групп. На рис. 3.3b на протонном спектре G3Si<sub>62</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>32</sub> (**10**) наблюдается несоответствие интегрирования сигналов, а также большое количество сигналов метильной группы при атоме кремния со сдвигами в слабое поле, а на ГПХ кривых G3Si<sub>62</sub>Cl<sub>32</sub> (9) и G3Si<sub>62</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>32</sub> (10) - увеличение доли высокомолекулярного продукта (рис. 3.4). Мы предполагаем, что это связано с увеличенным количеством межмолекулярных взаимодействий, приводящих к протеканию большого количества побочных реакций, и, как следствие, нарастанию молекулярной массы.



В связи с этим, нами была разработана новая схема получения карбосилановых дендримеров с терминальными азидными группами с использованием молекулы 1-(11-азидоундецил)-1,1,3,3тетраметилдисилоксана (13), уже содержащей азидную группу в своем составе (схема 3.2). Ключевая дифункциональная молекула с двумя различными типами функций - азидной и гидридсилильной - была получена в результате гидросилилирования ундецененазида (11)избытком реакции тетраметилдисилоксана (12) (схема 3.2). Такой подход, использующий избыток тетраметилдисилоксана в реакции гидросилилирования для введения гидридсилильной функции, является довольно популярным и эффективным в химии карбосилановых дендримеров. [63,102–105]. Однако, до этого момента он не был применен для введения азидных групп. Также, использование ундеценхлорида и соответствующего ундеценазида обусловлено более простым и безопасным протеканием реакции гидросилилирования, в отличие от аллилхлорида и соответствующего ему аллилазида [106,107]. Введение азидной функции по реакции гидросилилирования само по себе является большой удачей, поскольку обычно гидросилилирование низкомолекулярных молекул с азидными фрагментами протекает достаточно тяжело. Соединение 13 было получено нами впервые, а его выход составил 80 %. Такая новая бифункциональная молекула открывает широкие возможности по функционализации карбосилановых и других дендримеров с использованием реакций СиААЦ и гидросилилирования.







Рисунок 3.5 - <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) соединения **13** (а), ГПХ кривая (б), <sup>29</sup>Si ЯМР соединения **13** 

Последующая стадия введения функциональной азидной группы на длинном ундеценовом спейсере с диметилсилоксановым мостиком в оболочку дендримеров также протекала по реакции гидросилилирования (схема 3.5). При таком подходе была исключена стадия замещения терминальных галогенов на азидные группы в дендримерах, что, по-видимому, позволило избежать побочных процессов на высоких генерациях, как это наблюдалось у ранее синтезированных дендримеров с азидными группами на периферии, полученных реакцией нуклеофильного замещения хлора на азид [95,98,99].



Схема 3.5 – Синтез карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой на примере G1Si<sub>21</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub> (**14**)

Ход реакции контролировался по <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии (рис. 3.6). С 1ой по 3-ю генерацию гидросилилирование проходило с полной конверсией аллильных групп при комнатной температуре, для 3-ей генерации - при 60 °С. Чистота дендримеров после препаративной очистки подтверждалась методом ГПХ (рис. 3.7). Таким образом, были получены карбосилансилоксановые дендримеры 1-ой, 2-ой, 3-ей генерации с 8-ю, 16-ю и 32-мя азидными группами (соединения 14, 15, 16) соответственно, с выходом после препаративной очистки методом ГПХ - 77-80% [110].



Рисунок 3.6 - <sup>1</sup>Н ЯМР спектры 1-ой (а), 2-ой (б), 3-ей (в) генерации карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой (14 - a, 15 - b, 16 - b)



Рисунок 3.7 - ГПХ кривые дендримеров 14, 15, 16

Таким образом, были получены карбосилановые дендримеры с азидопропильной оболочкой 1-ой и 2-ой генерации (6 и 8) и карбосилансилоксановые дендримеры с азидной оболочкой 1-ой, 2-ой, 3-ей генерации (14, 15, 16) (рис. 3.8)



Рисунок 3.8 – Структуры полученных дендримеров с азидной оболочкой

оболочкой Карбосилансилоксановые дендримеры с азидной представляют собой прозрачные, бесцветные на 1 генерации и чуть розоватые на последующих генерациях жидкости. Дендримеры с азидной оболочкой являются достаточно стабильными соединениями, в отличие от дендримеров с хлорсилановой оболочкой. Известно, что азиды под воздействием УФ могут превращаться в нитрены и затем вступать в взаимодействие с непредельными связями [108], либо димеризоваться [109]. Поэтому хранение таких систем требует соблюдения мер предосторожности. Полученные нами карбосилановые и карбосилансилоксановые дендримеры с азидной оболочкой не изменяют свою структуру при длительном хранении (не менее 1 года), в темноте при минусовых температурах (-5 - -15 °C)

### 3.2 Получение гибридных дендримеров с коротким спейсером между гибким ядром и жесткой оболочкой

Для построения жесткой ароматической оболочки был выбран дендрон 1-ой генерации, состоящий из гексафенилбезола (ГФБ) с одной ацетиленовой группой. Структура ГФБ была выбрана из-за ограниченной подвижности периферических бензольных колец и пропеллерной конформации ГФБ. Ранее именно на основе этих блоков были получены монокристаллы их полифениленовых дендримеров [67].

Синтез гибридного дендримера проводили по реакции катализируемого медью (І)азид-алкинового циклоприсоединения с дендроном, состоящим из гексафенилбезола (ГФБ) с ацетиленовой группой (17) (схема 3.6). Реакцию проводили с диоксане, с СиІ и каталитическими количествами Et<sub>3</sub>N. Выбор условий реакции был обусловлен растворимостью реагентов.



Схема 3.6 - Схема получения гибридного дендримера на примере 1-ой генерации (18)

 $^{1}\mathrm{H}$ ЯМР Прохождение реакции контролировали по данным спектроскопии по исчезновению сигналов протонов CH<sub>2</sub> группы при азиде (3.25 м.д.) и СН ацетилена (2.92 м.д.) и появлению сигналов протонов триазольного кольца и метиленов при триазольном кольце (рисунок 3.9). На первой генерации гибридного дендримера (18) проходило полное присоединение ароматических дендронов, в то время как на второй (19) после увеличения температуры реакции до 105 °C и времени реакции до 72 часов удалось достигнуть только 95 % конверсии азидных групп в соответствии с данными ЯМР спектроскопии (рисунок 3.96). Мы предполагаем, что это связано со стерическими затруднениями при присоединении объемного ароматического дендрона, возникающими уже на второй генерации. В соответствии с данными ГПХ, чистота гибридных дендримеров составила 99% для 1 генерации, и 95% для второй (рис.3.10) [101].



Рисунок 3.9 – <sup>1</sup>Н ЯМР спектр дендримера с азидной оболочкой (8) и гибридного дендримера 2-ой генерации (19)

Структура дендримеров была также подтверждена <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопией [101], MALDI-ТоF измерениями. Для MALDI-ТоF измерений использовалась смесь матрицы (2,5-дигидроксибензойная кислота) и хлорида натрия в качестве ионизирующего допанта. Масс-спектр MALDI-ToF дендримера 18 показал молекулярный ион (6337 Da), согласующийся с теоретически рассчитанной массой дендримера (6313 Da) плюс Na<sup>+</sup>. Для дендримера 19 сигнал целевого дендримера был обнаружен методом MALDI-ТоF с α-циано-4-гидроксициннамовой кислотой в качестве матрицы и LiCl в Da), допанта. Спектр показал молекулярный (12940 качестве ион согласующийся с рассчитанной массой дендримера (12939 Da).

Рисунок 3.10 – ГПХ кривые гибридных дендримеров 1 и 2 генерации с коротким спейсером (**18** и **19**)

Таким образом, были получены гибридные дендримеры (рис. 3.6) с гибкой карбосилановой оболочкой и жесткой полифениленовой оболочкой 1ой и 2-ой генерации с достаточно высокими выходами.



Рисунок 3.11 – структуры гибридных дендримеров 1-ой и 2-ой генерации с коротким спейсером (**18** и **19**)

## 3.3 Получение гибридных дендримеров с длинным спейсером между ядром и оболочкой

Для проверки влияния длинного спейсера из алифатической цепочки (С11) и дисилоксанового фрагмента на упорядочение гибридных дендримеров были синтезированы гибридные дендримеры с длинным спейсером между карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой. Для этого с провели реакцию Cu (I) катализируемого «клик» присоединения между карбосилансилоксановыми дендримерами с азидной оболочкой (14, 15 и 16) и ацетиленовым производным гексафенилбензола (17) (схема 3.7) [110].



Схема 3.7 – Синтез гибридных дендримеров на примере G<sub>1</sub>Si<sub>21</sub>Ar<sub>56</sub> (**20**) Реакцию проводили в диоксане при 80 °С. Использование длинного гибкого спейсера позволило достигнуть полной конверсии азидных групп, что подтверждается отсутствием сигналов при 3.25 м.д., соответствующего метиленовым протонам при азидной группе (–CH<sub>2</sub>–N<sub>3</sub>) на <sup>1</sup>Н спектре ЯМР (в качестве примера дендример первой генерации **20**, рис. 3.13). Масс-спектр MALDI-ToF дендримера **20** показал молекулярный ион (7826.7 Да), для 2-ой генерации (**21**) молекулярный ион 15922.1 Да, для 3-ей генерации (**22**) молекулярный ион 32154.8 Да, согласующиеся с теоретически рассчитанными массами дендримеров (7800 Да с Na<sup>+</sup>, 15921 Да с H, 32156 Да), соответственно.



Чистота гибридных дендримеров по данным ГПХ после очистки от избытка моноэтинилгексафенилбензола составила 98-99 % (рис. 3.13). Структура и чистота синтезированных исходных соединений и дендримеров были подтверждены с помощью ГПХ, ЯМР-спектроскопии <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>29</sup>Si (S.I. в [110]).



Рисунок 3.13 - ГПХ кривые дендримеров гибридных дендримеров

Таким образом, были получены гибридные дендримеры с карбосилансилоксановым ядром, длинным спейсером и полифениленовой оболочкой по реакции СиААЦ с 1-ой по 3-ю генерацию. Структура конечных дендримеров представлена на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 – структура гибридных дендримеров  $G_1Si_{21}Ar_{56}$  (20),  $G_2Si_{45}Ar_{112}$  (21) и  $G_3Si_{93}Ar_{224}$  (22)

#### 3.4 Физико-химические свойства гибридных дендримеров

### 3.4.1 Термические свойства гибридных дендримеров с коротким спейсером

Полифениленовые стабильные дендримеры \_ ЭТО термически дендримеры, не имеющие термических переходов до температуры разложения, их температура стеклования находится выше температуры разложения [111,112], в то время как для карбосилановых дендримеров температура стеклования варьируется в пределах -119 - (- 87) °С в зависимости от номера генерации и типа оболочки (аллильной или бутильной) [104,113].

Термическую стабильность гибридных дендримеров G1Si<sub>13</sub>Ar<sub>56</sub> (18) и G2Si<sub>29</sub>Ar<sub>112</sub> (**19**) определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе и в аргоне. Ранее [43] было обнаружено, что ароматическая оболочка в основном определяет характер процесса термического разложения в гибридных дендримерах, состоящих из гибкой внутренней части и жесткой оболочки. Например, для дендримера из работы [43], состоящего из одного генераций гибкой карбосилановой сердцевины и двух генераций жестких фениленовых терминальных блоков, температура начала разложения была на 100 °С выше, чем для дендримера, состоящего из той же карбосилановой сердцевины и одного генерации жесткой полифениленовой оболочки. Это объясняется более крупной жесткой оболочкой (2 генерацией) и высокой температурой разложения гибридного дендримера. Для представленных здесь дендримеров кривые потери массы дендримеров 18 и 19 на воздухе имели два режима (рис. 3.15а). Первый режим начинался при температуре около 360 °С (потеря веса 5%) для 18 и 340 °С (потеря веса 5%) для 19 и был связан с разложением карбосилановой структуры [114]. При температуре около 450 °C наблюдалось плато, связанное полным разложением карбосилановой части и переходом ко второй стадии, которая начинается после 550 °C. Вторая стадия термического разложения была ответственна за разложение ароматического

внешнего слоя дендримеров [115,116]. Процесс завершился при 650 °C с остаточным коксом 5%. Термическая стабильность дендримеров в аргоне была несколько выше, чем на воздухе, а разложение происходило в один этап, начиная с 380-390 °C и заканчивая при 600 °C с остаточным коксом менее 10 % для обоих дендримеров. Как и в случае ТГА на воздухе, начало температуры разложения для обоих дендримеров при 380 °C соответствовало термическому разрушению карбосилановых связей (рис. 3.12б). Небольшое количество коксового остатка (5-10%) связано с наличием полифениленовой оболочки, которая, по-видимому, не дает образовываться сетке в процессе окисления и разрушения связей карбосиланового ядра, в отличие от карбосилановых дендримеров с бутильной оболочкой [114]. Как видно из кривых ТГА, термическое разложение 18 и 19 протекало практически аналогично. Таким образом, в отличие от вышеупомянутых дендримеров, синтезированных в работе [43], для дендримеров 18 и 19 в данном исследовании не было обнаружено принципиальных различий в термической стабильности. Это справедливо для измерений как на воздухе, так и в аргоне. Хотя количество жестких терминальных блоков увеличивалось пропорционально увеличению генерации карбосиланового ядра, соотношение между жесткими и гибкими компонентами системы оставалось постоянным для 18 и 19. Мы считаем, что это является ключевым фактором отсутствия существенных различий в поведении дендримеров при термическом разложении. В то же время различия в кривых ТГА в аргоне и на воздухе свидетельствуют о вкладе окисления в процесс разложения.



