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

На правах рукописи

КАТАРЖНОВА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КАРБОСИЛАНСИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ПЕНТАМЕТИЛЦИКЛОТРИ- И ГЕПТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВЫМ ВНЕШНИМ СЛОЕМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н., академик РАН Музафаров А. М.

Москва – 2025

ВВЕД	ЕНИЕ5				
1.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР16				
1.1.	Типы гомологических рядов дендримеров 20				
1.1.1.	Полиамидоаминные дендримеры 20				
1.1.2.	Полифосфазеновые дендримеры 20				
1.1.3.	Полиароматические дендримеры				
1.1.4.	Карбосилановые дендримеры 22				
1.2.	Гибридные производные на основе карбосилановых дендримеров 35				
1.3.	Фундаментальные свойства карбосилановых дендримеров56				
1.4.	Амфифильные свойства гибридных карбосилановых дендримеров 58				
1.5.	Современное состояние, перспективы развития и области применения				
дендрі	имеров 61				
1.6.	Выводы из литературного обзора 65				
2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 66				
2.1.	Методы исследования 66				
2.2.	Получение целевых соединений 70				
2.2.1.	Синтез 1,3,3,5,5, -пентатаметилциклотрисилоксана				
2.2.2.	Синтез 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана 71				
2.2.3.	Синтез карбосиланциклотетрасилоксанового дендримера нулевой				
генера	щии. G-0(D4)				
2.2.4. генера	Синтез карбосиланциклотетрасилоксанового дендримера третьей ции. G-3(D4)				
2.2.5.	Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации				
G-6(D	4)				

2.2.6. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера нулевой генерации						
G-0(D3)						
2.2.7. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера третьей генерации						
G-3(D3)						
2.2.8. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации						
G-6(D3)						
2.2.9. Реакция раскрытия циклосилоксановых групп дендримера G-0(D4) 76						
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ						
3.1. Постановка задачи						
3.2. Синтез гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с						
различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешнем слое						
3.2.1. Получение ряда аллил-функциональных карбосилановых дендримеров 81						
3.2.2. Получение монофункциональных метилциклосилоксанов						
3.2.2.1. Синтез 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана						
3.2.2.2. Синтез 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана						
3.3. Синтез представительских рядов гибридных						
карбосиланциклосилоксановых дендримеров с метилциклосилоксановыми						
терминальными группами						
3.4. Физико-химические свойства гибридных карбосиланциклосилоксановых						
дендримеров 100						
3.4.1. Определение гидродинамических характеристик гибридных						
карбосиланциклосилоксановых дендримеров 100						
3.4.2. Исследование поверхностной активности гибридных						
какрбосиланциклосилоксановых дендримеров 105						
3.5. Функционализация поверхности гибридных						
карбосиланциклосилоксановых дендримеров 111						

3.6.	Перспективы практического применения карбосилан	щиклосилоксановых			
дендрі	имеров				
вывс	ЭДЫ				
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ13					
БЛАГ	ОДАРНОСТИ				
СПИС	СОК ЛИТЕРАТУРЫ				

введение

Возникновение нового типа структурной организации полимерной материи, представленного дендримерами, плотными молекулярными щетками, многолучевыми звездами, наногелями, свидетельствует о новом этапе развития представлений о взаимосвязи структуры и свойств макромолекулярных объектов. Дендримеры играют особую роль – самой совершенной модели, существенно облегчающей исследование объектов этой группы.

Высокая и четко заданная функциональность, каскадный принцип формирования молекулярной структуры и монодисперсность обеспечивают этим системам постоянный интерес исследователей на протяжении уже более сорока лет.

Карбосилановые дендримеры занимают особое место среди своих аналогов иной химической природы благодаря: а) высокой реакционной способности функциональных групп, обеспечивающей количественные конверсии функциональных групп в ходе синтеза; б) химической инертности молекулярного каркаса, построенного из кремния и углерода, соединенных неполярными ковалентными связями; в) возможности эффективного аналитического контроля конверсии функциональных групп и формируемой структуры.

Широкий спектр синтетических методов модификации концевых групп позволяет рассматривать их в качестве удобной платформы для синтеза гибридных систем и изучения взаимосвязи свойств с молекулярной структурой дендримеров в многообразном ряду объектов различной химической природы.

На основе анализа множества вариаций основных синтетических схем получения дендримеров представляется целесообразным продемонстрировать значимость исследования взаимосвязи структуры и свойств, используя в качестве примера репрезентативные гомологические ряды новых объектов. Полученные данные, служат фундаментальной основой для изучения этой новой группы объектов и поиска областей их наиболее эффективного практического применения.

Актуальность исследования заключается В необходимости темы продолжения углубленного изучения новых архитектурных форм макромолекул как с точки зрения развития фундаментальных представлений, так и для областей практических применений кремнийорганических расширения полимеров, известных своим комплексом уникальных свойств. В первом случае чрезвычайно интересным является оценка влияния природы поверхностного слоя дендримера в контексте дуализма его свойств макромолекулы – частицы. Ранее было показано, что изменение подвижности внешнего слоя оказывает существенное влияние на свойства, например на температуру стеклования полимера. Введение даже короткого гибкого спейсера между жестким ядром и концевой группой заметно понижает температуру стеклования (Тст.) дендримера. На предыдущих этапах такие исследования проводились в пределах низких и средних генераций дендримеров, то есть до известного скачкообразного изменения свойств у дендримеров высоких генераций. Возможность получения гибридных амфифильных соединений с циклосилоксановым внешним слоем молекулярной структуры, как и возможность их последующей функционализации 38 счет раскрытия циклосилоксановых фрагментов структуры делает поставленную работу перспективной как фундаментальной, с так И С практической точки зрения.

Степень разработанности темы исследования.

Настоящая работа посвящена исследованию в области карбосилановых дендримеров, обладающих высокой химической стабильностью скелета макромолекулы и высокой активностью функциональных групп у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры дендримера. Внешний слой может иметь природу отличную от карбосилановой, то есть такие макромолекулы будут представлять собой гибридные объекты с соответствующим набором свойств, например амфифильностью, что делает их весьма интересными с практической точки зрения.

Очевидным достоинством карбосилановых дендримеров является хорошая разработанность синтетических подходов получению таких К объектов. обеспечивающих точный контроль структуры на каждом этапе синтеза. Однако, при большом количестве работ в этой области полимерной химии и уже вполне доказанном определяющем влиянии природы внешнего слоя на поведение всей макромолекулы спектр исследованных вариантов терминальных групп дендримерных ветвей не так велик. Особенный интерес вызывают гибридные амфифильные макромолекулы с внешним слоем, придающим свойства дендримерным макромолекулам, а также латентные функциональные группы в Последний вариант, с оболочке дендримера. одной стороны, позволяет осуществлять контроль структуры и исследование свойств, а также делает возможным использование этих объектов в качестве полупродуктов для дальнейших полимераналогичных превращений. При этом для осуществления качественного исследования взаимосвязи строения и свойств необходимо получить соответствующие данные для гомологических рядов гибридных дендримеров, отличающихся как размерами дендримерного ядра макромолекулы, так и строением и свойствами внешнего слоя.

В данной работе внешний слой гибридной дендримерной макромолекулы диметилциклосилоксановую природу. Такое строение и придавало имел макромолекуле амфифильные свойства и являлось латентно функциональным слоем, при том, что перевод в активно функциональное состояние осуществлялся достаточно легко раскрытием циклосилоксанов ионными реагентами. Это позволяет как осуществлять весь комплекс исследований свойств гибридных качестве блоков объектов. так И использовать ИХ в для дальнейших полимераналогичных превращений. Для получения значимых результатов по влиянию строения дендримерного остова гибридной макромолекулы на ее свойства исследования проводились с использованием представительного гомологического ряда карбосилановых дендримеров, включающего как низшие,

так и высокие генерации, значительно отличающиеся по всему комплексу свойств.

Цель и задачи работы:

Целью данной работы является разработка метода синтеза гибридных карбосилансилоксановых дендримеров заданных генераций с циклосилоксановой оболочки природой вариантах: a) В ДВУХ С напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми, б) с ненапряженными гептаметилциклотетрасилоксановыми внешней оболочке; группами BO функционализация внешнего слоя дендримеров за счет процессов, протекающих с раскрытием циклосилоксановых групп; исследование свойств полученных дендримеров и прогнозирование областей практического применения.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- синтез гидридсодержащих диметилциклосилоксанов с различной напряженностью циклосилоксановых групп;
- синтез карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксанов во внешнем слое;
- очистка и идентификация структуры полученных соединений;
- определение основных физико-химических характеристик;
- проведение процесса функционализации полученных дендримеров путем раскрытия циклосилоксановых концевых групп;
- исследование поведения полученных систем на границе раздела фаз;

Научная новизна работы:

Впервые были гибридные получены охарактеризованы И карбосиланциклосилоксановые дендримеры заданных генераций с различной напряженностью циклов В оболочке, а именно, с пентаметилтрициклосилоксановыми гептаметилтетрациклосилоксановыми И внешнем слое дендримеров. Показано, ЧТО они группами во являются универсальными моделями для комплекса физико-химических исследований.

Для данного ряда гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров на высоких генерациях впервые обнаружен второй релаксационный переход на зависимости теплоемкости от температуры, что подтверждает формирование специфической «дендримерной» сетки, которое сопровождается скачкообразным ростом вязкости при переходе в твердое неупорядоченное состояние.

При исследовании поверхностно-активных свойств полученных дендримеров методом Ленгмюра впервые было установлено, что на границе раздела фаз вода-воздух для дендримеров с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке протекают процессы раскрытия циклосилоксановых групп. Показана возможность адаптивно изменять поверхностно-активные свойства на границе раздела фаз. Модельные параметры синтезированных дендримеров подтверждены в процессе рентгеноструктурных исследований.

Разработан способ функционализации внешнего слоя гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров путем реакции раскрытия циклосилоксановых групп в каталитических условиях. Показано, что наиболее эффективно процесс функционализации протекает в кислой среде.

<u>Теоретическая и практическая значимость работы.</u>

Получен новый тип гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешнем слое, которые являются нефункциональными системами, пригодными для проведения различных физико-химических исследований, но вместе с тем могут быть функционализированы путем раскрытия циклосилоксановых групп.

Показано, что гибридное строение дендримеров предопределяет ИХ амфифильные свойства с высокой поверхностной активностью, a чувствительность к внешним факторам позволяет рассматривать их в качестве поверхностно-активных систем адаптирующихся К внешним условиям. Продемонстрировано, что с ростом номера генерации при сохранении дуализма свойств «макромолекула – частица» усиливаются свойства, характерные для

9

частиц. При переходе к высоким генерациям происходит смена механизма стабилизации эмульсий, что предоставляет возможность рассматривать их как новый тип универсальных поверхностно-активных веществ.

Методология и методы исследования.

В работе была использована стандартная методология исследования дендримерных объектов, которая заключается в разработке оригинальной схемы синтеза дендримеров, в данном случае, с карбосилановым скелетом и циклосилоксановым внешним слоем. Объективность результатов исследования достигалась синтезом 2-х представительских гомологических рядов (1, 3 и 6 генерации каждый), что обеспечивало репрезентативность дендримеров низких, средних и высоких генераций. Использование напряженного шестичленного и ненапряженного восьмичленного циклосилоксанов, позволяло изменять реакционную способность внешнего контура молекулярной структуры. В качестве основного метода синтеза использовалась реакция гидросилилирования, а для исследования свойств использовался широкий спектр физико-химических методов анализа, таких как ГПХ, спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия, ДСК, АСМ, МУРР, РСА. Поверхностную активность на границе раздела фаз карбосиланциклосилоксановых дендримеров исследовали методом Ленгмюра, а также методом вращающейся капли.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое, с использованием аллил-функциональных дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций. Нулевая генерация использовалась как модельное соединение для отработки синтетических подходов. Полученные дендримеры являются универсальными моделями для комплекса физико-химических исследований, такими как ЛБ, МУРР, ДСК, ГПХ.

2. Для гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров шестой генерации обнаружено наличие второго релаксационного перехода на

температуры, зависимости теплоемкости что подтверждает общую OT закономерность формирования специфической «дендримерной» сетки при высушивании образцов сопровождающееся скачкообразным ростом вязкости с переходом в твердое неупорядоченное состояние. Отжиг такого образца в парах разработанной растворителя ПО ранее методике позволяет получить упорядоченную кристаллическую структуру гибридного дендримера.

3. Факт протекания реакции раскрытия напряженных силоксановых циклов в составе карбосилановых дендримеров в монослое на границе раздела вода-воздух под действием воды при нормальных условиях и в отсутствии каталитических добавок.

4. Представления о причинах нестандартного поведения дендримеров на границе раздела фаз в зависимости от напряженности силоксанового цикла в поверхностном слое молекулярной структуры и от номера генерации исследуемого дендримера. Эволюция от классической амфифильной схемы к частицам Пикеринга.

5. работе Универсальность синтезированных В объектов, заключающаяся с одной стороны в полноценном использовании в качестве модельных систем стабильных по аналогии с полибутилкарбосилановыми дендримерами в процессах исследований физическими методами, такими как малоугловое рентгеновское рассеяние, а с другой, в возможности направленной функционализации дендримеров. Сравнение анионных И катионных катализаторов раскрытия циклосилоксановых фрагментов в составе гибридных дендримеров показало, что наиболее эффективно процессы функционализации протекают в режиме перегруппировки в присутствии катионного катализатора.

<u>Личный вклад автора</u>.

Автор принимал личное участие на всех этапах выполнения работы: от постановки целей и задач исследования, формирования плана работ, проведения экспериментальной части исследований до интерпретации полученных результатов исследований. Автор провел анализ научно-технической литературы

11

проблеме, синтезировал гидридсодержащие модифицирующие агенты, по гибридные карбосилансилоксановые дендримеры с циклосилоксановым внешним слоем различных генераций, которые были охарактеризованы методами ЯМРспектроскопии, ГПХ, ДСК, ЛБ, МУРР, РСА, а также провел экспериментальные функционализации исследования процессов внешнего полиметилциклосилоксанового слоя полученных гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов исследования полученных гибридных дендримеров различных генераций и их обобщении, в подготовке публикаций по результатам исследований.

Степень достоверности работы.

Достоверность полученных данных и выводов на их основе подтверждается результатами использования комплекса современных физико-химических методов анализа. Результаты исследований были представлены в виде научных статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Апробация работы.

Результаты работы апробировались на 15-ти международных и российских научных конференциях:

5th European Silicon days (20-22 September 2009, Vienna, Austria); Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (27 сентября-2 октября 2009, Москва, ИНЭОС РАН, Россия); 5-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (19-22 октября 2009, Санкт-Петербург, ИВС РАН, Россия); Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (8-13 ноября 2009, Московская область, пансионат «Союз», Россия); XI Andrianov conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications" (26-30 September 2010, Moscow, Russia); Pre-Symposium 24th International Conference on Organometallic Chemistry (18-23 July 2010 Taipei, Taiwan); Вторая всероссийская школа-конференция для молодых ученых "Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты" (24-29 октября 2010, Московская область, пансионат «Союз», Россия); Четвертая международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2011" (30 мая - 4 июня 2011, Казань, Россия); Sixteenth International Symposium On Silicon Chemistry (XVI-ISOS) (14-18 August 2011, McMaster University Hamilton, Ontario, Canada); Третья Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (23 – 28 октября 2011, МО, пансионат «Союз», Россия); The 19th International Symposium On Silicon Chemistry (ISOS XIX) (5 - 7 July 2021, Toulouse, France); Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (1-3 декабря 2021, Москва, Россия); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для «МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ И молодых ученых ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ» (8-12 октября 2023, Тула, Россия); III Зезинская школа-конференция для молодых ученых "Химия и физика полимеров" (8-10 ноября 2023, Москва, Россия); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (7-11 октября 2024, ФТ «Сириус», Университет «Сириус», Россия)

Результаты научных исследований по тематике диссертации опубликованы в 5-ти научных статьях в российских и зарубежный журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных «Scopus», «Web of Science» и RSCI. Опубликовано 15 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций. Получен 1 патент РФ.

Статьи:

1. Thermodynamics of G-3(D-4) and G-6(D-4) carbosilanecyclosiloxane dendrimers / N. N. Smirnova, A. V. Markin, Y. S. Samosudova et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Vol. 87, no. 4. — P. 552–559. DOI: 10.1134/S0036024413040262

Малоугловое рентгеновское исследование строения полимеров.
Карбосилановые дендримеры в растворе гексана / Э. В. Штыкова, Л. А. Фейгин,
В. В. Волков и др. // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 5. — С. 781–792.

Small-angle x-ray scattering study of polymer structure: Carbosilane dendrimers in hexane solution / E. V. Shtykova, L. A. Feigin, V. V. Volkov et al. // Crystallography Reports. — 2016. — Vol. 61, no. 5. — P. 815–825. DOI: 10.1134/S1063774516050199 (переводная версия)

3. Synthesis and properties of hybrid carbosilane dendrimers with cyclosiloxane external shells / E. Y. Katarzhnova, G. M. Ignatyeva, A. A. Kalinina et al. // ИНЭОС OPEN. — 2020. — Vol. 3, no. 6. – P. 219–225. DOI: 10.32931/io2026a

4. Katarzhnova E. Y., Ignat'eva G. M., Tatarinova E. A. Carbosilane dendrimers: Unique models for studying the properties of new polymeric matter // ИНЭОС OPEN. — 2022. — Vol. 5, no. 5. — P. 113–129. DOI: 10.32931/io2224r

5. Katarzhnova E. Y., Ignat'eva G. M., Borisov K. M. Investigation of the surface activity and interface behavior of hybrid carbosilane–cyclosiloxane dendrimers // ИНЭОС ОРЕN. — 2024. — Vol. 7, no. 1-3. — Р. 97–99., DOI: 10.32931/io2440a.

Патенты:

Карбосилансилоксановые дендримеры. Музафаров А.М., Игнатьева
Г.М., Катаржнова Е.Ю., Татаринова Е.А. Патент РФ № RU2 422473. Опубликован
27.06.2011.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из традиционных разделов: введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Литературный обзор содержит разделы, посвященные рассмотрению свойств и способов получения дендримеров различной природы с наиболее глубоким анализом синтеза и свойств карбосилановых соединений, в том числе их амфифильных вариантов. Рассматривались и перспективы развития, и области применения дендримеров. В «Экспериментальной части» подробно описан синтез двух рядов целевых соединений – карбосилановых дендримеров нескольких генераций с циклотрисилоксановыми И циклотетрасилоксановыми терминальными группами, образующими внешний слой. В разделе «Обсуждение результатов» рассмотрены как синтетические подходы к синтезу целевых различные исследования их свойств: реологических соединений, так И характеристик, термодинамических и теплофизических свойств. Далее описан рентгеноструктурный анализ строения синтезированных гибридных дендримеров и исследование их поверхностно-активных свойств. Также приведены результаты по функционализации поверхности гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

За более чем тридцатилетнюю историю химия дендримеров сформировалась как отдельное направление в области высокомолекулярных соединений (ВМС), и в этой области было опубликовано большое количество обзоров и монографий [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], а первый обзор Д. Томалиа [9] стал абсолютным рекордсменом по числу цитирований в современной химической литературе, и это официальный рекорд, зафиксированный в 2011 году, когда Д. Томалиа был включен в список самых цитируемых международных ученых в области химии «the Thomas Reuters Hall of Citation Laureates in Chemistry» [10].

Выделение дендритных полимеров в отдельную группу общей полимерной классификации по строению цепи привело к изменению представлений о макромолекулярном мире и появлению нового взгляда на традиционную химию полимеров [11].

Свершившимся фактом можно считать появление новой четвертой группы в общей классификации полимеров – «дендритные полимеры», в которую помимо дендримеров вошли и сверхразветвленные полимеры, и микро- и наногели, а также плотные молекулярные щетки и многолучевые звезды [12] (рисунок 1).

Major Macromolecular Architectures						
Ι	II	ш	IV			
Linear	Cross-Linked	Branched	Dendritic			
E.	1º	white	(a) (b) (c) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d			
1930's	1940's	1960's	Present			
Plexiglass, Nylon	Rubbers, Epoxies	Low Density Polyethylene Metallocene-Based Polyolefins	Biomedical - nano-drugs - gene expression - immuno diagnostics - controlled delivery Electronics - light harvesting - 3-D conductivity - quantum dots Coatings - fast cure, low viscosities			

Рисунок 1 – Четыре основных класса макромолекулярных архитектур [12]

Позже данная схема была усовершенствована и преобразована, в результате чего приобрела более конкретный вид [13] (рисунок 2).



Рисунок 2 – Классификация полимерных макромолекул по строению цепи [13]

Новые молекулярные системы объединяло наличие геометрических размеров и формы. При определенной степени развития таких структур они начинают проявлять одновременно свойства как молекул, так и частиц, поэтому их называют макромолекулы-частицы или, отражая в названии их размеры, макромолекулярные нанообъекты. Трудно охватить то множество работ по синтезу и исследованию объектов дендритной структуры, которое собрано в книгах и обзорах, перечисленных выше. По мере развития направления появляется все большее количество обобщений по практическим применениям новых полимерных объектов [14, 15, 16, 17].

В серии книг «Dendrimers» под редакцией Fritz Vögtle, начиная с 1998 года, собраны материалы, охватывающие синтетическую, супрамолекулярную, стереоспецифическую химию дендритных и сверхразветвленных молекул [18]. Отдельные разделы рассматривают аспекты анализа структуры, реакционной способности, механизма взаимодействия гость-хозяин [19], а также области прикладных наук, в частности биологии, медицины, материаловедения и др. [20]. Также в этой серии обсуждаются вопросы образования металлокомплексов, самосборки и катализа [21].

К первой декаде двухтысячных годов исследования в области химии дендримеров достигли небывалого масштаба. Было опубликовано большое количество обзоров, описывающих синтетические стратегии дендритного роста [22, 23, 24], работ по исследованию свойств и применению дендримеров [25, 26, 27. 28], характеристике дендримеров с помощью таких методов, как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [29, 30, 31], массспектрометрия, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI-TOF) [19], ИК-спектроскопия [32, 33] и др. Высокая, но при этом строго определенная функциональность, бездефектность макромолекулярной структуры, монодисперсность и каскадный рост макромолекул привлекали внимание областей биологии. исследователей ИЗ многих химии, физики. Новые молекулярные системы являлись, ПО существу, материализованными теоретическими моделями с нетривиальной математической формулой развития структуры.

К настоящему времени многообразие конкретных воплощений дендримерных систем поистине огромно. Синтезированы и явились предметом исследований дендримеры различной химической природы [2, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. При этом химическая техника, используемая для построения молекулярного скелета в том или ином случае, имеет большое значение и часто определяет уровень совершенства полученных с ее помощью объектов.

способов получения Bce примеры дендримеров оперируют двумя основными синтетическими схемами - дивергентной и конвергентной, или их комбинациями на различных этапах роста. Объединение обеих схем позволяет говорить о существовании некоей универсальной схемы. Например, в работе Г. М. Игнатьевой и др. описан подход, сочетающий в себе как дивергентный, так и конвергентный методы синтеза кремнийорганических дендримеров (рисунок 3) [43]. Аллилкарбосилановый дендример, полученный дивергентным методом, представляющий собой полифункциональную матрицу и монофункциональный дендрон, полученный по конвергентной схеме, взаимодействуют между собой с образованием конечного нефункционального дендримера. Большая разница в размерах исходных соединений и конечного продукта их взаимодействия существенно облегчает очистку целевого дендримера. Метод показал себя эффективным для получения дендримеров с такими молекулярными параметрами, которые затруднительно получать как дивергентным, так и конвергентным способами.



Рисунок 3 – Дивергентная (а), конвергентная (б) и универсальная (в) схемы синтеза дендримеров [43]

1.1.Типы гомологических рядов дендримеров

1.1.1. Полиамидоаминные дендримеры

Если говорить о фундаментальных аспектах исследований новой полимерной формы, то внимания заслуживают главным образом те синтетические подходы, которые обеспечивают синтез представительных гомологических рядов. Так полиамидоаминные (ПАМАМ) дендримеры получены вплоть до 10-й генерации [44], по далекой от совершенства синтетической схеме, в которой используются большие избытки (100 кратные и более) реагентов. Но дешевизна исходных соединений оправдывает коммерческое производство ПАМАМ

1.1.2. Полифосфазеновые дендримеры

Широко представлены фосфазеновые дендримеры [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52. 53, 54] однако, фосфазеновые структуры не отличаются высокой стабильностью при хранении в силу склонности скелетной части молекулы к вторичным превращениям. Тем не менее, в работе группы J. P. Majoral, A.-M. [55] Caminade авторам синтезировать функциональные удалось фосфорсодержащие дендримеры до 8-ой генерации включительно, начиная с гексахлорциклотрифосфазенового ядра. Молекула дендримера формируется путем последовательного повторения двух реакций - замещения хлора 4гидроксибензальдегидом конденсации альдегидных групп NH_2 – И с N(Me)P(S)Cl₂. На 8-ой 1536 концевых генерации дендример содержит альдегидных функциональных групп.

1.1.3. Полиароматические дендримеры

Для полиароматических дендримеров свойственна повышенная химическая и термическая стабильность. Более того, они могут быть синтезированы универсальным способом [56], что, как отмечено выше, облегчает их очистку, но некоторые особенности этих соединений ограничивают получение образцов высоких генераций (рисунок 4). Это связано с возникновением пространственных затруднений, вызванных увеличением количества жестких объемных групп в образующейся структуре и снижением растворимости образцов.



Рисунок 4 – Общая схема синтеза пиридин-содержащих полифениленовых дендримеров [56]

Авторам работы [57] удалось синтезировать образцы жесткоцепных полифениленовых дендримеров вплоть до 9-ой генерации. В данном случае проблема большого получения дендримеров размера решается путем большого использования перилендииминового ядра В повторяющемся циклоприсоединении Дильса-Альдера. Объемные жесткоцепные строительные блоки делают доступными функциональные группы на поверхности дендримеров, что позволяет получить малодефектные структуры высоких генераций. Благодаря хорошей растворимости полученных дендримеров они были тщательно очищены и полностью охарактеризованы. Размеры макромолекул определенны методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Диаметры дендримеров 8-ой и 9-ой генераций составили от 23 нм до 33 нм, что соответствует значениям,

полученным при моделировании линейных полифениленовых цепей. Авторы отмечают увеличение времени элюирования макромолекул дендримеров высоких генераций по сравнению с полистирольными стандартами при исследовании методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

1.1.4. Карбосилановые дендримеры

Среди представленных в научной литературе семейств дендримеров наиболее результативными с точки зрения исследований дендритной материи являются карбосилановые дендримеры. Для их синтеза используются простые и надежные схемы, причем обе химические операции, составляющие повторяющийся цикл формирования нового слоя молекулярной структуры, приводят к росту дендримера. Для функциональных групп при атоме кремния характерна высокая реакционная способность. На каждом этапе химических превращений обеспечивается хороший аналитический контроль их конверсии, а следовательно, и контроль над формирующейся структурой. При необходимости путем достаточно простых химических операций функциональные образцы могут быть трансформированы в их нефункциональные аналоги, пригодные для проведения практически неограниченного спектра исследований. Отдельно следует отметить важность химической инертности молекулярного скелета карбосилановых дендримеров. Перечисленные предпосылки позволяют, при соблюдении оптимальных условий получать бездефектные структуры вплоть до высоких генераций [13, 58, 59].

Остановимся более подробно на некоторых синтетических схемах получения карбосилановых дендримеров. Первая, и по сей день остающаяся основной, схема синтеза дендримеров карбосилановой структуры была предложена в начале 1990 гг. независимо группами J. Roovers [60] и Е. А. Реброва, А. М. Музафарова [61]. Она представляет собой многократное повторение элементарного цикла: реакция Гриньяра - реакция гидридного присоединения (рисунок 5). Обе реакции хорошо контролируются, проходят с

высокими выходами, образующаяся дендритная структура стабильна в присутствии используемых реагентов на всех стадиях ее формирования.



Рисунок 5 – Элементарный цикл формирования карбосилановой связи

Данная схема предполагает смену типа функциональности Si-Cl → Si-All на первой стадии для обеспечения функциональной базы реакции гидридного присоединения, в результате которой формируются узлы ветвлений дендритной структуры, т.е. следующий слой - генерация. Далее цикл повторяется. Как уже было отмечено выше, наращивание структуры происходит на каждом этапе взаимодействия, что является еще одним достоинством схемы, учитывая необходимость многократного повторения элементарного цикла реакций для достижения определенных размеров молекул. На каждой из стадий заложена принципиальная возможность влияния на характер внутренней структуры: плотность, функциональность, потенциальная функционализация. С этой точки зрения «полиаллильная» схема оказалась более предпочтительной по сравнению с «поливинильной» у Roovers'a, поскольку имеет больший потенциал для реализации высоких генераций. Не случайно «поливинильная» схема позволила получить только четыре генерации карбосилановых дендримеров, a С полиаллильной удалось «дойти» до 10-ой, и, вероятно, это не является пределом [62]. Наряду с функциональными генерациями были синтезированы их нефункциональные реплики, которые сочетали в себе и характерную химическую инертность карбосиланового слоя, и такую же инертность внешнего слоя (рисунок 6).