Рисунок 3.15 – кривые ТГА гибридных дендримеров **18** и **19** на воздухе (а) и в аргоне (б) при скорости нагрева 10 °/мин

# 3.4.2 Термические свойства гибридных дендримеров с длинным спейсером

Термические свойства гибридных дендримеров с длинным спейсером также определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе и в аргоне (рис. 3.16). Для представленных дендримеров кривые потери массы на воздухе имеют двухступенчатый характер, как и у гибридных дендримеров с коротким спейсером. Резкая потеря массы в области 365-430 °C соответствует разложению гибкой кремнийорганической части дендримера, а вторая ступень в области 520-650 °C соответствует разложению фениленовых фрагментов, что согласуется с литературными данными [44,115,116] и подтверждается данными дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 3.17). Разница в термической стабильности между разными генерациями незначительна (рис. 3.16). Однако в диапазоне 410-560 °C наблюдаемая разница в скорости разложения может быть связана с небольшим уменьшением доли более термически стабильной ароматической части в дендримерах от 1-ой до 3-ей генерации. Термическое разложение в инертной атмосфере происходит в одну стадию в интервале 383-515 °C, при этом остаточное содержание кокса составляет менее 10 % для всех дендримеров. Мы полагаем, что отсутствие существенных различий в термической стабильности дендримеров разных генераций обусловлено, как было

установлено ранее на гибридных дендримерах с коротким спейсером, практически постоянным соотношением между жесткой и гибкой частями дендримеров по мере увеличения номера генерации [101].



Рисунок 3.16 - ТГА-спектры дендримеров **20**, **21**, **22** в воздухе (а) и в аргоне (б) при скорости нагрева 10 °/мин



Рисунок 3.17 - ТГА-ДТА спектры дендримера 22 в воздухе при скорости нагрева 10 °/мин

#### 3.4.3 Фазовое поведение дендримеров с коротким спейсером

По данным ДСК гибридные дендримеры с полифениленовой оболочкой на коротком спейсере, полученные по реакции СиААЦ, демонстрировали пик плавления и пик кристаллизации в циклах нагрев-охлаждение (рис. 3.18). Это контрастирует с ранее синтезированными гибридными дендримерами с полифениленовой оболочкой, связанной с карбосилановым ядром через гексадиеновый цикл, демонстрирующими только температуру стеклования [43]. Термическое поведение дендримеров G1Si<sub>13</sub>Ar<sub>56</sub> (**18**) и G2Si<sub>29</sub>Ar<sub>112</sub> (**19**) оказалось схожим независимо от номера генерации. При первом нагревании 350 °C оба полученных дендримера ЛО показали широкие пики. соответствующие холодной кристаллизации и плавлению с экстремумами при 213 °С и 306 °С и при 212 °С и 312 °С для 18 и 19, соответственно. Дальнейшее охлаждение 18 показало два пика кристаллизации. Узкий пик при 220 °C сопровождается диффузным пиком при 240 °C. Здесь следует отметить, что ΔH кристаллизации и плавления были близки (табл. 3.1). Для **19** при охлаждении узкий пик кристаллизации наблюдался только при 225 °C и ΔН при кристаллизации была несколько ниже, чем при плавлении (табл. 3.1).



Рисунок 3.18 – ДСК кривые для первого, второго и третьего циклов нагрев-охлаждение для 18 (а) и 19 (b)

Циклы		G1Si <sub>13</sub> Ar <sub>56</sub> ( <b>18</b> )					G2Si <sub>29</sub> Ar <sub>112</sub> ( <b>19</b> )				
		Tcc, °C	Тпл, °С	ΔНп л, J/g	Ткрист , °С	ΔНк рист , J/g	Tcc, °C	Тпл, °С	∆Нпл , J/g	Ткр ист, °С	ΔНк рист , J/g
1	Нагрев	213	306	31	-	-	212	312	23	-	-
	Охлажде ние (1')	-	-	-	220/24 0	29	-	-	-	225	19
2	Нагрев	-	273	31	-	-	-	276/311	21/23	-	-
	Охлажде ние (2')	-	-	_	216	25	_	-	-	223	19
3	Нагрев		271	29	-	-		273/303	20/22	_	

Таблица 3.1 - Параметры фазового поведения дендримеров в циклах нагревохлаждение

При нагревания-охлаждения обоих втором поведение цикле дендримеров изменилось. Хотя пики холодной кристаллизации отсутствовали, новые полученные фазы плавились при более низких температурах (273-276 °C), чем в первых циклах. Кроме того, для 19 остаточный эффект низкой интенсивности наблюдался при температуре 311 °С, близкой к плавлению в первом цикле. При охлаждении температурные пики кристаллизации в основном совпадали с пиками первого цикла для обоих образцов (табл. 3.1, рис. 3.18).  $\Delta H$  плавления и кристаллизации для первого и второго циклов также совпадали для обоих дендримеров. Однако стоит отметить, что в целом во втором цикле  $\Delta H$  была выше для 18 по сравнению с 19, что свидетельствует о более высоком содержании упорядоченной фазы в 18. В третьем цикле нагрева фазовое поведение обоих дендримеров совпадало с таковым во втором цикле.

Изменение температуры и сужение пика плавления дендримеров в последующих циклах нагревания-охлаждения позволяет предположить, что полученные образцы дендримеров имеют неравновесную поликристаллическую структуру. Постепенный нагрев образцов до 350 °C сопровождался отжигом и рекристаллизацией метастабильных ансамблей дендримеров. Это предположение подтверждается данными SAXS и WAXS (рис. 3.19).



Рисунок 3.19 – Кривые SWAXS для полученного **18** (а) и **19** (b) при различных температурах во время первого и второго нагревов (до 300 °C) с последующим охлаждением. Кривые смещены по вертикали для наглядности

В исходном виде у дендримеров **18** и **19** наблюдалось только малоугловое отражение (SAXS) и гало в широких углах, что указывает на незначительную структурную упорядоченность (рис. 3.19 a,b). При нагреве свыше 220 °C произошла холодная кристаллизация с формированием рефлексов в мало- и широкоугольных областях, характерных для поликристаллической порошковой структуры. В случае дендримера **18** дальнейшее повышение температуры до 300 °C не вызвало структурных модификаций. В то же время для дендримера **19** было зафиксировано снижение интенсивности отражения, свидетельствующее о переходе в изотропное состояние (рис. 3.19b).

После термической обработки (отжига при 350 °C) оба образца продемонстрировали стабильную кристаллическую структуру (рис. 3.20 a,b). Для **18** наблюдалась упорядоченная жидкокристаллическая фаза с набором малоугловых отражений  $d_1^2:d_2^2:d_3^2:d_4^2 = 1:3:13:30$  и межплоскостным расстоянием  $4 \pm 0,05$  нм. Нагрев отожженного образца до 300 °C привел к плавлению кристаллической фазы, которая восстанавливалась при последующем охлаждении. Дендример **19** продемонстрировал сходное поведение (рис. 3.20 б). Таким образом, полученные результаты подтвердили обратимое поведение дендримеров, обнаруженное ранее методом ДСК.



Рисунок 3.20 - Кривые SWAXS для отожженных **18** (а) и **19** (b) при различных температурах. Кривые смещены по вертикали для наглядности

Оба дендримера проявляли сходное фазовое поведение независимо от генерации. Однако образец с меньшей молекулярной массой (первая генерация) формировал более узкие пики SAXS/WAXS, что соответствует крупным кристаллитам (~27 нм) против 11 нм для второй генерации (расчёт по уравнению Шеррера). Несмотря на подтверждение кристаллической структуры методом SWAXS после отжига, индексация пиков оказалась невозможной из-за разрыва данных между детекторами. Дополнительные исследования на синхротроне (BIOSAXS, режим WAXS) подтвердили кристаллизацию (рис. 3.21 а,б).



Рисунок 3.21 - Кривые WAXS для дендримеров **18** и **19**, полученных (а) и отожженных при 300 °С (б). Сплошные линии показывают уточнение по Паули, а точки - экспериментальные данные. Кривые смещены по вертикали для наглядности

Интересно, что дифракционные картины для разных генераций практически не отличались, что указывает на кристаллизацию исключительно ароматических терминальных групп без участия гибкого ядра. Анализ ~30 пиков выявил гексагональную решётку (Р6сс, a=b=50 Å, c=11.6 Å,  $R_{wp}=1.4\%$ ). Параметры ячейки оставались стабильными при изменении ядра, несмотря на разницу в диаметрах молекул: 62 Å у G1Si<sub>13</sub>Ar<sub>56</sub> (**18**) и 68 Å G2Si<sub>29</sub>Ar<sub>112</sub> (**19**). Длина стэкинга функциональных ароматических групп такой «пропеллерной» формы равна 9-10 Å, как сообщается в других работах [67,117,118], и можно предположить плоскую организацию молекул в кристаллической ячейке (рис. 3.21). Степень кристалличности оценивалась в диапазоне 50–57%, причём для второй генерации она была ниже (по данным ДСК: 46 Дж/г для 18 и 32 Дж/г для 19). Это связано с тем, что у 18 массовая доля кристаллизующейся оболочки относительно аморфного ядра несколько выше, чем у 19. Таким образом, с увеличением генерации гибкого ядра степень кристалличности гибридных дендримеров снижается, поскольку доля аморфной составляющей возрастает по сравнению с кристаллизующейся частью.



Рисунок 3.22 - Молекулярная упаковка ароматических фрагментов в кристаллическую ячейку. В представленных упаковочных решениях показаны только фрагменты гексафенилбензола

Для определения параметров кристаллической решётки использовали модуль Reflex программного пакета Biovia Material Studio [119]. Многократные циклы имитационного отжига выполняли для минимизации энергии межмолекулярных контактов и снижения расхождения Rwp между смоделированными и экспериментальными дифракционными данными. Учитывая высокую подвижность разветвлённых макромолекул, в расчёты включили только фрагменты ГФБ, так как различия между дендримерами разных генераций оказались незначительными. Подобная методика исключения неароматических фрагментов ранее применялась ЛЛЯ родственных систем [120]. Для начала процесса решения была учтена исходная упаковка схожих ароматических групп [121]. Полученная упаковка обладает высокой симметрией, как того требует пространственная группа Рбсс, с одной стороны, и обеспечивает сильную энергию л-л стэкинга ароматических групп - с другой. Это взаимодействие происходит не только с соседними ветвями, но и с соседними дендримерами и приводит к кристаллической колончатой организации, которая появляется после отжига.

Таким образом, в отличие от карбосилановых дендримеров с мезогенными фрагментами в оболочке на длинном спейсере [62,63], гибкое карбосилановое ядро в случае гибридных дендримеров с коротким спейсером влияет на упаковку дендримеров, приводя к кристаллической колончатой организации, а не пластинчатой (рис. 2.13) уже на малых генерациях.

## 3.4.4 Фазовое поведение гибридных дендримеров с длинным спейсером между гибким ядром и жесткой оболочкой

Данные ДСК демонстрируют наличие пиков плавления И кристаллизации в исследуемых гибридных дендримерах с длинным спейсером при циклах нагрев-охлаждение (рис. 3.23). Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что на температуру плавления влияет не только внешняя полифениленовая оболочка, но и карбосилан-силоксановое ядро Использование длинного алифатическего фрагмента дендримера. И

тетраметилсилоксанового мостика между ядром и оболочкой приводит к более низким температурам плавления по сравнению с системами, содержащими короткие (C3) углеводородные цепи между гибким карбосилановым и жестким фениленовым блоками. Теплота фазовых переходов последовательно уменьшается от первой к третьей генерации с резким падением между второй и третьей, что, по нашему мнению, связано с уменьшением степени упорядоченности макромолекулы дендримера 3-ей генерации.



Рисунок 3.23 - ДСК G<sub>1</sub>Si<sub>21</sub>Ar<sub>56</sub> (**20**), G<sub>2</sub>Si<sub>45</sub>Ar<sub>112</sub> (**21**) и G<sub>3</sub>Si<sub>93</sub>Ar<sub>224</sub> (**22**) Таблица 3.2 - Термические и структурные свойства отожженных гибридных

дендримеров

Дендример	Т <sub>пл</sub> , °С	ΔН <sub>пл</sub> , J/g	Т <sub>крист</sub> , °С	ΔH <sub>крист</sub> , J/g	Т <sub>д5%</sub> , °С		a <sub>CD,</sub> %	l <sub>CSL</sub> , nm	l <sub>CSL</sub> , nm (112)
20	255	32	215	29	333	385	52	>17	>9
21	253	28	213	24	334	384	58	>13	>8
22	255	18	219	14	334	383	52	>19	>9

Ha наблюдаемых кривых SAXS/WAXS наблюдаются резкие брэгговские пики после отжига, подтверждающие кристаллизацию образцов (рис. 3.23). Дифракционные картины идентичны для всех генераций, что указывает доминирующую роль упорядочения терминальных на гексафенилбензольных (ГФБ) групп. Аналогичное поведение ранее наблюдалось у дендримеров с короткими спейсерами (18, 19) [101].

Индексация данных показывает образование моноклинной решётки (a=51.7 Å, b=4.97 Å, c=11.6 Å,  $\beta$ =84.4°), в отличие от гексагональной упаковки у **18** и **19** (рис. 3.24). Наблюдается как сходство в кристаллической структуре: значение наибольшего и наименьшего параметров решетки, соответствующих среднему периоду между центрами масс соседних молекул и взаимодействию ароматических групп через  $\pi$ - $\pi$  стэкинг, так и существенные различия в типе симметрии. Плотность кристаллической фазы (1.12 г/см<sup>3</sup>) ниже, чем у аналогов без длинного спейсера (1.25 г/см<sup>3</sup>). Степень кристалличности ( $\alpha$ CD) близка к массовой доле ГФБ-групп, что подтверждает ИХ полную кристаллизацию. Размер областей (ICSL), когерентного рассеяния рассчитанный методом Шеррера, остаётся постоянным для разных генераций вдоль осей 100 и 112, указывая на одинаковые размеры кристаллитов независимо от размера ядра.



Рисунок 3.24 - (a) SAXS кривые and (b) WAXS кривые для  $G_1Si_{21}Ar_{56}$  (20),  $G_2Si_{45}Ar_{112}$  (21) и  $G_3Si_{93}Ar_{224}$  (22)

Для разрешения упаковки и определения геометрии взаимодействия гексафенилбензольных фрагментов была проведена процедура уточнения по Паули с последующим использованием метода Solve [119] с моделируемым отжигом для двух ветвей дендримера. Полученная упаковка показана на рис. 3.25 а-b, также представлена суперячейка 3х3. Фрагменты гексафенилбензола, имеющие пропеллерообразную форму, упакованы вдоль плоскости ас, что соответствует значению параметра b, близкому к *π*-*π* стэкингу, и образуют
слоистую структуру, перпендикулярную оси а. Отношение длины контура плеча дендримера к наиболее удаленному фрагменту ГФБ остается постоянным для всех генераций и близко к 2-ум (рис. 3.25), однако упаковка этих групп, вероятно, более затруднена для дендримеров более высоких генераций. Форма жестких терминальных групп играет ключевую роль в стабильности. кристаллизации дендримеров И ИХ температурной B соответствии с литературными данными, дендримеры с аналогичным центром разветвления, карбосилановым ядром и алкильными спейсерами, но со стержнеподобными терминальными мезогенными группами, демонстрируют различные кристаллические фазы, сдвинутые к более низким температурам [122,123]. При комнатной температуре наблюдаются мезофазы с различными слоистой, гексагональной типами симметрии: И орторомбической. Смектический период определяется длиной ветви дендримера и соответствует наибольшему параметру кристаллической решетки. Существенные различия в диапазоне температурной стабильности и энтальпии фазового перехода связаны со способностью терминальных групп формировать идеальные плотноупакованные мотивы.



Рисунок 3.25 - (a) G<sub>1</sub>Si<sub>21</sub>Ar<sub>56</sub> (**20**) и (b) G<sub>3</sub>Si<sub>93</sub>Ar<sub>224</sub> (**22**) по данным порошковой дифракции. Расстояния от центра дендримера до наиболее удаленного фрагмента ГФБ отмечены для обеих моделей упаковки. Рассчитанная длина контурного плеча составляет 32 A и 42 A для 20 and 22 соответственно

В работе [43] было показано, что обратные дендримеры с жестким полифениленовым ядром и мягкой оболочкой могут образовывать только мезофазы и не способны к кристаллизации. В данном случае показана способность ГФБ кристаллизоваться независимо от номера генерации Олной дендримера. ИЗ возможных причин ЭТОГО является высокоэнергетический барьер вращения ароматических колец, присоединенных к центральному, который определяет особую ориентацию таких групп. Удаление одного из концевых фрагментов снижает этот барьер, увеличивает торсионную подвижность молекул и снижает способность материала к кристаллизации.



Рисунок 3.26 - Модели упаковки по данным порошковой дифракции дендримеров (а) с короткими спейсерами (гексагональная фаза) и (б) дендримеров с длинными спейсерами (моноклинная кристаллическая решетка)

Таким образом, гибридные дендримеры с полифениленовой оболочкой с карбосилановым ядром и карбосилансилоксановым ядром, полученные по реакции СиААЦ, склонны к кристаллизации и образуют упорядоченные мотивы благодаря наличию гексафенилбензольных терминальных единиц. Способность к кристаллизации у обоих типов гибридных дендримеров не зависит от генерации дендримеров, однако отличается тип симметрии. У гибридных дендримеров с короткими спейсерами образуется гексагональная решетка. Мы полагаем, что длинные алкильные спейсеры с дисилоксановым фрагментом способствуют формированию моноклинной кристаллической решетки за счет уменьшения влияния ядра на упорядочение ГФБ единиц (рис. 3.27). Как и в случае дендримеров с мезогенными группами [62,63], удлинение плеч дендримера приводит к переходу от колончатой к слоистой упаковке при сохранении взаимодействия между веерообразными фрагментами ГФБ.

# 3.5 Перспективы практического применения карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой

Карбосилановые дендримеры строятся на двух основных реакциях реакции Гриньяра и гидросилилировании. Но реакция гидросилилирования не толерантна ко многим объектам в присутствии наиболее доступных катализаторов, что существенно ограничивает её для введения различных полярных групп, гетероатомов, лигандов в оболочку карбосилановых дендримеров [124,125]. Этих недостатков лишена реакция азид-алкинового комбинация Таким образом, циклоприсоединения. реакций гидросилилирования и Гриньяра позволяет быстро и эффективно создавать предсказуемо монолитный, гидрофобный, однородный скелет дендримерной матрицы. При этом, переход к реакции СиААЦ на финальной стадии создания эффективным функциональной оболочки является И синтетически обоснованным подходом для создания гибридных молекул сложного строения.

К настоящему времени коммерчески доступной является внушительная библиотека химических соединений, функционализированных специально для реакции азид-алкинового циклоприсоединения [71,126,127]. Также, известно, что 1,2,3-триазол обладает скрытой функциональностью и может, как и сам по себе, так и в сочетании с другими лигандами образовывать комплексы с переходными металлами [128,129]. Использование триазольного фрагмента для координации металлов в дендримерах и последующее применение таких структур для катализа было также исследовано [130,131].

Ниже показана возможность применения полученных в диссертационной работе карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой в качестве универсальной матрицы для клик-присоединения любых лигандов и

последующего практического использования, например, для стабилизации наночастиц серебра.

# 3.5.1 Получение триазолсодержащих дендримеров с функциональной оболочкой

Ряд новых карбосилановых дендримеров был синтезирован с двумя типами аминосодержащих функциональных оболочек с триазолами: диметиламинной (G1Si<sub>13</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>8</sub> - **25** и G2Si<sub>29</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>16</sub> - **26**) и пиридин-2иловой (G1Si<sub>13</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>8</sub> - **27** и G2Si<sub>29</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>16</sub> - **28**). Дендримеры были получены по реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой медью (CuAAЦ), между ранее полученными карбосилановыми дендримерами 1ой, 2ой генерации с азидопропильной оболочкой (**6** и **8**) [101] и N,Nдиметилпропаргиламином (**23**) / 2-этинилпиридином (**24**) (схема 3.8) [132].



Схема 3.8 - Схема получения G2Si<sub>29</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>16</sub> (**26**) и G2Si<sub>29</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>16</sub> (**28**) Сочетание гетероциклических 1,2,3 – триазольных колец с сопряженным пиридином и диметиламинными хелатирующими группами позволяет использовать такие структуры для координации ионов благородных и переходных металлов – Au, Ag, Pt, Pd [128,133], а также, например, для стабилизации узкодисперсных наночастиц серебра [134,135]. Именно поэтому 2-этинилпиридин (**24**) и 1,1-диметилпропаргиламин (**23**) были выбраны для функционализации карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой. СиААЦ проводили в сухом ТГФ при 60 °C с 1% мольн. СиІ. Ход реакции отслеживали по <sup>1</sup>Н ЯМР по исчезновению сигналов характерных групп CH<sub>2</sub> при азиде и появлению новых, соответствующих успешному прохождению CuAAЦ (рис.3.27). Структура полученных соединений доказана <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si ЯМР спектроскопией для всех соединений и ГПХ (рис. 3.28) для G1-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (**27**) и G2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (**28**) (рис. 1-18 S.I. в [132]).



Рисунок 3.28 – ГПХ кривые дендримеров 27 и 28



Схема 3.9 – получение G<sub>3</sub>Si<sub>93</sub>(TEG)<sub>32</sub> (соединение 29) Сополимеры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и олигоэтиленгликоля (ОЭГ), а также ПЭГ-модифицированные наночастицы и дендримеры находят широкое применение в биомедицине и катализе [130,136–140]. Поэтому мы также показываем возможность функционализации олигоэтиленоксидными фрагментами (монопропаргиловым эфиром триэтиленгликоля, мТЭГ) карбосилансилоксанового дендримера через азид-алкиновое циклоприсоединение с использованием гетерогенного катализатора (схема 3.9). Синтез гетерогенного катализатора и его структура подробно описаны в нашей работе [141]. Преимущества использования гетерогенного катализатора заключаются в уменьшении токсичности продукта за счет уменьшения остаточной меди, простоте отделения продукта катализатора ОТ И возможности его повторного использования [141].

Реакцию с мТЭГ-эфиром вели в течение 6 часов при 60 °С до полной конверсии азидных групп без использования растворителя. Очистка продукта (**29**) методом препаративной хроматографии позволила получить целевое соединение в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 60 %. Структура дендримера подтверждена комплексом методов, включая <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si спектроскопию (S.I. в [141]) и ГПХ (рис.3.29). В <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре отмечено исчезновение сигналов метиленовых групп азидных фрагментов (3.25 ppm) и появление характерных пиков для триазольного цикла (4.64, 4.31 ppm), а также сигналов, соответствующих мТЭГ-фрагментам (рис.3.29) [141].



Рисунок 3.29 - структура дендримера **29**, полученного реакцией СиААЦ, его спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si и кривая ГПХ

## 3.5.2 Стабилизация наночастиц металлов

Особый интерес представляют методы получения наночастиц металлов, основанные фотохимическом радиационно-индуцированном на ИЛИ ИОНОВ комплексы соответствующими восстановлении металлов В с лигандными группами, поскольку в основном они не предполагают использования токсичных или вредных соединений. Кроме того, синтез металлических наночастиц может быть осуществлен в нормальных условиях окружающей среды, то есть при комнатной температуре и атмосферном исследования были давлении. Многочисленные посвящены синтезу наночастиц и нанокомпозитов с использованием УФ- или ионизирующего излучения [142,143].

Дендримеры 1-ой и 2-ой генерации с хелатирующими группами в оболочке были использованы для координации ионов Ag+, и стабилизации

серебра (Ag-HY). Ag-HY наночастиц получали фотохимически индуцированным восстановлением ионов металлов в спиртовом растворе дендримеров с AgBF<sub>4</sub> из расчета 1 Ag+ на 10 N,N-диметилтриазольных функциональных групп дендримера (УФ-фотолиз при  $\lambda_{max} = 365$  nm). Образование наночастиц серебра контролировалось с помощью UV-Vis Для обеих дисперсий нанокомпозита дендримеров спектроскопии. С диметиламинной оболочкой 25 и 26 в этаноле были зарегистрированы интенсивные полосы поглощения в спектрах Уф-видимого света с максимумами примерно при 420 нм (рис. 3.30), характерные для AgHY [144].



Рисунок 3.30 - Уф-видимые спектры растворов дендримеров **25**, **26**серебро в этаноле до и после УФ облучения

Микрофотографии облученных образцов свидетельствуют об образовании наночастиц (рис. 3.29). Оценка результатов микроанализа ПЭМ свидетельствует о том, что после 20 минутного УФ-облучения второй генерации с N,N-диметиламинотриазольной оболочкой **26** были получены достаточно узкодисперсные наночастицы серебра с размерами 2-3 нм. После 60 минут дальнейшего УФ облучения некоторые наночастицы достигли размеров около 15 нм.



Рисунок 3.31 – ПЭМ фотографии АgHЧ, стабилизированных дендримером **26**, после 20 (а) и 65 минут (б) облучения

Для обеих дисперсий нанокомпозита дендримеров с пиридин-2-иловой оболочкой **27** и **28** в этаноле были зарегистрированы характерные для AgHЧ полосы плазмонного резонанса в спектрах Уф-видимого света с максимумами примерно при 430 - 440 нм (рис. 3.32-33) [144].



Рисунок 3.32 – Уф-видимые спектры раствора дендример 27-серебро в этаноле до и после УФ облучения



Рисунок 3.33 - Уф-видимые спектры раствора дендример 28-серебро в этаноле до и после УФ облучения

Оценка результатов микроанализа ПЭМ свидетельствует о том, что в случае использования матрицы дендримера **28** Аg-HЧ стабилизировались хуже и характеризовались более широкой дисперсностью при использовании карбосилановых дендримеров 2 генерации с пиридин-2-иловой-триазольной оболочкой (рис. 3.34). УФ-облучение в течение 70 минут второй генерации **28** (рис. 3.34) привело к образованию наночастиц с размерами 3 - 38 нм. Также на микрофотографиях ПЭМ наблюдается образование агрегатов после 70 минут УФ облучения (рис.3.34).



Рисунок 3.34 – ПЭМ фотографии АgHЧ, стабилизированных дендримерами 28 после 70 минут облучения

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Реагенты и методы исследования

### 4.1.1 Реагенты

Все растворители были очищены в соответствии со стандартными методиками [145]. Сухие растворители, такие как ТГФ, диоксан, толуол, кипятили над гидридом кальция в течение пяти часов, перегонялись и затем хранились над молекулярными ситами ЗА.

Аллилхлорид, 98% (CAS 107-05-1), тетра-н-бутиламмония фторид (1 М раствор в ТГФ, CAS 429-41-4), йодид меди (I), 98% (CAS 7681-65-4), 1,1,3,3тетраметилдисилоксан (ТМДС), 97 % (CAS 3277-26-7), – коммерческие продукты фирмы ABCR.

Азид натрия (CAS 26628-22-8), триэтиламин, 99% (CAS 121-44-8), 10ундецен-1-ол, 98% (CAS 112-43-6) – коммерческие продукты фирмы Acros Organics.

Катализатор Карстедта (CAS 11057-89-9), хлордиметилсилан 98% (CAS 1066-35-9), 2-этинилпиридин, 98% (CAS 1945-84-2), N,Nдиметилпропаргиламин, 97% (CAS 7223-38-3) и литийалюминийгидрид (CAS 16853-85-3) – коммерческие продукты фирмы Sigma Aldrich. Все химикаты использовались в том виде, в каком они были получены.

Полиаллильный карбосилановый дендример (G1Si<sub>5</sub>All<sub>8</sub> – **1**, G2Si<sub>13</sub>All<sub>16</sub> - **2**, G3Si<sub>29</sub>All<sub>32</sub> - **3**) был синтезирован по методикам, разработанным нашей научной группой ранее [69,92].

3-Хлорпропилдиметилсилан (4) получали по описанному ранее методу [100]. Ундеценазид (11) получали по описанной ранее методике [146]. Этинил гексафенилбензол (17) был получен по методике, описанной ранее [147]. Монопропаргиловый эфир триэтиленгликоля (30) получали по описанному ранее методу [148] и гетерогенный катализатор 1 (Cu (I) 3 mol.%) был синтезирован по методикам, разработанным нашей научной группой [141].

### 4.1.2 Методы исследования

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si регистрировали на спектрометре Bruker Avance AV-300 (300 МГц для <sup>1</sup>H; 77,5 МГц для <sup>13</sup>C; 59,6 МГц для <sup>29</sup>Si).

Анализ методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) проводили на хроматографе Shimadzu серии LC-10A (Япония), оснащенном рефрактометром RID-10A и диодно-матричными детекторами SPD-M10A. Аналитическое разделение проводили на колонке Phenomenex (США) размером 7,8 мм × 300 мм, заполненной сорбентом Phenogel с размером пор 15-500 Å. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ).