Рисунок 6 – Общая схема получения полиаллилкарбосилановых дендримеров: а – функциональные производные, б – нефункциональные производные [61]

Уплотнение карбосиланового скелета в «поливинильном» варианте за счет увеличения функциональности внешнего слоя приводит к тому, что возможности реализации синтеза осложняются уже на низких генерациях. В работе группы D. Sevferth [63] синтезированы 4 генерации карбосилановых дендримеров, содержащих 324 гидридные функциональные группы на периферии. Авторами описан синтез карбосиланового дендримера на основе тетравинилсилана путем реакций гидросилилирования чередования трихлорсиланом И магнийорганического синтеза винилмагнийбромидом на стадии роста. Конечный продукт был получен после восстановления LiAlH₄ хлорфункционального дендримера. Атомы кремния во внутренней сфере данных дендримеров соединены –СН₂-СН₂- фрагментами. Дендример 3-ей генерации с гидридными группами на периферии был получен с выходом 27% ввиду больших потерь при очистке. При получении гидридкарбосиланового дендримера возникли затруднения при синтезе хлорсилильного дендримера 4-ой генерации. По данным ЯМР спектроскопии реакция гидросилилирования винилсодержащего дендримера третьей генерации трихлорсиланом протекала не полностью. Авторы объясняют неполное протекание реакции малой доступностью функциональных групп внешней сферы ввиду стерических затруднений. Получить целевой продукт удалось, изменив условия синтеза на более жесткие, а именно: выдерживание реакционной смеси в запаянной ампуле при 140°C в течение 5 часов. В силу перечисленных осложнений этот вариант схемы с обилием очень чувствительных гидридсилильных групп нельзя отнести к перспективным вариантам синтеза дендримеров высоких генераций.

При всей химической лаконичности общей схемы (гидросилилирование – реакция Гриньяра) она, как выяснилось в ходе исследований, обладала и значительными комбинаторными возможностями. Например, включение в синтетическую схему на определенном этапе алкинфункциональных реагентов будущей дендримера позволило «заложить» В структуру потенциал функционализации внутренней сферы молекулы. Корейские ученые предложили способ введения кратных связей в карбосилановый дендритный скелет, для чего использовали на определенном этапе цикл гидридное присоединение алкинилирование фенилацетиленидом лития [64]. Выбор реагента второй стадии создает латентный функциональный слой во внутренней сфере дендримера, что значительно расширяет потенциал практического применения таких соединений. выбранной стратегии, авторы получили 3 генерации Следуя целевых дендримеров. Четвертую генерацию получить не удалось, вероятно, из-за возникших стерических затруднений. Это препятствие удалось устранить, использовав гидросилилирования дендримера третьей генерации для дифункциональный реагент – диметилхлорсилан вместо трифункционального метилдихлорсилана.

В более поздней своей работе [65] Ch. Кіт получил 4 генерации дендримера слоевого алкен-алкинового характера, используя тактику создания «разреженной» структуры на первых этапах синтеза дендримера (рисунок 7). Для этого реакцией

25

магнийорганического 1,3,5-трибромбензолом между синтеза И винилдиметилхлорсиланом последующим гидросилилированием с образовавшегося 1,3,5-трис(винилдиметилсилил) бензола трихлорсиланом была получена первая генерация карбосиланового дендримера G1-9Cl с увеличенным между геометрическим центром структуры расстоянием И концевыми функциональными группами.





В результате последующей обработки образовавшегося хлорсилильного производного фенилацетиленидом лития получали дендример 1-ой генерации с фенилацетиленовыми концевыми группами - G1-9PA. Подобным же образом,

повторив цикл химических обработок, авторы получили 2-ую генерацию, однако, следующую третью генерацию синтезировать не удалось по причине стерической перегруженности внешнего слоя. Для формирования менее пространствено загруженной структуры решили использовать на стадии гидросилилирования дендримера 1-ой генерации (G1-9PA) реагент с меньшей функциональностью – метилдихлорсилан, получив, таким образом, G2-18PA – дендример 2-ой генерации. Повторением подобной синтетической тактики удалось синтезировать, как уже было отмечено, 4 генерации дендримера с несколько (на треть) меньшим числом концевых фенилацетиленовых групп (G4-72PA), чем планировалось изначально.

В следующей своей работе авторам [66] удалось увеличить содержание концевых фенилацетиленовых групп в дендримере. Для этого они использовали в качестве разветвляющего более объемный тетрафункциональный центр - 1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксан (рисунок 8).



G4-96PA (C1476H1264O4Si92, Mw =21,650)

Рисунок 8 – Общий метод получения и схематический вид двухслойных карбосилановых дендримеров [66]

После проведения классического цикла реакций - гидридного присоединения трихлорсилана с последующим взаимодействием образовавшегося хлорсилилфункционального дендримера с аллилмагнийбромидом был получен дендример 1-ой генерации с 12 концевыми аллильными группами. Последующее

формирование алкен-алкиновой структуры происходило аналогично предыдущей работе [65]. И, как показал результат работы [66], такой подход оказался оправданным. Авторы получили дендример 4-ой генерации, содержащий 96 концевых фенилацетиленовых групп - G4-96PA, против G4-72PA в предыдущей работе [67], что стало дополнение к классической схеме [68].

Предложенный корейскими учеными способ введения алкен-алкиновых слоев в структуру карбосилановых дендримеров был использован в работе Е. А. [69] для получения дендримера 5-ой генерации с Водопьянова и др. функциональным внутренним и нефункциональным внешним слоями. На начальных этапах синтеза дендритная структура формируется повторением классического реакций магнийорганического цикла синтеза И гидросилилирования. На стадии получения дендримера 3-ей генерации в цикл включается стадия обработки фенилацетиленидом лития. Таким образом, формируется латентный фенилацетиленовый функциональный слой (рисунок 9).



 $G4(Si_{61}Cl_{64}) \xrightarrow{a} G4(Si_{61}All_{64}) \xrightarrow{b} G5(Si_{125}Cl_{128}) \xrightarrow{d} G5(Si_{125}Bu_{128})$ Reagents and conditions: a. AllCl, Mg, Δ ; b. HSiMeCl₂, [Pt]; c. LiC=CPh, Δ ; d. BuCl, Mg, Δ .

Рисунок 9 – Общая схема синтеза карбосиланового дендримера с функциональной внутренней сферой [69]

В результате последующего гидросилилирования получали дендример 4-ой генерации, имеющий два функциональных слоя: внешний с хлорсилильными

функциями, и второй – внутренний, образованный замещенными фенилэтиленовыми группировками. Дальнейший рост структуры дендримера может происходить как по классической схеме, так и повторением предыдущего варианта цикла в зависимости от цели. Очевидно, что в рамках предложенной гибридной схемы синтеза можно в широких пределах варьировать как размер карбосиланового ядра, а значит и положение внутреннего функционального слоя, так и размеры формируемых слоев.

Наличие функциональных групп во внутренней сфере дендримеров делает возможным их модификацию с целью возможности комплексообразования с ионами металлов. Такие дендримеры перспективны как носители комплексов металлов во внутренней сфере. Первые работы по изучению инкапсулирования металлов во внутренней сфере дендримеров продемонстрировали успешное комплексообразование ионов металлов с третичными атомами азота во внутренней сфере ПАМАМ дендримеров [70].

Было показано, что в этом случае можно говорить о возможности формирования изолированных кластеров металлов во внутренней сфере, при этом строение макромолекулы препятствует их агрегации, что чрезвычайно важно и при создании каталитических металлсодержащих соединений, и при получении особыми свойствами. металлсодержащих покрытий с Карбосилановые дендримеры, как уже отмечалось выше, обладают рядом преимуществ по сравнению с ПАМАМ дендримерами, как более стабильные структуры с более активными функциональными группами у атомов кремния. Среди большого количества вариантов использования этих особенностей предложен способ модификации фенилированного наружного слоя карбосиланового дендримера с возможностью последующей функционализации [71]. В процессе последующего ацидолиза фенильные группы замещали на активные силилтрифлатные, которые, в свою очередь, легко могут быть замещены анионными нуклеофилами (рисунок 10). Это делает возможным введение функциональных групп и каталитических

31

центров в структуру карбосиланового дендримера как на периферию, так и во внутреннюю сферу.



Рисунок 10 – Ацидолитическое расщепление связи Ph–Si и образование SiMe₂(OTf) группы [71]

Изучение новой формы макромолекул требует наличия обширной библиотеки гомологических рядов дендримеров с различной природой и плотностью скелета, типом функциональности концевых групп и т.д. Если говорить о дендримерах определенной природы, совершенно очевидно, что образующейся особенностей плотность структуры зависит ОТ строения используемого мономера. Мы уже упоминали об успешном синтезе 10 генераций карбосилановых дендримеров на основе разветвляющего центра тетрааллилсилана, И метилдипропиленсилильных групп В качестве повторяющихся единиц [62]. Использование в синтетической схеме более высокофункционального мономера: трихлорсилана вместо метилдихлорсилана, позволяет получить очень плотные структуры (рисунок 11), что было продемонстрировано Е. А. Татариновой и др. в работе [72], в которой описан синтез гомологического ряда плотных полиаллилкарбосилановых дендритных структур. Дендример 6-ой генерации получен с выходом 38,9 %, имеет молекулярную массу 221960 г/моль и 2916 концевых функциональных групп.



Рисунок 11 – Схема синтеза полиаллилкарбосилановых дендримеров с плотной макромолекулярной структурой [72]

Однако уже при синтезе 7-ой генерации начинают сказываться пространственные затруднения и преобладание побочных процессов над основными при попытке реализации всех концевых функциональностей.

Чистота всех образцов после очистки методом препаративной хроматографии и соответствие заявленным структурам подтверждены комплексом методов анализа (ГПХ, ЯМР, элементный анализ).

Плотность внутренней сферы дендримера эффективно регулируется варьированием функциональности и структуры разветвляющего центра, функциональностью мономера и длины спейсера, которая определяет расстояние между узлами ветвления.

Е. А. Ребров и др. в работе [73] предложили синтетическую схему синтеза более «рыхлых», по сравнению с классическими, карбосилановых дендритных была выбрана чередования структур. Авторами тактика ДИ-И трифункционального мономера на стадии гидридного присоединения в цикле реакций, формирующих структуру молекулы дендримера. В результате были получены две серии дендримеров с удвоенным расстоянием между узлами ветвления. Образцы дендримеров одноименных генераций обеих серий имели одинаковое число функциональных групп, но отличались характером их распределения по концам цепей: по одной группе в серии G-(n+0,5)-(C₃-Si-C₃)-All-1 и по две - в серии G-n-(C₃-Si-C₃)-All-2 (рисунок 12).



Рисунок 12 – Классическая схема синтеза полиаллилкарбосилановых дендримеров с расстоянием –С₃– (1) между узлами ветвления (А) и схема синтеза полиаллилкарбосилановых дендримеров с удвоенным расстоянием –С₃–Si–C₃– (1) между узлами ветвления (В) [73]

Первые же исследования свойств синтезированных соединений показали огромное влияние такого параметра, как расстояние между центрами ветвлений в дендритной структуре на их свойства. По сравнению с ранее синтезированными более плотными классическими предшественниками – G-n-(C₃)-All-2 – они имели размеры на 30% больше, а температуру стеклования на 15-20°C выше.

1.2. Гибридные производные на основе карбосилановых дендримеров

Известно, что природа концевых групп, то есть природа внешнего слоя, в значительной степени определяет свойства дендримера. Количество концевых функциональных групп внешнего слоя зависит от генерации дендримера, и в процессе послойного формирования дендритной структуры увеличивается в прогрессии. Путем геометрической соответствующих синтетических превращений функциональные группы одного типа могут быть замещены на группы другой природы и структуры, и таким образом осуществить изменение свойств исходного дендримера в широких пределах. Такие соединения в случае различной природы внутренней дендритной структуры и внешнего слоя являются послойными сополимерами, или гибридными дендримерами. В настоящее время получено большое количество гибридных карбосилановых дендримеров, модифицированных по концевым функциональным группам различными по природе реагентами.

Например, в работе Н. А. Новожиловой были получены дендримеры 3-ей и 6-ой генераций гибридной карбосилан-этиленоксидной структуры (рисунок 13).



Рисунок 13 – Общая схема синтеза карбосилановых дендримеров с этиленоксидными группами во внешнем слое [74]

Соединения, с помощью которых проводили модификацию внешнего слоя, синтезировали на основе метиловых эфиров соответствующих гликолей с использованием реакции введения атомов натрия и последующим замещением на позволяющую непредельную аллильную группу, использовать реакцию силилирования тетраметилдисилоксаном [74]. В результате было синтезировано три гидридсилильных соединения, отличающихся длиной этиленоксидной цепи. Модифицированный таким образом дендример приобретает способность растворяться в низших спиртах, а при увеличении количества этиленоксидных звеньев в заместителе теряет способность растворяться в углеводородных растворителях в отличие от исходной матрицы.

При исследовании поведения данных объектов на поверхности раздела фаз вода-воздух, анализ изотерм сжатия Ленгмюровских монослоев показал, что с увеличением жесткости ядра с ростом номера генерации формируются упорядоченные молекулярные мультислои, что характерно для амфифильных дендримеров высоких генераций.

Этими же авторами в работе [75] синтезированы гибридные дендримеры 3ей и 6-ой генераций с 2-фенилэтильными группами на периферии. Благодаря родственной природе концевых групп образцы показали хорошую совместимость с полистирольной матрицей, на основе которой были получены композитные материалы. Модифицированный дендример использовался В качестве наноразмерного наполнителя типа ядро-оболочка [13]. В процессе эксперимента исследовали влияние размера дендримера и соотношения компонентов на термодинамические характеристики Обнаружено композита. значительное влияние номера генерации дендримерного наполнителя и его концентрации на температуру стеклования композита.

Заслуживает особого внимания исследование природы внешнего слоя карбосиланового дендримера G5 с его свойствами, проведенное в работе А. С. Терещенко, где были получены и исследованы образцы с тремя различными
типами концевых групп: биундецилсилильными, биундецилсилоксановыми и тетрасилоксановыми (рисунок 14) [76]:



Рисунок 14 – Схема синтеза карбосилановых дендримеров с диундецилсилильными, диундецилсилоксановыми и тетрасилоксановыми концевыми группами [76]

В данной работе целевые дендримеры были получены методом гидридного присоединения соответствующего агента модификации по концевым группам аллилфункционального дендримера-матрицы в присутствии катализатора нульвалентной платины (Pt(0)). Методом прецизионной адиабатической калориметрии были определены термодинамические ИХ характеристики. Результаты исследований показали, что температуры стеклования образцов в зависимости от природы и строения концевых групп сильно различаются. Так, дендример (VI) с гибкими силоксановыми концевыми группами, для которых характерны низкие межмолекулярные взаимодействия, имеет Тст=163 К, в то время как для дендримера (IV) с жесткими ундецильными заместителями Тст=209 К. Дендример (V), имеющий в структуре концевых групп такие же жесткие фрагменты, но соединенные с карбосилановым ядром посредством гибкой силоксановой связи, показывает промежуточное значение Тст=190 К.

В работе [77] представлен синтез новых элементоорганических дендримеров на основе полиаллилкарбосилановых дендримеров 1-ой, 3-ей и 5-ой генераций и меркаптопроизводного полиэдрического карборана (рисунок 15).



Рисунок 15 – Схема синтеза карборан-карбосилановых дендримеров [77

Целевые соединения синтезированы по механизму радикальноинициированного гидротиолирования, который относится к так называемым «клик» - реакциям, которые в последнее время широко применяются для синтеза дендримеров [78]. Такого типа реакции должны быть стереоспецифичны, термодинамически очень выгодны (образуется единственный продукт), проходить с высоким выходом и иметь широкую область применения.

Этим требованиям отвечает ряд реакций, из которых для синтеза дендримеров и их модификации наиболее часто используются азид-алкиновое

циклоприсоединение [79, 80] реакция Дильса-Альдера [81,82] а также реакции тиол-ен и тиол-ин присоединения [83, 84, 85].

Полученные в работе [77] соединения представляют собой белые мелкодисперсные порошки в отличие от жидкого исходного дендримера и сочетают в себе гибкость карбосиланового ядра и жесткость оболочки, образованной полиэдрическими карборановыми фрагментами. Такие системы стабильны, благодаря чему могут быть использованы в качестве модельных соединений для исследования взаимосвязи структура- свойства, подобно карбосилановым дендримерам с различной природой концевых групп [76, 86, 87]. С другой стороны, возможность активации С-Н связи карборанового полиэдра, которую упоминают авторы, открывает перспективы дальнейшей модификации концевых групп и получения новых гибридных систем. Структура и чистота полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа.

В работе [88] использована комбинация клик-реакций тиол-ен присоединения в различных условиях: реакции тиол-ен присоединения по Михаэлю, катализируемые органическим основанием, И радикальноопосредованные реакции, инициируемые фотоинициатором. тиол-ен Карбосилановые дендримеры получены на основе мономера, содержащего электронодефицитные углерод-углеродные двойные связи, a также несопряженные углерод-углеродные двойные связи. Силоксановые звенья вводятся в качестве развязки между этими двумя типами углерод-углеродных двойных связей. В результате последовательного повторения тиол-ен «клик»реакций в различных условиях получили дендример пятой генерации с 54мя периферийными функциональными группами с высоким выходом. Еще одним преимуществом данной синтетической схемы является ее быстрота. Синтез с выделением продукта проводится за один день (рисунок 16).

39



Рисунок 16 – Схема синтеза карбосилан-силоксанового дендримера по реакции «клик»-химии [88]

Стоит упомянуть еще об одной работе. Группой ученых под руководством Y. Son [89] метод тиол-ен химии использован для синтеза карбосилантиоэфирных дендримеров до 5-ой генерации включительно с выходом 78-94 %. Дендримеры получали дивергентным методом на основе тетравинилсилана в качестве разветвляющего центра и повторяющегося цикла: тиол-ен присоединение – реакция Гриньяра, поэтому конечные продукты имели гибридную карбосилан-тиоэфирную природу молекулярного скелета (рисунок 17):



Рисунок 17 – Схема синтеза карбосилан-тиоэфирных дендримеров по реакциям тиол-ен присоединения и реакции Гриьяра [86]

Очень эффективным методом синтеза дендримеров гибридной структуры является способ блочной сборки, когда целевой дендример получают на основе предварительно синтезированных структурных блоков с соответствующими функциональными группами: традиционного полифункционального дендримера и монофункционального – монодендрона, полученного по конвергентной схеме. Монодендрон используется в избытке для обеспечения полной реализации активных групп полифункционального дендримера. Такая схема позволяет одностадийно синтезировать дендримеры более высоких генерации. При этом увеличение размеров молекулы происходит гораздо быстрее, чем при послойном формировании структуры дивергентным способом. Следует отметить еще одно важное преимущество блочной сборки: значительное упрощение процесса очистки целевого продукта вследствие большой разницы молекулярных масс компонентов реакционной смеси.

В работе А. Н. Тарасенкова приведен пример блочной сборки гибридных карбосилан-тиоэфирных дендримеров. Для этой цели были синтезированы монодендроны 1-ой и 2-ой генераций с тиольной функциональной группой в фокальной Последующим взаимодействием точке. монодендронов И полиаллильного карбосиланового дендримера 3-ей генерации в условиях фотоинициируемой реакции тиол-ен присоединения получены целевые дендримеры 4-ой и 5-ой генераций с экранированными атомами серы в структуре. Такие соединения имеют перспективы связывания ионов металлов, а также образования изолированных нанокластеров металлов. Bce тиодецильные дендримеры являются аморфно-кристаллическими, на что указывает наличие эндотермического кривых дифференциальной сканирующей пика на калориметрии (ДСК), тогда как дендримеры, содержащие на периферии бидецильные группы, за счет снижения подвижности концевых фрагментов теряют способность к упорядочению и являются аморфными (рисунок 18).



Рисунок 18 – Общая схема синтеза тиоэфирсодержащих карбосилановых дендримеров с пространственным экранированием атомов серы [90]

Представляло интерес исследование возможности проведения аналогичной операции на дендримере высокой генерации, конкретно G6, где плотность внешнего слоя высока и можно было предсказать появление стерических затруднений. Была осуществлена реакция аллил-функционального дендримера G6 с декантиолом в аналогичных условиях с получением G6-256S-Dec. Реакция

осложнена побочными процессами конденсации. По данным ГПХ анализа в сыром продукте присутствует фракция более высокой молекулярной массы [90].

В работе Е. С. Серковой с соавторами [91] синтезированы гибридные карбосилан-полифениленовые дендримеры, состоящие из гибкой карбосилановой внутренней части и жесткой полиароматической оболочки (рисунок 19).



Рисунок 19 – Синтез гибридных дендримеров с карбосилановым ядром и полифениленовыми группами во внешней оболочке [91]

Исследование термодинамических свойств полученных соединений методом ДСК показало повышение температуры стеклования образца первой генерации G1Si₁₃Ar₃₂ на 150°С по сравнению с полиаллилкарбосилановым которого равна -101,15°С дендримером, температура стеклования [92]. Дальнейшее повышение количества терминальных фениленовых групп в молекуле G1Si₁₃Ar₆₄ привело к росту Тст еще на 100°С, при том, что переход к дендримерному ядру более высоких генераций при сохранении количества жестких фениленовых фрагментов во внешней сфере не оказывает влияния на температуру стеклования макромолекулы, тем самым убедительно подтверждая определяющую роль концевых групп на свойства дендримера, в частности, температуру стеклования [13].

Результаты экспериментов методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (WAXS) экспериментов указывают на слабое упорядочение в случае G1Si₁₃Ar₃₂ и G2Si₂₉Ar₆₄. При увеличении плотности оболочки (G1Si₁₃Ar₆₄)

практически полностью исчезают рефлексы на кривой WAXS, что говорит о подавлении процессов упорядочения.

В этой же работе при обратном порядке сборки блоков синтезированы дендримеры на основе жесткого неполярного гидрофобного ароматического ядра и гибкой, мобильной, неполярной и гидрофобной карбосилановой оболочки (рисунок 20).



Рисунок 20 – Схема синтеза гибридного дендримера с полифениленовым ядром и карбосилановой оболочкой [91]

Для сборки целевого дендримера авторы использовали реакцию азидалкинового циклоприсоединения в присутствии CuI между азидфункциональными карбосилановыми монодендронами первой и второй генераций и этинилфункциональным полифениленовым ядром [93].

Синтезированные образцы с жестким ядром и мягкой оболочкой имеют высокую термостойкость (начало разложения 390°С). На кривых ДСК образца первой генерации при нагревании и охлаждении очевидно присутствие кристаллической фазы. Широкий интервал фазового перехода говорит о медленной кинетике процесса, что, вероятно, является признаком вовлеченности в него полифениленового ядра. Согласно результатам WAXS исследований образец демонстрирует поведение, подобное поликристаллическому.

Фторсодержащие карбосилановые дендримеры

Еще одним ярким примером гибридных карбосилановых дендримеров являются амфифильные полифторированные карбосилановые дендримеры. Связь С-F имеет высокую энергию и несколько большую длину, чем С-Н связь, что определяет высокие химическую и термическую стойкость полифторсодержащих соединений. Они обладают низкой полярностью, слабым межмолекулярным взаимодействием, гидро- и олеофобны. Благодаря упомянутым качествам полифторуглероды проявляют биологическую инертность И являются привлекательными объектами исследований в области биомедицины. Перфторуглероды используются в медицине в качестве F-контрастов в исследованиях методом магнитно-резонансной томаграфии (МРТ) исследованиях [94], благодаря высокой растворимости в них кислорода находят применение в качестве кровезаменителей [95] могут служить средством безопасной доставки кислорода в опухоли [96, 97] тем самым повышая эффективность лучевой терапии.

Сочетание регулярной и высокофункциональной структуры карбосилановых дендримеров и достоинств, обеспеченных включением в нее фторзамещенных фрагментов, имеет предпосылки обнаружения интересных качеств у таких соединений.

Фторсодержащие дендримеры с высокими выходами получены реакцией гидросилилирования между карбосилановым дендримером с гидридными концевыми группами и аллил-1,1-дигидрогептадекафторнониловым эфиром [98] (рисунок 21). Однако, авторы отмечают неполную реализацию Si-H групп, что отражено в ²⁹Si ЯМР спектрах фторированного продукта реакции.



Рисунок 21 – Общая схема синтеза неполярных фторированных карбосилановых дендримеров [98]

В результате гидросилилирования аллилфункциональных карбосилановых дендримеров второй генерации силанами вида $HSiMe_2[(CH_2)_nR_f]$ (1a, n = 2, $R_f = n$ - C_6F_{13} ; 1b, n = 3, $R_f = -C_6F_5$) М. А. Casado и др. [99] получили соответствующим модифицированные образом образцы с очень низкими значениями характеристической вязкости. Рассчитанные ПО результатам исследования гидродинамические радиусы для образцов [G-1], [G-2] и [G-3] равны, соответственно, 6,3 Å; 8,3 Å и 11,5 Å, что характеризует их как очень компактные структуры.

карбосилановых Ряд дендримеров, функционализированных перфторалкильными концевыми группами, был получен в работе К. Lorenz вплоть до 3-ей генерации [100]. Дендример 3-ей генерации G3 содержал 108 концевых групп во внешнем слое. Количественное перфторалкилирование поверхности осуществляли свободно-радикальным присоединением 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-тридекафтор-н-октилмеркаптана. Чистота И структура полученных соединений подтверждена методами ГПХ и ¹Н ЯМР спектроскопии. Выход дендримера 3-ей генерации составил 65 %.

В работе сказано, что полученные дендримеры были охарактеризованы методом WAXS. Было отмечено, что дендример нулевой генерации G0 существовал в виде кристаллов, тогда как дендример первой генерации G1 (12 концевых групп) демонстрировал образование высокоупорядоченной

смектической мезофазы в интервале температур от -15 до -30°С. Напротив, G2 (36 концевых групп) и G3 (108 концевых групп) не показывали мезофаз, однако переход к гексагонально-упорядоченному наблюдался массиву столбцов. Изменение термического поведения с изменением номера генерации можно объяснить все более плотной упаковкой перфторгексильных концевых групп. Переход к высоким генерациям ведет к потере растворимости в обычных неполярных алифатических растворителях при сохранении растворимости во фторированных растворителях. Снижение растворимости, вероятно, связано с карбосиланового объемными увеличением экранирования ядра перфторалкилиными группами с ростом номера генерации.

Полифторированные амфифилы находят применение в различных областях, например в качестве средств доставки генного материала и вторичных надмолекулярных структур поверхностно-активных веществ при доставке лекарств [101, 102].

Полифторированные карбосилановые дендримеры с гидроксильными группами на периферии представляют собой новый класс соединений, которые могут обладать уникальными поверхностно-активными свойствами. Такие амфифильные дендримеры могут использоваться в качестве агентов фазового переноса в синтезе и катализе [103]. В работе [104] представлен синтез такого вида карбосилановых дендримеров, имеющих на концах ветвей не только длинные перфторированные заместители, но и гидроксильные группы (рисунок 22):



Рисунок 22 – Перфторированный гидроксифункциональный карбосилановый дендример [104]

В ряде работ по получению фторсодержащих дендримеров [105, 106] представлен синтез гибридных карбосилановых дендримеров с различной плотностью фторированного слоя. В работах получены дендримеры 7,5 генерации с полностью замещенным трис-у-трифторпропилсилоксановым слоем, а также дендример, имеющий BO внешнем слое, наряду с трис-үтрифторпропилсилоксановыми группами, циклические силоксановые фрагменты. Чистоту и строение подтверждали методами ГПХ, ЯМР и ИК-спектроскопии и методом элементного анализа. Авторы сделали вывод о том, что фторуглеродные карбосилансилоксановые дендримеры имеют более плотный внешний слой, чем их полибутилкарбосилановые аналоги. Введение сшивок между ветвями делает их еще более жесткими объектами, не реагирующими на качество растворителя. Дальнейшее исследование этой группы показало, что введение в оболочку карбосилановых дендримеров перфторированных фрагментов позволяет контролировать растворимость дендримеров такого типа во всем интервале

имеющихся генераций вплоть до самых высоких. Причем фторсодержащие группы немезогенной природы увеличивают растворимость высоких генераций, что определяет возможность изучения их гидродинамического поведения по сравнению с нерегулярными объектами (рисунок 23) [107].



Dendrimer G-7.5F

Рисунок 23 – Схематическое изображение карбосиланового дендримера с перфторгексильной внешней оболочкой [107]

Гидроксилсодержащие карбосилановые дендримеры

Липофильность карбосилановых дендримеров ограничивает потенциал их использования и возможность более глубокого исследования структуры и свойств, поэтому придание им полярных качеств, а также разработка способов регулирования липофильно-гидрофильного баланса молекулы являлось очень востребованной задачей. Сообщения о получении гидрокси- функциональных карбосилановых дендримеров [108] появились вскоре после первых работ по синтезу их сугубо гидрофобных предшественников.

К. Lorenz с коллегами [108] путем исчерпывающего гидроборированияокисления аллилфункционального предшественника получил карбосилановые дендритные полиолы. Описанный дендример третьей генерации (G3) содержал от 92 до 108 гидроксильных групп во внешнем слое, что подтверждалось данными лазерной десорбционно-ионизационной матрично-активированной массспектроскопии. Полученный дендример не был растворим в воде, но в отличие от полиаллилфункциональных дендримеров все синтезированные полиолы хорошо растворялись в полярных растворителях, в частности в спиртах. Дендритные полиолы температуры стеклования (233-241 K), имеют низкие что свидетельствует о низком уровне полярных взаимодействий между дендронами. Авторы отметили, что в данных системах интересен факт различия в химической природе внешней (полигидроксильной) оболочки и внутренней (карбосилановой) сферы, что позволяет использовать такие системы в качестве контейнеров для неполярных соединений – «гостей».

В научной литературе представлены и другие способы получения дендритных полиолов, В частности методами a) гидросилилирования алкенфункционального карбосиланового гидридсиланом дендримера с защищенной спиртовой группой в качестве заместителя [109, 110] либо б) гидроборирования концевых алкеновых групп дендримера с последующим окислением [108, 111, 112]. В работе А. С. Терещенко, используя первый способ, были синтезированы карбосилановые дендримеры с 3-ей по 5-ую генерации с защищенными ОН-группами. С ростом генерации увеличивается плотность и карбосиланового ядра, и внешнего гидрофильного слоя. При этом даже в случае наиболее гидрофобной поверхности, состоящей ИЗ терминальных триметилсилильных групп, проявлялась дифильная природа макромолекул, доказательством чего служило протекание реакции гидролиза на этапе сжатия их

монослоев на поверхности в процессе исследования в Ленгмюровской ванне. Установлено изменение растворимости подобных дендримеров с увеличением уплотнением гидрофильного После номера генерации И слоя. снятия триметилсилильной переэтерификацией триметилсилоксигрупп защиты свободной метанолом получали соответствующие ИМ дендримеры co гидроксильной группой [113].

Вклад гидрофильной составляющей в дифильной системе гидрофобное ядро - гидрофильная оболочка дендримера увеличивается с ростом генерации, а при переходе от одной к трем ОН-группам на каждой ветви этот вклад резко возрастает. Так, если дендримеры G3(32)OH—G5(128)OH растворяются в тетрагидрофуране $(T\Gamma\Phi),$ то изменение баланса в сторону увеличения гидрофильности приводит к потере растворимости в ТГФ, и дендримеры G3(32)(OH)₃—G5(128)(OH)₃ обладают растворимостью только в метаноле и этаноле [114]. В данной работе исследование полигидроксильных производных карбосилановых дендримеров показало, что как изменение размеров и плотности карбосиланового ядра, так и плотности внешнего слоя дендримера позволяет регулировать поведение молекулярных систем типа «ядро – оболочка». Отдельный интерес представляют эксперименты по взаимодействию таких дендримеров с поверхностно-активными веществами (ПAB). Ha ранних генерациях молекулы ПАВа легко солюбилизируют дендример путем встраивания гидрофобной части молекулы в «тело» дендримера, уплотняя при этом его гидрофильную оболочку и обеспечивая растворимость такой мицеллы в воде. Но при переходе к более плотной пятой генерации модель взаимодействия меняется – полярная "головка" ПАВа взаимодействует с гидрофильной оболочкой дендримера, а гидрофобный "хвост" ориентируется в объем раствора. Дендример, ПАВ «концентрируя» молекулы на своей поверхности, образует супермолекулярный ПАВ. Результаты исследования зависимости поверхностного натяжения таких систем от концентрации оказались более эффективны даже в

52

случае низких концентраций по сравнению с аналогичными системами с участием дендримеров меньших генераций [115].

Карбосилановые полигидроксильные дендримеры перспективны для применения в качестве молекулярных контейнеров для лекарственных препаратов, благодаря большому количеству гидроксильных групп во внешнем слое дендримера [116].

Карбосилансилоксановые дендримеры

Силоксановые производные карбосилановых дендримеров представляют определенный интерес в силу выраженных особенностей силоксановой связи чувствительности к электрофильным и нуклеофильным реагентам и появлению амфифильности объектов, при этом получение силоксановых слоев на карбосилановом остове не меняет принципиально взаимодействие дендримеров между собой, если речь идет об упаковке и реализации эффектов дендримеров генераций [87]. Описанные высоких В литературе примеры карбосилансилоксановых дендримеров обладают внешним силоксановым слоем, не содержащим функциональных групп и соответственно не способным к дальнейшим превращениям, химическим что значительно снижает привлекательность таких соединений. Но их стабильность позволила осуществить ряд существенных исследований свойств таких макромолекул.

Карбосилансилоксановые дендримеры, где в качестве модифицирующего агента использовали 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан [87], были синтезированы с целью подтверждения наличия специфического взаимодействия между молекулами высоких генераций, которое проявляется в скачке вязкости расплава с увеличением генерации дендримеров и эффективном переходе жидкость – твердое тело. Этот эффект ранее был количественно охарактеризован для карбосилановых дендримеров с бутильными концевыми группами [117].

На примере карбосилановых дендримеров, модифицированных 1,2,3триметил-3,3-диундецилсилоксаном и 1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9ундекаметилтетрасилоксаном было показано, что в обоих случаях имеет место второй переход на зависимости теплоемкости от температуры, и показана его зависимость от особенностей структуры внешнего слоя [76].

Карбосилановые дендримеры ионного типа

Разработка средств целевой доставки генов и лекарств в клетку живого организма очень популярная тема научных изысканий в области биомедицины. Невирусные средства доставки, при помощи комплексов нуклеиновых кислот с липосомами (липоплексы) или дендримерами (дендриплексы) [118], не столь эффективны, но более безопасны, чем вирусные. Катионные дендримеры образуют дендриплексы путем взаимодействия с отрицательно заряженными нуклеиновыми кислотами. Такие образования способны проникать через клеточную мембрану, a состояние комплекса стабилизирует молекулы нуклеиновой кислоты, защищая их от разрушения в физиологических условиях.

Благодаря стабильности, биологической совместимости, нетоксичности и широким возможностям функционализации карбосилановые дендримеры являются перспективными объектами исследований в этой области. При всех неоспоримых достоинствах для использования в биомедицине необходимо перевести их в водорастворимую форму.

Катионные карбосилановые дендримеры с периферийными заместителями NMe₃, PMe₃, P(Et₂)₂(CH₂)₃OH, PBu₃, P(C₆H₄ -OMe)₃ и P(Ph)₃ были синтезированы, и тщательно охарактеризованы. Была проведена оценка их структуры методами компьютерного моделирования [119]. Дендримеры, содержащие бутильные, метоксифенильные и фенильные заместители, с иодид-анионом в качестве противоиона показали лишь незначительную растворимость в воде. В результате обмена йодид-анионов на хлорид-анионы растворимость в воде была значительно >100 мг/мЛ. позволило увеличена, ЛО что провести исследование ИХ цитотоксичности. Дендриплексы на основе дендримеров с $P(C_6H_4-OMe)_3$ и $P(Ph)_3$ заместителями показали очень низкую цитотоксичность и преимущественное накопление в митохондриях, куда может быть нацелена соответствующая доставка лекарств.

Карбосилановые дендримеры, содержащие анионные карбоксилатные $G_n X (C_2 H_4 CO_2 Na)_m$ и сульфонатные $G_n X (C_2 H_4 SO_3 Na)_m$ группы на периферии, синтезированные вплоть до третьей генерации, на двух различных центрах 1,3,5- $(HO)_3C_6H_3$ и Si(C₃H₅)₄ представлены в работе В. Rasines. Синтез таких объектов модификацией осуществляли поверхности гидридфункционального карбосиланового дендримера непредельным реагентом β-аланин-N-(3-метокси-3оксопропил)-N-2-пропен-1-ил-метиловым $((C_3H_5)N(C_2H_4CO_2Me)_2)$ по эфиром реакции гидридного присоединения, и реакцией Михаэля аминофункционального дендримера с метакрилатом. Первый метод был предпочтителен, так как исключал трудоемкую стадию выделения амин-содержащих дендримеров [120]. Анионные группы на периферии делают эти дендримеры водорастворимыми, несмотря на гидрофобность карбосиланового скелета. Авторы изучали поведение этих дифильных дендримеров в водной среде, учитывая различия внутренней и внешней структур, а также различия между двумя типами анионных групп. В работе исследован суммарный отрицательный заряд полученных дендримеров в воде, который измеряли рН-титрованием. Исследования показали различное поведение карбоксилатных и сульфонатных дендримеров, связанное с различным индуктивным эффектом представленных анионных групп, а также с ИХ различными кислотно-основными свойствами.

Уже на самом раннем этапе развития химии дендримеров в 1991 году, один из пионеров этого направления полимерной химии G. Newkome [121] отмечал, что дифильные дендримеры в заряженном и электронейтральном состоянии представляют собой, по существу, молекулярные мицеллы.

Особенности мицелярной природы дендримеров отмечены в обзоре V. Percec'a [122], где представлены аспекты синтеза янус-дендримеров и гликодендримеров, способных к самоорганизации в водной среде. Такие структуры представляют собой самособирающиеся амфифилы, способные образовывать монодисперсные стабильные и многофункциональные однослойные и мультиламеллярные везикулы типа «луковиц» и другие сложные архитектуры. Последовательный блочный синтез обеспечивает контроль структуры на молекулярном уровне, что дает возможность получать топологии с заданным строением и плотностью. Синтез амфифильных янус-дендримеров, содержащих линейные и разветвленные алкильные цепи в гидрофобной части, описан в работе [123]. Путем поэтапного модульного синтеза из природных фенольных кислот были получены и охарактеризованы 13 дендримеров амфифильной природы. Данные системы активно исследуются как агенты доставки нуклеиновых кислот в области генетической медицины [124].

Не остались в стороне от этого важного направления и карбосилановые системы. Близкий по смыслу подход, основанный на тонком понимании различий в реакционной способности ненасыщенных групп в молекуле лимонена, продемонстрирован в работе [125]. Большие комбинаторные возможности новой платформы видимо в самом ближайшем будущем позволят развить это направление на основе карбосилановых систем.

1.3. Фундаментальные свойства карбосилановых дендримеров

Итак. ΜЫ рассмотрели значительное число вариаций основных синтетических схем и можем сделать вывод об огромном фундаментальном значении основной схемы синтеза карбосилановых дендримеров с параллельным синтезом нефункциональных реплик [62]. Именно на этом материале был выполнен огромный массив исследований, позволивший не только определить зависимость характеристической вязкости и плотности от номера генераций для представительных гомологических рядов дендримеров, НО И провести физических свойств, требующих всестороннее исследование других использования сложного научного оборудования. Даже измерение плотности дендримеров разных гомологических рядов, отличающихся структурой каркаса молекулы, привело к более глубокому осмыслению накопленного материала, опубликованного к тому времени. Стало ясно, например, что постулировавшаяся экстремальная зависимость плотности от номера генерации не носит общего

характера. В работе Е. А. Татариновой она не зависела от номера генерации, для более плотных систем 4х4 плотность возрастала с номером генерации [72]. Аналогичный характер зависимости наблюдали для силоксановых систем с очень коротким спейсером [126]. Эти данные послужили своеобразными реперами для исследований по моделированию поведения дендримеров в блоке [127, 128, 129, 130]. Малоугловое нейтроновское рассеяние позволило определить точные размеры дендримеров в растворе и оценить объем растворителя в его внутренней сфере [131]. Результатом исследований термических характеристик дендримеров обнаружение второго стало перехода на зависимости теплоемкости OT температуры у образцов высоких генерации [132], который воспроизводился на всех исследованных системах карбосилановых дендримеров с небольшими изменениями в зависимости от плотности молекулярной структуры [133, 134, 135, 136]. Этот, долгое время непонятный, переход сыграл большую роль в исследованиях, поскольку совпадал с изменением агрегатного состояния образцов дендримеров по мере роста номера генераций. Феноменологическое объяснение, основанное на предположении об образовании специфической сетки зацеплений (закусывания) ветвей дендримеров по мере удаления растворителя, долгое время оставалось единственным [87]. И только в самое последнее время оно получило подтверждение в виде обнаружения явления кристаллизации дендримеров высоких генераций [137]. Было показано, что вначале происходит формирование аморфной массы с выраженным пределом текучести. Однако, в условиях «отжига» образца в парах растворителя происходит освобождение зажатых ветвей и окончательное упорядочение. Дендример формирует кристаллическую решетку (рисунок 24).



Рисунок 24 – Кривые МУРР G-5 (а), G-6 (b), G-7 (c) и G-8 (d) при различных температурах [137]

Эти исследования окончательно подтвердили объективность понятия «дендримеры высоких генераций», именно в этом состоянии можно говорить о дендримерах как о новом виде полимерной материи. Большинство авторов ограничиваются получением дендримеров низких генераций, не учитывая тот факт, что качественный переход в свойствах происходит именно на высоких генерациях.

1.4.Амфифильные свойства гибридных карбосилановых дендримеров

Важными особенностями дендримеров, как было сказано выше, являются монодисперсность и наличие большого количества концевых функциональных групп, образующих внешний слой макромолекулярной структуры. С ростом номера генерации их количество увеличивается в геометрической прогрессии.

Изменение природы функциональных групп внешнего слоя позволяет получать соединения с заданными свойствами, поскольку, как уже говорилось, природа внешнего слоя в основном определяет поведение всей макромолекулы. Так, например, в случае дендримеров с различной полярностью ядра и оболочки образуются амфифильные структуры, представляющие собой мицеллоподобные объекты. Таким образом, амфифильные дендримеры – это высокомолекулярные соединения, ядро и оболочка которых имеют различную природу, отличающимся по гидрофобно- и гидрофильным свойствам. Это делает их поверхностноактивными соединениями, причем это относится ко всему спектру генераций. При обладают этом если дендримеры начальных генераций значительной подвижностью, на высоких генерациях структуры обладают формой близкой к сферической. Однако мицеллообразные дендримерные системы имеют существенное отличие от мицелл низкомолекулярных соединений, они связаны ковалентно и не теряют стабильность при изменении условий - температуры, концентрации и полярности раствора, в отличие от рассыпающихся классических мицелл.

Это позволяет успешно использовать амфифильные дендримеры в качестве устойчивых контейнеров для низкомолекулярных соединений, вплоть ДО переведения в раствор низкомолекулярных соединений, несовместимых с фазой растворителя [138]. В структуре дендримеров возможно формирование наночастиц металлов [139]. Проводится большое количество исследований амфифильных дендримеров для использования их в качестве носителей лекарств [140, 141] противоопухолевой терапии [142], косметологии и др. Такие системы применяются как гомогенные катализаторы.

На сегодняшний день существует множество дендримерных амфифильных систем. Наиболее распространенными являются дендримеры, у которых присутствует полярное ядро, при этом они не являются полностью гидрофильными, например, ПАМАМ, ППИ дендримеры, арборолы. Однако при большом количестве синтетических схем их получения серьезным недостатком

59

является присутствие побочных реакций, приводящих к появлению дефектных звеньев, и что еще хуже – к межмолекулярным взаимодействиям и димеризации макромолекул. При этом дендримеры высоких генераций в этих случаях не были получены и исследованы.

Наиболее подробно изученные – это ПАМАМ дендримеры. Аминопроизводные, а также карбоксильные производные [143] – одни из самых распространенных и доступных представителей ПАМАМ дендримеров с дифильной природой [144]. Структура ПАМАМ дендримеров содержит третичные атомы азота, а ядро самого дендримера полярно, что позволяет рассматривать эти соединения не только как гидрофобные [145, 146], но и как гидрофильные [147, 148] в зависимости от модификации внешней оболочки. Также доступными представителями таких систем являются гидроксильные производные [149, 150]. ПАМАМ дендримеры, модифицированные цис-1,2циклогександикарбоновой кислотой и фенилаланином, чувствительны к рН и температуре. Исследования показали, что изменение количества фенилаланиновых pН раствора групп И позволяет регулировать термочувствительность макромолекулы [151].

Известны и ПАМАМ дендримеры с кремнийорганическим внешним слоем гидрофобной природы [152], в работе [153] исследованы их амфифильные свойства и поверхностная активность на границе раздела фаз.

Большой интерес в последнее время проявляется к углеводосодержащим дендримерам из-за возможности их участия в клеточных процессах по аналогии с природными амфифильными наноструктурными объектами. Системы, названные «сахарными шарами», известны с середины 90х годов ХХ века [154], содержали лактозные и маннозные группы на периферии. Введение гликозидных групп на периферию дендримеров приводило к увеличению растворимости в воде гидрофобных молекул [155]. Гликопроизводные полилизина впервые были описаны R. Roy [156]. В литературе описаны дендримеры с линейными группами полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поликислот различной молекулярной массы на поверхности ПАМАМ дендримеров. Авторы [157] исследовали способность этих систем к солюбилизации лекарственных препаратов. В работе [158] для этих целей рассматривались полипептидные дендримерные системы с терминальными карбоксильными группами.

Особенностью карбосилановых дендримеров, как уже говорилось выше, является сочетание стабильности структуры И высокой активности Такие функциональных групп атомов кремния. макромолекулы V характеризуются гидрофобностью карбосиланового скелета, что при возможности получения гидрофильного внешнего слоя делает их перспективными объектами для получения амфифильных структур различного назначения, вплоть до перевода гидрофобных низкомолекулярных соединений в водные растворы, используя внутреннюю гидрофобную сферу макромолекулы.

Основные представители амфифильных карбосилановых дендримеров были рассмотрены выше, в частности, гидроксилсодержание [108-113], катионные [119], полиэтиленоксидные [74], фторсодержащие [98, 99, 104-107] и карбосилановые [87, 113] дендримеры.

Из представленных литературных данных видно, что богатая библиотека синтетических схем позволяет варьировать природу внешней оболочки дендримеров в широком интервале и получать соединения с самыми различными свойствами. Это позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс дендритных структур в зависимости от требуемых свойств.

1.5.Современное состояние, перспективы развития и области применения дендримеров

На сегодняшний день интерес к дендримерным системам не угасает, однако, большинство примеров, приведенных выше, показывает, что если в начальный период основное внимание уделялось разработке и сравнению различных синтетических схем, то в более поздний период интерес исследователей сконцентрировался на прикладных аспектах химии дендримеров. Это в свою очередь привело к тому, что большинство работ оперирует системами низких генераций, показывая возможность их применения в различных областях практической деятельности. Особенно популярными являются медицина [159] и катализ [160].

Некоторые области практического применения, такие, например, как фотоника И микроэлектроника, демонстрируют успешное использование В генераций. работе [161] дендримеров низких описан синтез битиофенсиланового дендримера первой генерации с возможностью получения на его основе светоизлучающих диодов. В той же лаборатории был синтезирован ряд кватротиофен-содержащих карбосилановых дендримеров [162]. Полученные дендритные структуры состоят из сильно разветвленного дендритного ядра с гибкими алифатическими спейсерами, несущими в качестве концевых групп олиготиофеновые звенья, определяющие полупроводниковые свойства молекулы. увеличивает Разветвленное ядро локальную плотность концевых олиготиофеновых групп, способствуя тем самым их самоорганизации. Авторы отмечают, что наиболее удачными структурами являются дендримеры низкой генерации, предполагая, что дальнейшее увеличение объема дендритного ядра приводит к уменьшению эффективной подвижности концевых групп и, как способности к упорядочению. следствие, к снижению Это наблюдение согласуется с уменьшением кристалличности в ЭТИХ системах, 0 чем свидетельствуют данные ДСК.

В обзоре [163], посвященном наноструктурированным кремнийорганическим люминофорам, обсуждается успешное использование дендритных кремнийорганических молекулярных антенн для повышения эффективности органических люминофоров.

В области исследований монофункциональных дендримеров низких генераций следует отметить уже упомянутые выше работы [122-123], в которых последовательно изучены и обобщены особенности поведения дифильных монодендронов и собраны в огромную библиотеку, позволяющую регулировать процессы их самоорганизации. Использование накопленных знаний в области биологии дает возможность практически моделировать свойства живой материи. На основе дифильных дендримеров были созданы бактерицидные везикулы, способные к изоляции бактерий [164, 165, 166].

Заключение

Последовательный фундаментальный подход российской академической школы к изучению этой новой формы полимерной материи приносит свои плоды в познании свойств дендримеров как особого вида полимеров с выраженным дуализмом свойств в координатах макромолекула-частица. Как и классические полимеры, они состоят из множества повторяющихся звеньев, обладают способностью к набуханию и коллапсу в зависимости от качества растворителя [131, 167], с ростом молекулярной массы увеличивается их температура стеклования, которая стремится к некоторому пределу. Однако, в отличие от классических полимеров, в растворах они ведут себя как твердые сферы, непроницаемые для растворителя [62, 73, 77].

В процессе целенаправленного исследования нового вида полимерной материи [110] были созданы уникальные многоцентровые полилитиевые инициаторы [168], не имеющие аналогов в полимерной химии, на основе которых были синтезированы многолучевые полимерные и сополимерные [169] звезды, плотные молекулярные глобулы с уникальным комплексом свойств [170,171]. Было определено понятие внутренней и внешней сферы [172].

Наконец, планомерное исследование карбосилановых дендримеров привело к получению их высокоупорядоченного состояния [137], открытию возможности их использования в качестве нового вида полимерного материала с уникальным набором свойств [117] для изготовления мембран [173, 174], молекулярных наполнителей [175, 176].

Таким образом, на примере карбосилановых дендримеров была еще раз подтверждена плодотворность фундаментального подхода к созданию новых полимерных форм, поскольку после завершения настоящего этапа решения

задачи взаимосвязи «структура-свойства» перед исследователями дендримеров открываются широкие перспективы, связанные с уникальностью их свойств и огромными комбинаторными возможностями их регулирования.

С момента открытия дендримеров прошло сорок лет. Наши представления об этой новой форме полимерной материи, безусловно, изменились – они стали шире, глубже, обоснованнее. Мы знаем, что дендримеры – это полимеры, что было неочевидно на начальных этапах их развития. Дендримерам свойственен дуализм свойств макромолекулярных и твердых частиц с преобладанием полимерных свойств [177]. Мы знаем, что это наиболее регулярная и управляемая форма полимерной материи, вся полнота и уникальность свойств которой проявляется у дендримеров высоких генераций. Это самая математизированная форма полимерной материи, материализованная теоретическая модель, давшая своим появлением мощный толчок к уточнению многих теоретических основ полимерной науки и компьютерного моделирования в том числе. У нас есть представление об огромном количестве вариаций двух основных схем – дивергентной и конвергентной. На этом фундаменте ведутся широкие исследования по использованию дендримеров в области медицины и катализа, фотоники и молекулярной электроники, молекулярных композитов и суперПАВ.

Для успешного развития этого направления наиболее актуально решение ряда конкретных задач. Прежде всего, это дальнейшее совершенствование синтетических схем получения дендримеров с заданной структурой и заранее определенными полезными функциями, внедрение принципов зеленой химии в процессы их получения, последовательное конструирование новых дендримерных систем для конкретных практических применений, разработка принципов блочной сборки (конструирования) гомодендримеров и блок-со-дендримеров, расширение областей эффективного практического применения дендримеров.

Мощный импульс в развитии всей области химии дендримеров дают уникальные результаты исследования явления упорядочения дендримеров высоких генераций. Особенности их упаковки определяют переход от метастабильных аморфных к кристаллическим формам упорядочения. Кристаллизуясь, они образуют прекрасные пластичные кристаллы с плотностью упаковки выше, чему твердых сферических тел. С этого момента начинается новая жизнь дендримеров – как высокоупорядоченного материала, параметрами структуры которого можно управлять на молекулярном уровне [178].

1.6. Выводы из литературного обзора

Схемы карбосилановых дендримеров обладают всеми необходимыми качествами для создания перспективных объектов высоких генераций с целью изучения их фундаментальных свойств. Вместе с тем использование их как моделей потребовало создания специальной синтетической схемы для получения нефункциональных полибутилкарбосилановых дендримеров. Это повысило практически вдвое трудоемкость получения моделей. В этом контексте синтез дендримерных систем, способных выполнять функции как модельных соединений для долговременных исследований, но в тоже время сохраняющих способность к функционализации представляется актуальным. Наиболее перспективными для решения поставленной задачи могут оказаться гибридные поликарбосилансилоксановые системы, в частности, с циклосилоксановыми фрагментами во внешнем слое. Инертность и термическая стабильность подобных систем будет дополнена способностью к взаимодействию с ионными реагентами. Дополнительная интрига такой постановки вопроса заключается в возможности не только регулировать молекулярную структуру благодаря разнице в реакционной способности силоксановых и карбосилановых фрагментов, но также благодаря известным различиям в напряженности, а следовательно, реакционной способности таких соединений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования

Регистрацию спектров ¹Н ЯМР проводили на приборе "Bruker WP-250 SY", спектров ²⁹Si ЯМР - на "Bruker Avance II 300" с рабочей частотой 300 МГц. Химические сдвиги в протонных спектрах определяли относительно dхлороформа ($\delta = 7.25$ ppm), в спектрах ²⁹Si ЯМР относительно тетраметилсилана ($\delta = 0.00$ ppm). Обработку спектров проводили с использоованием программного комплекса "ACDLABS".

Регистрация ИК-спектров осуществлялась с помощью ИК-фурьеспектрометра-Nicolet iS50 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Анализ летучих соединений методом ГЖХ проводили на хроматографе Хроматек Аналитик 5000 (Россия), в котором в качестве детектора используется катарометр, размер колонок составляет 2 м х 3 мм, SE-30 (5 %) – неподвижная фаза, носитель Хроматон-Н-АW, в качестве подвижной фазы использовали гелий. расчетный и регистрационные операции вели с помощью программного обеспечения «Хроматек Аналитик» (Россия).

Данные аналитической ГПХ получали на хроматографической системе с рефрактометрическим детектором, которая состояла из насоса высокого давления «Стайер» серии 2 (Аквилон, Россия), рефрактометрического детектор RIDK 102 (Чехия), термостат колонки JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия), колонок длиной 300 мм и диаметром 7,8 мм, заполненных сорбентом Phenogel (Phenomenex, США) с размером частиц, равным 5 мм, и размером пор, равным 10^3 Å и 10^4 Å (с диапазоном разделения до 75000 D и до 500000 D соответственно). Элюэнт – ТГФ, расход – 1,0 мл/мин. Регистрацию и расчет данных производили с помощью программы UniChrom 4.7 (Беларусь) с отнесением молекулярных масс относительно полистирольных стандартов.

Прямое определение средневесовых молекулярных масс дендримеров проводили на хроматографе «Shimadzu» (производство Япония), состоящем из

рефрактометра RID-10 Å, двойного детектора по светорассеянию «Viscotek 270 LS», оборудованного прямоугловым (90°) и малоугловым (7°) детекторами (RALS и LALS) и колонок «Phenomenex» (США) размером 7.8×300 мм, заполненными сорбентом «Phenogel» с размерами пор 500, 10^3 или 10^4 Å. В качестве элюента использовался ТГФ. Анализ данных проводили с помощью программного обеспечения Omnisec 4.5.

Для проведения колоночной хроматографии использовали в качестве сорбента силикагель 60 (0.063-0.100 мм, «Merck»), в качестве элюента – толуол. Очистку полученных дендримеров проводили с использованием препаративной ΓΠΧ, состоящей насоса высокого давления («Аквилон»), ИЗ RIDK 102, рефрактометрического детектора препаративных _ колонок «Phenomenex» (USA размером 300×21,2 мм), заполненных сорбентом с размерами пор «Phenogel» с размером пор, равным 500 или 10^3 Å, и с размером пор 10 мкм, в качестве элюента использовали ТГФ и толуол.

Исследования методом элементного анализа проводили на + "Карло Эрба 1106" (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Ошибка определения содержания кремния, углерода и водорода (в вес. %) не превышала 0,1 % от измеряемой величины. Содержание кремния, углерода и водорода определяли путем сжигания навески образца (5-10 \cdot 10⁻³ г) в атмосфере газообразного кислорода при температуре T = 950°C.