Препаративная хроматографическая система состояла из изократического насоса высокого давления LC-20AT (SHIMADZU, Киото, Япония), рефрактометрического детектора RIDK-102 (Waters Corporation, Прага, Чехия) и препаративных колонок Phenomenex (США) размером 300 × 21,2 мм<sup>2</sup>, заполненных сорбентом Phenogel (размер частиц 10 мкм). Использовались колонки с размерами пор 103 Å и 104 Å, в качестве элюента применялся ТГФ в зависимости от молекулярных масс компонентов разделяемых смесей.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Shimadzu-DTG-60H (Япония) при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе и аргоне.

Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC3 (Mettler Toledo, Швейцария) при скорости нагрева 20 град/мин в аргоне.

Масс-спектральный анализ проводили на масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence MALDI-TOF. Для приготовления образца использовали отдельные растворы дендримера и матрицы (2,5-дигидроксибензойной кислоты) в ТГФ с концентрацией 1 мг/мл и раствора хлорида натрия в деионизированной воде с концентрацией 1 мг/мл, или матрицы (-циано-4-гидроксициннамовой кислоты) в смеси ацетонитрила и 0. 1%

трифторуксусной кислоты (1:1) и раствор хлорида лития в деионизированной воде с концентрацией 1 мг/мл были смешаны и нанесены на стальную мишень для высушивания.

Двумерный широкоугольный (WAXS) и малоугловой (SAXS) анализ образцов дендримеров проводили на станции BioMUR Курчатовского синхротрона (Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»). В качестве источника излучения использовался изгибающийся магнит 1,7 Т, работающий при энергии 8 кэВ (1,445 Å), разрешении dE/E 10-3 и потоке фотонов 109. Размер пучка на образце составлял 0,3 × 0,2 мм; дифракционные картины регистрировались с помощью детектора Dectris Pilatus 1 М. Расстояния от образца до детектора составляли примерно 150 и 700 мм, экспозиция - 300 с. Для оценки длины когерентного рассеяния в домене использовалось уравнение Шеррера:  $d = k l/b \cos q$ , где k - коэффициент формы, близкий к 0,9, l - длина волны, b - интегральное уширение отражения, q - угол Брэгга.

Ультрафиолетовые спектры поглощения (УФ) образцов (растворы этанола в кюветах со светопропусканием 1 см) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2501 PC.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1011 (JEOL Ltd., Япония), оснащенном цифровой камерой Gatan Erlangshen ES500W с программой управления камерой и обработки изображений Digital Micrograph v.3 (Gatan). Образцы для ПЭМ-измерений готовили методом литья на решетки из облученных суспензий образцов.

# 4.2 Синтез карбосилановых дендримеров с азидопропильной оболочкой

Синтез G1Si<sub>13</sub>(Cl)<sub>8</sub> (соединение 5). Карбосилановый дендример с аллильными концевыми группами G1Si<sub>5</sub>All<sub>8</sub>(1) (1 г, 1.4×10<sup>-3</sup> моль) растворяли

в 5 мл сухого толуола, затем добавляли (3-хлорпропил)диметилсилан (4) (1.7 г,  $1,2 \times 10^{-2}$  моль) и катализатор Карстедта. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Реакцию контролировали с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР. Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении (80 °C/0,5 мбар). Продукт получали в виде бесцветного масла с выходом 99% (2.54 г, чистота 99% по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.49 (м, 16H, CH<sub>2</sub>-Cl), 1.83–1.70 (м, 16H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1.32 (м, 24H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.52–0.62 (м, 64H, Si-CH<sub>2</sub>), -0.07 - 0.08) (м, 60H, Si-CH<sub>3</sub>).

Синтез G1Si<sub>13</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub> *(соединение 6).* Карбосилановый дендример с хлорпропильной оболочкой 5 (2.54 г,  $1.4 \times 10^{-3}$  моль) был растворен в 8 мл сухого ДМФА, затем NaN<sub>3</sub> (0.96 г,  $1.4 \times 10^{-2}$  моль) был добавлен к раствору. Полученную смесь перемешивали при 80 °C в течение 24 часов. Реакцию контролировали с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР. Реакционную смесь фильтровали через силикагель с гексаном и концентрировали при пониженном давлении (80 °C/0,5 мбар). Продукт получали в виде бесцветного масла с выходом 95 % (2.47 г, чистота 99 % по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.22 (m, 16H, CH2-N<sub>3</sub>), 1.63–1.52 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1.30 (m, 24H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.62–0.49 (m, 64H, Si-CH<sub>2</sub>), -0.02, -0.07 (m, 60H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 77.54, 77.11, 76.69, 54.63, 54.37, 23.78, 23.15, 20.03, 20.00, 19.26, 18.89, 18.71, 18.52, 17.80, 15.48, 12.64, 1.33, 0.35, 0.20, -3.28, -3.32, -3.61, -4.71, -4.88. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.81, 2.26, 1.16, 0.73, -7.37.

Синтез G2Si<sub>29</sub>(Cl)<sub>16</sub> (соединение 7). Карбосилановый дендример с аллильными концевыми группами G2Si<sub>13</sub>All<sub>16</sub> (2) растворяли в 5 мл сухого толуола, затем добавляли (3-хлорпропил)диметилсилан (4). Продукт получали в виде бесцветного масла с выходом 99% (3.35 г, чистота 99% по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.49 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-Cl), 1.79–1.72 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1.32 (m, 56H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.52–0.62 (m, 144H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.006–0.07 (m, 132H, Si-CH<sub>3</sub>).

Синтез G2Si<sub>29</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>16</sub> (соединение 8). Карбосилановый дендример с хлорпропильной оболочкой 7 (3.35 г,  $8.6 \times 10^{-4}$  моль) был растворен в 8 мл сухого ДМФА, затем NaN<sub>3</sub> (1.15 г,  $1.8 \times 10^{-2}$  моль) был добавлен к раствору. Полученную смесь перемешивали при 80 °C в течение 50 часов. Целевой дендример получали в виде бесцветного масла с выходом 87 % (2.96 г, чистота 95% по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.22 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.63–1.52 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.29 (m, 56H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.55 (m, 144H, Si-CH<sub>2</sub>), -0.03 - 0.08 (m, 132H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 54.42, 31.51, 23.59, 22.58, 19.84, 18.68, 18.35, 14.08, 12.42, -3.45, -5.01. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.08, 0.98, -7.51.

Синтез G3Si<sub>61</sub>(Cl)<sub>32</sub> (соединение 9). Карбосилановый дендример с аллильными концевыми группами G3Si<sub>29</sub>All<sub>32</sub> (3) (1.06 г, 2,8×10<sup>-4</sup> моль) В 10 ΜЛ сухого толуола, затем добавляли (3растворяли хлорпропил)диметилсилан (4) (1.37 г,  $1,0 \times 10^{-2}$  моль) и катализатор Карстедта. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Реакцию контролировали с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР. Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении (80 °C/0,5 мбар). Продукт получали в виде бесцветного масла с выходом 99% (2.3 г, чистота 99% по данным ГПХ).

<sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.49 (м, 64H, CH<sub>2</sub>-Cl), 1.83–1.70 (м, 64H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1.32 (м, 120H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.52–0.62 (м, 304H, Si-CH<sub>2</sub>), –0.07 - 0.08) (м, 276H, Si-CH<sub>3</sub>).

Синтез G3Si<sub>61</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>32</sub> (соединение 10). Карбосилановый дендример с хлорпропильной оболочкой 7 (2.3 г,  $2.8 \times 10^{-4}$  моль) был растворен в 6 мл

сухого ДМФА, затем NaN<sub>3</sub> (0.76 г,  $1.2 \times 10^{-2}$  моль) был добавлен к раствору. Полученную смесь перемешивали при 80 °C в течение 50 часов. Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении (80 °C/0,5 мбар). Продукт был получен в виде бесцветного масла с выходом 87 % (2.03 г)

# 4.3 Синтез карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой

Синтез 1-(11-азидоундецил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (соединение 13). К смеси 24.38 г (9 экв.) ТМДС (12) и катализатора Карстедта при 70 °С по каплям добавляли 11-азидо-1-ундецен (11) (3.94 г, 1 экв.) и перемешивали в течение 10 часов. Реакция контролировалась по <sup>1</sup>Н ЯМР. Избыток ТМДС отгоняли для последующего использования. Продукт очищали на колонке с силикагелем, используя гексан в качестве элюента. Продукт был получен в виде бесцветной прозрачной жидкости с выходом 80%.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.68 (m, 1H, Si-H), 3.25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.64-1.55 (m, 2H, C<u>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- N<sub>3</sub>), 1.27 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.53 (m, 2H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.17 (m, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.06 (m, 6H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 51.47, 33.37, 29.56, 29.52, 29.47, 29.33, 29.15, 28.83, 26.71, 23.16, 18.11, 0.89, 0.02. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.99, 6.91.</u>

Общая схема синтеза карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой. Полиаллильный карбосилановый дендример (соед. 1, 2, 3) растворяли в сухом диоксане, затем к раствору добавляли 1-(11азидоундецил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (соед. 13) и катализатор Карстедта. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. За ходом реакции следили с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР. Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении (80 °С/0.5 мбар). Продукт очищали с помощью препаративной хроматографии.

Синтез G<sub>1</sub>Si<sub>21</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub> (соединение 14). Синтез 14 проводили по вышеописанной методике с использованием соединения 1 (154 mg,  $2.2 \times 10^{-4}$ 

моль), 5 мл сухого диоксана, соединения **16** (0.58 г,  $1.8 \times 10^{-3}$  моль) и катализатора Карстедта. Продукт был получен в виде бесцветного масла с выходом 99% (0.73 г, 95% чистоты по данным ГПХ). Выход после очистки составил 80 % (0.564 г, 99 % чистоты по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.62-1.55 (m, 4H, C<u>H<sub>2</sub>-</u> CH<sub>2</sub>- N<sub>3</sub>), 1.36-1.28 (m, 38H, -C<u>H<sub>2</sub></u>), 0.60-0.48 (m, 16H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.03 -0.07 (m, 27H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 51.42, 33.45, 29.59, 29.57, 29.49, 29.38, 29.16, 28.82, 26.70, 23.28, 23.21, 19.14, 18.57, 18.48, 18.39, 17.88, 17.68, 0.51, 0.41. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.25, 6.70, 1.01, 0.41, -7.51.

Синтез G<sub>2</sub>Si<sub>45</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>16</sub> (соединение 15). Синтез 15 проводили по вышеописанной методике с использованием соединения 2 (172 mg,  $1 \times 10^{-4}$ моль), 5 мл сухого диоксана, соединения 13 (0.53 г,  $1.6 \times 10^{-3}$  моль) и катализатора Карстедта. Продукт был получен в виде бесцветного масла с выходом 99 % (0.7 г, 95% чистоты по данным ГПХ). Выход после очистки составил 77 % (0.547 г, 99 % чистоты по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.25 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.65-1.55 (m, 8H, C<u>H<sub>2</sub>-</u>CH<sub>2</sub>- N<sub>3</sub>), 1.40-1.28 (m, 78H, -C<u>H<sub>2</sub>-</u>), 0.61-0.48 (m, 36H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.03 -(-0.07) (m, 57H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 51.47, 33.48, 29.61, 29.52, 29.42, 29.19, 28.85, 26.73, 23.31, 23.25, 19.00, 18.51, 18.43, 17.91, 0.54, 0.44, -5.01, - 5.09. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.23, 6.67, 1.02, 0.84.

Синтез G<sub>3</sub>Si<sub>93</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>32</sub> (соединение 16). Дендример 16 получали по вышеописанной методике с использованием соединения 3 (257 mg,  $7.7 \times 10^{-5}$ моль), 5 мл сухого диоксана, соединения 13 (0.8 г,  $2.5 \times 10^{-3}$  моль) и катализатора Карстедта. Продукт был получен в виде бесцветного масла с выходом 99% (1.08 г, 99% of purity according to GPC). Выход после очистки составил 80 % (0,864 г, 95% чистоты по данным ГПХ).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.25 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.64-1.55 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.36-1.28 (m, 158H, -CH<sub>2</sub>), 0.61-0.48 (m, 76H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.03 -0.07

(m, 117H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 51.48, 33.48, 33.41, 29.62, 29.53, 29.42, 29.19, 28.86, 26.75, 23.32, 23.26, 19.11, 19.01, 18.54, 18.45, 17.93, 0.56, 0.46, -5.00. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.19, 6.62, 1.03, 0.86, 0.72.

### 4.4 Синтез гибридных дендримеров

#### Общая схема получения гибридных дендримеров

Смесь подходящего дендримера с азидными группами (соед. 6, 8, 14, 15, 16) и дендрона ГФБ с этинильной группой (соединение 17) в сухом диоксане с триэтиламином (ТЭА) перемешивали до растворения всех соединений. Затем добавляли йодид меди (I). Полученную суспензию нагревали в течение заданного времени. Охлажденную реакционную смесь затем концентрировали. Остаток растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и промывали насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl до обесцвечивания водного слоя. Затем органический слой промывали водой до нейтральной реакции, сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение ночи и концентрировали при пониженном давлении. Избыток дендрона отделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в качестве элюента. Затем элюент меняли на смесь  $CH_2Cl_2 / EtOH = (10/1)$  с получением целевого дендримера. Либо осаждали в н-гексане три раза для удаления избытка дендрона из целевого дендримера.

Синтез G1Si<sub>13</sub>Ar<sub>56</sub> (соединение 9). Синтез проводили в соответствии с общей методикой, с использованием дендримера 6 (0.080 г, 0.043 ммоль), соединения 17 (0.253 г, 0.453 ммоль), CuI (0.007 г, 0.037 ммоль), 1,4-диоксана (6 мл), и ТЭА (1.5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 80 °C в течение 20 ч. Продукт был получен в виде белого порошка с выходом 73 % (0.200 г, 0.032 ммоль, 99% чистоты по данным ГПХ).