Измерение характеристической вязкости проводили на вискозиметре Убеллоде с диаметром капилляра 0,36 мм и концентрацией рабочих растворов 0,5-2,7 %, в качестве растворителя использовали толуол. Измерения проводили при 298 К с точностью термостатирования 0.1 К.

Методом ДСК образцы исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре «DSC-822e» (Mettler Toledo) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 град/мин. Температуру стеклования определяли по середине ступени на ДСК-термограмме.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости образцов в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкий гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 4 кПа при температуре ~20°С сухим гелием в качестве теплообменного газа.

Формирование исследование свойств И ленгмюровских монослоев проводили на ванне Ленгмюра Minitrough Extended (KSV, Финляндия) с максимальной площадью межфазной поверхности 558 см² при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 15 см² мин⁻¹ и на ванне Ленгмюра площадь 243 см²). В качестве субфазы Minitrough (максимальная была использована вода, очищенная и деминерализованная с помощью Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США), с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см (при 25°С). Субфаза термостатировалась при 20°С. В качестве растворителя карбосиланциклосилоксановых дендримеров был использован хлороформ. Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки с точностью до 0,1 мН·м⁻¹. Морфология ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа BAM300 (KSV, Финляндия).

Исследование строения дендримеров методом малоуглового рентгеновского рассеяния (MYPP). Измерения проводились на усовершенствованном АМУР-К лабораторном (разработка СКБ дифрактометре Института кристаллографии РАН, Москва) на фиксированной длине волны излучения λ, равной 0,1542 нм, с применением геометрии Кратки в области значений волновых векторов в интервале $0.07 < s < 6.0 \text{ нм}^{-1}$ (s = $4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ – угол рассеяния). Полученные экспериментальные данные нормировались на интенсивность падающего пучка, после чего вводилась поправка на коллимационные искажения в соответствии со стандартной процедурой [179, 180]. Для уменьшения

паразитного рассеяния измерения проводились в камере с вакуумированным капилляром в качестве емкости для образцов. Из экспериментальных кривых рассеяния карбосилановыми дендримерами вычиталось рассеяние гексаном, который служил растворителем. Чтобы исключить влияние концентрационных эффектов, малоугловое рассеяние измерялось при нескольких концентрациях и затем экспериментальные данные экстраполировались к бесконечному разведению с помощью программы PRIMUS.

Для компьютерного моделирования межчастичной интерференции и оценки возможности восстановления формы частиц в составе кластеров с помощью вспомогательной программы gen_dam_body программного комплекса ATSAS [181] формировались однородные виртуальные сферы разных размеров. Эти сферы затем использовались для создания виртуальных кластеров с помощью интерактивной программы MASSHA [182]. Теоретическая интенсивность рассеяния кластерами рассчитывалась программой CRYSOL [183].

Исследование морфологии поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии (C3M) проводили на микроскопе Multimode 8 с контроллером Nanoscope V (Veeco, CША) в полуконтактном режиме.

В качестве зонда использовали кремниевые кантилеверы RTESP (Bruker, США) с номинальной силовой константой 40 H м⁻¹ и резонансной частотой 300 кГц. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре.

Образцы для СЗМ получали переносом монослоя дендримеров методом Ленгмюра–Блоджет на свежий скол слюды при поверхностном давлении 8 мН·м⁻¹.

Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей проводили на станции BIOMUR Курчатовского синхротрона (Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт») с использованием рентгеновского излучения с энергией 8 кэВ (длина волны 1,445 Å, разрешение dE / E = 10^{-3}), поток фотонов составлял 109 с⁻¹. Пятно луча на образцах составляло 0,3×0,4 мм²; дифракционные картины регистрировались с помощью детектора Dectris Pilatus 1M. Расстояние от образца до детектора составляло примерно

2500 мм, в качестве стандарта использовался бехенитовый стандарт серебра. Циклическое облучение в течение 10 минут начиналось одновременно с началом процедуры испарения растворителя И продолжалось В течение всего шестичасового эксперимента. Обработка данных выполнялась с помощью обеспечения Fit2D. Дальнейшая обработка выполнялась с программного помощью модуля Reflex программного пакета Biovia Materials Studio. Индексация кристаллической решётки была выполнена с помощью X-cell [184]. Для улучшения упорядоченности карбосилановых дендримеров высокого поколения применялась процедура отжига в парах растворителя (SVA), при которой образцы дендримеров подвергались воздействию паров хорошего растворителя (толуола).

Для определения межфазной энергии карбосиланциклосилоксановых дендримеров использовали метод вращающейся капли. В качестве масляной фазы использовали гексан, в качестве водной фазы использовали деионизированную воду. При измерении межфазной энергии использовали растворы дендримеров в гексане с концентрацией 0,1 %, 1 % и 5 % (масс).

Межфазное натяжение между водной и масляной фазами определяли методом вращающейся капли на тензиометре Krüss SDT при температуре 25°C.

2.2.Получение целевых соединений

Все реакции проводились в инертной атмосфере с использованием осушенных растворителей. В качестве катализатора использовали ксилольный раствор комплекса 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и нуль-валентной платины (2,1-2,4 % Pt) PC-O72 (Aldrich) (катализатор Карстеда).

Исходные тетрааллилсилан G-0(All) и карбосилановые дендримеры третьей G-3(All) и шестой G-6(All) генераций были получены по методикам, описанным в работе [62].

Синтез 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана проводили аналогично методике, описанной в работе J. K. Paulasaari [185].

2.2.1. Синтез 1,3,3,5,5, -пентатаметилциклотрисилоксана

В атмосфере аргона в трехгорлую круглодонную колбу поместили раствор 5,16 г (0,045 моль) метилдихлорсилана и 6,96 г (0,090 моль) пиридина в 100 мл сухого метилтретбутилового эфира и охладили до $t = -30^{\circ}C$. При интенсивном 10,64 г прикапали (0,044 моль) 1,1,3,3,5,5перемешивании раствор гексаметилтрисилоксан-1,5-диола в 100 мл сухого метилтретбутилового эфира. Температуру реакционной массы во время смешения реагентов поддерживали не выше -25°С. По окончании прикапывания раствора силоксандиола убрали охлаждающую баню. После достижения комнатной температуры реакция среды нейтральная. Реакцию проводили при 50°С и перемешивании в течение 15 минут. Осадок отфильтровали. После удаления растворителя на роторном испарителе и фракционирования сырого продукта при пониженном давлении 60 мбар выделено 4,42 г (51 %) фракции с $t_{\text{кип}} = 84^{\circ}\text{C}$ и чистотой ~84,3 %. В качестве примеси присутствовали нефункциональные циклосилоксаны.

2.2.2. Синтез 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана

В атмосфере аргона в трехгорлую круглодонную колбу поместили раствор 5,16 г (0,045 моль) метилдихлорсилана и 6,96 г (0,090 моль) пиридина в 100 мл сухого метилтретбутилового эфира и охладили до t = -30°C. При интенсивном прикапали раствор 10,64 г (0,044 моль) 1,1,3,3,5,5перемешивании гексаметилтрисилоксан-1,5-диола в 100 мл сухого метилтретбутилового эфира. Температуру реакционной массы во время смешения реагентов поддерживали не выше -25°С. По окончании прикапывания раствора силоксандиола убрали охлаждающую баню. После достижения комнатной температуры реакция среды – нейтральная. Реакционную массу нагрели до 50°С и перемешивали в течение 15 минут. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры выпавший осадок отделили фильтрованием. После удаления растворителя на роторном испарителе и фракционирования сырого продукта при пониженном

давлении 60 мбар выделено 4,42 г (51%) фракции с t_{кип} = 84°С и чистотой ~84,3 %. В качестве примеси присутствовали нефункциональные циклосилоксаны.

2.2.3. Синтез карбосиланциклотетрасилоксанового дендримера нулевой генерации. G-0(D4)

К раствору 0,36 г (1,9·10⁻³ моль) тетрааллилсилана G-0(All) в 5 мл гексана в токе аргона добавили 12 µl раствора платинового катализатора PC - 072 и затем при перемешивании по каплям добавили 2,63 г (9,3.10-3 моль) 1,3,3,5,5,7,7гептаметилциклотетрасилоксана, после чего реакционную массу перемешивали в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании реакции низкокипящие продукты и растворитель удалили при пониженном давлении (2 мм Hg). После чего полученный продукт очистили от следов катализатора путем пропускания его 5 %-ого раствора в толуоле через колонку с силикагелем. После отгонки растворителя при пониженном давлении (2 мм Hg) выделено 2,69 г сырого продукта. Выход продукта после очистки методом препаративной хроматографии 2,2 г (83 %). Si₁₇C₄₀H₁₀₈O₁₆, мол. масса (расчет.) 1320 г/моль. Спектр <u>ЯМР-¹Н</u> (CDCl₃, δ, м.д.): 0.05 (с, 12H, -Si(C<u>H</u>₃)(C₃H₆)); 0.09 (с, 72H, -Si(CH₃) 2 в цикле); 0.60 (м, 8H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.35 (м, 16H, -Si-CH₂-CH₂-С<u>H</u>₂-Si). Спектр <u>ЯМР ²⁹Si</u> (CDCl₃, δ, м.д.): 0.82 (с, 1Si, -(C₃H₆)<u>Si</u>; -19.16 (с, 4H, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂; -19.40 (с, 8Si, Si(CH₃)₂ в цикле); -20.29 (с, 4Si, Si(CH₃)₂ в цикле).

2.2.4. Синтез карбосиланциклотетрасилоксанового дендримера третьей генерации. G-3(D4)

К раствору смеси 0,17 г (4,6·10⁻⁵ моль) аллилкарбосиланового дендримера третьей генерации G-3(All) и 0,5г (1,77·10⁻³ моль) 1,3,3,5,5,7,7гептаметилциклотетрасилоксана в 0,8 мл сухого гексана добавили 2 µl катализатора Карстеда. Через 4 часа перемешивания при температуре 25-40°C получили раствор продукта гидросилилирования, из которого после удаления
1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана растворителя И избытка при давлении 2 мм Hg. После чего полученный продукт очистили от следов катализатора путем пропускания его 5 %-ого раствора в толуоле через колонку с силикагелем. После отгонки растворителя при пониженном давлении (2 мм Hg) выделили 0,60 г прозрачного вязкого продукта. Сырой продукт разделяли методом препаративной хроматографии (колонка Phenogel 75KD, растворитель ΤΓΦ). Получено 0,41 г (68 %) бесцветного вязкого G-3(D4). продукта Si₁₅₇C₄₃₂H₁₁₁₆O₁₂₈, мол. масса (расчет.) 12770 г/моль. Спектр <u>ЯМР-¹Н</u> (CDCl_{3.} δ, м.д.): -0.085 (с, 84H, -(C₃H₆)(CH₃)Si); 0.04 (с, 96H, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂); 0.065 (с, 576H, Si(CH₃)₂ в цикле); 0.55 (м, 120H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.30 (м, 240H, Si-СН₂-СН₂-СН₂-Si). Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃ δ, м.д.): 0.73 (с, 13Si, -(C₃H₆) Si^{внутр.} (CH₃)); 1.06 (c, 16Si, -(C₃H₆)<u>Si^{BHeIIIH.}</u>(CH₃)); -19.24 (c, 32Si, -(C₃H₆)(CH₃)<u>Si</u>O₂); -19.50 (с, 64Si, Si(CH₃)₂ в цикле); -20.36 (с, 32Si, Si(CH₃)₂ в цикле).

2.2.5. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации G-6(D4)

В условиях, аналогичных синтезу циклосилоксан-карбосиланового дендримера третьей генерации, осуществляли взаимодействие 0,42 г (1,3·10⁻ ⁶ моль) полиаллилкарбосиланового дендримера шестой генерации G-6(All), и (4.0·10⁻³ моль) 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана. 1.18 г После вакуумирования получили 1,12 г сырого продукта, очистку которого затем провели методом препаративной хроматографии. Получено 0,77 г (69%) бесцветного карамелеобразного (воскообразного) продукта G-3(D4). Найдено (%): С, 43,27; Н, 8,99; Si, 32,58. Вычислено (%): С, 42,99; Н, 9,02; Si, 33,59. Si₁₂₇₇C₃₅₆₈H₉₁₈₀O₁₀₂₄, мол. масса (расчет.) 104357 г/моль. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, м.д.): -0.10 (с, 756H, -(C₃H₆)(CH₃)Si-); 0.025 (с, 768H, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂); 0.06 (с, 4608H, Si(CH₃) 2 в цикле); 0.53 (м, 1016H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.30 (м, 1520H, Si-С<u>H</u>₂-CH₂-C<u>H</u>₂-Si); 1.55 (с, 512H, -CH₂-CH₂-CH₂-SiO₂). Спектр <u>ЯМР ²⁹Si</u> (CDCl₃ δ,

м.д.): 0.68 (с, 125Si, -(C₃H₆) <u>Si^{внутр.} (CH₃)</u>); 1.02 (с, 128Si, -(C₃H₆)<u>Si^{внешн.}</u>(CH₃)); -19.39 (с, 256Si, -(C₃H₆)(CH₃)<u>Si</u>O₂; -19.65 (с, 512Si, <u>Si</u>(CH₃)₂ в цикле); -20.52 (с, 256Si, <u>Si</u>(CH₃)₂ в цикле).

2.2.6. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера нулевой генерации G-0(D3)

В раствор 0,47 г (2,4·10⁻³ моль) тетрааллилсилана G-0(All) в 2 мл сухого гексана ввели 6,5 µl раствора платинового катализатора PC - 072 и при перемешивании по каплям добавили раствор 2,53 г (1,2·10⁻² моль) 1,3,3,5,5пентаметилциклотрисилоксана В 1.5 мл сухого гексана. Перемешивание продолжали в течение 4 часов при комнатной температуре. Низкокипящие продукты и растворитель удалили при пониженном давлении (2 мм Hg). После этого полученный продукт очистили от следов катализатора путем пропускания его 5 %-ого раствора в толуоле через колонку с силикагелем. После отгонки растворителя при пониженном давлении (2 мм Hg) выделено 2,37 г сырого продукта. Выход продукта после очистки методом препаративной хроматографии 2,0 г (85 %). Si₁₃C₃₂H₈₄O₁₂, MM_{теор}. 1026 г/моль. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl_{3.} м.д.): δ=0.14 (с, 12H, -Si(CH₃)(C₃H₆)); 0.17(с, 48H, -Si(CH₃) ₂ в цикле); 0.60 (м, 16H, -Si-С<u>H</u>₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.4 (м, 8H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si). Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃ δ, м.д.): 1.02 (с, 1Si, -(C₃H₆)Si; -10.06 (с, 4Si, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂; -9.02 (с, 8Si, Si(CH₃)₂ в цикле).

2.2.7. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера третьей генерации G-3(D3)

К раствору 0,61 г (0,17·10⁻³ моль) полиаллилкарбосиланового дендримера G-3(All) в 5 мл гексана в токе аргона добавили 8 μ l раствора платинового катализатора PC – 072 и при перемешивании по каплям добавили 1,32 г (6,32·10⁻³ моль) 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана в 3 мл гексана, после чего перемешивание продолжали в течение 4 часов при комнатной температуре. Избыток 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана растворитель И удалили вакуумированием реакционной массы при остаточном давлении 2 мм Hg. Полученный продукт очистили от следов катализатора путем пропускания его 5 %-ого раствора в толуоле через колонку с силикагелем, растворитель отгоняли при пониженном давлении. После вакуумирования получили 1,72 г сырого продукта. Выход продукта после очистки методом препаративной хроматографии 1,35 г (78 %). Si₁₂₅C₃₆₈H₉₂₄O₉₆, мол. масса (расчет.) 10398 г/моль. Спектр <u>ЯМ</u>Р-¹Н (CDCl₃ δ, м.д.): -0.07 (с, 84H, -(C₃H₆)(CH₃)Si); 0.13 (с, 96H, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂); 0.16 (с, 384H, Si(CH₃) ₂ в цикле); 0.6 (м, 240H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.40 (м, 120H, Si-СН₂-СН₂-СН₂-Si). Спектр <u>ЯМР ²⁹Si</u> (CDCl₃, δ, м.д.): 0,81 (с, 13Si, -(C₃H₆) <u>Si^{внутр.}</u> (CH₃)); 1,17 (c, 16Si, -(C₃H₆)<u>Si^{BHeIIIH.}</u>(CH₃)); -9,68 (c, 32Si, -(C₃H₆)(CH₃)<u>Si</u>O₂); -8,63 (c, 64Si, Si(CH₃)₂ в цикле). Чистоту продукта контролировали методом ГПХ.

2.2.8. Синтез карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации G-6(D3)

В условиях, аналогичных синтезу G-3(D3), осуществили взаимодействие 1,30 г (4,1.10⁻⁶ моль) полиаллилкарбосиланового дендримера шестой генерации G-(1.5.10⁻² моль) 3,1 г 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана, 6(All) И растворенных в 14 мл гексана, в присутствии 14 µl раствора платинового катализатора РС – 072. Обработка реакционной массы после реакции аналогична синтезу G-0(D3). Выход сырого продукта 3,45 г. Выход продукта после очистки методом препаративной хроматографии 1,74 г (50 %).Si₁₀₂₁C₃₀₅₆H₇₆₄₄O₇₆₈, MM_{теор} 85374 г/моль. Найдено (%): C, 42,10; H, 9,06; Si, 33,18. Вычислено (%): C, 41,06; H, 8,87; Si, 34,37. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃ δ, м.д.): δ=-0.07 (с, 756H, -(C₃H₆)(CH₃)Si-); 0.12(с, 768H, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂); 0.15 (с, 3072H, Si(CH₃) ₂ в цикле); 0.60 (м, 1520H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 0.60 (с, 512H, -CH₂-CH₂-CH₂-SiO₂) 1.35 (м, 1016H, Si-СН₂-СН₂-СН₂-Si);. Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃ δ, м.д.): 0,72 (с, 125Si, -(C₃H₆) Si^{внутр.}

(CH₃)); 1.11 (c, 128Si, -(C₃H₆)Si^{внешн.}(CH₃)); -9,97 (c, 256Si, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂; -8,88 (c, 512Si, Si(CH₃)₂ в цикле).

2.2.9. Реакция раскрытия циклосилоксановых групп дендримера G-0(D4)

(0,21·10⁻³ моль) 0.28 г дендримера G-0(D4) 5,5 мл смешали с добавили 4,5 µl гексаметилдисилоксана, В токе аргона трифторметансульфокислоты и перемешивали при температуре 80°С в течение 12 часов. Затем в охлажденную реакционную смесь добавили карбонат натрия, для нейтрализации трифторметансульфокислоты. Продукт очистили методом препаративной хроматографии. Выход продукта после очистки составил 0,063 г (23 %). Si₁₃C₄₀H₁₀₈O₈, мол. масса (расчет.) 1082г/моль. Спектр <u>ЯМР-¹Н</u> (CDCl₃ δ, м.д.): -0.02 (с, 12H, -Si(CH₃)(C₃H₆)); -0.07 (с, 72H, -Si(CH₃)₃); 0,51 (м, 8H, -Si-CH₂-СH₂-CH₂-Si-); 1.32 (м, 16H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si). Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃ δ, м.д.): 1,00 (c, 1Si, -(C₃H₆)Si); 6,89 (c, 4Si, O Si(CH₃)₃; -21,65 (c, 4Si, -(C₃H₆)(CH₃)SiO₂).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1.Постановка задачи

В соответствии с проведенным обзором литературы становится очевидно, что для дальнейшего изучения и расширения типов дендримерных макромолекул, и соответственно возможностей их использования, интерес представляет синтез дендримерных гибридных объектов, содержащих в структуре латентные функциональные группы. Эти макромолекулы сочетают такие качества, как стабильность И одновременно возможность проведения последующей функционализации. Такой нетривиальный комплекс свойств предполагалось получить при создании внешнего слоя карбосиланового дендримера, состоящего фрагментов. Использование ИЗ циклосилоксановых такого строения силоксанового внешнего слоя карбосиланового дендримера представляет интерес с двух точек зрения.

Во-первых, синтезированная гибридная структура стабильна, что допускает проведение всех аналитических физико-химических процедур, что важно для изучения свойств этих достаточно сложных объектов. Карбосилансилоксановые макромолекулы обладают и некоторой амфифильностью благодаря различиям природы карбосилановых и силоксановых фрагментов. Стабильность делает их перспективными объектами для исследования процессов, протекающих в мономолекулярных пленках, при формировании монослоев на границе раздела фаз.

Во-вторых, в определенных условиях при использовании ионных агентов возможно осуществить раскрытие поверхностных силоксановых циклов и образование известного количества функциональных групп на поверхности дендримера без нарушения внутренней карбосилановой структуры. При этом изменение размера циклосилоксана от восьмичленного до напряженного шестичленного цикла позволяет регулировать их реакционную способность в различных средах. Используемые синтетические схемы позволяют получать

целевые структуры с использованием дендримеров всех генераций, вплоть до самых высоких генераций.

Исходя из вышесказанного, целью настоящей работы является синтез и свойств представительских гибридных карбосиланисследование рядов дендримеров различных генераций с циклосилоксановыми силоксановых фрагментами в строении внешнего слоя дендримеров. Такие объекты обладают стабильностью в обычных условиях, но способны к функционализации в условиях активизации селективных химических превращений. Стабильность определяет возможность использования новых дендримеров В качестве устойчивых моделей для исследования уникальных свойств этих систем. Возможность получения на ИХ основе модельных полифункциональных производных с известным количеством реакционноспособных групп путем раскрытия циклических фрагментов позволяет рассматривать такие объекты как ценные полупродукты для дальнейших полимераналогичных преобразований с целью получения различных блок-сополимерных дендример-содержащих систем.

Решение поставленной задачи состояло из следующих основных этапов:

1. Синтез и подтверждение структуры полупродуктов для получения гибридной структуры: монофункциональных гидрид-содержащих циклотри- и циклотетрасилоксанов, соответственно обладающих различной напряженностью циклической структуры, и аллил-функциональных карбосилановых дендримеров нескольких генераций;

2. Синтез подтверждение гибридных И структуры новых карбосилансилоксановых дендримеров с циклическими фрагментами внешнего силоксанового использованием реакции гидросилилирования слоя, с полиаллилкарбосилановых гидрид-функциональных дендримеров И циклосилоксанов с различной напряженностью;

3. Определение основных физико-химических характеристик полученных гибридных объектов;

4. Изучение поведения полученных систем в условиях образования

78

мономолекулярных пленок на границе раздела фаз вода-воздух методом Ленгмюра;

5. Исследование поверхностной активности полученных модельных дендримеров в зависимости от номера генерации исходного карбосиланового дендримера и размера циклосилоксанового фрагмента в поверхностном слое молекулярной структуры;

6. Изучение путей функционализации полученных гибридных дендримеров путем раскрытия циклосилоксановых внешних групп без нарушения внутреннего карбосиланового каркаса для всех типов терминальных циклосилоксанов.

3.2.Синтез гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешнем слое

Оптимальная с нашей точки зрения схема синтеза гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров заключается В присоединении диметилциклосилоксана, содержащего одну функциональную гидридную группу у атома кремния, к полифункциональному карбосилановому дендримеру, с использованием реакции гидросилилирования терминальных аллильных групп на поверхностном слое. В соответствии с выбранной схемой для получения соединений было необходимо модельных целевых синтезировать монофункциональные циклосилоксаны высокой степени чистоты, а также аллилфункциональные дендримерные макромолекулы с минимальным количеством дефектных звеньев.

Общая схема реакции представлена на схеме 1.



Схема 1 – Общая схема синтеза гибридных карбосилан-циклосилоксановых дендримеров

3.2.1. Получение ряда аллил-функциональных карбосилановых дендримеров

Известно, что классическим методом получения карбосилановых дендримеров является чередование реакций гидросилилирования и реакции Гриньяра. Из литературного обзора следует, что большое разнообразие дендримеров различного строения получают по дивергентной схеме синтеза, однако она имеет ряд недостатков, как например, использование больших избытков исходных реагентов, и соответственно необходимость очистки конечных продуктов. Появление универсальной схемы синтеза дендримеров, сочетающей в себе дивергентный и конвергентный методы, позволило сделать процесс получения дендримеров менее трудоемким [43].

Однако на сегодняшний день все еще остается актуальной проблема синтеза дендримеров высоких генераций, при том, что наиболее важным и интересным является исследование поведения этих объектов именно в области высоких генераций, где наиболее ярко проявляются уникальные свойства дендримерных макромолекул. Изменение свойств дендримеров при переходе к высоким было ранее, генерациям показано когда при синтезе полных рядов карбосилановых дендримеров каждую генерацию получали И В нефункциональном бутильной варианте с поверхностью, что позволяло качественно отслеживать изменение поведения дендримерных макромолекул с ростом номера генерации, то есть числа слоев структуры [62].

Используя данные, накопленные ранее при исследовании гомологических рядов нефункциональных карбосилановых дендримеров, стало возможным выбрать всей последовательности необходимый ИЗ набор генераций, обеспечивающий получение объективной информации в ключевых точках изменения свойств объектов. Было определено, что для синтеза гибридных карбосилан-циклосилоксановых дендримеров наиболее информативно использование в качестве исходных матричных соединений карбосилановых дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций, что позволило описать свойства всего гомологического ряда гибридных дендримеров. Синтез таких аллил-функциональных матричных соединений получали по дивергентной схеме [186].

Первое исходное соединение, обозначаемое как дендример нулевой генерации (G0) является низкомолекулярным соединением, позволяющим осуществлять исследование реакционной способности терминальных функциональных соединениях групп на модельных И оптимизировать сборки синтетические подходы К процессам гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров.

Второе исходное соединение, дендример 3-ей генерации (G3), является типичным представителем дендримерной структуры, обладающим уже достаточно высокой плотностью мономерных звеньев в единице пространства, что и является основным отличием от классических полимеров, что приводит к появлению новых свойств, характерных для поведения макромолекул-частиц. Однако при этом сохраняющаяся подвижность макромолекул определяет и сохранение ряда свойств, типичных для клубкообразных полимерных объектов. Известно, что влияние молекулярной массы, то есть номера генерации дендримера, на величину Тст макромолекулы, аналогично зависимости Тст от ММ классического полимера и выходит на плато при некоторых высоких значениях молекулярной массы. Однако если в случае классических полимеров влияние концевых групп при этом становится несущественным, для дендримеров температура стеклования определяется исключительно типом концевых групп [59]. В нашем случае дендример (G3) обладает температурой стеклования (Тст), определяющейся природой и соответственно температурой размораживания терминальных групп.

Дендример (G6) является представителем высоких генераций и показывает качественный переход жидкость – твердое тело, определяющийся качественным изменением характера межмолекулярных взаимодействий в результате

уплотнения внешнего слоя молекулярной структуры, что и является отличительной особенностью дендримеров высоких генераций.

Таким образом, предложенный для исследования ряд дендримерных гомологов G0, G3 и G6 мы назвали представительским, поскольку он обеспечивает получение всей необходимой информации о поведении гомологического ряда гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров в зависимости от размера карбосиланового дендримерного блока.

Синтез таких соединений осуществляется по известной методике [187, 62] и представляет собой последовательное наращивание слоя дендримера, используя гидросилилирования аллильных реакции групп метилдихлорсиланом с последующим преобразованием хлорсилильных групп аллильные В с использованием реакции Гриньяра (схема 2).





Конкретные образцы аллилфункциональных карбосилановых дендримеров, использованные в дальнейшей работе в качестве блока для получения гибридных дендримеров, имели следующие характеристики: (таблица 1).

				Молеку.	пярная	
N⁰	Соединение	Брутто формула	Кол-во	масса		°T_+1
			концевых	Pac-	ГПХ	V Ig-1,
			групп	четная	по	К
					ПСС	
1	G-0(All)	Si ₁ C ₁₂ H ₂₀	4	192	-	-
2	G-3(All)	Si ₂₉ C ₂₀₈ H ₄₁₂	32	3728	3800	172 ± 1
3	G-6(All)	Si ₂₅₃ C ₁₇₇₆ H ₃₅₄₈	256	32014	14900	180± 1

Таблица 1 – Характеристики исходных полиаллилкарбосилановых дендримеров

Строение и чистота полученных соединений подтверждались данными ГПХ (рисунок 25) и ¹Н ЯМР спектроскопии (рисунок 26).



Рисунок 25 – ГПХ кривые G-3(All) и G-6(All) после очистки



Рисунок 26 – ЯМР спектр полиаллилкарбосиланового дендримера шестой генерации G-6(All)

Таким образом, использованные далее аллил-функциональные карбосилановые дендримеры представляли собой индивидуальные соединения с известным количеством функциональных концевых групп, что подтверждалось данными аналитических методов.