MALDI-ToF, m/z: 7826.7 [M+ Na]+. <sup>1</sup>H *SMP* (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 MΓμ): δ -0.11-0.01 (m, 15H, CH<sub>3</sub>-Si); 0.42-0.64 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-Si); 1.24-1.35 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.76-1.90 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 4.15-4.31 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-N); 6.72-7.07 (m, 54H, Ar); 7.33 (d, 4H, Ar); 7.50 (s, 2H, =CH-N).<sup>13</sup>C *SMP* (CDCl<sub>3</sub>, 100 MΓμ): -4.90 (s); -3.33 (s); 0.26 (s); 12.48 (s); 15.10 (s); 17.67 (s); 18.40 (s); 18.74 (s); 19.15 (s); 19.81 (s); 24.68 (s); 25.36 (s); 29.66 (s); 53.80 (s, NCH<sub>2</sub>); 120.17 (s, NCH); 124.15 (s); 125.20 (s); 126.56 (s); 126.70 (s); 131.34 (s); 131.92 (s); 139.62 (s); 140.24 (s); 140.44 (s); 141.13 (s); 147.02 (s, NCCH). <sup>29</sup>Si *ЯМР* (CDCl<sub>3</sub>, 59 МГц): -7.54 (Si); 0.97 (Si-CH<sub>3</sub>); 2.11 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Элементный анализ. расч. (%) для C<sub>432</sub>H<sub>420</sub>N<sub>24</sub>Si<sub>13</sub>: C 82.19, H 6.71, N 5.32, Si 5.78; обнаружено: C 81.88, H 6.87, N 5.21, Si 5.63.

Синтез G2Si<sub>29</sub>Ar<sub>112</sub> (соединение 10). Синтез проводили в соответствии с общей методикой, с использованием дендримера 8 (0.060 г, 0.015 ммоль), соединения 17 (0.250 г, 0.447 ммоль), CuI (0.007 г, 0.037 ммоль), 1,4-диоксана (5 мл), и ТЭА (0.8 мл). Реакционную смесь перемешивали при 105 °C в течение 72 часов. Продукт был получен в виде белого порошка с выходом 70 % (0.136 г, 0.011 ммоль, 95% чистоты по данным ГПХ).

<sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц): -0.14-0.07 (m, 33H, CH<sub>3</sub>-Si); 0.38-0.74 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-Si); 1.18-1.41 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-); 1.71-1.93 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 4.07-4.35 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-N); 6.68-7.04 (m, 108H, Ar); 7.31 (d, 8H, Ar); 7.40 (s, 4H, =CH-N). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 75 МГц): -5.03 (s); -4.94 (s); -3.45 (s); 12.35 (s); 18.34 (s); 18.46 (s); 18.67 (s); 18.96 (s); 19.75 (s); 25.28 (s); 53.19 (s, NCH<sub>2</sub>); 119.39 (s, NCH); 123.90 (s); 125.17 (s); 125.23 (s); 126.54 (s); 126.65 (s); 127.31 (s); 131.29 (s); 131.75 (s); 139.71 (s); 140.23 (s); 140.37 (s); 140.44 (s); 140.53 (s); 147.28 (s, NCCH). <sup>29</sup>Si ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 59 МГц): -8.05 (Si); 0.38 (Si-CH<sub>3</sub>); 0.42 (Si-CH<sub>3</sub>); 1.54 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Элементный анализ. расч. (%) для C<sub>880</sub>H<sub>876</sub>N<sub>48</sub>Si<sub>29</sub>: C 81.69, H 6.82, N 5.20, Si 6.29; обнаружено: C 81.30, H 6.69, N 5.08, Si 6.11

Синтез G1Si<sub>21</sub>Ar<sub>56</sub> (соединение 20). Синтез проводили в соответствии с общей методикой, с использованием дендримера 14 (0.050 г, 0.015 ммоль), соединения 17 (0.100 г, 0.180 ммоль), 1,4-диоксана (4 мл), ТЭА (1.3 мл) and CuI (0.008 г, 0.042 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 80 °C в течение 20 часов. Продукт был получен в виде белого порошка с выходом 85% (0.099 г, 0.013 ммоль, 99% чистоты по данным ГПХ).

MALDI-ToF, m/z: 7826.7 [M+ Na]+. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МΓц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (s, 2H, CH of triazole), 7.34-7.31 (m, 4H, CH of Ph-triazole), 6.91-6.82 (m, 54H, Ph), 4.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-triazole), 1.84 (m, 4H, C<u>H</u><sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-triazole), 1.34-1.24 (m, 38H, - CH<sub>2</sub>-), 0.61-0.50 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-Si), 0.02, -0.07 (m, 27H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (77.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 147.57, 140.58, 140.52, 140.50, 140.45, 140.42, 140.37, 140.27, 139.76, 131.79, 131.35, 127.33, 126.66, 126.55, 125.26, 125.17, 123.92, 119.16, 50.25, 33.48, 30.33, 29.59, 29.43, 29.40, 29.04, 26.50, 23.29, 23.21, 19.14, 18.49, 18.42, 17.88, 17.68, 0.53, 0.43, -5.05. <sup>29</sup>Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.28, 6.73, 1.02, 0.72, 0.43.

Синтез G2Si<sub>45</sub>Ar<sub>112</sub> (соединение 21). Синтез проводили в соответствии с общей методикой, с использованием дендримера 15 (0.050 г, 0.007 ммоль), соединения 17 (0.096 г, 0.172 ммоль), 1,4-диоксана (4 мл), ТЭА (1.3 мл) and CuI (0.008 г, 0.042 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 80 °C в течение 20 часов. Продукт был получен в виде белого порошка с выходом 85% (0.099 г, 0.013 ммоль, 99% чистоты по данным ГПХ).

MALDI-ToF, m/z: 15922.1 [M+H]+. <sup>1</sup>H *β*MP (300 MΓ<sub>μ</sub>, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41 (s, 4H, CH of triazole), 7.31-7.29 (m, 8H, CH of Ph-triazole), 6.92-6.81 (m, 108H, Ph), 4.22 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-triazole), 1.82 (m, 8H, C<u>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-triazole), 1.34-1.24 (m, 78H, -CH<sub>2</sub>-), 0.61-0.48 (m, 36H, CH<sub>2</sub>-Si), 0.02, -0.06 (m, 57H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C *β*MP (77.5 MΓ<sub>μ</sub>, CDCl<sub>3</sub>): δ 147.48, 140.53, 140.45, 140.40, 140.33, 140.22, 139.71, 131.74, 131.30, 127.28, 126.63, 126.52, 125.22, 125.14, 123.88, 119.18, 50.19, 45.68, 33.47, 30.29, 29.58, 29.40, 29.02, 26.47, 23.27, 23.18, 18.43, 18.38, 17.84, 8.56, 0.51, 0.40, -5.06. <sup>29</sup>Si *β*MP (59.6 MΓ<sub>μ</sub>, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.30, 6.74, 1.03, 0.86, 0.75.</u>

Синтез G3Si<sub>93</sub>Ar<sub>224</sub> (соединение 22). Синтез проводили в соответствии с общей методикой, с использованием дендримера 16 (0.048 г, 0.003 ммоль), соединения 17 (0.102 г, 0.183 ммоль), 1,4-диоксана (4 мл), ТЭА (1.3 мл) and CuI (0.008 г, 0.042 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 100 °C в течение 65 часов. Продукт был получен в виде белого порошка с выходом 80 % (0.086 г, 0.003 ммоль, 99% чистоты по данным ГПХ).

MALDI-ToF, m/z: 32154.8 [M]+; 31266.8 [M-888]+. <sup>1</sup>H *Я*MP (300 MΓ<sub>μ</sub>, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41 (s, 8H, CH of triazole), 7.31-7.29 (d, 16H, CH-of Ph-triazole), 6.92-6.81 (m, 216H, Ph), 4.22 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-triazole), 1.81 (m, 16H, C<u>H</u><sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-triazole), 1.42-1.28 (m, 158H, -CH<sub>2</sub>-), 0.61-0.51 (76H, CH<sub>2</sub>-Si), 0.04, -0.06 (m, 117H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C *Я*MP (77.5 MΓ<sub>μ</sub>, CDCl<sub>3</sub>): δ 147.44, 140.56, 140.47, 140.44, 140.37, 140.24, 139.73, 131.76, 131.33, 131.31, 127.32, 126.65, 126.54, 125.24, 125.16, 123.90, 119.22, 50.18, 33.50, 30.29, 29.62, 29.43, 29.04, 26.49, 23.29, 23.20, 18.41, 17.86, 8.05, 0.54, 0.43, -5.03. <sup>29</sup>Si *Я*MP (59.6 MΓ<sub>μ</sub>, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.24, 6.68, 6.62, 1.02, 0.86, 0.74.

# 4.5 Синтез карбосилановых триазолсодержащих дендримеров с функциональной оболочкой

Синтез G1Si<sub>13</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (соединение 25). К раствору 0,2 г (0,11\*10<sup>-4</sup> моль) соединения 6 в 3 мл ТГФ, СиI (1% мольн.) и Et<sub>3</sub>N добавили 93 мкл (8,7\*10<sup>-4</sup> моль) диметилпропаргиламина (23). Реакционную смесь перемешивали 6 часов при 60 °С. Прохождение реакции контролировали по <sup>1</sup>Н ЯМР. Реакционную смесь отмывали от исходных реагентов в системе хлороформ/вода. Низкомолекулярные продукты удаляли при пониженном давлении (0,5 мбар). Получили 238 мг (выход 87,4%) желтоватой прозрачной вязкой жидкости.

Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 7.48 (s, 8H, CH-N), 4.29 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 3.60 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.27 (m, 48H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.92-1.78 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 1.33-1.20 (m, 24H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.62- 0.49 (m, 64H, Si-CH<sub>2</sub>), -0.02,-0.07 (m, 60H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 144.92, 122.16, 98.15, 68.36, 67.83, 67.01, 53.20, 33.29, 25.49, 25.21, 23.42, 22.71, 22.07, 19.71, 19.34, 19.05, 18.87, 18.65, 18.46, 18.26, 17.58, 12.28, -3.55, -5.09.; <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 3.43, 2.22, 1.07, 1.02, 0.66, 0.63, -7.41.

Синтез G2Si<sub>29</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>16</sub> (соединение 26). К раствору 0,3 г (7,5\*10<sup>-5</sup> моль) соединения 8 в 3 мл ТГФ, СuI (1% мольн.) и Et<sub>3</sub>N добавили 129 мкл (1,2\*10<sup>-3</sup> моль) диметилпропаргиламина. Далее действовали по вышеописанной

методике. Получили 370 мг (выход 92,5%) желтоватой прозрачной вязкой жидкости.

Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.49 (s, 16H, CH-N), 4.29 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 3.60 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.27 (m, 96H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.92-1.78 (m, 32H, CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>-N), 1.33-1.21 (m, 56H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.57- 0.43 (m, 144H, Si-CH2), -0.02-0.07(m, 132H, Si-CH3). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 144.84, 122.20, 98.23, 68.42, 67.89, 67.13, 53.27, 33.30, 27.72, 25.53, 25.25, 23.43, 22.11, 19.77, 19.27, 18.98, 18.90, 18.69, 18.45, 18.32, 17.70, 12.32, -3.15, -3.49, - 5.01.; <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 2.23, 1.09, -7.35

Синтез G1Si<sub>13</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>8</sub> (соединение 27). К раствору 0,28 г (1,5\*10<sup>-4</sup> моль) соединения 6 в 3 мл ТГФ, CuI (1% мольн.) и Et3N добавили 125 мг (1,2\*10<sup>-3</sup> моль) 2-этинилпиридина. Перемешивали 6 часов при 60 °С. Низкомолекулярные продукты удаляли при пониженном давлении (0,5 мбар). Получили 375 мг (выход 92,6%) желтоватой прозрачной вязкой жидкости с чистотой 97,5% по ГПХ.

CΠΕΚΤΡ <sup>1</sup>H ЯМР (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.53 (m, 8H, N-CH-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>), 8.14 (m, 8H, N-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-CH-C), 8.11 (s, 8H, CH), 7.72 (m, 8H, N-C<sub>2</sub>H-CH-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 7.17 (m, 8H, N-CH-CH-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 4.34 (m, 32H, CH2-N), 1.88 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.26 (m, 24H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.51 (m, 64H, Si- CH<sub>2</sub>), -0.02-0.07(m, 60H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 150.26, 149.23, 148.10, 136.77, 122.67, 121.75, 120.06, 53.39, 25.17, 19.88, 19.65, 19.31, 19.01, 18.86, 18.61, 18.46, 18.26, 17.55, 12.26, -3.56, -5.09; <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 2.27, 1.08, -7.41

Синтез G1Si<sub>29</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>16</sub> (соединение 28). К раствору 0,25 г (6,3\*10<sup>-5</sup> моль) соединения 8 в 3 мл ТГФ, CuI (1% мольн.) и Et<sub>3</sub>N добавили 109 мг (1\*10<sup>-3</sup> моль) 2-этинилпиридина. Перемешивали 6 часов при 60 °C. Низкомолекулярные продукты удаляли при пониженном давлении (0,5 мбар). Получили 330 мг (выход 93%) желтоватой прозрачной вязкой жидкости 99 % с чистотой по ГПХ.