3.2.2. Получение монофункциональных метилциклосилоксанов

Синтез модифицирующих силоксановых агентов – моногидридфункциональных метилциклосилоксанов представляет собой нетривиальную задачу, учитывая невысокую стабильность кремнийгидридной группы и высокие требования к чистоте продукта, полном отсутствии дигидридных примесей. В литературе описан синтез гидридфункциональных циклосилоксанов методом согидролиза диорганодихлорсиланов и метилдихлорсилана [188, 189, 190], гетерофункциональной конденсацией дисиланолов и дихлорсилана [191]. В патентной литературе представлен способ получения D_3^{H} конденсацией бис-(изопропенокси)метилсилана HMeSi(OMeC=CH₂)₂ с тетраметилдисилоксан-1,3диолом, в присутствии Et₃N и ZnCl₂ [192]. В настоящей работе для осуществления процесса была выбрана классическая схема получения циклосилоксанов с различными органическими заместителями гетерофункциональной конденсацией гидроксил- и хлорфункциональных соединений, по общей схеме (схема 3) [193]:

$$X(R_2SiO)_{n-1}SiR_2X + mMeR'SiCl_2 \longrightarrow (MeR'SiO)_m(R_2SiO)_n + 2(n+m)HCl$$
$$X = -OH$$

Схема 3 – Схема гетерофункциональной конденсации гидроксил- и хлорфункциональных кремнийорганических соединений

3.2.2.1. Синтез 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана

Получение этого полупродукта важно для дальнейшей работы, так как напряженность структуры шестичленного гидридпентаметилциклотрисилоксана определяет протекание реакции раскрытия цикла в присутствии ионных агентов в мягких условиях, что делает возможной функционализацию целевого гибридного дендримера без использования высоких температур и активирующих добавок на дальнейших этапах работы.

На первой стадии проводили гидролиз 1,3-дихлортетраметилдисилоксана в среде трет-бутилового эфира, по методике, предложенной в работе [194]. Возможность получения нестабильных дигидрокси-функциональных соединений, легко вступающих в реакцию гомоконденсации, обеспечивалась проведением синтеза при низких температурах (около 0°С).

На второй стадии получали 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксан по реакции гетерофункциональной конденсации 1,3-тетраметилдисилоксандиола и метилдихлорсилана в присутствии триэтиламина в среде полярного растворителя – диэтилового эфира [185]. Превалирование скорости гетерофункциональной конденсации над гомофункциональной позволяет получать целевой продукт с

высоким выходом 98 % при комнатной температуре. Чистый продукт выделяли методом дистилляции при пониженном давлении (схема 4):

$$\begin{array}{c} CH_{3} \quad CH_{3} \\ CI-Si-O-Si-Cl \\ - \\ CH_{3} \quad CH_{3} \end{array} \xrightarrow{H_{2}O, 1h} H_{2}O_{3}, {}^{t}BuOMe \end{array} \xrightarrow{H_{2}O, 1h} HO-Si-O-Si-OH \\ HO-Si-O-Si-OH \\ - \\ CH_{3} \quad CH_{3} \end{array} \xrightarrow{HeSiHCl_{2}, 1h, rt,} H_{3}C \xrightarrow{H_{3}O, CH_{3}} H$$

Схема 4 – Схема синтеза гидридсодержащего пентаметилциклотрисилоксана

Чистота полученного пентаметилциклотрисилоксана подтверждена методом газо-жидкостной хроматографии (рисунок 27).



Рисунок 27 – Хроматограмма ГЖХ целевой фракции 1,3,3,5,5пентаметилциклотрисилоксана

Было показано с помощью ¹Н ЯМР спектроскопии, что в условиях осуществления реакции связь Si-H полностью сохраняется и структура полученного соединения полностью соответствует заявленной (рисунок 28).



Рисунок 28 – H^1 ЯМР спектр 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана (раствор в Et_2O)

3.2.2.2. Синтез 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана

гидрид-функционального Получение 1,3,3,5,5,7,7 гептаметилциклотетрасилоксана классическим методом согидролиза диметилдихлорсилана и метилдихлорсилана является весьма трудоемким процессом ввиду протекания процессов перегруппировки и получения сложной смеси продуктов с невысоким содержанием целевого соединения, а также сложности его выделения из реакционной массы [195]. Нами был разработан эффективный способ получения трехзвенного гексаметилтрисилоксан-1,5-диола, позволило осуществить синтез целевого моногидридфункционального ЧТО циклотетрасилоксана гетерофункциональной конденсацией с высоким выходом целевого продукта.

Гексаметилтрисилоксан-1,5-диол синтезировали на основе доступного товарного продукта октаметилциклотетрасилоксана, путем получения динатровой

соли с последующим гидролизом 1,5-динатрийоксигексаметилтрисилоксана (схема 5):

$$\left[(CH_3)_2 SiO \right]_{4} \xrightarrow{\text{NaOH, CH_3OH}}_{\text{boiling, toluene}} \text{Na O} \xleftarrow{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3} \text{Na} \\ \text{Na O} \xleftarrow{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3} \xrightarrow{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3} \text{Na} \xrightarrow{\text{CH}_3 COOH, H_2O}_{\text{CH}_3} \text{HO} \xleftarrow{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3} \text{HO} \xleftarrow{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3} \right]$$

Схема 5 - Схема синтеза гексаметилтрисилоксан-1,5-диола

1,3,3,5,5,7,7 - гептаметилциклотетрасилоксан синтезировали по реакции гетерофункциональной конденсации полученного гексаметилтрисилоксан-1,5диола с метилдихлорсиланом в МТБЭ при пониженной температуре в присутствии в качестве акцептора хлороводорода пиридина (схема 6):



Схема 6 - Схема синтеза гидридсодержащего гептаметилциклотетрасилоксана

Процесс получения гептаметилциклотетрасилоксана через стадии образования динатровой соли с последующим ее гидролизом позволяет снизить количество побочных продуктов при конденсации на этапе получения гептаметилциклотетрасилоксана, хотя примесь продуктов гомоконденсации гексаметилтрисилоксандиола в этом случае выше, чем при синтезе с использованием тетраметилдисилоксанового полупродукта в предыдущем случае. При этом целевой продукт на конечном этапе синтеза получен с достаточно высоким выходом, и после выделения методом дистилляции при пониженном фракции составила 97 %. Оставшиеся давлении чистота целевой 3 % представляют собой нефункциональный Д₃, который не участвует на дальнейшем

этапе синтеза в реакции гидросилилирования полиаллилкарбосилановых дендримеров, и не приводит к появлению дефектных звеньев на последнем этапе синтеза гибридных дендримеров.

Дигидридсодержащие примеси в полученном продукте, которые могли бы привести в последующем к образованию дендримеров с дефектной структурой внешнего слоя, отсутствовали полностью.

Чистота полученного 1,3,3,5,5,7,7 - гептаметилциклотетрасилоксана подтверждена методом газо-жидкостной хроматографии (рисунок 29).



Рисунок 29 – Хроматограмма ГЖХ целевой фракции 1,3,3,5,5,7,7 – гептаметилциклотетрасилоксана

Структура полученного соединения подтверждена методом протонной ЯМР спектроскопии (рисунок 30).



Рисунок 30 – Н¹ ЯМР спектр 1,3,3,5,5,7,7 – гептаметилциклотетрасилоксана

Таким образом, на этапе синтеза модифицирующих гидридфункциональных получения гибридных полупродуктов дендримеров была проведена для оптимизация схем получения монофункциональных диметилциклосилоксанов с различной напряженностью цикла. Получены гидридсодержащие последующей модификации диметилциклосилоксаны внешнего ДЛЯ слоя полиаллилкарбосилановых дендримеров по реакции гидросилилирования.

Использование двух различных по размеру циклосилоксановых соединений для модификации поверхности карбосилановых дендримеров предполагает оценку влияния строения цикла на свойства гибридных структур и дальнейшие процессы функционализации внешнего слоя.

3.3.Синтез представительских рядов гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с метилциклосилоксановыми терминальными группами.

Синтез гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров позволяет получить нефункциональные объекты стабильные и пригодные для исследования физико-химических свойств, а также способные к дальнейшей функционализации посредством реакций с раскрытием циклосилоксановых групп оболочки.

Процесс получения таких объектов осуществляли путем проведения Pt^0 гидросилилирования В присутствии комплекса в качестве реакции неполярном растворителе при комнатной температуре катализатора В С синтезированных аллилфункциональных дендримеров использованием И моногидридфункциональных диметилциклосилоксанов (схема 7).



Схема 7 – Схема синтеза карбосилан-циклосилоксанового дендримера третьей генерации в присутствии катализатора Карстеда

Мониторинг прохождения реакции осуществляли по величине сигналов протонов аллильных групп в области 4,80 м.д. и 5,74 м.д. в спектре спектрам ¹Н ЯМР. Их отсутствие на спектрах продукта реакции свидетельствует о полной конверсии двойных связей аллильных групп при атоме кремния (рисунок 31).



Рисунок 31 – Спектр ¹Н ЯМР полиаллилкарбосиланового А и карбосиланциклосилоксанового Б дендримеров (на примере дендримера третьей генерации)

Чистые карбосиланциклосилоксановые дендримеры G3 и G6 были получены с помощью препаративной гельпроникающей хроматографии. Эффективность выделения продемонстрирована хроматограммами дендримера G3 до и после очистки (рисунок 32, кривые A и Б). Чистота и соответствие структур всех выделенных продуктов целевым гибридным дендримерам подтверждалась методами ГПХ, ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ²⁹Si.



Рисунок 32 – Хроматограммы ГПХ карбосиланциклосилоксанового дендримера третьей генерации до (А) и после очистки (Б) на препаративном хроматографе

В результате нами получены представители двух гомологических рядов карбосиланциклосилоксановых гибридных дендримеров с различной напряженностью циклов в оболочке [196]. Далее для удобства описания свойств полученных дендримеров ввели следующие обозначения: G-n(Dm), где n – номер генерации дендримера, m количество силоксановых звеньев В фрагменте циклосилоксановом внешнего слоя. Молекулярная структура гибридного карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации с пентаметилциклотрисилоксановыми группами во внешнем слое – G-6(D3) – приведена на рисунке 33.



Рисунок 33 – Молекулярная структура гибридного карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации с пентаметилциклотрисилоксановыми группами во внешнем слое – G6-(D3)

Для определения молекулярных масс объектов со сложной молекулярной архитектурой, таких как, например, дендримеры [197] или макромолекулычастицы [177], используется метод универсальной калибровки.

Метод ГПХ с использованием полистирольных стандартов неприменим для определения ММ плотных объемных структур, таких как, например дендримеры. В нашей работе метод ГПХ использовали для оценки эффективности очистки дендримеров от низкомолекулярных примесей, а также от высокомолекулярных образующихся В результате побочных продуктов, междендримерных взаимодействий. Bce полученные образцы характеризуются узким мономодальным распределением, что следует из данных ГПХ (рисунок 34).



Рисунок 34 – ГПХ кривые для карбосиланциклосилоксановых дендримеров A – G-6(D3) шестой, Б – G-3(D3) третьей и В – G-0(D3) нулевой генераций

Основным методом подтверждения структуры полученных дендримеров является ЯМР спектроскопия на ядрах ²⁹Si. На рисунке 35 представлены спектры ЯМР ²⁹Si для дендримеров с пентаметилциклотрисилоксановыми группами во внешнем слое.

В случае дендримеров третьей и шестой генераций G-3(D3) и G-6(D3) наблюдаются два сигнала в области $0,7 \div 1,5$ м. д., что соответствует резонансу ядер ²⁹Si карбосилановой части молекулы дендримера: а) сигнал, смещенный в область более слабого поля, принадлежит атомам кремния, расположенным во внешнем карбосилановом слое и соединенным через пропиленовый мостик с концевыми циклосилоксановыми группами; б) резонанс всех атомов кремния внутренней части карбосиланового дендримера независимо от слоя (генерации). Сигналы в области -8,0 ÷ -10,0 м.д. соответствуют резонансу ядер ²⁹Si концевых пентаметилциклотрисилоксановых групп. Вид спектра в силоксановой области идентичен для всех образцов. Можно отметить лишь некоторое смещение сигналов в область более сильного поля при увеличении номера генерации.



Рисунок 35 – Спектры ²⁹Si ЯМР карбосиланциклосилоксановых дендримеров с пентаметилциклотрисилоксановым внешним слоем, а – третьей генерации – G-3(D3), б – шестой генерации – G-6(D3)

На рисунке 36 представлены ЯМР спектры на ядрах ²⁹Si для дендримеров шестой генерации с пентаметилциклотрисилоксановыми и гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое. Сигналы в области -8,0 – -10,0 м.д. соответствуют атомам кремния пентаметилциклотрисилоксановых групп и -19,5 – -20,5 м.д. - атомам кремния гептаметилциклотетрасилоксановых групп соответственно.



Рисунок 36 – ²⁹Si ЯМР спектры дендримеров шестой генерации с циклосилоксановыми фрагментами для двух серий: а – пентаметилциклотрисилоксан G-6(D3); b – гептаметилциклотетрасилоксан G-6(D4)

В качестве прямого метода определения значения молекулярных масс полученных дендримеров был использован метод гель-проникающей хроматографии с детектором по светорассеянию. Значения молекулярных масс, определенные этим методом представлены в таблице 2. Полученные данные достаточно хорошо согласуются с расчетными значениями Таблица 2 – Физико-химические характеристики полученных дендримеров (f - количество концевых функциональных групп, ГПХ по ПСС – по полистирольному стандарту, метод СС – статическиое светорассеяние)

№ Соединение	Соединение	f	Брутто формула	Выход, М	Молекулярная масса		
					D	ГПХ по	ГПХ
				Расчет.	ПСС	по СС	
1	G-0(D3)	4	Si ₁₃ C ₃₂ H ₈₄ O ₁₂	85	1026	1900	-
2	G-3(D3)	32	Si ₁₂₅ C ₃₆₈ H ₉₂₄ O ₉₆	78	10398	8600	10400
3	G-6(D3)	256	Si ₁₀₂₁ C ₃₀₅₆ H ₇₆₄₄ O ₇₆₈	50	85372	25000	79800
4	G-0(D4)	4	Si ₁₇ C ₄₀ H ₁₀₈ O ₁₆	83	1328	2000	1600
5	G-3(D4)	32	Si ₁₅₇ C ₄₃₂ H ₁₁₁₆ O ₁₂₈	68	12771	9000	13700
6	G-6(D4)	256	Si ₁₂₇₇ C ₃₅₆₈ H ₉₁₈₀ O ₁₀₂₄	69	104357	28000	94700

Таким образом, в результате проведенной работы были получены два гомологических ряда гибридных карбосилансилоксановых дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций (G0, G3 и G6) с диметилсилоксановым внешним слоем, состоящим из диметилтри- (D3) и диметилтетрациклосилоксанов (D4). Образцы были очищены с помощью препаративной хроматографии с выходами до 85 %. Строение полученных соединений было подтверждено с помощью ГПХ и ЯМР спектроскопии.

Разработанная схема синтеза гибридных карбосилановых дендримеров позволяет повысить эффективность получения карбосилановых дендримеров высоких генераций, имеющих нефункциональный внешний слой силоксановой природы, позволяющий осуществлять все операции по проведению исследований их свойств. При этом внешний инертный циклосилоксановый слой может рассматриваться как латентная функциональность, и в определенных условиях может быть переведен в активную функциональную форму, с известным количеством терминальных функциональных групп.

3.4.Физико-химические свойства гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров

3.4.1. Определение гидродинамических характеристик гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров

Синтезированные макромолекулы представляют собой послойные карбосилан-силоксановые сополимеры, состоящие из сравнительно более жесткого карбосиланового ядра и мягкого силоксанового внешнего слоя. Представляло интерес исследовать их гидродинамические характеристики, так как известно, что одним из основных отличий дендримерных структур от классических полимеров является их поведение в растворах.

Известно, что плотная упаковка мономерных звеньев в структурах дендримерных объектов, являющаяся их главным отличием от классических полимеров, определяет появление новых свойств, близких к поведению твердых частиц, прежде всего - аномально низкой характеристической вязкости, практически не изменяющейся с ростом номера генерации гомологического ряда, то есть с увеличением молекулярной массы объекта, и слабо зависят от качества растворителя. Эти утверждения подтверждены исследованиями дендримеров с различной плотностью карбосиланового скелета и с различными функциональными группами во внешнем слое [4, 60, 72, 76, 87, 126, 198].

Для гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров были измерены значения характеристических вязкостей в ТГФ, ожидаемо близких по величине к литературным данным для карбосилановых дендримеров с различной природой внешнего слоя (таблица 3).

N⁰	Соединение	f	ММ, г/моль	[η], дл/г		
1	G-0(D3)	4	1026	0,02		
2	G-0(D4)	32	1328	0,01		
3	G-3(D3)	256	10398	0,03		
4	G-3(D4)	4	12771	0,03		
5	G-6(D3)	32	85372	0,03		
6	G-6(D4)	256	104357	0,05		
	Сравнительные данные					
7	G-6(Bu)	256	36121	0,04[62]		
8	G-6(All)	256	32014	0,04 [72]		
9	G-6(OTMS)	256	88776	0,03[67]		
10	$G-5(L_5TMS)$	128	63176	0,05[76]		

Таблица 3 – Характеристические вязкости ряда гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров

 $Bu-\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

 $All - \textbf{-}CH_2\textbf{-}CH = CH_2$

 $OTMS - -SiMe(OSiMe_3)_2$

 $L_5TMS - -(SiMe_2O)_4 - SiMe_3$

Ha графике зависимости характеристической вязкости растворов карбосилановых дендримеров генерации образцов ОТ номера для с циклосилоксановыми и бутильным внешним слоем [62] видно, что в случае бутильных групп и шестичленных циклов во внешнем слое дендримера кривая зависимости практически параллельна оси абсцисс, тогда как увеличение размера силоксанового слоя при восьмичленных циклосилоксанах приводит к некоторому, хотя и очень слабому, росту характеристической вязкости с ростом ММ (график 1).



График 1 – Зависимость характеристической вязкости дендримеров с циклосилоксановыми и бутильными концевыми группами от номера генерации (n – номер генерациии)

Отсутствие роста характеристической вязкости с ростом MM полимерных объектов говорит о том, что значение коэффициента α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка приближается к 0, следовательно, форма макромолекулы близка к сферам Эйнштейна, что характерно для умеренно плотных дендримерных макромолекул, и внешний мягкий подвижный циклосилоксановый слой не повлиял на эту характеристику дендримеров представленного гомологического ряда. Различия характеристических вязкостей карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различной толщиной силоксанового слоя проявляются в случае G6 (таблица 3, образцы 5 и 6). С одной стороны, это свидетельствует об уникальной чувствительности метода при приближении к граничным условиям. Но с другой свидетельствует не об уплотнении гидродинамической сферы, а наоборот – о падении плотности. Никто не обращал внимания на, казалось бы, парадоксальные отклонения от Эйнштейновской зависимости не при разуплотнении дендримерной структуры, а при повышении плотности исследуемых объектов. Такая зависимость наблюдалась как для карбосилановых дендримеров ряда 4х4 [72], так и для еще более плотных – полиметилсилсесквиоксановых дендримеров. Поэтому не случайным является то, что физики, работающие в этой области, уходят от буквального распространения модели Эйнштейна на эти объекты.

Исходя из накопленного статистического материала при исследовании однотипных объектов, можно предположить, что на самом деле уплотнение молекулярной структуры для объектов этого типа не ведет автоматически к формированию плотной гидродинамической сферы. А максимальная плотность такой сферы достигается в процессе сольватации внутренней структуры дендримера молекулами растворителя. И максимальная плотность такой сферы достигается при максимально возможной сольватации, в то время как при уплотнении структуры самого дендримера доступ растворителя к элементам структуры затруднен и суммарная плотность образовавшейся сферы меньше, нежели в менее плотном образце. Т.е. открывается уникальная возможность Эйнштейновской исследовать граничные условия модели на основе синтезированных образцов. Поразительная чувствительность этого классического и очень простого в аппаратурном и методическом смысле метода, позволяет исследовать тончайшие эффекты при переходе от макромолекулы к частице, который, как было показано ранее, характерен для образцов растворимых наногелей, уже однозначно относящихся к коллоидам [199].

Представленное выше объяснение хорошо «работает» для сопоставления ранее опубликованных результатов. Сравнительные образцы 8-10 показывают, что чувствительность метода и ранее была высока, просто ранее разницу в одной двух сотых в значении характеристической вязкости, да еще и в этом диапазоне абсолютных значений, не воспринимали всерьез. Исходя из вышесказанного, следует, что дендримеры внутренняя сфера которых хорошо сольватируется

103

растворителем, могут рассматриваться как непроницаемые сферы, а соответственно, из значений характеристических вязкостей растворов можно рассчитать гидродинамические радиусы (R) полученных дендримеров аналогично работе [62] по формуле 1.1:

$$[\eta] = 2.5 \frac{4}{3} \pi \frac{R^3 \cdot N_A}{M}$$
 1.1

где М – молекулярная масса полимерной цепи, М=m·N, N – число мономерных звеньев массой m, и N_A – число Авогадро

Полученные значения представлены в таблице 4:

I аолица 4 – Значения гидродинамических радиусов	рассчитанные из данных
вискозиметрии	

No	Соединение	f	[η], дл/г	R, Å
1	G-0(D3)	4	0,02	6
2	G-0(D4)	4	0,01	6
3	G-3(D3)	32	0,03	16
4	G-3(D4)	32	0,03	17
5	G-6(D3)	256	0,03	34
6	G-6(D4)	256	0,05	34

Для систем, в которых наблюдаются отклонения от этой модели, к полученным цифрам надо относиться осторожно. Из приведенных данных видно, что гидродинамические радиусы увеличиваются с ростом номера генерации для двух рядов синтезированных гибридных дендримеров, и изменение толщины внешнего силоксанового слоя в рассмотренных пределах не влияет на величину R.

Таким образом, полученные в работе результаты по измерениям величин характеристической вязкости синтезированных соединений позволяют

констатировать увеличение гидродинамических закономерное радиусов макромолекул гибридных дендримеров с увеличением номера генерации. Гибридные дендримеры с внешним циклосилоксановым поверхностным слоем молекулярной обладают гидродинамическими свойствами структуры, макромолекул сольватированной внутренней сферой, с полностью за исключением дендримера G-6(D4), у которого наблюдается уплотнение сольватации внутренней что ведет к снижению сферы структуры, И закономерному повышению вязкости. В качестве «побочного» эффекта была установлена исключительная чувствительность классического метода измерения характеристической вязкости к особенностям взаимодействия дендримеров с растворителем даже при незначительном изменении плотности молекулярной структуры дендримеров.

3.4.2. Исследование поверхностной активности гибридных какрбосиланциклосилоксановых дендримеров

Отправным моментом для исследования поверхностной активности на границе раздела фаз стало уже традиционое изучение новых производных карбосилановых дендримеров методом Легмюра в монослое на границе раздела вода-воздух. Первые изотермы дендримеров нулевой генерации привели к неожиданному открытию. В случае дендримера G-0(D3) наблюдался рост давления в области коллапса с каждым последующим циклом сжатие – расширение, что свидетельствует о гидролитических процессах раскрытия пентаметилциклотрисилоксановых внешней напряженных групп оболочки дендримера на границе раздела фаз, в результате чего образуются гидроксильные группы, которые взаимодействуют с поверхностью воды. Контрольным объектом служил дендример с восьмичленными силоксановыми пиклическими фрагментами. Как видно из сравнения этой пары дендримеров (рисунок 37), наблюдается существенная разница в поведении дендримеров, которая возрастает

с каждым новым циклом сжатие – расширение. Единственным разумным объяснением служит раскрытие напряженного циклического фрагмента.

Гидролитические процессы, протекающие в монослоях карбосилановых дендримеров, встречаются в литературе для дендримеров пятой генерации с гидрофильной различным соотношением И гидрофобной частей c триметилсилоксифункциональным внешним слоем [113]. Снятие защитной триметилсилильной группы в условиях монослоя происходит количественно и может даже служить методом исследования кинетики этого процесса. Однако раскрытие цикла наблюдалось нами впервые. Это явление может иметь большое значение для регулирования поверхностной активности карбосиланциклосилоксановых систем. Впоследствии было показано, что это явление воспроизводилось и для двух других генераций дендримеров с шестичленным циклическим фрагментом в поверхностном слое молекулярной исследуемых систем. Это важное явление структуры стало предметом исследований других специалистов, нас же привлекал именно этот факт по двум причинам: во-первых, мы собирались направленно заниматься раскрытием циклических фрагментов для их селективной функционализации (этой части исследований посвящен раздел 3.5), а во вторых, реализуется ли этот процесс на межфазной поверхности в других условиях.



Рисунок 37 – Изотермы поверхностного давления пленок дендримеров нулевой генерации G-0(D4) - А и G-0(D3) - Б, сформированных на поверхности воды при сжатии (1) и расширения (2)

Собственно, это не предполагавшееся ранее раскрытие напряженного циклического фрагмента в составе гибридного дендримера, побудило нас к смене направления исследований. Природа амфифильных дендримеров такова, что поверхностно-активные свойства, которые они проявляют, делают ИХ перспективными объектами для использования в различных областях не только в силу амфифильности как таковой, а главным образом потому, что она сочетается в этих объектах с меняющейся формой молекул, их жесткостью при практически неизменном химическом составе. Если для низких генераций дендримеров можно ожидать классического поведения, например, в качестве стабилизаторов эмульсий в процессах эмульсионной полимеризации [200], то с ростом номера генерации и очевидных затруднениях во внутримолекулярных перестроениях на границе раздела фаз надо ожидать существенного изменения поверхностной активности. Но теперь к этим очевидным особенностям дендримерных ПАВ добавилась неизвестная ранее возможность эволюционировать за счет опция взаимодействия на границе раздела фаз. Поэтому оставив наши модели нашим

коллегам – экспертам в области изучения монослоев сложных полициклических объектов – мы переключили свою активность на возможности измерения межфазной поверхностной энергии, чтобы получить количественную оценка происходящих изменений.

Для определения эффективности ПАВ используют различные методы измерения поверхностного натяжения. Для систем с малыми значениями межфазного натяжения, где силы взаимодействия очень малы, а сама поверхность очень нестабильна, используют такой метод определения межфазной энергии (МФЭ), как метод вращающейся капли. Диапазон измерения межфазного натяжения с помощью метода вращающейся капли 10⁻⁶ – 50 мН·м⁻¹.

Для двух серий карбосиланциклосилоксановых дендримеров с пентаметилциклотрисилоксановыми и гептаметилциклотетрасилоксановыми группами в оболочке были получены значения МФЭ в системе гексан – вода. Полученные значения представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения МФЭ (є) для двух рядов гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешней оболочке на границе раздела фаз вода – гексан

Cn	КС : ЦС*, % масс		МФЭ (ε), мН∙м ^{∙1} (вода – гексан)			
G-11	G-n (D3)	G-n (D4)	С, мг/мл	G-n (D3)	G-n (D4)	
	2:8	1,5:8,5	0,1	44,5	44,1	
			1	35,0	32,6	
•			5	28,9	33,3	
-	4:6	3:7	0,1	34,8	42,0	
			1	22,4	33,6	
			5	20,6	33,7	
	4:6	3:7	0,1	36,3	39,2	
L.			1	18,7	35,2	
			5	15,1	28,6	
 * соотношение карбосилановой (КС) и циклосилоксановой частей (ЦС) 						
Из данных таблицы 5 видно, что по мере увеличения концентрации раствора значение межфазной энергии уменьшается для дендримеров всех генераций в обоих исследуемых рядах. С ростом номера генераций наблюдается снижение значений межфазной энергии в обоих рядах.

Ввиду того, что на низких генерациях содержание силоксановой части выше, а силоксановая часть обладает более низкой поверхностной энергией, ожидалось, что именно на низких генерациях будет минимум значений поверхностной энергии. Однако полученные данные показали обратную картину.

Для дендримеров третьей и шестой генерации при практически неизменном соотношении карбосилановой и силоксановых частей, мы видим, что самая маленькая величина МФЭ приходится на самый большой дендример, который обладает свойствами макромолекулы-частицы и, вероятно, стабилизирует эмульсию как ПАВ Пикеринга [201, 202], т.е. как частица.

Возможно, аномальное снижение значения МФЭ при переходе от низких генераций к высоким означает изменение механизма формирования эмульсий от классических ПАВ к системам Пикеринга.

Важно обратить внимание и на другое: при схожести тенденции к снижению величины МФЭ у параллельных рядов дендримеров, отличающихся только размером силоксанового цикла, мы видим существенные различия в значениях МФЭ для одинаковых генераций от 20-25% в ряду Gn-(D4) и 30-50% в ряду Gn-(D3).

Это явление связано с тем, что у дендримеров с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке на границе раздела фаз происходит раскрытие циклосилоксанов во внешнем слое дендримера, в результате чего образуются гидроксильные группы. Их появление повышает амфифильность молекул, что приводит к снижению значений МФЭ. Изотермы сжатия монослоев приведенные на рисунке 37 можно считать иллюстрациями к вышесказанному, а приведенные значения количественной оценкой этого явления.

Исследования величины межфазной энергии на границе раздела фаз вода – гексан показали – несмотря на то, что структура всех исследуемых дендримеров представляет собой вариант «ядро-оболочка», при котором соотношение ядра и оболочки остается практически неизменным (таблица 5), a величина поверхностной энергии меняется значительно – исследуемые системы проявляют поверхностно-активные свойства иного типа по сравнению с классическими ПАВ [203]. Это означает, что, по существу, дендримеры этого типа являются новой платформой для получения ПАВ с регулируемой поверхностной активностью. Говоря иными словами: исследования МФЭ показали, что в случае амфифильных карбосиланциклосилоксановых дендримеров мы имеем дело с новыми объектами с регулируемой поверхностной активностью, вплоть до смены механизма стабилизации эмульсии при переходе от низких к высоким генерациям.

Выбранные модели позволили также проиллюстрировать возможности регулирования свойств в зависимости от реакционной способности циклосилоксанов в поверхностном слое молекулярной структуры.

Карбосилансилоксановые дендримеры содержащие пентаметилциклотрисилоксановые группы в оболочке являются активными, т.к. содержат в структуре напряженные циклосилоксановые фрагменты.

поверхностной гибридных Исследования активности карбосиланциклосилоксановых дендримеров системе вода – гексан показали, что гибридные карбосиланциклосилоксановые дендримеры являются адаптивными поверхностно-активными системами. При незначительных изменениях В циклосилоксановых структуре групп внешнего слоя можно изменять интервале. поверхностно-активные свойства В широком Увеличение концентрации раствора дендримера приводит к росту поверхностной активности практически в 2 раза для систем с напряженными циклами в оболочке.

Для карбосилановых дендримеров с ненапряженными циклами в оболочке поверхностная активность тоже возрастает, хотя и не столь существенно.

3.5.Функционализация поверхности гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров

Как отмечалось в предыдущем разделе, взаимодействие напряженных циклосилоксановых фрагментов структуры гибридных дендримеров оказалась для нас неожиданной, тем с большим энтузиазмом мы приступили к изучению методов раскрытия циклических фрагментов, которым заранее отвели роль латентной функциональности. Именно поэтому в качестве объектов были выбраны два представительских ряда, отличающихся реакционной способностью циклических фрагментов, вместо одного. Достоинством синтезированных гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров является возможность перевода стабильных нефункциональных соединений в полифункциональные по поверхности макромолекулы путем проведения реакций с раскрытием цикла. При этом образованные функциональные группы могут быть как инициаторами последующих процессов полимеризации при введении дополнительных циклических мономеров, так и точками межмолекулярных сшивок по поликонденсационному механизму при получении дендримерных сеток.

Как известно из литературы, проведение процессов раскрытия циклосилоксанов осуществляется под действием ионных инициаторов, в этом качестве могут использоваться как основания, так и кислоты. Особенности реакции раскрытия терминальных циклосилоксанов в структуре дендримера исследовали на примере карбосиланового дендримера G0 с учетом того, что на более высоких генерациях будут появляться стерические затруднения.

Наиболее широко применяемым и хорошо изученным процессом раскрытия напряженных шестичленных циклосилоксанов является взаимодействие с бутиллитием (BuLi) как в неполярной среде, так и в присутствии полярных Особенностью добавок. В неполярной такого процесса среде является практически полное отсутствие взаимодействия активной литийокси-группы с ненапряженной диметилсилоксановой цепью, то есть отсутствие реакции передачи цепи, что является условием получения полифункциональных соединений без отрыва низкомолекулярных продуктов.

Схема реакции в этом случае может быть представлена следующим образом (схема 8):



Схема 8 – Реакция G-0(D3) с BuLi в неполярной среде

Для анализа строения полученного соединения проводили блокирование образующихся литиевых групп диметилвинилхлорсиланом в условиях, не нарушающих строение исходного соединения - при комнатной температуре и с добавлением ТГФ для разрушения агрегатов атомов лития и соответственно ускорения реакции (схема 9).



Схема 9 – Реакция блокирования литийокси-функционального G-0(D3)

Полученный после блокирования продукт был очищен методом препаративной хроматографии. Методом ГПХ было показано, что продукт реакции сохранил мономодальность и узкодисперсность, межмолекулярных взаимодействий не обнаружено. После очистки на препаративном хроматографе чистота продукта близка к 100 % (рисунок 38).



Рисунок 38 – ГПХ кривые блокированного литийокси-производного соединения G-0(D3) из реакционной массы (а) и после очистки на препаративном хроматографе, 75kДа, ТГФ (b)

Структура полученного соединения подтверждалась методом ЯМР спектроскопии на ядрах ²⁹Si (рисунок 39) и ¹H.



Рисунок 39 – Спектр ²⁹Si ЯМР продукта реакции блокирования литиированных концевых групп диметилвинилхлорсиланом

На спектре ²⁹Si ЯМР присутствуют сигналы атомов кремния с бутильной концевой группой (8,05 м.д.), центрального атома карбосиланового ядра (1,06 м.д.), атомов кремния диметилвинилсилоксана (-4,29 м.д.) и атомов кремния диметилсилоксановых групп (-8,89 и -9,94 м.д.). Данные протонной ЯМР спектроскопии представлены на рисунке 40.



Рисунок 40 – Спектр ¹Н ЯМР продукта реакции блокирования литиированных концевых групп диметилвинилхлорсиланом

Таким образом, было показано, что литирование – эффективный метод превращения гибридного дендримера с напряженными циклами в функциональное производное способное к дальнейшим превращениям.

Был также рассмотрен способ функционализации дендримера G-0(D3) в среде жидкого аммиака, без использования органических растворителей и дополнительных реагентов – перспективный метод, соответствующий стандартам «зеленой химии» [204]. В качестве инициатора использовалась вода. Метод

позволяет осуществить раскрытие терминальных циклосилоксанов и образование активных силанольных концевых групп (схема 10).



Схема 10 – Общая схема реакции G-0(D3) в жидком аммиаке

В указанных условиях конверсия исходного соединения составила около 64 %, после разделения реакционной смеси на препаративном хроматографе высокомолекулярная фракция была проанализирована методами ГПХ (рисунок 41) и ЯМР спектроскопии на ядрах²⁹Si и ¹H.



Рисунок 41 – ГПХ хроматограмма реакционной смеси до разделения на препаративном хроматографе (черная кривая – реакционная смесь, розовая кривая – высокомолекулярная фракция после очистки)

Данные ЯМР спектроскопии на ядрах ²⁹Si (рисунок 42) показывают наличие сигналов атомов кремния карбосиланового остова (1,05 м.д.), пентаметилциклотрисилоксановых групп исходного дендримера G-0(D3) (-8 – 10 м.д.), а также сигналы атомов кремния диметилциклосилоксановых звеньев линейного строения в области -22 – -24 м.д.



Рисунок 42 – Спектр ²⁹Si ЯМР высокомолекулярной фракции реакции раскрытия циклосилоксановых групп в среде жидкого аммиака

Было показано, что проведение процесса в указанных условиях приводит к протеканию процессов раскрытия напряженных пентаметилциклотрисилоксановых групп дендримера G-0(D3), о чем свидетельствуют данные ¹Н (рисунок 43) и ²⁹Si ЯМР высокомолекулярной фракции продукта реакции. Добиться полной конверсии циклосилоксановых фрагментов не удалось, максимальная конверсия циклотрисилоксана составила 64 %.



Рисунок 43 – ¹Н ЯМР спектр высокомолекулярной фракции продукта G-0(D3) в среде жидкого аммика

При увеличении времени реакции до 48 часов в продукте появляется значительная, до 80 % вес., гель-фракция сшитого полимерного продукта, по данным ИК-спектроскопии содержащая достаточно большое количество гидроксильных групп, сохраняющихся, вероятно, благодаря возникающим стерическим затруднениям (рисунок 44).



Рисунок 44 – ИК спектр гель-фракции продукта при проведении процесса в течение 48 часов

Как и в случае функционализации поверхностного слоя дендримера взаимодействием с бутиллитием, так и при взаимодействии в среде аммиака, процесс раскрытия циклосилоксана происходит только в случае напряженных шестичленных циклов. Таким образом, «аммиачный» вариант функционализации оказался недостаточно эффективным, с учетом главного принципа химии дендримеров по отношению к конверсии функциональных групп: «все или ничего»!

функционализации гибридных Для внешнего слоя карбосиланциклосилоксановых дендримеров c ненапряженными гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое G-0(D4) в качестве атакующего использовали катионный реагент агента трифторметансульфокислоту. Процесс проводили при повышенной температуре. Для возможности осуществления анализа строения продукта получали блокированный избытке продукт, проводили реакцию для чего В гексаметилдисилоксана (ГМДС) (схема 11).



Схема 11 – Схема реакции получения блокированного продукта функционализации G-0(D4) в присутствии CF₃SO₃H

Предполагается, что в присутствии суперкислоты в качестве катализатора происходит полное расщепление силоксановой связи, образование низкомолекулярных диметилсилоксановых олигомеров, которые удаляются при разделении с избытком ГМДС. В результате блокирования на карбосилановом силоксановый фрагмент минимальной скелете остается длины с триметилсилильной группой на конце.



Рисунок 45 – Хроматограммы реакционной смеси при проведении реакции раскрытия циклосилоксановых концевых групп (а) (мажорный сигнал – избыток ГМДС, минорный сигнал 1 – продукт реакции) и выделенного продукта (b), 15kДа, эдюэнт – ТГФ

Продукт реакции раскрытия гептаметилциклотетрасилоксановых групп дендримера G-0(D4) (на схеме 10 обозначен цифрой 1), был выделен методом

препаративной хроматографии и охарактеризован методом ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ²⁹Si. Чистота продукта подтверждена методом ГПХ (рисунок 45). Анализ продукта методом спектроскопии ЯМР на ядрах ²⁹Si (рисунок 46) показывает наличие сигнала триметисилильных групп в продукте, а при расчете интегральных интенсивностей протонов в спектре ¹H ЯМР видно, что количество протонов в полученном соединении соответствует расчетному значению в соответствие с вышеописанной схемой (рисунок 47).



Рисунок 46 – Спектры ²⁹Si ЯМР: А(зеленый) – продукт 1, В(синий) – исходный дендример [G0-(D4)]



Рисунок 47 – Спектры ¹Н ЯМР: зеленый – продукт 1, синий – исходный дендример [G0-(D4)]

По данным ЯМР анализа на ядрах ²⁹Si при раскрытии циклосилоксановых фрагментов внешней оболочки карбосиланциклосилоксанового дендримера происходит смещение сигналов атомов кремния диметилсилоксановых групп в область сильного поля, а также появляется сигнал атома кремния триметилсилильной группы в области 7,2 м.д.

Таким образом, стандартный для химии силоксановых жидкостей вариант обрыва растущих цепей практически идеально сработал для модели гибридного дендримера с восьмичленными циклическими фрагментами в составе. В условиях избытка блокирующего агента достигается полное и эффективное блокирование обоих активных центров, возникающих при раскрытии циклического фрагмента.

Подводя итоги раздела, можно констатировать – поставленная задача продемонстрировать дуализм свойств гибридных дендримеров в координатах стабильная модель – функциональное производное была выполнена в полном объеме. На примере модельных реакций дендримеров нулевой генерации с напряженными и ненапряженными циклосилоксановыми группами во внешнем слое как процесс раскрытия пентаметилциклотрисилоксановых групп внешней оболочки по анионному механизму, так и проведение реакции раскрытия гептаметилциклотетрасилоксановых групп в каталитических условиях при использовании в качестве катализатора трифторметансульфокислоты приводит к полной конверсии циклосилоксановых групп внешней оболочки модельного дендримера нулевой генерации.

3.6.Перспективы практического применения карбосиланциклосилоксановых дендримеров

Практическое применение считается наиболее слабой составляющей химии дендримеров. На самом деле это далеко не так, и даже совсем не так. Нельзя забывать, что дендримеры – это материализованная теоретическая модель, и составляющая именно модельная является ee основным практическим применением, которая не только позволяет исследовать природу самой модели, но правило, приводит к совершенствованию методов И. как исследования, использованных в процессе изучения модели. Поэтому приращение уже довольно внушительной библиотеки моделей на основе карбосилановых дендримеров двумя представительскими имеет большое значение для развития представлений о дендримерной материи. Рассмотрим конкретные примеры.

Исследование термодинамических характеристик имеет большое значение прежде всего для развития теории и моделирования, и то, и другое нуждается в численных проверки подтверждения релевантности параметрах ДЛЯ И разрабатываемых схем. На наших моделях были получены новые данные в зависимости температуры стеклования OT молекулярной массы с ee запределиванием при определенной молекулярной массе [59]. Механизм этой зависимости в случаях клубкообразных полимеров и дендримеров различен: в первом случае при высоких молекулярных массах исчезает влияние концевых групп на поведение полимерной цепи, а во втором с ростом номера генерации влияние концевых групп на поведение полимера растет, и температура

стеклования определяется именно взаимодействием групп внешнего слоя дендримера. При изменении достаточно жесткой поверхности с трис-(утрифторпропильными) заместителями на мягкую силоксановую температура стеклования изменяется от -50°C [198] до -106°C [76] при равной генерации карбосиланового полимера. Кроме того, известно уникальное появление второго релаксационного перехода на температурных зависимостях теплоемкости для дендримеров высоких генераций [76, 205, 206, 207]. Синтезированный ряд гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров имеет существенно отличающийся от известных внешний слой, причем имеющий различия и между циклотетрасилоксановым, мягким ненапряженным И напряженным циклотрисилоксановым, что делало калориметрическое изучение температурных зависимостей теплоемкости этих объектов чрезвычайно интересным с точки зрения понимания фундаментальных свойств дендримеров как нового вида полимерной материи. Наше участие в этой работе и наш интерес в получении выражался в подготовке новых данных значительных объемов (сотни миллиграмов каждого из исследованных образцов) исследуемых моделей, что являлось основой всего исследования. Нашими коллегами д.х.н. Смирновой Н. Н. с сотрудниками [136] исследовано термодинамическое поведение полученных карбосилансилоксановых дендримеров с гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в области от 6К (-267,15°C) – (350 – 450) К (76,85 – 176,85°С) и были получены термодинамические 6-ой генераций _(G-3(D4) G-6(D4)) гибридных параметры 3-ей И И поликарбосинациклосилоксановых дендримеров (таблица 6).

Таблица 6 – Термодинамические параметры карбосиланциклосилоксановых дендримеров третьей и шестой генераций серии G-n(D4)

Соединение	Δ Т, К	T°g±1, K	$\Delta \mathbf{C^{o}}_{g}, \mathbf{K} (\mathbf{T^{o}}_{g})$	S° _{conf} ,	S°(0)
			Дж(К·моль) ⁻¹		
G3-(D4)	185 – 230	207	135±1	35±	35
G6-(D4)	185 – 230	208	139±1	36	36

Сравнение значений температур стеклования T°_{g} дендримеров ряда G-n(D4) и значений для ряда G-n(D3) со значениями температур стеклования для дендримеров с различной природой внешней оболочки, которые были изучены ранее, (таблица 7) [76, 87, 200, 202, 208, 209] позволяет однозначно рассматривать химическую природу и строение внешнего слоя молекулярной структуры дендримеров как определяющий фактор величины температуры расстекловывания T°_{g} .

	Карбосилановые дендримеры	$T^{\circ}_{g}\pm 1, K (^{\circ}C)$	источник		
1	Gn-(BHEIIIHAA TPYIIIIA)	100 (75 15)			
1	G0-(D4)	198 (-75,15)			
2	G3-(D4)	207 (-66)	[196]		
3	G6-(D4)	208 (-65)			
4	G0-(D3)	221 (-52,15)			
5	G3-(D3)	229 (-44,15)	[196]		
6	G6-(D3)	231 (-42,15)			
Сравнительные литературные данные					
7	G3-(All)	172 (-101,15)	[202]		
8	G3-(Bu)	179 (-94,15)	[200]		
9	G6-(All)	180 (-93,15)	[206]		
10	G6-(Bu)	186 (-87,15)	[200]		
11	G6-(OMTS)	190 (-83,15)	[87]		
12	$G-5-(L_5TMS)$	163 (-110,15)	[76]		

Таблица 7 – Температура стеклования карбосилановых дендримеров с различной природой концевых групп

Таким образом, сравнение значений T_g° дендримеров G3-(D3 и D4) и G6-(D3 и D4), а также других исследованных дендримеров с различной природой внешних слоев [87, 132, 200, 201, 204, 205, 210, 211] позволяет рассматривать строение и природу поверхностного слоя молекулярной структуры как определяющий фактор процесса расстекловывания объектов при равных размерах внутренней карбосилановой основы, причем не только природа, но и толщина силоксанового внешнего слоя также оказывает влияние на T_g° (образцы 2 и 5, 3 и 6 табл.7) [136].

Наиболее важным результатом для наших исследований является наличие перехода релаксационного дендримеров второго y высоких генераций. Действительно, дендримеры шестой генерации как С пентаметилциклотрисилоксановыми группами, с так И гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое, демонстрируют второй термодинамический переход в интервале температур 350-450 К, который является характерным для карбосилановых дендримеров высоких генераций и

связан с формированием физической сетки зацеплений макромолекул дендримеров с участием их концевых групп.

Исследование дендримеров методами рентгеновского рассеяния в блоке и в растворах послужили огромным толчком в развитии наших представлений о дендримерной материи, причем в начале на молекулярном уровне путем исследований разбавленных растворов дендримеров, а затем в блоке, что привело наконец физиков и синтетиков к общему пониманию особенностей упорядочения этих совершенных объектов. Опишем применение наших моделей в той же последовательности от растворов к исследованию образцов без растворителя – в блоке.

Карбосилановые дендримеры G0, G3 и G6 с пентаметилциклотрисилоксановыми и гептаметилциклотетрасилоксановыми фрагментами в оболочке в растворе гексана были исследованы методом МУРР.

Из данных, полученных методом МУРР для дендримеров нулевой генерации для G-0(D3) и для G-0(D4) можно сказать о монодисперсности образцов и форме макромолекул близкой к сферической. Структурный анализ позволил получить радиусы инерции R_g . Для обоих образцов радиус инерции равен 4.8 ± 0.2 Å, что ниже теоретического значения (6.2 и 7.4 Å для G-0(D3) и G-0(D4) соответственно). Это явление может быть объяснено неоднородностью дендримеров. Присутствие в структуре атомов кремния делает их неоднородными по электронной плотности – электронная плотность слоев, содержащих атомы кремния, значительно выше таковой для углеводородных областей. Это сказывается на интегральной рассеивающей способности частиц и, следовательно, на величине их радиусов инерции [212]. Различие экспериментального и предсказанного значений радиуса инерции нивелируется для дендримеров третьей и шестой генераций за счет равномерного распределения участков с более высокой плотностью в объеме макромолекулы.

По данным МУРР восстановленная форма дендримера третьей генерации G-3(D3) с шестичленными циклами в оболочке представляет собой сферу размером 31 Å, внешним слоем толщиной порядка 1,5 – 2,0 Å и внутренним ядром 12-15 Å. Этот размер совпадает по порядку величины с приблизительным размером одной диметилсилоксановой Si(Me)₂-O-группы, оцененной по разности размеров для дендримеров нулевой генерации.

Восстановленная форма дендримера третьей генерации G-3(D4) c гептаметилциклотетрасилоксановыми группами в оболочке представляет собой сферу с размером 34 Å, внешним слоем толщиной порядка 2,0-2,5 Å и внутренним 15-20 Å. Т.е. структура индивидуальных ядром молекул дендримера с гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое очень похожа структуру молекул с пентаметилциклотрисилоксановыми группами в на оболочке. Различие в размерах составляет 3 Å, т.е. столько же, сколько получилось разности размеров дендримеров нулевой генерации для с аналогичными циклосилоксановыми группами в оболочке.

Для дендримеров шестой генерации с гептаметилциклотетрасилоксановыми и пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке восстановленные формы индивидуальных макромолекул практически не отличались друг от друга. Поэтому в качестве примера приведено восстановление формы только для дендримера G-6(D3) (рисунок 48).



Рисунок 48 – Экспериментальная и модельная кривые рассеяния для дендримера G-6(D3) в растворе гексана: 1 – экспериментальная кривая МУРР; 2 – экстраполяция в нулевой угол при расчете функции p(r) (функция распределения по расстояниям) программой GNOM с учетом коллимационной поправки; 3 – модельная кривая для восстановленной по функции p(r) форме индивидуальной молекулы G-6(D3) - На вставке: слева внизу – функция p(r); справа вверху – восстановленная форма дендримера G-6(D3), показанная с помощью виртуальных атомов (а) и системы поверхностей (б)

Оба дендримера шестой генерации характеризуются сферическими формами со средними размерами 63 Å, оболочка имеет толщину 3,5- 5,0 Å, а ядро порядка 30-35 Å.

Для дендримеров шестой генерации слоевая организация дендримеров менее выражена, чем для аналогичных дендримеров низких генераций (рисунок 48б). Это объясняется тем, что количество гибких ветвей у дендримеров высоких генераций намного больше, чем у дендримеров третьей генерации. Благодаря их гибкости происходит более равномерное распределение электронной плотности внутри молекул. Это объясняет закономерность, обнаруженную в работах [217 – 219]: в молекулах дендримеров с пятой до седьмой генераций в растворах доступно растворителю 30 – 40 % объема, а для девятой генерации – только 20 %. Данные исследования позволяют сказать, что, чем выше генерация дендримеров,

тем сильнее нарушается структура слоев, содержащих атомы кремния. За счет этого уменьшается свободное пространство внутри макромолекул.

Таким образом, в целом, дендримеры третьей и шестой генераций имеют похожие структуры, состоящие из плотной оболочки и ядра.

Представляется возможным провести визуализацию дендримеров высоких генераций. Исследования карбосилановых дендримеров методом атомно-силовой микроскопии (ACM) описаны в литературе [62, 198, 213, 214].

В дополнение, методом сканирующей зондовой микроскопии (C3M) было проведено исследование морфологии поверхности монослоя дендримеров шестой генерации для обеих серий полученных дендримеров. Образцы получали переносом монослоя дендримера методом Ленгмюра-Блоджетт на свежий скол слюды при поверхностном давлении 8 мН·м⁻¹. На рисунке 49 представлена топография поверхности участка 500×500 нм пленки дендримера шестой генерации с гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое G-6(D4) на слюде (а) и двумерное преобразование Фурье (б). Оно показывает, что сферические молекулы дендримера шестой генерации склонны к гексагональной упаковке не поверхности. Размер, по данным СЗМ, оказался равен 57 Å. Это значение очень близко к значениям, полученным по данным МУРР - 63 Å для макромолекул дендримеров шестой генерации.



Рисунок 49 – СЗМ-топография участка поверхности 500×500нм пленки G-6(D4), перенесенной методом Ленгмюра-Блоджетт на свежий скол слюды при поверхностном давлении 8 мНм⁻¹(а), и ее двумерное Фурье-преобразование (б)

Таким образом, проведенный структурный анализ карбосиланциклосилоксановых дендримеров с циклосилоксановыми фрагментами различной напряженности во внешнем слое в растворе гексана по данным МУРР показал, что представленные дендримеры в растворе имеют сферическую форму слоевую внутреннюю организацию, которая обусловлена различием И электронных плотностей групп, содержащих атомы кремния и углеводороды. Карбосиланциклосилоксановые дендримеры третьей и шестой генераций имеют схожие структуры, состоящие из плотной оболочки и ядра. Размеры частиц дендримеров третьей и шестой генераций различаются в 2 раза (соответственно 30 и 60 Å). Более равномерное распределение электронной плотности внутри макромолекулы дендримеров шестой генерации по сравнению с дендримерами третьей генерации может быть объяснено большим количеством ветвей у дендримеров шестой генерации, их гибкостью и подвижностью. Это приводит к уменьшению объема доступных растворителю внутренних полостей. Различия

для дендримеров с разными циклосилоксановыми фрагментами проявляются только для нулевой генерации, которые можно считать низкомолекулярными соединениями. При переходе к высоким генерациям влияние различий строения циклосилоксановой оболочки нивелируется.

«Отжиг» дендримеров в парах растворителя, стал методической находкой, которая привела к получению важнейших результатов на примере классических карбосилановых дендримеров с бутильными концевыми группами.

Данные РСА, опубликованные в результате исследований на карбосилановых дендримерах высоких генераций с бутильными группами во внешнем слое [137] или гептаметилсилоксановыми [208] показали, что они могут образовывать плотноупакованные фазы в конденсированном состоянии [137].

Исследования, проведенные на полученных в данной работе гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримерах шестой генерации G-6(D4) и G-6(D3) также продемонстрировали возможность формирования компактных высокоупорядоченных структур В конденсированном состоянии R плотноупакованной фазе. Наше участие в этих исследованиях ограничивалось лишь наработкой нескольких десятков миллиграммов образцов дендримеров, обсуждением наилучших условий для осуществления «отжига» в парах растворителя и постоянном убеждении коллег в огромной значимости этих результатов для выработки представлений об особенностях упорядочения дендримеров высоких генераций. Как результат, были получены дифрактограммы полностью упорядоченных гибридных дендримеров 6-й генерации, которые существенно отличались от своих карбосилановых аналогов [201].

Добавление циклосилоксановых групп позволяет этим макромолекулам принимать как идеальную гексагональную, так и кубическую плотноупакованную симметрию, а также полностью возвращаться к своей первоначальной дезорганизованной форме. Это открывает возможности для управления структурными характеристиками путём модификации внешней поверхности гиперразветвлённых макромолекулярных объектов [215]. Среди множества статей, посвященных различным вариантам практического применения дендримеров, таким как использование в качестве полифункциональных разветвляющих центров [168], молекулярных наполнителей [175, 176], средств доставки генного материала [124], молекулярных антенн [163], каталитических систем [21, 70, 216], редко можно увидеть доказательства незаменимости дендримеров в каждой из перечисленных областей применения. Как правило, с самого начала используются их ближайшие альтернативы, но не регулярные молекулярные системы, которые в разы дешевле своих регулярных аналогов. Реальных, подтвержденных и, как правило, уникальных применений дендримеров пока не так много.

Прежде всего, наиболее ранним применением дендримеров, является использование их в качестве стандарта размера в очень дефицитном диапазоне размеров от 1 до 20 нм [62]. Их используют в просвечивающей электронной микроскопии, ГПХ, калибровке мембран [217, 218]. К одному из самых ярких практических применений дендримеров следует отнести синтез и применение многоцентровых полилитиевых инициаторов с эффектом полупроницаемого мембранного слоя, предотвращающего агрегацию литиевых центров, но не препятствующего свободному доступу мономеров [169, 219]. Надо отметить, что с использованием этого эффекта были синтезированы и охарактеризованы такие новые объекты полимерной химии как многолучевые звезды, вошедшие в отдельную группу объектов в общей классификации полимеров по строению основной цепи. Не менее уникальным и гораздо более востребованным применениям является использование дендримеров в качестве матрицы для синтеза монодисперных нанокластеров [220]. Возможность получения монодисперсных систем с буквально считанным числом атомов в составе кластера металла, стабилизированных от агрегирования и способных к упорядочению, по всей видимости, открыла такие колоссальные возможности по получению покрытий и материалов со специальными свойствами, что они, едва появившись, исчезли с экранов компьютеров и страниц научных журналов. В этой

части осталось важно каталитическое направление. Для катализа важна высокая однородность наночастиц по размерам, именно этот фактор обеспечивает селективность процессов, поскольку свойства нанокластеров, отличающихся по размерам, заметно отличаются. Дополнительным достоинством этого подхода к синтезу нанокластеров заключается возможность смешанных нанокластеров. Во внутренней сфере дендримера осуществляется синтез предшественника каталитического центра на молекулярном уровне во внутренней cdepe дендримера. Т.е. внутренняя сфера дендримера играет роль многоцентрового лиганда, с точно определенным числом «посадочных» мест, например, третичных атомов азота. А в нужный момент проводится восстановление ионов металла до ноль-валентного состояния и происходит спонтанная кристаллизация атомов металла, ограниченная внутренним пространством дендримера.