CΠΕΚΤΡ <sup>1</sup>H ЯМР (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.54(m, 16H, N-CH-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>), 8.15 (m, 16H, N-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-CH-C), 8.11 (c, 16H, CHN<sub>3</sub>), 7.72 (m, 8H, N-C<sub>2</sub>H-CH-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 7.17 (m, 8H, N-CH-CH-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 4.34 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-N), 1.89 (m, 32H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.26 (m, 56H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 0.51 (m, 144H, Si- CH<sub>2</sub>), -0.02-0.07(m, 132H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 150.37, 149.27, 148.16, 142.54, 136.81, 129.41, 122.68, 121.79, 120.11, 67.87, 53.41, 25.52, 25.23, 19.71, 19.55, 18.91, 18.66, 18.45, 18.32, 17.72, 12.31, -3.17, -3.50, -3.84, -5.01.; <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 2.26, 1.11, -7.36

Синтез G<sub>3</sub>Si<sub>93</sub>(TEG)<sub>32</sub> (соединение 29). Раствор 0,15 г (1,05 × 10<sup>-5</sup> моль) G<sub>3</sub>Si<sub>93</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>32</sub> соединения 16, 71,3 мг монопропаргилового эфира триэтиленгликоля (30) (3,53 × 10<sup>-4</sup> моль) и 43 мг гетерогенного катализатора 1 (Cu (I) 3 mol.%) перемешивалось в течение 6 часов при 60 °C. Катализатор после полного прохождения реакции удаляли методом центрифугирования. Низкомолекулярные соединения удаляли при пониженном давлении (0,5 мбар). Получили после очистки 130 мг (выход 60 %) бесцветной прозрачной жидкости с чистотой 99 % по ГПХ.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.55 (s, 8H, CH of triazole), 4.67 (s, 16H, O-CH<sub>2</sub>-triazole), 4.31 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-triazole), 3.53-3.64 (m, 96H, O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O), 3.36 (s, 24H, O-CH<sub>3</sub>), 1.64-1.55 (m, 16H, C<u>H<sub>2</sub></u>-CH<sub>2</sub>- N<sub>3</sub>), 1.36-1.28 (m, 158H, -C<u>H<sub>2</sub></u>), 0.61-0.48 (m, 76H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.03 -0.07 (m, 117H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (77.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  145.06, 122.32, 71.89, 70.56, 70.52, 70.49, 70.47, 69.65, 64.70, 58.97, 50.28, 33.51, 30.32, 29.63, 29.45, 29.06, 26.54, 23.30, 23.21, 18.47, 18.43, 17.87, 0.54, -5.03. <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.23, 6.67, 1.01, 0.84, 0.71.

#### Стабилизация наночастиц Ад

К раствору соответствующего дендримера (**25**, **26**, **27**, **28**) (50 мг в 10 мл этанола) был добавлен AgBF<sub>4</sub> (из расчета 1 Ag на 10 триазольных колец). Далее часть приготовленной реакционной смеси облучали при  $\lambda_{max} = 365$  nm в течение 20-80 минут. Аликвоту полученного желтоватого раствора помещали на медную сетку для дальнейших ПЭМ-исследований.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Получены карбосилановые дендримеры с азидной оболочкой 1 и 2 генерации с коротким спейсером и карбосилансилоксановые дендримеры с азидной оболочкой 1, 2, 3 генерации с длинным спейсером. Строение и чистота синтезированных исходных соединений и дендримеров была подтверждена данными ГПХ, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si ЯМР спектроскопии.

2. Разработан общий синтетический подход для сборки гибридных дендримеров из гибкого карбосиланового ядра и жесткой ароматической оболочки с использованием Cu(I)-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

3. Получены новые гибридные дендримеры 1 и 2 генерации, состоящие из звеньев гексафенилбензола (ГФБ) в виде жесткой полифениленовой оболочки и гибкого карбосиланового дендритного ядра, связанного через триазольный цикл и короткий алифатический спейсер. Дендримеры показали одинаковое обратимое фазовое поведение независимо от номера генерации, а также способность кристаллизоваться с образованием колончатой гексагональной фазы.

4. Получены гибридные дендримеры, состоящие из карбосилановых дендримеров 1, 2, 3 генераций в качестве ядра и соединенные с полифениленовой оболочкой с помощью длинного углеводородного (С11) спейсера и тетраметилдисилоксанового фрагмента. Дендримеры также показали одинаковое обратимое фазовое поведение независимо от номера генерации и способность к кристаллизации с образованием моноклинной фазы.

5. Тип упорядочения гибридных дендримеров в рамках 1-3 генерации не зависит от номера генерации. Степень упорядочения для дендримеров с длинным спейсером практически не зависела от номера генерации, в то время как для дендримеров с коротким спейсером она уменьшилась с ростом

генерации. Использование более длинного спейсера между карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой приводит к изменению колончатой гексагональной упаковки на слоистую моноклинную.

6. Показана возможность применения триазольных фрагментов в составе оболочки карбосилановых дендримеров для стабилизации наночастиц серебра на примере простых модельных систем, не имеющих внешней жесткой оболочки. На примере синтезированных каталитических систем показано, что разработанный подход к получению упорядоченных гибридных дендримеров позволяет проводить их финальную «настройку» под конкретное практическое применение.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ГФБ – гексафенилбензол

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ЖК – жидкокристаллическая

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

ПАМАМ – полиамидоаминные дендримеры

ПОСС – полиэдральный олигомерный силсеквиоксан

ППИ – полипропилениминовые дендримеры

ПФБ – пентафенилбензол

ПЭГ – полиэтиленгликоль (PEG)

СГД – супрамолекулярные гибридные дендримеры

ТГА – термогравиметрический анализ

ТМДС – 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

СиААЦ – Си(I)-катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

SAXS – малоугловое рентгеновское рассеяние

WAXS – широкоугловое рентгеновское рассеяние

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Hybrid Nanostructures: Versatile Systems for Biomedical Applications
 / S. Mehta, A. Suresh, Y. Nayak [et al.] // Coord Chem Rev. – 2022. – Vol. 460. –
 P. 214482.

2. Tomalia D. A. Dendrimers, Dendrons, and the Dendritic State: Reflection on the Last Decade with Expected New Roles in Pharma, Medicine, and the Life Sciences / D. A. Tomalia // Pharmaceutics. – 2024. – Vol. 16. – P. 1530.

3. Katarzhnova, E. Yu. Carbosilane Dendrimers: Unique Models for Studying the Properties of New Polymeric Matter / E. Yu. Katarzhnova, G. M. Ignat'eva, E. A. Tatarinova // INEOS OPEN. – 2022. – Vol. 5. – P. 113–129.

 Bronstein, L. M. Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles / L. M. Bronstein, Z. B. Shifrina // Chem Rev. – 2011. – Vol. 111. – P. 5301–5344.

 Fernandes, T. Metal-Dendrimer Hybrid Nanomaterials for Sensing Applications / T. Fernandes, A. L. Daniel-da-Silva, T. Trindade // Coord Chem Rev. - 2022. – Vol. 460. – P. 214483.

 Interactions Gold/Phosphorus Dendrimers. Versatile Ways to Hybrid Organic–Metallic Macromolecules / J. P. Majoral, M. Zablocka, A. M. Caminade [et al.] // Coord Chem Rev. – 2018. – Vol. 358. – P. 80–91.

7. Gallic Acid-Based Dendrimers with a Thiacalix[4]Arene Core: Synthesis, Aggregation and Use for Stabilization of Pd Nanoparticles / A. M. Fatykhova, E. D. Sultanova, V. A. Burilov [et al.] // New Journal of Chemistry. –  $2023. - Vol. 47. - N_{2} 41. - P. 19223-19234.$ 

 Research Status of Dendrimer Micelles in Tumor Therapy for Drug Delivery / X. Wang, M. Zhang, Y. Li [et al.] // Small. – 2023. – Vol. 19. – № 18. – Art. 2207823.

Семчиков, Ю. Д. Гибридные дендримеры / Ю. Д. Семчиков, М. Н.
 Бочкарев // Высокомолекулярные соединения, серия С. – 2002. – Vol. 12. – Р.
 2293–2321.

Functional Supramolecular Systems: Design and Applications / I. S.
 Antipin, M. V. Alfimov, V. V. Arslanov [et al.] // Russian Chemical Reviews. –
 2021. – Vol. 90. – № 8. – P. 895–1107.

Pamam-calix-dendrimers: Synthesis and Thiacalixarene Conformation
 Effect on Dna Binding / O. Mostovaya, P. Padnya, I. Shiabiev [et al.] // Int J Mol
 Sci. – 2021. – Vol. 22. – № 21. – Art. 11901.

 Dendrimer Nanohybrid Carrier Systems: An Expanding Horizon for Targeted Drug and Gene Delivery / P. Kesharwani, A. Gothwal, A. K. Iyer [et al.] // Drug Discov Today. – 2018. – Vol. 23. – № 2. – P. 300–314.

 Ardabevskaia, S. N. From Dendrimers to Megamers: The State-of-the-Art / S. N. Ardabevskaia, S. A. Milenin // Ineos Open. – 2022. – Vol. 4. – № 4. – P. 176–188.

14. Tomalia, D. A. A Systematic Framework and Nanoperiodic Concept for Unifying Nanoscience: Hard/Soft Nanoelements, Superatoms, Meta-Atoms, New Emerging Properties, Periodic Property Patterns, and Predictive Mendeleevlike Nanoperiodic Tables / D. A. Tomalia, S. N. Khanna // Chem Rev. – 2016. – Vol. 116. –  $N_{2}$  4. – P. 2705–2774.

 Van Dongen, M. A. PAMAM Dendrimers as Quantized Building Blocks for Novel Nanostructures / M. A. Van Dongen, S. Vaidyanathan, M. M. Banaszak Holl // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9. – № 47. – P. 11188–11196.

 Superstructured Poly(Amidoamine) Dendrimer-Based Nanoconstructs as Platforms for Cancer Nanomedicine: A Concise Review / C. Song, M. Shen, J. Rodrigues [et al.] // Coord Chem Rev. – 2020. – Vol. 421. – № 1. – P. 213463. 17. Synthesis and Shaping of Core-Shell Tecto Dendrimers for Biomedical Applications / S. L. Mekuria, C. Song, Z. Ouyang [et al.] // Bioconjug Chem. – 2021.
– Vol. 32. – № 2. – P. 225–233.

18. Shi, A. C. Self-Assembly of Diblock Copolymers under Confinement /
A. C. Shi, B. Li // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9. – № 5. – P. 1398–1413.

Roovers, J. Dendrimers and Dendrimer-Polymer Hybrids / J. Roovers,
 B. Comanita // Branched Polymers I. – 1999. – Vol. 142. – P. 179–228.

20. Dendrimers: Exploring Their Wide Structural Variety and Applications
/ M. Pérez-Ferreiro, A. M. Abelairas, A. Criado [et al.] // Polymers (Basel). – 2023.
– Vol. 15. – № 22. – Art. 4369.

21. Onion Peel Dendrimers: A Straightforward Synthetic Approach towards Highly Diversified Architectures / R. Sharma, K. Naresh, Y. M. Chabre [et al.] // Polym Chem.  $-2014. - Vol. 5. - N_{2} 14. - P. 4321-4331.$ 

22. A Highly Versatile Convergent/Divergent "Onion Peel" Synthetic Strategy toward Potent Multivalent Glycodendrimers / R. Sharma, N. Kottari, Y. M. Chabre [et al.] // Chemical Communications. – 2014. – Vol. 50. – № 90. – P. 13300–13303.

23. Multifaceted Glycodendrimers with Programmable Bioactivity through Convergent, Divergent, and Accelerated Approaches Using Polyfunctional Cyclotriphosphazenes / L. Abbassi, Y. M. Chabre, N. Kottari [et al.] // Polym Chem.  $-2015. - Vol. 6. - N_{2} 44. - P. 7666-7683.$ 

24. Heterolayered Hybrid Dendrimers with Optimized Sugar Head Groups for Enhancing Carbohydrate-Protein Interactions / R. S. Bagul, M. Hosseini, T. C. Shiao [et al.] // Polym Chem. – 2017. – Vol. 8. – № 35. – P. 5354–5366.

25. Caminade, A. M. Engineering CNDP's of Dendrimers Containing Phosphorous Interior Compositions to Produce New Emerging Properties / A. M. Caminade, J. P. Majoral // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – Vol. 20. – № 4. – Art. 94.

26. Hybrid Phosphorus-Viologen Dendrimers as New Soft Nanoparticles: Design and Properties / J. P. Majoral, M. Zablocka, K. Ciepluch [et al.] // Organic Chemistry Frontiers. – 2021. – Vol. 8. – № 17. – P. 4607–4622.

27. Synthesis of Onion-Peel Nanodendritic Structures with Sequential Functional Phosphorus Diversity / N. Katir, N. El Brahmi, A. El Kadib [et al.] // Chemistry - A European Journal. – 2015. – Vol. 21. – № 18. – P. 6400–6408.

28. Synthesis, Characterization and Biological Properties of New Hybrid Carbosilane-Viologen-Phosphorus Dendrimers / S. Moreno, A. Szwed, N. El Brahmi [et al.] // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – № 33. – P. 25942–25958.

29. Interaction between Dendrimers and Regulatory Proteins. Comparison of Effects of Carbosilane and Carbosilane-Viologen-Phosphorus Dendrimers / A. Szwed, K. Milowska, M. Ionov [et al.] // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – № 99. – P. 97546–97554.

30. Binding of Poly(Amidoamine), Carbosilane, Phosphorus and Hybrid Dendrimers to Thrombin—Constants and Mechanisms / D. Shcharbin, E. Pedziwiatr-Werbicka, A. Vcherashniaya [et al.] // Colloids Surf B Biointerfaces. – 2017. – Vol. 155. – P. 11–16.

31. Generation Dependent Effects and Entrance to Mitochondria of Hybrid Dendrimers on Normal and Cancer Neuronal Cells in Vitro / A. Szwed, K. Miłowska, S. Michlewska [et al.] // Biomolecules. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – Art. 427.

32. Ordered Layered Dendrimers Constructed from Two Known Dendrimer Families: Inheritance and Emergence of Properties / H. Dib, C. Rebout, R. Laurent [et al.] // Chemistry - A European Journal. – 2016. – Vol. 22. – № 31. – P. 10736–10742.

33. Regioselective Stepwise Growth of Dendrimer Units in the Internal Voids of a Main Dendrimer / C. Galliot, C. Larré, A. M. Caminade [et al.] // Science.
– 1997. – Vol. 277. – № 5334. – P. 1981–1984.

34. Michael-Type Addition of Amines to the Vinyl Core of Dendrons Application to the Synthesis of Multidendritic Systems / V. Maraval, R. Laurent, S. Merino [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2000. –  $N_{2}$  21. – P. 3555–3568.

35. Dvornic P. R. PAMAMOS: The First Commercial Silicon-Containing
Dendrimers and Their Applications / P. R. Dvornic // J Polym Sci A Polym Chem.
2006. – Vol. 44. – № 9. – P. 2755–2773.

36. Radially Layered Poly(Amidoamine-Organosilicon) Dendrimers / P. R.
Dvornic, A. M. De Leuze-Jallouli, M. J. Owen [et al.] // Macromolecules. – 2000. –
Vol. 33. – № 15. – P. 5366–5378.