Перспективы применения гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров связаны с их поверхностной активностью. При этом, как было показано в разделе 3.4.2, эта поверхностная активность носит комплексный характер. Во-первых, она определяется разной чувствительностью к различным средам карбосиланового ядра и циклосилоксановой оболочки, которая позволяет этим системам формировать монослои на границе раздела фаз (рисунок 37); вовторых, взаимодействием напряженных шестичленных циклосилоксановых циклов с водой в условиях монослоя на границе раздела фаз вода воздух. Это явление повышает гидрофильность силоксанового слоя и таким образом усиливает гидрофильную составляющую гибридной молекулы дендримера; втретьих, измерение поверхностной энергии на межфазной границе вода-гексан позволило выявить переход механизма стабилизации капли от классического к эмульсиям Пикеринга при переходе от дендримера третьей генерации к шестой; в-четвертых, сама идея взаимодействия силоксановых циклов с водной фазой с переходом дендримера из нефункционального в функциональное состояние в зависимости от напряженности цикла позволила установить адаптивный характер гибридных дендримеров, снижающих межфазную поверхностную энергию по

133

ходу отклонения pH от нейтрального значения с увеличением номера генерации дендримера. Здесь же можно добавить, что результаты нуклеофильных и электрофильных подходов к функционализации дендримеров можно рассматривать как подтверждение pH чувствительности дендримеров, которая нашла свое подтверждение и в практических экспериментах с буферными растворами. Эти эксперименты находятся в стадии опубликования, и поэтому не приведены здесь.

Таким семейство образом, новое производных карбосилановых дендримеров подтвердило модельный характер этих соединений и открыло ПАВ построенных перспективы создания новых ИЗ макромолекулярных нанообъектов в диапазоне размеров менее 10 нм, находившихся ранее под границы применимости условной эмульсий ограничениями Пикеринга. Функционализация ПАВа в процессе формирования эмульсии – важное преимущество силоксановых ПАВ, что практически исключает попадание молекул ПАВ в окружающую среду.

Полученные данные модельных экспериментов позволяют пересмотреть и систематизировать известные ранее результаты по неожиданно высокой поверхностной активности MQ-сополимеров с различными соотношениями M и Q звеньев. Если учесть, что у подобных систем можно регулировать и гидрофобность ядра [221], то регулирование свойств у таких глобулярных частиц поистине не ограничено.

Таким образом, перспективы практического применения гибридных карбосилановых дендримеров с циклосилоксановой оболочкой связаны прежде всего с моделированием свойств глобулярных объектов на границе раздела фаз в той важнейшей для понимания процессов стабилизации эмульсий переходной области, в которой один механизм стабилизации эмульсий, основанный на классических ПАВах, сменяется другим. Результаты этого изучения открывают широкие перспективы для разработки новых ПАВ систем, основанных на полученных знаниях.

134

выводы

- Разработан метод синтеза гибридных карбосилантри-И тетра полиметилциклосилоксановых дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций. Впервые синтезированы охарактеризованы И карбосилантрирепрезентативные ряды И тетра полиметилциклосилоксановые дендримеры нулевой, третьей и шестой способных генераций, В универсальных моделей качестве К дальнейшим селективным химическим трансформациям.
- Эффективность синтезированных моделей продемонстирована в ходе исследований их растворов методами ГПХ, МУРР, вискозиметрии. Уровень уплотнения молекулярных глобул хорошо коррелирует с результатами гидродинамических исследований, диапазон значений характеристической вязкости ниже, чем у карбосилановых аналогов (0,01 0,05 дл·г⁻¹), а размеры гидродинамического радиуса подтверждены данными измерений МУРР в разбавленных растворах (63 Å).
- Установлен факт раскрытия напряженного шестичленного циклосилоксанового фрагмента на границе раздела вода-воздух в процессе измерений изотерм Ленгмюра для всех исследованных дендримеров. Это явление наблюдалось впервые и характерно для образцов с шестичленными метилциклосилоксановыми заместителями во внешнем слое молекулярной структуры. Этот качественный результат может быть объяснен устойчивостью переходного состояния в монослое на границе раздела фаз.
- Явление раскрытия напряженного циклосилоксана в воде получило свое подтверждение и при исследовании межфазной энергии методом вращающейся капли. Здесь же было показано, что зависимость межфазной энергии от номера генерации иллюстрирует переход

макромолекула - частица, характерный для дендримеров высоких генераций.

Селективная функционализация полиметилциклосилоксанкарбосилановых дендримеров была продемонстирована В ходе процессов раскрытия циклосилоксановых фрагментов с последующим блокированием на примере дендримеров нулевой генерации в качестве моделей. Наиболее полно и селективно процесс функционализации электрофильного проходит при применении катализатора трифторметансульфокислоты.

Практическая значимость карбосиланциклосилоксановых дендримеров подтверждена в части использования их как стабильных моделей в широком температурном интервале в исследованиях методами рентгеновского рассеяния, прецизионной калориметрии, а также в качестве платформы универсальных ПАВ, которые могут быть использованы как неионогенные (15,1 – 44,5 мН·м⁻¹) так и ионогенные ПАВы в зависимости от pH среды (pH=2,5 ε=14,8 мH·м⁻¹; pH=10,0 ε=9,7 мH·м⁻¹).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЛБ метод Ленгмюра-Блоджетт
- МУРР метод малоуглового рентгеновского рассеяния
- ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия
- ГПХ гель-проникающая хроматография
- ПАВ поверхностно-активное вещество
- ЯМР спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- РСА рентгено-структурный анализ
- ВМС высокомолекулярное соединение

MALDI-TOF MS – метод время-пролетной масс-спектрометрии с лазерными

ионизацией и десорбцией пробы из замороженной матрицы

- ИК метод инфракрасной спектроскопии
- ПАМАМ полиамидоаминные дендримеры
- ПЭГ полиэтиленгликоль
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- T_{ст}(T_g) температура стеклования
- WAXS метод широкоугольного рентгеновского рассеяния
- МРТ магнитно-резонансная терапия
- ТГФ тетрагидрофуран
- ППИ полипропилениминные дендримеры
- ГЖХ газо-жидкостная хроматография
- АСМ метод атомно-силовой микроскопии
- СЗМ метод сканирующей зондовой микроскопии
- SVA отжиг в парах растворителя
- ММ молекулярная масса
- ПСС полистирольные стандарты
- D3^H –пентаметилциклотрисилоксан

СС – метод статического светорассеяния

- МФЭ (ϵ) межфазная энергия
- BuLi бутиллитий
- ГМДС гексаметилдисилоксан
- $CF_3SO_3H-три \varphi торметансуль \varphi окислота$

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность научному руководителю, академику РАН, Музафарову Азизу Мансуровичу за предоставленную возможность работать в интересной и перспективной области высокомолекулярных соединений, за постановку целей и задач исследования, консультации и советы по работе, за терпение и помощь в написании диссертации. Автор выражает безграничную признательность за обучение синтетическим методам, помощь в выполнении работы и интерпретации полученных данных Игнатьевой Галине Михайловне. Автор выражает благодарность за помощь в интерпретации результатов и структурировании и оформлении работы Василенко Наталье Георгиевне. Автор благодарит Черкаева Г.В. (ИСПМ РАН) за полученные спектры ЯМР и помощь в интерпретации результатов, Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за анализ полученных продуктов методом аналитической ГПХ и ГЖХ и помощь в интерпретации результатов. Бузина М.И. (ИНЭОС РАН) за получение кривых ДСК и помощь в их описании и интерпретации. Автор благодарит научную группу под руководством д.х.н. Смирновой Н.Н. (ННГУ) за исследования термодинамического поведения полученных дендримеров. Автор благодарит научную группу под руководством д.х.н. Штыковой Е.В. (ИФХЭ РАН) за исследования полученных дендримеров методом МУРР. Автор благодарит научную группу под руководством к.х.н. Анисимова А.А. (ИНЭОС РАН) за помощь в проведении реакций в среде жидкого аммиака.

Автор выражает признательность всем сотрудникам Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН за теплую семейную атмосферу, помощь и поддержку.

Также хочу поблагодарить моего мужа, Тищенко Виктора Александровича, за мощную мотивацию, поддержку и терпение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Newkome, G. R. Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications / G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle — Weinheim : Wiley, 2001 — 623 p.

2. Fréchet, J. M. J. Dendrimers and Other Dendritic Polymers / J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia — Chichester : Wiley, 2001 — 647 p.

3. Vögtle, F. Dendrimer Chemistry: Concepts, Syntheses, Properties, Applications / F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner – Weinheim : Wiley, 2009. - 354 p.

4. Campagna, S. Designing Dendrimers / S. Campagna, P. Ceroni, F. Puntoriero – Weinheim : Wiley, 2011. – 616 p.

5. Caminade, A.-M. Dendrimer: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses / A.-M. Caminade, C. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot – Chichester : Wiley, 2011, ch. 1, pp. 1-33.

6. Tomalia, D. A. Dendrimers, Dendrons, and Dendritic Polymers: Discovery, Applications, and the Future / D. A. Tomalia, J. B. Christensen, U. Boas – Cambridge : Cambridge University Press, 2012 – 412 p.

7. Dvornic, P. R. Silicon-Containing Dendritic Polymers. / P. R. Dvornic, M. J. Owen (Eds.) – Dordrecht : Springer, 2009 – 428 p.

8. S. N. From Dendrimers to Megamers: The State-of-the-Art / S. N. Ardabevskaia, S. A. Milenin // Ineos Open. – 2022. – Vol. 4. – № 5. – P. 176-188.

9. A New Class of Polymers : Starburst-Dendritic / D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald [et al.] // Polymer Journal. – 1985. – Vol. 17. – № I. – P. 117-132.

10. Bawa, R. Handbook of Clinical Nanomedicine: Nanoparticles, Imaging, Therapy, and Clinical Applications : Pan Stanford Series on Nanomedicine / R. Bawa, G. F. Audette, I. Rubinstein. – Jenny Stanford Publishing, 2016 – 1708 p.

11. Tomalia, D. A. Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Novel Prize I / V. Percec (Ed.) – Adv. Polym. Sci., Springer, Cham, 2013, vol. 261, ch. 252, pp. 321–389.

12. Tomalia, D. A. Dendrons/dendrimers: quantized, nano-element like building blocks for soft-soft and soft-hard nano-compound synthesis / D. A. Tomalia // Soft Matter. $-2010. - Vol. 6. - N_{2} 3. - P. 456-474.$

13. Macromolecular nano-objects as a promising direction of polymer chemistry / A. M. Muzafarov, N. G. Vasilenko, E. A. Tatarinova [et al.] // Polymer Science - Series C. -2011. - Vol. 53. - N $_{2}$ 1. - P. 48-60.

14. First Organosilicon Molecular Antennas / Y. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, N. M. Surin [et al.] // Chemistry of Materials. -2009. - Vol. 21. - No 3. - P. 447-455.

15. Newkome, G. R. Dendrimers derived from $1 \rightarrow 3$ branching motifs / G. R. Newkome, C. Shreiner // Chemical Reviews. $-2010. - Vol. 110. - N_{2} 10. - P. 6338-6442.$

16. Sebestik, J. J. J. Biomedical Applications of Peptide- Glyco- and Glycopeptide Dendrimers, and Analogous Dendrimeric Structures / J. J. J. Sebestik, M. Reinis – Vienna : Springer, 2012 – 238p.

17. Cheng, Y. Dendrimer-Based Drug Delivery Systems: from Theory to Practice / Y. Cheng; ed. Y. Cheng – Hoboken : Wiley, 2012. – 514 p.

18. Dendrimers II: Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry / ed. F. Vögtle – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin, Heidelberg, 2000.
– 311 p

Dendrimers III: Design, Dimension, Function / ed. F. Vögtle – Berlin,
 Heidelberg : Springer, 2001. – 198 p.

20. Dendrimers IV: Metal Coordination, Self-Assembly, Catalysis / eds.F. Vögtle, C. A. Schalley – Berlin, Heidelberg : Springer, 2003. – 244 p.

21. Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences / eds. C. A. Schalley, F. Vögtle – Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2003. – 275 p.

22. Polyester Dendritic Systems for Drug Delivery Applications: Design,
Synthesis, and Characterization / H. R. Ihre, O. L. Padilla De Jesús, F. C. Szoka, J.
M. J. Fréchet // Bioconjugate Chemistry. – 2002. – Vol. 13. – № 3. – P. 443-452.

23. Gorman, C. Dendrimers: Polymerization and Properties / C. Gorman // Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition) / ed. K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilschner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick Veyssière. – 2001. – P. 2042-2052.

24. Malkoch, M. Introduction to Dendrimers and Other Dendritic Polymers / M. Malkoch, S. García-Gallego // Dendrimer Chemistry: Synthetic Approaches Towards Complex Architectures / eds. M. Malkoch, S. García Gallego – The Royal Society of Chemistry, 2020. – P. 1-20.

25. De La Sierra Espinar Buitrago, M. Chapter 10 - Dendrimers and their applications in biomedicine: Dendrimer-drug interaction, a new therapeutic alternative / M. de la S. Espinar Buitrago, M. Á. Muñoz Fernández // ed. P. Kesharwani – Academic Press, 2021. – P. 163-182.

26. Mintzer, M. A. Biomedical applications of dendrimers: A tutorial / M.
A. Mintzer, M. W. Grinstaff // Chemical Society Reviews. – 2011. – Vol. 40. – № 1. – P. 173-190.

27. Malkoch, M. 6.04 - Dendrimers: Properties and Applications / M.
Malkoch, E. Malmström, A. M. Nyström // eds. K. Matyjaszewski, M. Möller. –
Amsterdam : Elsevier, 2012. – P. 113-176.

Dendrimers in Biomedical Applications // RSC Publ / ed. V. C. B.
 Klajnert L. Peng. – 2013. – Dendrimers Biomed. Appl. – P. 216.

29. Chai M. Structure and conformation of DAB dendrimers in solution via multidimensional NMR techniques / Chai M., Niu Y., Youngs W.J., Rinaldi P.L. // Journal of the American Chemical Society – 2001. – Vol. 123. – № 20. – P. 4670–4678.

30. 2.06 - Solution NMR / P. L. Rinaldi, X. Li, L. Li [et al.] // eds. K. Matyjaszewski, M. Möller. – Amsterdam : Elsevier, 2012, vol. 2, – pp. 111-184.

31. Cruz, C. R. NMR of Liquid Crystal Dendrimers / C. R. Cruz, J. L. Figueirinhas, P. J. Sebastião – 1st. – New York : Jenny Stanford Publ, 2016.

32. DFT study of structure, IR and Raman spectra of phosphorus-containing dendron with azide functional group / V. L. Furer, A. E. Vandyukov, J.
P. Majoral [et al.] // Vibrational Spectroscopy. – 2014. – Vol. 75. – P. 1-10.

33. FTIR spectroscopy and DFT studies of carbosilane dendrimers / V. L.
Furer, I. I. Vandukova, E. A. Tatarinova [et al.] // Spectrochimica Acta - Part A:
Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2008. – Vol. 70. – № 3. – P. 692-699.

34. Rebrov, E. A. Объемнорастущие полиорганосилоксаны / А. М. Rebrov, E. A., Muzafarov // ДАН. – 1989. – Vol. 309. – № 2. – Р. 376-380.

35. Schlenk, C. Carbosilane dendrimers - Synthesis, functionalization, application / C. Schlenk, H. Frey // Monatshefte fur Chemie. – 1999. – Vol. 130. – N_{2} 1. – P. 3-14.

36. Majoral, J. P. Dendrimers Containing Heteroatoms (Si, P, B, Ge, or
Bi) / J. P. Majoral, A. M. Caminade // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99. – №
3. – P. 845-880.

37. Frey, H. Silicon-Based Dendrimers BT - Dendrimers II: Architecture,
Nanostructure and Supramolecular Chemistry / H. Frey, C. Schlenk // ed. F. Vögtle
Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2000. – P. 69-129.

38. Lang, H. Siloxane and carbosiloxane based dendrimers: Synthesis, reaction chemistry, and potential applications / H. Lang, B. Lühmann // Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13. – № 20. – P. 1523-1540.

39. Lee, J. W. Rotaxane Dendrimers BT - Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences / J. W. Lee, K. Kim // eds. C. A. Schalley, F. Vögtle – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2003. – ch. 228. – pp. 111-140.

40. Newkome, G. R. Poly(amidoamine), polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different $1 \rightarrow 2$ branching motifs: An overview of the divergent procedures / G. R. Newkome, C. D. Shreiner // Polymer. $-2008. - Vol. 49. - N_{2} 1. - P. 1-173.$

41. Hahn, U. Synthetic strategies towards fullerene-rich dendrimer assemblies / U. Hahn, F. Vögtle, J. F. Nierengarten // Polymers. – 2012. – Vol. 4. – № 1. – P. 501-538.

42. Hammer, B. A. G. Expanding the limits of synthetic macromolecular chemistry through Polyphenylene Dendrimers / B. A. G. Hammer, K. Müllen // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – Vol. 20. – № 10. – P. 262.
43. Universal scheme for the synthesis of organosilicon dendrimers / G.
M. Ignat'eva, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev [et al.] // Polymer science. Series A.
- 1997. - Vol. 39. - № 8. - P. 843-852.

44. Partial shell-filled core-shell tecto(dendrimers): A strategy to surface differentiated nano-clefts and cusps / D. A. Tomalia, H. M. Brothers, L. T. Piehler [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. -2002. -Vol. 99. $-N_{\odot} 8$. -P. 5081-5087.

45. Phosphine-containing carbosilane dendrimers based on polyhedral silsesquioxane cores as ligands for hydroformylation reaction of oct-1-ene / L. Ropartz, R. E. Morris, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – Vols. 182-183. – P. 99-105.

46. Phosphorus-containing dendrimers: Synthesis and properties / A. M. Caminade, J. P. Majoral, V. Maraval, R. M. Sebastián // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements. – 2002. – Vol. 177. – № 6-7. – P. 1493-1497.

47. Synthesis of dendrimers with phosphine end groups at each generation
/ A. Balueva, S. Merino, A. M. Caminade, J. P. Majoral // Journal of
Organometallic Chemistry. – 2002. – Vol. 643-644. – P. 112-124.

48. Surface, core, and structure modifications of phosphorus-containing dendrimers. Influence on the thermal stability / C. O. Turrin, V. Maraval, J. Leclaire [et al.] // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – № 22. – P. 3965-3973.

49. Phosphorus dendrimers as supports of transition metal catalysts / A.
M. Caminade, A. Ouali, R. Laurent, J. P. Majoral // Inorganica Chimica Acta. –
2015. – Vol. 431. – P. 3-20.

50. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors / F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2015. – Vol. 3. – P. 10715-10722.

51. Çoşut, B. Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazenyl-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes / B. Çoşut, S. Yeşilot // Polyhedron. – 2012. – Vol. 35. – \mathbb{N} 1. – P. 101-107.

52. Synthesis and characterization of dendritic structures incorporating phosphorus, sulfur, and silicon / C. Padié, A. Hameau, C. Duhayon [et al.] // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Vol. 191. – \mathbb{N}_{2} 3. – P. 411-416.

53. Caminade, A. M. Bifunctional phosphorus dendrimers and their properties / A. M. Caminade, J. P. Majoral // Molecules. -2016. -Vol. 21. $-N_{2}$ 4. -P. 538.

54. Synthesis of dissymmetric phosphorus dendrimers using an unusual protecting group / E. K. Apartsin, A. G. Venyaminova, S. Mignani [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 42. – № 11. – P. 8985-8991.

55. Launay, N. Synthesis of bowl-shaped dendrimers from generation 1 to generation 8 / N. Launay, A. M. Caminade, J. P. Majoral // Journal of Organometallic Chemistry. – 1997. – Vol. 529. – № 1-2. – P. 51-58.

56. Poly(phenylene-pyridyl) dendrimers: Synthesis and templating of metal nanoparticles / Z. B. Shifrina, M. S. Rajadurai, N. V. Firsova [et al.] // Macromolecules. $-2005. - Vol. 38. - N_{2} 24. - P. 9920-9932.$

57. Extending the limits of precision polymer synthesis: Giant polyphenylene dendrimers in the megadalton mass range approaching structural perfection / T. T. Nguyen, M. Baumgarten, A. Rouhanipour [et al.] // Journal of the American Chemical Society. -2013. - Vol. 135. - No 11. - P. 4183-4186.

58. Muzafarov, A. M. Three-dimensionally growing polyorganosiloxanes. Possibilities of molecular construction in highly functional systems / A. M. Muzafarov, E. A. Rebrov, V. S. Papkov // Chem. Rev. – 1991. – Vol. 60. – № 7. – P. 807–814.

59. Chapter 8 - Organosilicon Dendrimers and Irregular Hyperbranched Polymers / A. M. Muzafarov, E. A. Tatarinova, N. V Vasilenko, G. M. Ignat'eva // ed. V. Lee. – Academic Press, 2017, ch. 8, pp. 323-382.

60. Zhou, L. L. Synthesis of novel carbosilane dendritic macromolecules /
L. L. Zhou, J. Roovers // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26. – № 5. – P. 963-968.

61. Organosilicon dendrimers: volume-growing polyallylcarbosilanes / A.
M. Muzafarov, O. B. Gorbatsevich, E. A. Rebrov, [et al.] // Polym. Sci. – 1993. –
Vol. 35. – № 35. – P. 1575-1580.

62. Synthesis and study of the properties of the homologous series of polyallylcarbosilane dendrimers and their nonfunctional analogs / E. A. Tatarinova, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – Vol. 53. – N_{2} 11. – P. 2591-2600.

63. Synthesis of an Organosilicon Dendrimer Containing 324 Si-H Bonds
/ D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander // Organometallics. –
1994. – Vol. 13. – № 7. – P. 2682-2690.

64. Kim, C. Synthesis of carbosilane dendrimers based on tetrakis(phenylethynyl)silane / C. Kim, M. Kim // Journal of Organometallic Chemistry. $-1998. - Vol. 563. - N_{2} 1-2. - P. 43-51.$

65. Kim, C. Preparation of ethynylsilane dendrimers / C. Kim, I. Jung // Journal of Organometallic Chemistry. – 2000. – Vol. 599. – № 2. – P. 208-215.

66. Kim, C. Preparation of double-layered dendritic carbosilanes / C.
Kim, S. Son // Journal of Organometallic Chemistry. – 2000. – Vol. 599. – № 2. –
P. 123-127.

67. Kim, C. Preparation of dendritic carbosilanes containing propargyloxy groups / C. Kim, J. Park // Synthesis. – 1999. – Vol. 588. – № 10. – P. 1804-1808.

68. Kim, C. Synthesis of layered dendritic carbosilanes / C. Kim, S. K. Choi, B. Kim // Polyhedron. – 2000. – Vol. 19. – № 9. – P. 1031-1036.

69. Synthesis of a carbosilane dendrimer with the functional inner shell /
E. A. Vodop'yanov, E. A. Tatarinova, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov // Russian
Chemical Bulletin. – 2004. – Vol. 53. – № 2. – P. 358-363.

70. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis / R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun [et al.] // Accounts of Chemical Research. $-2001. - Vol. 34. - N \odot 3. - P. 181-190.$

71. Tuchbreiter A. "A posteriori" modification of carbosilane dendrimers and dendrons: their activation in core and branch positions / Tuchbreiter A., Werner H., Gade L.H. // Dalton Transactions – 2005. – N_{2} 8 – C.1394–1402.

72. Synthesis and properties of homologous series of polyallylcarbosilane dendrimers with dense macromolecular structure / E. A. Tatarinova, N. V. Voronina, A. V. Bystrova [et al.] // Macromolecular Symposia. – 2009. – Vol. 278. – N_{2} 1. – P. 14-23.

73. 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. $-N_{2} 21$. -P. 8796-8804.

74. 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.] // Russian Chemical Bulletin. -2013. -Vol. 62. $-N_{\odot} 11$. -P. 2514-2526.

75. 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.

76. Carbosilane dendrimers with diundecylsilyl, diundecylsiloxane, and tetrasiloxane terminal groups: Synthesis and properties / A. S. Tereshchenko, G. S. Tupitsyna, E. A. Tatarinova [et al.] // Polymer Science - Series B. – 2010. – Vol. $52. - N_{\rm P} 1$ -2. – P. 41-48.

77. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V Zaitsev [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 157. – P. 104746.

78. Franc, G. "Click" methodologies: Efficient, simple and greener routes to design dendrimers / G. Franc, A. K. Kakkar // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – № 5. – P. 1536-1544.

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

80. Papadopoulos, A. Diazo transfer and click chemistry in the solid phase syntheses of lysine-based glycodendrimers as antagonists against Escherichia coli FimH / A. Papadopoulos, T. C. Shiao, R. Roy // Molecular Pharmaceutics. – 2012. – Vol. 9. – N_{2} 3. – P. 394-403.

81. Kim, C. Diels-alder reaction with anthracene and quinone derivatives on the dendritic periphery / C. Kim, H. Kim, K. Park // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. -2004. - Vol. 42. - No 9. - P. 2155-2161.

82. Morgenroth, F. Dendritic and hyperbranched polyphenylenes via a simple Diels-Alder route / F. Morgenroth, K. Müllen // Tetrahedron. – 1997. – Vol. 53. – № 45. – P. 15349-15366.

83. Janus carbosilane/phosphorhydrazone dendrimers synthesized by the 'click' Staudinger reaction / S. Gottis, L. I. Rodriguez, R. Laurent [et al.] // Tetrahedron Letters. -2013. - Vol. 54. - No 50. - P. 6864-6867.

84. Killops, K. L. Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene "click" chemistry / K. L. Killops, L. M. Campos, C. J. Hawker // Journal of the American Chemical Society – 2008. – Vol. 130. – N_{215} . – P. 5062–5064.

85. Heterofunctionalized carbosilane dendritic systems: Bifunctionalized dendrons as building blocks versus statistically decorated dendrimers / M. Galán,
E. Fuentes-Paniagua, F. J. De La Mata, R. Gómez // Organometallics. – 2014. – Vol. 33. – № 15. – P. 3977-3989.

86. Thermodynamics of a seventh generation carbosilane dendrimer with phenylic substituent on the initial branching center and terminal butyl groups / N. N. Smirnova, A. V Markin, Y. S. Samosudova [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 84. – $N_{\rm P}$ 5. – P. 784-791.

87. Hybrid Polycarbosilane-Siloxane Dendrimers: Synthesis and Properties / S. Milenin, E. Selezneva, P. Tikhonov [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 606.

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

89. Rissing, C. Application of thiol-ene chemistry to the preparation of carbosilane-thioether dendrimers / C. Rissing, D. Y. Son // Organometallics. – 2009. – Vol. 28. – N_{2} 11. – P. 3167-3172.

90. Synthesis of thioether-containing carbosilane dendrimers with sterically shielded sulfur atoms / A. N. Tarasenkov, E. V. Getmanova, E. A. Tatarinova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. – N_{2} 9. – P. 1675-1685.

91. Core/shell hybrid dendrimers: Controllable rigidity determines molecular behaviour / E. S. Serkova, I. Y. Krasnova, S. A. Milenin [et al.] // Polymer. – 2018. – Vol. 138. – P. 83-91.

92. Thermodynamic properties of the first to fifth generations of carbosilane dendrimers with allyl terminal groups / B. V. Lebedev, M. V. Ryabkov, E. A. Tatarinova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2003. – Vol. 52. – N_{2} 3. – P. 545-551.

93. 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.

94. 19F Magnetic Resonance Imaging (MRI): From Design of Materials to Clinical Applications / I. Tirotta, V. Dichiarante, C. Pigliacelli, [et al.] // Chemical Reviews – 2015. – Vol. 115. – №2. – P. 1106–1129.

95. Fluorinated Hyaluronic Acid Encapsulated Perfluorocarbon Nanoparticles as Tumor-Targeted Oxygen Carriers to Enhance Radiotherapy / W. Wang, X. Wang, F. Tao [et al.] // Molecular Pharmaceutics. – 2022. – Vol. 19. – № 11. – P. 3948-3958.

96. Two-stage oxygen delivery for enhanced radiotherapy by perfluorocarbon nanoparticles / Z. Zhou, B. Zhang, H. Wang [et al.] // Theranostics. -2018. -Vol. 8. $-N_{2} 18$. -P. 4898-4911.

97. Oxygen tank for synergistic hypoxia relief to enhance mitochondriatargeted photodynamic therapy / X. Li, H. Wang, Z. Li [et al.] // Biomaterials Research. – 2022. – Vol. 26. – N_{2} 1. – P. 47.

98. Preparation and Characterization of Nonpolar Fluorinated Carbosilane Dendrimers by APcI Mass Spectrometry and Small-Angle X-ray Scattering / B. A. Omotowa, K. D. Keefer, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121. – № 48. – P. 11130-11138.

99. Casado, M. A. Introduction of per (fluoroorganosilyl) peripheries into carbosilane dendrimers and related core-functionalized monodendrons gives rise to anomalous hydrodynamic and viscosimetric behavior / M. A. Casado, S. R. Stobart // Chem. Commun. – 2001. – Vol. 4. – P. 313-314.

100. Carbosilane dendrimers with perfluoroalkyl end groups. Core-shell macromolecules with generation-dependent order / K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn,
R. Mülhaupt // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30. – № 22. – P. 6860-6868.

101. Krafft, M. P. Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research // Adv. Drug Deliv. Rev. $-2001. - Vol. 47. - N \ge 2. - P. 209-228.$

102. Sun, Y. Single low-dose INC280-loaded theranostic nanoparticles achieve multirooted delivery for MET-targeted primary and liver metastatic NSCLC / Y. Sun, J. Yang, Y. Li, [et al.] // Molecular Cancer. -2022. - Vol. 21. - N 1. - P. 212.