37. Synthesis and Properties of Carbosilane Dendrimers of the Third and Sixth Generations with the Ethylene Oxide Surface Layer in Bulk and in Monolayers at the Air-Water Interface / N. A. Novozhilova, Y. N. Malakhova, M. I. Buzin [et al.] // Macromolecules. – 2013. – Vol. 62.

38. Synthesis of Carbosilane Dendrimers with 2-Phenylethyl End Groups and Influence of Generation Number on Glass Transition Temperature of PS-Based Composites / N. A. Novozhilova, O. A. Serenko, V. I. Roldughin [et al.] // Silicon. -2015. - Vol. 7. - N 2. - P. 155-164.

39. Katarzhnova E. Yu. Synthesis and Properties of Hybrid Carbosilane Dendrimers with Cyclosiloxane External Shells / E. Yu. Katarzhnova, G. M. Ignatyeva, A. A. Kalinina // Ineos Open. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 219–225.

40. Hybrid Polycarbosilane-siloxane Dendrimers: Synthesis and Properties
/ S. A. Milenin, E. V. Selezneva, P. A. Tikhonov [et al.] // Polymers (Basel). – 2021.
– Vol. 13. – № 4. – P. 1–16.

41. Boron-Substituted Carborane-Carbosilane Dendrimers: Synthesis and Properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // React Funct Polym. – 2020. – Vol. 157. – № 11. – P. 104746.

42. An Unprecedented Jump in the Viscosity of High-Generation Carbosilane Dendrimer Melts / V. G. Vasil'ev, E. Y. Kramarenko, E. A. Tatarinova [et al.] // Polymer (Guildf). – 2018. – Vol. 146. – № 5. – P. 1–5.

43. Core/Shell Hybrid Dendrimers: Controllable Rigidity Determines Molecular Behaviour / E. S. Serkova, I. Y. Krasnova, S. A. Milenin [et al.] // Polymer (Guildf). – 2018. – Vol. 138. –  $N_{2}$  1. – P. 83–91.

44. Thermodynamic Properties of the First-Generation Hybrid Dendrimer with "Carbosilane Core/Phenylene Shell" Structure / S. S. Sologubov, A. V. Markin, N. N. Smirnova [et al.] // Entropy. – 2021. – Vol. 23. – № 12. – Art. 1557.

45. Influence of the Growing Flexible Shell on the Molecular Behavior of Hybrid Dendrimers / S. A. Milenin, G. V. Cherkaev, N. V. Demchenko [et al.] // Macromolecules. – 2020. – Vol. 53. – № 22. – P. 9706–9716.

46. Xu, X. Bio-Inspired Supramolecular Hybrid Dendrimers Self-Assembled from Low-Generation Peptide Dendrons for Highly Efficient Gene Delivery and Biological Tracking / X. Xu, Y. Jian, Y. Li // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. –  $N_{2}$  10. – P. 9255–9264.

47. Integrated POSS-Dendrimer Nanohybrid Materials: Current Status and Future Perspective / Z. Li, J. Hu, L. Yang [et al.] // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12. – № 21. – P. 11395–11415.

48. Organic-Inorganic Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimer-Polyhedral
Oligosilsesquioxane (POSS) Nanohybrids / P. R. Dvornic, C. Hartmann-Thompson,
S. E. Keinath [et al.] // Macromolecules. – 2004. – Vol. 37. – № 23. – P. 7818–7831.

49. Dendritic Closomers: Novel Spherical Hybrid Dendrimers / A.
Pushechnikov, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne // Chem. Commun. – 2013. – Vol.
49. – № 36. – P. 3579–3581.

50. The Role of Alkyl Chains in the Thermoresponse of Supramolecular Network / S. Scherb, A. Hinaut, Y. Gu [et al.] // Small. – 2024.

51. Grason, G. M. The Packing of Soft Materials: Molecular Asymmetry, Geometric Frustration and Optimal Lattices in Block Copolymer Melts / G. M. Grason // Phys Rep. – 2006. – Vol. 433. – P. 1–64.

52. Xu, Z. Architectural Design of Block Copolymers / Z. Xu, Q. Dong, W.
Li // Macromolecules. – 2024. – Vol. 57. – № 6. – P. 1869–1884.

53. Bates, C. M. 50th Anniversary Perspective: Block Polymers-Pure Potential / C. M. Bates, F. S. Bates // Macromolecules. – 2017. – Vol. 50. – P. 3–22.

54. Crystallization Assisted Self-Assembly of Semicrystalline Block Copolymers / W. N. He, J. T. Xu // Prog Polym Sci. – 2012. – Vol. 37. – P. 1350– 1400.

55. Crystallization Behavior of Crystalline-Amorphous Diblock
Copolymers Consisting of a Rubbery Amorphous Block / B. Nandan, J. Y. Hsu, H.
L. Chen // Polymer Reviews. – 2006. – Vol. 46. – № 2. – P. 143–172.

56. Gaymans, R. J. Segmented Copolymers with Monodisperse Crystallizable Hard Segments: Novel Semi-Crystalline Materials / R. J. Gaymans // Progress in Polymer Science (Oxford). – 2011. – Vol. 36. – P. 713–748.

57. Sun, H. J. From Structure to Function via Complex Supramolecular Dendrimer Systems / H. J. Sun, S. Zhang, V. Percec // Chem Soc Rev. – 2015. – Vol. 44. – № 11. – P. 3900–3923.

58. Transfer, Amplification, and Inversion of Helical Chirality Mediated by Concerted Interactions of C3-Supramolecular Dendrimers / M. Peterca, M. R. Imam,
C. H. Ahn [et al.] // J Am Chem Soc. – 2011. – Vol. 133. – № 7. – P. 2311–2328.

59. Liquid Crystalline Dendrimers / B. Donnio, S. Buathong, I. Bury [et al.]
// Chem Soc Rev. – 2007. – Vol. 36. – № 8. – Р. 1495–1513.

60. Liquid-Crystalline Dendrimers / S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev // Polymer Science Series C. – 2001. – Vol. 43. – P. 1601–1650.

61. Order and Frustration in Liquid-Crystalline Dendrimers / B. I. Ostrovskii, S. N. Sulyanov, N. A. Boiko [et al.] // European Physical Journal E. – 2013. – Vol. 36.

62. Liquid Crystalline Polymers / V. Shibaev // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – Elsevier, 2016.

63. Liquid Crystalline Silicon-Containing Dendrimers with Terminal Mesogenic Groups / V. Shibaev, N. Boiko // Silicon-Containing Dendritic Polymers.
– Springer, Dordrecht, 2009. – Vol. 2. – P. 237–283.

64. Direct Observation of Highly Ordered Dendrimer Soft Building Blocks over a Large Area / K. Kwon, J. M. Ok, Y. H. Kim [et al.] // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15. – № 10. – P. 7552–7557.

65. Density Multiplication of Highly Periodic Sub-5 Nm Supramolecular Dendrimer Cylinders on Block Copolymer Lamellar-Assisted High-Resolution Patterns / J. Lee, H. Park, W. Lee [et al.] // Langmuir. – 2023. – Vol. 39. – № 48. – P. 18229–18237.

66. Liquid-Crystalline Order in the Phosphorus-Containing Dendrimers /
V. Furer, A. Vandyukov, J. P. Majoral [et al.] // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – №
23. – Art. 8214.

67. Single-Crystal Structures of Polyphenylene Dendrimers / R. E. Bauer,
V. Enkelmann, U. M. Wiesler [et al.] // Chemistry - A European Journal. – 2002. –
Vol. 8. – № 17. – P. 3858–3864.

68. Crystallization of High-Generation Carbosilane Dendrimers: From Space Filling to Dense Packing / A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. A. Milenin [et al.] // Macromolecules. – 2023. – Vol.57. – № 4. – P. 1625-1631

69. Close-Packed Polybutylcarbosilane Dendrimers of Higher Generations
/ A. V. Bakirov, E. A. Tatarinova, S. A. Milenin [et al.] // Soft Matter. – 2018. – Vol.
14. – № 47. – P. 9755–9759.

70. Franc G. "Click" Methodologies: Efficient, Simple and Greener Routes
to Design Dendrimers / G. Franc, A. K. Kakkar // Chem Soc Rev. – 2010. – Vol. 39.
– № 5. – P. 1536–1544.

71. Click Chemistry Strategies for the Accelerated Synthesis of Functional Macromolecules / Z. Geng, J. J. Shin, Y. Xi [et al.] // Journal of Polymer Science. – 2021. – Vol. 59. – № 10. – P. 963–1042.

72. Assembling Complex Macromolecules and Self-Organizations of Biological Relevance with Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne, Thio-Bromo, and TERMINI Double "Click" Reactions / A. Moreno, G. Lligadas, J. Adamson [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15. –  $\mathbb{N}$  5. – Art. 1075.

73. Subconjunctival Injectable Dendrimer-Dexamethasone Gel for the Treatment of Corneal Inflammation / U. Soiberman, S. P. Kambhampati, T. Wu [et al.] // Biomaterials. – 2017. – Vol. 125. – P. 38–53.

74. Zeng F. Rapid Synthesis of Dendrimers by an Orthogonal Coupling Strategy / F. Zeng, S. C. Zimmerman // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118. – № 22. – P. 5326–5327.

75. Bifunctional Dendrimers: From Robust Synthesis and Accelerated One-Pot Postfunctionalization Strategy to Potential Applications / P. Antoni, Y. Hed, A. Nordberg [et al.] // Angewandte Chemie. – 2009. – Vol. 121. –  $N_{2}$  15. – P. 2160–2164.

76. Tandem Functionalization in a Highly Branched Polymer with Layered
Structure / X. Cao, Y. Shi, W. Gan [et al.] // Chemistry - A European Journal. –
2018. – Vol. 24. – № 23. – P. 5974–5981.

77. Spindler R. Two-Step Approach towards the Accelerated Synthesis of Dendritic Macromolecules / R. Spindler, J. M. J. Fréchet // J Chem Soc Perkin 1. – 1993. – № 9. – P. 913–918.

78. Simplifying the Synthesis of Dendrimers: Accelerated Approaches / M.
V. Walter, M. Malkoch // Chem Soc Rev. – 2012. – Vol. 41. – № 13. – P. 4593–4609.

79. Methods for Rapid and Efficient Synthesis of Dendrimers, a New Impetus for the Development of Dendrimer Materials Science / K. S. Klokova, S. N. Ardabevskaia, E. Yu. Katarzhnova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – Vol. 73. –  $N_{2}$  10. – P. 2151–2176.

80. Click Chemistry in Polymer Science: Designs to Applications. – Royal Society of Chemistry, 2024.

81. Poudel D. P. A Model for Late-Stage Modification of Polyurethane
Dendrimers Using Thiol-Ene Click Chemistry / D. P. Poudel, R. T. Taylor // ACS
Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 18. – P. 12375–12381.

82. Poudel D. P. Thiol-Ene Click-Inspired Late-Stage Modification of Long-Chain Polyurethane Dendrimers / D. P. Poudel, R. T. Taylor // Reactions. – 2021. – Vol. 3. – № 1. – P. 12–29.

83. Zhang Z. Facile and Efficient Synthesis of Carbosiloxane Dendrimers via Orthogonal Click Chemistry between Thiol and Ene / Z. Zhang, S. Feng, J. Zhang // Macromol Rapid Commun. – 2016. – Vol. 37. – № 4. – P. 318–322.

84. Accelerated Synthesis of Dendrimers by Thermal Azide–Alkyne Cycloaddition with Internal Alkynes / S. P. Amaral, J. Correa, E. Fernandez-Megia // Green Chemistry. – 2022. – Vol. 24. – № 13. – P. 4897–4901.

85. Stimuli-Sensitive Linear–Dendritic Block Copolymer–Drug Prodrug as a Nanoplatform for Tumor Combination Therapy / H. Cai, P. Tan, X. Chen [et al.] // Advanced Materials. – 2022. – Vol. 34. – № 30. – Art. 2108049.

86. Accelerated Chemoselective Reactions to Sequence-Controlled Heterolayered Dendrimers / S. García-Gallego, O. C. J. Andrén, M. Malkoch // J Am Chem Soc. – 2020. – Vol. 142. – № 3. – P. 1501–1509.
87. Dinuclear Copper(I) Thiodiacetate Complex-Mediated Expeditious Synthesis of the Chlorine-Containing Cyclen-Cored 36-Glucose-Coated Glycodendrimer / A. K. Agrahari, S. Kumar, A. Sharma [et al.] // J Chem. – 2021. – Vol. 2021. – Art. 4209514.

88. Synthesis and Anti-Leishmanial Activity of TRIS-Glycine-β-Alanine
Dipeptidic Triazole Dendron Coated with Nonameric Mannoside Glycocluster / S.
V. Pawar, P. K. Upadhyay, S. Burade [et al.] // Carbohydr Res. – 2019. – Vol. 485.
– Art. 107815.

89. Synthesis of Highly Efficient Multivalent Disaccharide/[60]Fullerene Nanoballs for Emergent Viruses / J. Ramos-Soriano, J. J. Reina, B. M. Illescas [et al.] // J Am Chem Soc. – 2019. – Vol. 141. – № 38. – P. 15403–15412.

90. Synthesis of Giant Globular Multivalent Glycofullerenes as Potent Inhibitors in a Model of Ebola Virus Infection / A. Muñoz, D. Sigwalt, B. M. Illescas [et al.] // Nat Chem. – 2016. – Vol. 8. – № 1. – P. 50–57.

91. Azido-Coated Nanoparticles: A Versatile Clickable Platform for the Preparation of Fluorescent Polystyrene Core-Pamam Shell Nanoparticles / G. Rousseau, H. Fensterbank, K. Baczko [et al.] // Macromolecules. – 2012. – Vol. 45. –  $N_{2}$  8. – P. 3513–3522.

92. Rebrov E. A. Synthesis of Carbosilane Dendrimers with Variable
Distance between Branching Nodes / E. A. Rebrov, I. D. Leshchiner, A. M.
Muzafarov // Macromolecules. – 2012. – Vol. 45. – № 21. – P. 8796–8804.

93. Design and Synthesis of Dendrimers with Facile Surface Group Functionalization, and an Evaluation of Their Bactericidal Efficacy / E. Ladd, A. Sheikhi, N. Li [et al.] // Molecules.  $-2017. - Vol. 22. - N_{\odot} 6. - Art. 868.$ 

94. Efficient Synthesis of Dendrimers via a Thiol-Yne and Esterification Process and Their Potential Application in the Delivery of Platinum Anti-Cancer Drugs / G. Chen, J. Kumar, A. Gregory [et al.] // Chemical Communications. – 2009. –  $N_{2}$  41. – P. 6291–6293.

109

95. "Click" Synthesis and Properties of Carborane-Appended Large Dendrimers / R. Djeda, J. Ruiz, D. Astruc [et al.] // Inorg Chem. – 2010. – Vol. 49. – № 22. – P. 10702–10709.

96. Synthesis of Cationic Carbosilane Dendrimers via Click Chemistry and Their Use as Effective Carriers for DNA Transfection into Cancerous Cells / E. Arnáiz, L. I. Doucede, S. García-Gallego [et al.] // Mol Pharm. – 2012. – Vol. 9. – № 3. – P. 433–447.

97. Synthesis of Carbosilane Compounds Functionalized with Three or Four  $\beta$ -Cyclodextrin Moieties / K. Matsuoka, M. Terabatake, Y. Saito [et al.] // Bull Chem Soc Jpn. – 1998. – Vol. 71. – No 10. – P. 2709–2713.

98. Electron Flow in Large Metallomacromolecules and Electronic Switching of Nanoparticle Stabilization: Click Ferrocenyl Dentromers That Reduce AuIII to Au Nanoparticles / Q. Wang, F. Fu, A. M. Martinez-Villacorta [et al.] // Chemistry - A European Journal. – 2018. – Vol. 24. –  $N_{2}$  49. – P. 12686–12694.

99. Systematic Syntheses of Influenza Neuraminidase Inhibitors: A Series of Carbosilane Dendrimers Uniformly Functionalized with Thioglycoside-Type Sialic Acid Moieties / J. I. Sakamoto, T. Koyama, D. Miyamoto [et al.] // Bioorg Med Chem. – 2009. – Vol. 17. –  $N_{2}$  15. – P. 5451–5464.

100. Styrylsilane Coupling Reagents for Immobilization of Organic Functional Groups on Silica and Glass Surfaces / S. B. Kim, C. H. Lee, C. H. Jun // Chemical Communications. – 2018. – Vol. 54. – № 71. – P. 9961–9964.

101. Controllable Synthesis of Hybrid Dendrimers Composed of a Carbosilane Core and an Aromatic Shell: Does Size Matter? / S. N. Ardabevskaia,
E. S. Chamkina, I. Y. Krasnova [et al.] // Int J Mol Sci. – 2022. – Vol. 23. – № 24. – Art. 15461.

102. Synthesis and Aggregation Behavior of Novel Linear and Branched Oligothiophene-Containing Organosilicon Multipods / M. S. Polinskaya, Y. N.

Luponosov, O. V. Borshchev [et al.] // European J Org Chem. – 2022. – № 46. – Art. e202101495.

103. Synthesis, Characterization, and Investigation of Thermosensitive Star-Shaped Poly(2-Isopropyl-2-Oxazolines) Based on Carbosilane Dendrimers / A. Amirova, S. Rodchenko, Z. Makhmudova [et al.] // Macromol Chem Phys. – 2017. – Vol. 218. – № 16. – Art. 1700037.

104. Carbosilane Dendrimers / J. Roovers, J. Ding // Silicon-Containing Dendritic Polymers. – Springer, 2009. – Vol. 3. – P. 47–89.

105. 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. – № 22. – P. 11143–11148.

106. Jankowiak M. Catalytic Reactions of Hydrosiloxanes with Allyl Chloride / M. Jankowiak, H. MacIejewski, J. Gulinski // Journal of Organometallic Chemistry. – 2005. – Vol. 690. – № 20. – P. 4478–4487.

107. Carlson A. S. Allylic Azides: Synthesis, Reactivity, and the Winstein Rearrangement / A. S. Carlson, J. J. Topczewski // Org Biomol Chem. – 2019. – Vol. 17. – № 29. – P. 4406–4429.

108. Organic Azides: Syntheses and Applications / N. Gritsan, M. Platz // Photochemistry of Azides: The Azide/Nitrene Interface / Ed. by S. Bräse, K. Banert.
– John Wiley, 2010.

109. Schock M. Reactive & Efficient: Organic Azides as Cross-Linkers in Material Sciences / M. Schock, S. Bräse // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 11. – P. 2527.

110. Hybrid Carbosilane-Phenylene Dendrimers: How Does the Long Flexible Spacer Affect the Molecular Packing? / S. N. Ardabevskaia, E. S. Chamkina, I. Y. Krasnova [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2025.

111

111. Scaling Properties in the Molecular Structure of Three-Dimensional, Nanosized Phenylene-Based Dendrimers as Studied by Atomistic Molecular Dynamics Simulations / S. Pricl, M. Fermeglia, M. Ferrone [et al.] // Carbon N Y. –  $2003. - Vol. 41. - N_{2} 12. - P. 2269-2283.$ 

112. Solid-State NMR Investigations of Molecular Dynamics in Polyphenylene Dendrimers: Evidence of Dense-Shell Packing / M. Wind, K. Saalwächter, U. M. Wiesler [et al.] // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – № 27. – P. 10071–10086.

113. Thermodynamic Properties of Carbosilane Dendrimers of the Third to the Sixth Generations with Terminal Butyl Groups in the Range from  $T \rightarrow 0$  to 600 K / N. N. Smirnova, O. V. Stepanova, T. A. Bykova [et al.] // Thermochim Acta. – 2006. – Vol. 440. – No 2. – P. 188–194.

114. Синтез и Свойства Гомологического Ряда
Полиаллилкарбосилановых Дендримеров и Их Нефункциональных Аналогов
/ Е. А. Татаринова. – 2006. – 154 с.

115. Poly(Phenylene-Pyridyl) Dendrimers: Synthesis and Templating of Metal Nanoparticles / Z. B. Shifrina, M. S. Rajadurai, N. V. Firsova [et al.] // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38. – № 24. – P. 9920–9932.

Berresheim A. J. Polyphenylene Nanostructures / A. J. Berresheim, M.
Müller, K. Müllen // Chem Rev. – 1999. – Vol. 99. – № 7. – P. 1747–1785.

117. Roll M. F. Crystalline Hybrid Polyphenylene Macromolecules from Octaalkynylsilsesquioxanes, Crystal Structures, and a Potential Route to 3-D Graphenes / M. F. Roll, J. W. Kampf, R. M. Laine // Macromolecules.  $-2011. - Vol. 44. - N_{2} 9. - P. 3425-3435.$ 

118. Vij V. Hexaarylbenzene: Evolution of Properties and Applications of Multitalented Scaffold / V. Vij, V. Bhalla, M. Kumar // Chem Rev. – 2016. – Vol.
116. – № 16. – P. 9565–9627.

119. Power Solve - A Complete Package for Crystal Structure Solution from
Powder Diffraction Patterns / G. E. Engel, S. Wilke, O. König [et al.] // J Appl
Crystallogr. – 1999. – Vol. 32. – № 6. – P. 1169–1179.

120. Controlled Self-Assembly of C3-Symmetric Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes with Alternating Hydrophilic and Hydrophobic Substituents in Solution, in the Bulk, and on a Surface / X. Feng, W. Pisula, T. Kudernac [et al.] // J Am Chem Soc. – 2009. – Vol. 131. – N 12. – P. 4439–4448.

121. Inclusion Compounds of Hexakis(4-Cyanophenyl)Benzene: Open Networks Maintained by C-H…N Interactions / K. E. Maly, T. Maris, E. Gagnon [et al.] // Cryst Growth Des. -2006. - Vol. 6.  $- N \ge 2$ . - P. 461–466.

122. New Carbosilane Ferroelectric Liquid Crystalline Dendrimers / N.
Boiko, X. Zhu, R. Vinokur [et al.] // Ferroelectrics. – 2000. – Vol. 243. – № 1. – P.
59–66.

123. Liquid Crystalline Carbosilane Dendrimers: First Generation / S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky [et al.] // Liq Cryst. – 1996. – Vol.  $21. - N_{2} 1. - P. 1-12.$ 

124. Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances. // Marciniec, Bogdan, ed. – Springer. – 2009.

125. Recyclable and Convenient-to-Handle Pt/Ethylene Glycol Catalytic System – an Approach to Sustainable Hydrosilylation / I. K. Goncharova, R. A. Novikov, I. P. Beletskaya [et al.] // J Catal. – 2023. – Vol. 418. – P. 70–77.

126. The CuAAC: Principles, Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, and Novel Developments and Applications / S. Neumann, M. Biewend, S. Rana [et al.] // Macromol Rapid Commun. – 2020. – Vol. 41. –  $N_{2}$  8. – Art. 1900359.

Meldal M. Cu-Catalyzed Azide - Alkyne Cycloaddition / M. Meldal, C.
W. Tomøe // Chem Rev. - 2008. - Vol. 108. - № 8. - P. 2952–3015.

128. Computational Investigations of Click-Derived 1,2,3-Triazoles as Keystone Ligands for Complexation with Transition Metals: A Review / T. Hosseinnejad, F. Ebrahimpour-Malmir, B. Fattahi // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. –  $N_{22}$ . – P. 12232–12259.

129. Functional Metallosupramolecular Architectures Using 1,2,3-Triazole Ligands: It's as Easy as 1,2,3 "Click" / R. A. S. Vasdev, D. Preston, J. D. Crowley // Dalton Transactions. -2017. -Vol. 46.  $-N_{2}$  8. -P. 2402–2414.

130. A Career in Catalysis: Didier Astruc / W. Wang, J. Ruiz, C. Ornelas [et al.] // ACS Catal. – 2023. – Vol. 13. – № 3. – P. 1574–1596.

131. Click Dendrimers and Triazole-Related Aspects: Catalysts, Mechanism, Synthesis, and Functions. A Bridge between Dendritic Architectures and Nanomaterials / D. Astruc, L. Liang, A. Rapakousiou [et al.] // Acc Chem Res.  $-2012. - Vol. 45. - N_{2} 4. - P. 630-640.$ 

132. Synthesis of Carbosilane Dendrimers with an Amine-Containing Shell Using CuAAC / S. N. Ardabevskaia, S. A. Milenin // INEOS OPEN. – 2024.

133. Functional Metal Complexes from CuAAC "Click" Bidentate and Tridentate Pyridyl-1,2,3-Triazole Ligands / Q. V. C. Van Hilst, N. R. Lagesse, D. Preston [et al.] // Dalton Transactions.  $-2018. - Vol. 47. - N_{\odot} 4. - P. 997-1002.$ 

134. New Types of Hyperbranched 1,2,3-Triazole-Alkoxysiloxane Functional Polymers for Metal Embedded Nanocomposite Surface Coatings / D. A. Migulin, J. V. Rozanova, V. A. Migulin [et al.] // Soft Matter. -2022. - Vol. 18. - N 12. - P. 2441–2451.

135. Functional Polyorganosilsesquioxane Nanocomposite Hydrogels With Encapsulated Silver Nanoparticles – Promising Compounds Against Gastrointestinal Pathogen Bacteria / D. A. Migulin, J. V. Rozanova, I. B. Meshkov [et al.] // ChemistrySelect. – 2024. – Vol. 9. –  $N_{0}$  16. – Art. e202400441.

136. Kutikov A. B. Biodegradable PEG-Based Amphiphilic Block Copolymers for Tissue Engineering Applications / A. B. Kutikov, J. Song // ACS Biomater Sci Eng. – 2015. – Vol. 1. –  $N_{2}$  7. – P. 463–480.

137. Chen B. M. Polyethylene Glycol Immunogenicity: Theoretical, Clinical, and Practical Aspects of Anti-Polyethylene Glycol Antibodies / B. M. Chen, T. L. Cheng, S. R. Roffler // ACS Nano.  $-2021. - Vol. 15. - N_{2} 9. - P. 14022 - 14048.$ 

138. Tenchov R. PEGylated Lipid Nanoparticle Formulations: Immunological Safety and Efficiency Perspective / R. Tenchov, J. M. Sasso, Q. A. Zhou // Bioconjug Chem. -2023. – Vol. 34. – No 6. – P. 941–960.

139. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation / J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlit [et al.] // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116. – P. 2170–2243.

140. Impact of Pegylation on Biopharmaceutical Properties of Dendrimers /
S. Thakur, P. Kesharwani, R. K. Tekade [et al.] // Polymer (Guildf). – 2015. – Vol.
59. – № 1. – P. 67–92.

141. Optimized Synthesis of Functional Organosilicon Monomers and Polymers Exploiting New Types of CuAAC Recoverable Heterogeneous Catalysts / K. A. Bezlepkina, I. I. Belikova, V. A. Aristova [et al.] // React. Chem. Eng. – 2023. – Vol. 8. –  $N_{2}$  2. – P. 448–460.

142. Photochemical Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles—A Review
/ N. Jara, N. S. Milán, A. Rahman [et al.] // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – № 15. –
Art. 4585.

143. Gold Nanoparticles: A Paradigm Shift in Biomedical Applications / M.
S. Khan, G. D. Vishakante, H. Siddaramaiah // Adv. Colloid Interface Sci. – 2013.
– Vol. 199–200. – P. 44–58.

144. Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Springer, 1995.

145. Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. // – 7th ed. – Elsevier Inc. – 2013.

146. Regioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Azides with Alkoxy Alkynyl Fischer Carbene Complexes / A. Chakraborty, S. Dey, S. Sawoo [et al.] // Organometallics. -2010. - Vol. 29. - N 23. - P. 6619-6622.

147. Multiantenna Artificial Photosynthetic Reaction Center Complex / Y. Terazono, G. Kodis, P. A. Liddell [et al.] // J. Phys. Chem. B. -2009. - Vol. 113. - No 20. - P. 7147–7155.

148. Environment Friendly Process toward Functional Polyorganosiloxanes with Different Chemical Structures through CuAAC Reaction / K. A. Bezlepkina, S. N. Ardabevskaia, K. S. Klokova [et al.] // ACS Appl. Polym. Mater. – 2022. – Vol. 4. –  $N_{2}$  9. – P. 6770–6783.