103. Wende, M. Fluorous Catalysis without Fluorous Solvents: A Friendlier Catalyst Recovery/Recycling Protocol Based upon Thermomorphic Properties and Liquid/Solid Phase Separation / M. Wende, R. Meier, J. A. Gladysz // J. Am. Chem. Soc. $-2001. - Vol. 123. - N_{2} 46. -P. 11490-11491.$

104. Omotowa, B. A. Preparation, characterization, and thermal and surfactant studies of polyfluorinated amphiphilic carbosilane dendrimers / B. A. Omotowa, J. M. Shreeve // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – N_{22} . – P. 8336-8345.

105. Synthesis of a Carbosilane Dendrimer with Fluorocarbon Substituents at the Silicon Atoms in the Surface Layer of the Molecular Structure / N. A. Shumilkina, V. D. Myakushev, E. A. Tatarinova [et al.] // Doklady Chemistry. – 2005. – Vol. 403. – N_{2} 4. – P. 155-159.

106. Synthesis and properties of fluorinated derivatives of carbosilane dendrimers of high generations / N. A. Shumilkina, V. D. Myakushev, E. A. Tatarinova [et al.] // Polymer Science - Series A. – 2006. – Vol. 48. – N_{2} 12. – P. 1240-1247.

107. Synthesis and properties of carbosilane dendrimers with perfluorohexyl groups in the outer layer of the molecular structure / N. A. Sheremetyeva, O. A. Serenko, E. A. Tatarinova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. -2018. -Vol. 67. $-N_{2} 8$. -P. 1440-1444.

108. Carbosilane-Based Dendritic Polyols / K. Lorenz, R. Mülhaupt, H. Frey [et al.] // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28. – № 19. – P. 6657-6661.

109. Polyhydroxycarbosilanes of dendritic structure / E. V Getmanova, T.
B. Chenskaya, O. B. Gorbatsevich [et al.] // Reactive and Functional Polymers. –
1997. – Vol. 33. – № 2. – P. 289-297.

110. Diphilic carbosilane dendrimers with different densities of the hydrophilic layer / E. V Getmanova, A. S. Tereshchenko, G. M. Ignat"eva [et al.] // Russian Chemical Bulletin. -2004. - Vol. 53. - No 1. - P. 137-143.

111. Preparation and Characterization of Novel Carbosilane Dendrimers Carrying Mesogens / D. Terunuma, T. Kato, R. Nishio [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1999. – Vol. 72. – N_{2} 9. – P. 2129-2134.

112. Structural defects in polyallylcarbosilane dendrimers and their polyol derivatives characterized by NMR and MALDI-TOF mass spectrometry / A. Krupková, J. Ĉermák, Z. Walterová, J. Horský // Macromolecules. – 2010. – Vol. $43. - N_{2} 10. - P. 4511-4519.$

113. Терещенко А. С. Гидрофильные производные карбосилановых дендримеров: синтез и свойства: дис. канд. хим. наук: 02.00.06. – ИСПМ РАН, Москва, 2006 – 131 с.

114. Trimethylsilyl ethers of amphiphilic carbosilane dendrimers of the third–fifths generations. Specific features of hydrolysis at the water-air interface / A. S. Tereshchenko, E. V Getmanova, A. I. Buzin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2007. – Vol. 56. – $N_{\rm P}$ 11. – P. 2200-2208.

115. Peculiar Features of Amphiphilic Carbosilane Dendrimers - Surfactant
Interaction Depends on Hydrophilic Outer Shell Density / A. S. Tereshchenko, E.
V Getmanova, N. F. Bakeev [et al.] // Polym. Prepr. – 2005. – Vol. 46. – P. 107– 108.

116. Anionic Carbosilane Dendrimers Destabilize the GP120-CD4 Complex Blocking HIV-1 Entry and Cell to Cell Fusion / C. Guerrero-Beltran, I. Rodriguez-Izquierdo, M. J. Serramia [et al.] // Bioconjugate Chemistry. – 2018. – Vol. 29. – N_{2} 5. – P. 1584-1594.

117. 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. – 2018. – Vol. 146. – P. 1-5.

118. Dendriplexes and their characterisation / C. Ramaswamy, T. Sakthivel, A. F. Wilderspin, A. T. Florence // International Journal of Pharmaceutics. -2003. - Vol. 254. - N $_{2}$ 1. - P. 17-21.

119. Phosphonium carbosilane dendrimers for biomedical applications-synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation / T. Strašák, J. Malý, D.
Wróbel [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – № 30. – P. 18724-18744.

120. Synthesis, structure and molecular modelling of anionic carbosilane dendrimers / B. Rasines, J. Sánchez-Nieves, M. Maiolo [et al.] // Dalton Transactions. -2012. -Vol. 41. $-N_{2} 41$. -P. 12733-12748.

121. Unimolecular Micelles / G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker [et al.] // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1991. – Vol. $30. - N_{2} 9. - P. 1178-1180.$

122. Sherman, S. E. Mimicking complex biological membranes and their programmable glycan ligands with dendrimersomes and glycodendrimersomes / S.
E. Sherman, Q. Xiao, V. Percec // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 9. – P. 6538-6631.

123. Screening Libraries of Amphiphilic Janus Dendrimers Based on Natural Phenolic Acids to Discover Monodisperse Unilamellar Dendrimersomes / I. Buzzacchera, Q. Xiao, H. Han [et al.] // Biomacromolecules. – 2019. – Vol. 20. – $N_{\rm P}$ 2. – P. 712-727.

124. The Unexpected Importance of the Primary Structure of the Hydrophobic Part of One-Component Ionizable Amphiphilic Janus Dendrimers in Targeted mRNA Delivery Activity / D. Zhang, E. N. Atochina-Vasserman, J. Lu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. -2022. - Vol. 144. - N $_{2}$ 11. - P. 4746-4753.

125. Synthesis of Carbosilane and Carbosilane-Siloxane Dendrons Based on Limonene / A. I. Ryzhkov, F. V Drozdov, G. V Cherkaev, A. M. Muzafarov // – 2022. – Vol. 14. – P. 3279.

126. New sparse polymethylsiloxane dendrimers / E. Y. Katarzhnova, E. A. Tatarinova, G. M. Ignat'eva [et al.] // Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31. – № 3. – P. 393-396.

127. Karatasos, K. Static and Dynamic Behavior in Model Dendrimer Melts: Toward the Glass Transition / K. Karatasos // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38. – № 10. – P. 4472-4483.

128. Conformational mobility of carbosilane dendrimer: Molecular dynamics simulation / M. A. Mazo, M. Y. Shamaev, N. K. Balabaev [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – P. 1285-1289.

129. Molecular dynamics simulations of single siloxane dendrimers: Molecular structure and intramolecular mobility of terminal groups / A. O. Kurbatov, N. K. Balabaev, M. A. Mazo, E. Y. Kramarenko // Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 148. – \mathbb{N} 1. – P. 14902.

130. Effects of generation number, spacer length and temperature on the structure and intramolecular dynamics of siloxane dendrimer melts: Molecular dynamics simulations / A. O. Kurbatov, N. K. Balabaev, M. A. Mazo, E. Y. Kramarenko // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16. – $N_{\rm P}$ 15. – P. 3792-3805.

131. Small-angle x-ray scattering study of polymer structure: Carbosilane dendrimers in hexane solution / E. V. Shtykova, L. A. Feigin, V. V. Volkov [et al.] // Crystallography Reports. -2016. - Vol. 61. - No 5. - P. 815-825.

132. Smirnova N.N. et al. The thermodynamic properties of carbosilane dendrimers of the sixth and seventh generations with terminal allyl groups in the

temperature range 6-340 K / N. N. Smirnova, B. V. Lebedev, N. M. Khramova [et al.] // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 78, – № 8. – P. 1196–1201.

133. Thermodynamic properties of carbosilane dendrimers of the seventh and ninth generations with terminal butyl groups in the temperature range from T \rightarrow 0 to 600 K / N. N. Smirnova, O. V Stepanova, T. A. Bykova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2007. – Vol. 56. – Nº 10. – P. 1991-1995.

134. Thermodynamics of carbosilane dendrimers with diundecylsilyl and diundecylsiloxane terminal groups / A. V. Markin, Y. S. Samosudova, N. N. Smirnova [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – Vol. $105. - N_{\odot} 2. - P. 663-676.$

135. Thermodynamics of fluorinated derivatives of carbosilane dendrimers of high generations / A. V. Markin, Y. S. Samosudova, N. N. Smirnova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. $-2011. - Vol. 60. - N_{2} 11. - P. 2365-2369.$

136. Thermodynamics of G-3(D-4) and G-6(D-4) carbosilanecyclosiloxane dendrimers / N. N. Smirnova, A. V Markin, Y. S. Samosudova [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2013. - Vol. 87. - No 4. - P. 552-559.

137. Close-packed polybutylcarbosilane dendrimers of higher generations /
A. V. Bakirov, E. A. Tatarinova, S. A. Milenin [et al.] // Soft Matter. – 2018. –
Vol. 14. – № 48. – P. 9755-9759.

138. Movliya, R. V Role of Dendrimer in Drug Solubilization - A Review /
R. V Movliya, P. M. Patel // Drug Delivery Letters. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P.
265–276.

139. Metallodendrimers and dendrimer nanocomposites. / Y.-H. Tang, A.
Y.-T. Huang, P.-Y. Chen [et al.] // Current pharmaceutical design. – 2011. – Vol.
17. – № 22. – P. 2308-2330.

140. Leiro, V. Delivering siRNA with Dendrimers: In Vivo Applications. / V. Leiro, S. D. Santos, A. P. Pego // Current gene therapy. -2017. - Vol. 17. - N 2. - P. 105-119.

141. Mishra, S. Hyperbranched Nanostructure Drug Delivery Carrier:
Dendrimer / S. Mishra // Nanoscience & Nanotechnology-Asia. – 2023. – Vol. 13.
– № 1. – P. 20-25.

142. Saloni, B. Dendrimers in Anticancer Drug Delivery, Role of Nanotechnology in Cancer Therapy - Bentham Science Publishers / B. Saloni, S. Kamal – 2023, ch. 20, pp. 39-58.

143 Modified Carboxyl-Terminated PAMAM Dendrimers as Great Cytocompatible Nano-Based Drug Delivery System / M. T. Vu, L. G. Bach, D. C. Nguyen [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. $-2019. - Vol. 20. - N_{\odot} 8. - P. 2016.$

144. Tomalia, D. A. Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers / D. A. Tomalia, E. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos // Macromolecules. -1986. - Vol. 19. $- N_{0}$ 9. - P. 2466–2468.

145. Chooi, K. W. The Molecular Shape of Poly(propylenimine) Dendrimer Amphiphiles Has a Profound Effect on Their Self Assembly // Langmuir. -2010. - Vol. 26. - N = 4. - P. 2301-2316.

146. Schmitzer, A. R. Reactivity at the interface of chiral amphiphilic dendrimers. High asymmetric reduction by NaBH₄ of various prochiral ketones. // J. Am. Chem. Soc. United States. $-2001. - Vol. 123. - N \ge 25. - P. 5956-5961.$

147. Niwa, M. Aggregation properties of oligo(methacrylic acid)-shelled dendrimer and its microenvironment in aqueous solutions / M. Niwa, T. Higashizaki, N. Higashi // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – № 22. – P. 4011–4015.

148. A Structural Study of Amphiphilic PAMAM (Poly(amido amine))
Dendrimers in Langmuir and Langmuir–Blodgett Films / G. Sui, M. Mabrouki, Y.
Ma [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 250. – № 2. –
P. 364-370.

149. Tomalia, D. A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter / D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1990. – Vol. 29. – N_{2} 2. – P. 138-175.

150. Dendrimers as potential drug carriers; encapsulation of acidic hydrophobes within water soluble PAMAM derivatives / A. E. Beezer, A. S. H. King, I. K. Martin [et al.] // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – N_{22} – P. 3873-3880.

151. Shiba, H. LCST/UCST-type thermosensitive properties of carboxyterminal PAMAM dendrimers modified with different numbers of phenylalanine residues / H. Shiba, A. Matsumoto, C. Kojima // Polymer Journal. – 2025. – Vol. $57. - N_{\rm P} 1. - P. 137-142.$

152. Radially Layered Poly(amidoamine-organosilicon) Dendrimers / P. R.
Dvornic, A. M. de Leuze-Jallouli, M. J. Owen, S. V Perz // Macromolecules. –
2000. – Vol. 33. – № 15. – P. 5366-5378.

153. Surface properties of radially layered copoly(amidoamineorganosilicon) (PAMAMOS) dendrimers / A. M. de Leuze-Jallouli, D. R. Swanson, P. R. Dvornic. [et al.] // Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Eng. – 1997. – Vol. 77. – P. 1323-1324. 154. Aoi, K. Globular Carbohydrate Macromolecules "Sugar Balls". 1.
Synthesis of Novel Sugar-Persubstituted Poly(amido amine) Dendrimers / K. Aoi,
K. Itoh, M. Okada // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28. – № 15. – P. 5391-5393.

155. Schmitzer, A. First Example of High Asymmetric Induction at the "Pseudo-micellar" interface of a chiral amphiphilic dendrimer / A. Schmitzer, E. Perez, I. Rico-Lattes // Tetrahedron lett. – 1999. – V. 40. – P. 2947-2950.

156. Solid-phase synthesis of dendritic sialoside inhibitors of influenza A virus haemagglutinin / R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, A. Romanowska // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1993. – № 24. – P. 1869-1872.

157. Design of Biocompatible Dendrimers with Environment Sensitivity /
C. Kojima, Y. Haba, T. Fukui [et al.] // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – № 7.
– P. 2183-2186.

158. Vinogradov, S. A. Dendritic Polyglutamic Porphyrins: Probing Porphyrin Protection by Oxygen-Dependent Quenching of Phosphorescence / S. A. Vinogradov, L.-W. Lo, D. F. Wilson // Chemistry – A European Journal. – 1999. – Vol. 5. – N_{2} 4. – P. 1338-1347.

159. Carbosilane dendritic nanostructures, highly versatile platforms for pharmaceutical applications / F. J. de la Mata, R. Gómez, J. Cano [et al.] // WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology. – 2023. – Vol. 15. – N_{2} 3. – P. e1871.

160. Kobayashi, S. Nanoparticles in Catalysis / S. Kobayashi; ed. Shū Kobayashi. – Springer N. – Springer Cham, 2020. – 314 p.

161. Synthesis of bithiophenesilane dendrimer of the first generation / S. A. Ponomarenko, A. M. Muzafarov, O. V. Borshchev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. $-2005. - Vol. 54. - N_{2} 3. - P. 684-690.$

162. Solution Processible Quaterthiophene Containing Carbosilane Dendrimers / S. A. Ponomarenko, E. A. Tatarinova, T. Meyer-Fricdrichscn [et al.] // Polymeric Materials: Science and Engineering. – 2007. – Vol.96. –P. 298-299.

163. Highly Efficient Spectral Shifters of Optical Radiation: Design, Properties, and Applications / O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetcky, S. A. Ponomarenko // Ineos Open. – 2019. – Vol. 2. – N_{2} 4. – P. 112-123.

164. Encapsulation of hydrophobic components in dendrimersomes and decoration of their surface with proteins and nucleic acids / P. Torre, Q. Xiao, I. Buzzacchera [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2019. – Vol. 116. – N_{2} 31. – P. 15378-15385.

165. Direct Visualization of Vesicle Disassembly and Reassembly Using
Photocleavable Dendrimers Elucidates Cargo Release Mechanisms / S. Li, B. Xia,
B. Javed [et al.] // ACS Nano. – 2020. – Vol. 14. – № 6. – P. 7398-7411.

166. Nanovesicles displaying functional linear and branched oligomannose self-assembled from sequence-defined Janus glycodendrimers. / Q. Xiao, M. Delbianco, S. E. Sherman [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2020. – Vol. 117. – \mathbb{N} 22. – P. 11931-11939.

167. Complementarity of small-angle neutron and X-ray scattering methods for the quantitative structural and dynamical specification of dendritic macromolecules / A. I. Kuklin, A. N. Ozerin, A. K. Islamov [et al.] // Journal of Applied Crystallography. -2003. - Vol. 36. - N3-1. - P. 679-683.

168. Synthesis of polylithium-derivatives of carbosilane dendrimers / N. G.
Vasilenko, E. V. Getmanova, V. D. Myakushev [et al.] // Polym. Sci. Ser. A. 1997.
- V.39. - № 9. - P. 977-983.

169. Preparation of multi-arm star polymers with polylithiated carbosilane dendrimers / N. G. Vasilenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov [et al.] // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1998. – Vol. 199. – N_{0} 5. – P. 889-895.

170. Multiarm star-like polydimethylsiloxanes based on dendrimers of the sixth generation / O. V Novozhilov, I. V Pavlichenko, N. V Demchenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2010. – Vol. 59. – N_{2} 10. – P. 1909-1917.

171. Synthesis and rheological properties of star-shaped polydimethylsiloxanes based on carbosilane dendrimers / P. A. Tikhonov, N. G. Vasilenko, G. V. Cherkaev [et al.] // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – N_{2} 6. – P. 625-627.

172. Carbosilane dendrimers with shielded hydroxyl groups at silicon atoms / E. V. Getmanova, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev [et al.] // Polymer Science Series A. $-2000. - Vol. 42. - N_{\odot} 6. - P. 610-619.$

173. Thermodynamics of the sorption of organic vapors in a carbosilane dendrimer and a hyperbranched polymer / N. A. Belov, N. A. Sheremet'eva, Y. P. Yampolskii, A. M. Muzafarov // Polymer Science Series A. – 2009. – Vol. 51. – \mathbb{N}° 5. – P. 518-530.

174. Synthesis and Gas Transport Parameters of a Carbosilane Dendrimer / D. A. Bezgin, R. Y. Nikiforov, N. A. Belov [et al.] // Membranes and Membrane Technologies. $-2021. - Vol. 3. - N_{\odot} 1. - P. 1-7.$

175. Effect of the rigid core of the filler on the properties of melt-mixed polystyrene/core-shell particle nanocomposites / O. A. Serenko, M. V. Mironova, N. A. Novozhilova [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 156. – P. 16-28.

176. Effect of hybrid nanoparticles on glass transition temperature of polymer nanocomposites / V. I. Roldughin, O. A. Serenko, E. V Getmanova [et al.] // Polymer Composites. -2016. - Vol. 37. - No 7. - P. 1978-1990.

177. Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle / N. V. Voronina, I. B. Meshkov, V. D. Myakushev [et al.] // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – Vol. 48. – N_{2} 19. – P. 4310-4322.

178. Katarzhnova E. Y., Ignat'eva G. M., Tatarinova E. A. Carbosilane dendrimers: Unique models for studying the properties of new polymeric matter // ИНЭОС OPEN. — 2022. — Vol. 5, no. 5. — P. 113–129.

179. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. - Москва : Наука, 1986. – 278 с.

180. Konarev P. V PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis / Konarev P. V, Volkov V. V, Sokolova A. V, Koch M.H.J., Svergun D.I. // Journal of Applied Crystallography – 2003. – T. $36 - N_{\odot} 5 - C.1277-1282$.

181. Petoukhov, M. V New developments in the ATSAS program package for small-angle scattering data analysis. / Petoukhov M. V, Franke D., Shkumatov A. V, Tria G., Kikhney A.G., Gajda M., Gorba C., Mertens H.D.T., Konarev P. V, Svergun D.I. // Journal of applied crystallography – 2012. –Vol. 45. – \mathbb{N} 2. – P. 342–350.

182. Konarev, P. V MASSHA - a graphics system for rigid-body modelling of macromolecular complexes against solution scattering data / Konarev P. V, Petoukhov M. V, Svergun D.I. // Journal of Applied Crystallography – 2001. – Vol. $34. - N_{\odot} 4. - P. 527-532.$

183. Svergun D. CRYSOL - a Program to Evaluate X-ray Solution Scattering of Biological Macromolecules from Atomic Coordinates / Svergun D., Barberato C., Koch M.H.J. // Journal of Applied Crystallography – 1995. – T. 28 – $N_{\rm D}$ 6 – C.768–773.

184. Neumann M.A. X-Cell : a novel indexing algorithm for routine tasks and difficult cases / Neumann M.A. // Journal of Applied Crystallography – 2003. – T. $36 - N_{2} - C.356 - 365$.

185. Paulasaari, J. K. Preparation of highly regular poly(1-hydrido-1,3,3,5,5pentamethyltrisiloxane) and its chemical modification by hydrosilylation / J. K. Paulasaari, W. P. Weber // Macromolecules. – 1999. – Vol. 32. – N_{2} 20. – P. 6574-6577.

186. Polyallylcarbosilane dendrimers: synthesis and glass transition / G. M.
Ignat'eva, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev [et al.] // Polymer Science Series A. –
1997. – Vol. 39. – № 8. – P. 874-881.

187. Synthesis of the first-fifth generations of carbosilane liquid-crystalline dendrimers containing terminal cyanobiphenyl groups / S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, N. I. Boiko [et al.] / Polymer Science Series A. – 1998. – Vol. 40. – N_{2} 8. – P. 763-774.

Соколов, Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. Москва.:
 Госэнергоиздат – 1959 – 200 с.

189. Okawara, R. Cyclopolysiloxanes from Cohydrolysis of Dimethyldichlorosilane with Methyldichlorosilane and Ethyldichlorosilane / R. Okawara, U. Takahashi, M. Sakiyama // Bulletin of the Chemical Society of Japan. $-1957. - Vol. 30. - N_{\odot} 6. - P. 608-611.$

190. Андрианов, К. А., Курашева Н. А., Тараймович И. А. Высокомолекулярные соединения. – Москва.: Наука – 1963. – С. 42-44.

191. Makarova, N. N. Synthesis of organosiloxanes with reactive groups at silicon atoms / N. N. Makarova, T. V. Astapova, B. D. Lavrukhin // Russ. Chem. Bull. – 1996. – Vol. 45. – N_{2} 4. – P. 914–919.

192. Chruściel, J. J. Hydrosilyl-Functional Polysiloxanes: Synthesis, Reactions and Applications BT - Reactive and Functional Polymers Volume One : Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones / J. J. Chruściel // ed.
T. J. Gutiérrez. – Cham : Springer International Publishing, 2020. – P. 329-414.

193. Andrianov, K. A. Synthesis of cyclic polyorganosiloxanes containing various groups in the ring / K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. –1960. –Vol. 9, – N_{2} 3. – P. 425–427.

194. Voronkov, M. G. Methods of Synthesis of $\alpha\omega$ -Difunctional Oligosiloxanes with Two Organic Substituents Per Unit / M. G. Voronkov, N. G. Sviridova //Russian Chemical Reviews. – 1971. – T. 40. – No. 10. – C. 819

195. Chruściel, J. J. Postęp w dziedzinie chemii polimetylowodorosiloksanów // Polimery. –1999. –Vol. 44. –P. 462–474.

196. Synthesis and properties of hybrid carbosilane dendrimers with cyclosiloxane external shells / E. Y. Katarzhnova, G. M. Ignatyeva, A. A. Kalinina et al. // ИНЭОС OPEN. — 2020. — Vol. 3, no. 6. – Р. 219–225.

197. Gel permeation chromatography of the dendritic molecules applicability of the universal calibration method / N. V. Voronina, E. A. Tatarinova, A. V. Bystrova, [et al.] // Polymer Preprints. – 2009. – Vol. $50 - N_{\odot} 2 - P.487$ –488.

198. Synthesis and properties of fluorinated derivatives of carbosilane dendrimers of high generations / N. A. Shumilkina, V. D. Myakushev, E. A. Tatarinova [et al.] // Polymer Science Series A. – 2006. – Vol. 48. – № 12. – P. 1240-1247.

199. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A.
Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // Ineos Open. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 118-132.

200. Zlotin, S. G. The green chemistry paradigm in modern organic synthesis // Russian Chemical Reviews. – 2024. – Vol. 92. – No. 12. – RCR5104

201. Nano Pickering: Pickering Nanoemulsions Stabilized by Bare Silica Nanoparticles / L. Ridel, M.-A. Bolzinger, H. Fessi, Y. Chevalier // Journal of Colloid Science and Biotechnology. – 2015. – Vol. 4. – P. 110-116.

202. Honciuc, A. Amphiphilic Janus Particles at Interfaces BT - Flowing Matter / A. Honciuc // eds. F. Toschi, M. Sega. – Cham : Springer International Publishing, 2019. – P. 95-136.

203. Katarzhnova E. Y., Ignat'eva G. M., Borisov K. M. Investigation of the surface activity and interface behavior of hybrid carbosilane–cyclosiloxane dendrimers // ИНЭОС OPEN. — 2024. — Vol. 7, no. 1-3. — P. 97–99.

204. Ershova, T. A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia / T. Ershova, A. A. Anisimov, F. D. Krylov [et al.] // Chemical Engineering Science – 2022. – Vol. 247 – P.116916.

205. Thermodynamic properties of carbosilane dendrimers of the third to the sixth generations with terminal butyl groups in the range from $T\rightarrow 0$ to 600K / N. N. Smirnova, O. V. Stepanova, T. A. Bykova [et al.] // Thermochimica Acta. – 2006. – Vol. 440. – No 2. – P. 188-194.

206. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров седьмой и девятой генераций с концевыми бутильными группами в области температур от $T \rightarrow 0$ до 600 К / Н. Н. Смирнова, О. В. Степанова, Т. А.

Быкова [и др.] // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2007. – № 10. – С. 1924-1928.

207. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой—пятой генераций с концевыми аллильными группами / Б. В. Лебедев, М. В. Рябков, Е. А. Татаринова [и др.] // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2003. – № 3. – С. 523-529.

208. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров шестой и седьмой генераций с концевыми аллильными группами в области 6-340 К / Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, Н. М. Храмова [и др.] // Журнал Физической Химии. – 2004. – Т. 78. – № 8. – С. 1369.

209. Термодинамика фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких генераций / А. В. Маркин, Я. С. Самосудова, Н. Н. Смирнова [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 11. – С. 2318.

210. Термодинамические свойства карбосиланового дендримера первой генерации с концевыми метоксиундециленатными группами в области 0 – 340К / Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова, М. В. Рябков [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. А. – 2001. – Т. 43. – № 3. – С. 514.

211. Рябков М. В. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой и второй генерации с концевыми аллильными группами в области 0-340 К / М. В. Рябков, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев // Журнал Физической Химии. – 2001. – Т. 75. – № 12. – С. 2165-2173.

212. Малоугловое рентгеновское исследование строения полимеров.
Карбосилановые дендримеры в растворе гексана / Э. В. Штыкова,
Л. А. Фейгин, В. В. Волков и др. // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 5.
— С. 781–792.

213. Visualization of macromolecules-a first step to manipulation and controlled response / S. S. Sheiko, M. Moeller //Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101. – P. 4099-4124.

214. Синтез карбосиланового дендримера с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры / Н. А. Шумилкина, В. Д. Мякушев, Е. А. Татаринова [и др.] // Доклады РАН. – 2005. – Vol. 403. – № 5. – Р.644-648.

215. Бакиров А. В. Кристаллизация дендримеров высоких генераций: от заполнения пространства к плотной упаковке / А. В. Бакиров, М. А. Щербина // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : сборник тезисов – Федеральная Территория «Сириус», 2024. – Т.3. – С. 133.

216 Du Y. et al. Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties // Chem. Rev. American Chemical Society, 2020. Vol. 120, № 2. P. 526–622.

217. Разработка и возможности применения стандартных образцов диаметра наночастиц коллоидных растворов оксидов алюминия, титана, кремния и цинка / А. А. Лизунова, А. А. Ефимов, М. Н. Уразов [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. – 2013. – № 3. – Р. 16-20.

218. Калибровка просвечивающего электронного микроскопа с использованием срезов рельефных структур / А. Л. Васильев, В. П. Гавриленко, М. В. Ковальчук М. В. [и др.] // Труды Московского физикотехнического института. – 2013. – Vol. 5. – Р. 25-30.

219. Синтез полилитиевых производных карбосилановых дендримеров / Н. Г. Василенко, Е. В. Гетманова, В. Д. Мякушев [и др.] // Высокомол. Соед. Сер.А. – 1997. – Т.39. – №9. – С.1449-1455.

220. New Horizon of Nanoparticle and Cluster Catalysis with Dendrimers /
K. Yamamoto, T. Imaoka, M. Tanabe, T. Kambe // Chemical Reviews. – 2020. –
Vol. 120. – № 2. – P. 1397-1437.

221. Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties / M. N.
Temnikov, M. I. Buzin, N. V Demchenko [et al.] // Mendeleev Communications. –
2016. – Vol. 26. – № 2. – P. 121-123.