

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель:

Музафаров Азиз Мансурович

доктор химических наук, академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты:

Лахтин Валентин Георгиевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории композиционных материалов и особо чистых компаундов Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (АО "ГНИИХТЭОС"), г. Москва

Борисов Илья Леонидович

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва

Защита состоится « 19 » июня 2025 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01) в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан « » _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01)



доктор химических наук

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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.

Карбосилановые дендримеры занимают особое место среди своих аналогов иной химической природы. 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.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью продолжения углубленного изучения новых архитектурных форм макромолекул как с точки зрения развития фундаментальных представлений о них, так и для расширения областей практических применений кремнийорганических полимеров, известных своим комплексом уникальных свойств. В первом случае чрезвычайно интересным является оценка влияния природы поверхностного слоя молекулярной структуры дендримера в контексте дуализма его свойств макромолекулы – частицы. Возможность получения гибридных амфифильных соединений с циклосилоксановым внешним слоем молекулярной структуры, как и возможность их последующей функционализации за счет раскрытия циклосилоксановых фрагментов структуры, делает поставленную работу перспективной как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Степень разработанности темы. 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.

Очевидным достоинством карбосилановых дендримеров является хорошая разработанность синтетических подходов к получению таких 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 молекулярной структуры на поведение всей макромолекулы спектр исследованных вариантов терминальных групп дендримерных ветвей не так велик. Особенный интерес вызывают гибридные макромолекулы с внешним слоем, придающим амфифильные свойства дендримерным макромолекулам, а также латентные функциональные группы в оболочке дендримера.

В данной работе внешний слой гибридной дендримерной макромолекулы имел диметилциклосилоксановую природу. Это обеспечивало макромолекуле амфифильность на границе раздела фаз и одновременно возможность латентно функциональных превращений, при том, что перевод в активно функциональное состояние осуществлялся достаточно легко раскрытием циклосилоксанов ионными реагентами. Эти особенности позволяют осуществлять комплекс исследований свойств гибридных объектов, а также использовать их в качестве основы для дальнейших полимераналогичных превращений.

Цель и задачи работы. Целью данной работы являлась разработка метода синтеза гибридных карбосилансилоксановых дендримеров заданных генераций с циклосилоксановой природой оболочки в двух вариантах: с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми, и с ненапряженными гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешней оболочке; 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 полученных результатов.

- Впервые были получены и охарактеризованы гибридные карбосиланциклосилоксановые дендримеры заданных генераций с различной напряженностью циклов в оболочке, а именно, с пентаметилтрициклосилоксановыми и гептаметилтетрациклосилоксановыми группами во внешнем слое дендримеров. Показано, что они 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.

Теоретическая и практическая значимость работы.

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, а чувствительность к внешним факторам позволяет рассматривать их в качестве поверхностно-активных систем, адаптирующихся к внешним условиям. Продemonстрировано, что с ростом номера генерации при сохранении дуализма свойств «макромолекула – частица» усиливаются свойства, характерные для 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 (первой, третьей и шестой 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, таких как ЛБ, МУРР, ДСК, ГПХ.

2. Для гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров шестой генерации обнаружено наличие второго релаксационного перехода на зависимости теплоемкости от температуры, что подтверждает общую закономерность формирования специфической «дендримерной» сетки при высушивании образцов сопровождающегося скачкообразным ростом вязкости с переходом в твердое неупорядоченное состояние. Отжиг такого образца в парах растворителя по ранее разработанной методике позволил получить упорядоченную кристаллическую структуру гибридного дендримера.

3. Факт протекания реакции раскрытия напряженных силоксановых циклов в составе карбосилановых дендримеров в монослой 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. Универсальность синтезированных в работе 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.

Личный вклад автора.

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 по проблеме, синтезировал гидридсодержащие модифицирующие агенты, гибридные карбосилансилоксановые дендримеры с циклосилоксановым внешним слоем различных генераций, которые были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР, ГПХ, ДСК, ЛБ, МУРР, РСА, а также провел экспериментальные исследования процессов функционализации 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 результатов исследования.

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 были представлены 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 нанокompозиты» (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 нанокompозиты" (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 нанокompозиты» (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 молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и 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).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 169 страницах печатного текста, включает 49 рисунков, 11 схем, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 221 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из традиционных разделов: введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Во **введении** обоснован выбор темы и объектов диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, его актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. **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. Рассмотрены и перспективы развития, и области применения дендримеров. В разделе «**Экспериментальная часть**» подробно описан синтез двух рядов целевых соединений – карбосилановых дендримеров нескольких поколений с циклотрисилоксановыми и циклотетрасилоксановыми терминальными группами, образующими внешний слой. В разделе «**Обсуждение результатов**» рассмотрены как синтетические подходы к синтезу целевых соединений, так и различные исследования их свойств: реологических 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 карбосиланциклоксановых дендримеров. В **Заключении** сформулированы основные выводы из полученных результатов.

Синтез гибридных карбосиланциклоксановых дендримеров с различной напряженностью циклоксановых групп во внешнем слое

Оптимальная с нашей точки зрения схема синтеза гибридных карбосиланциклоксановых дендримеров заключается в присоединении диметилциклоксана, 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 модельных целевых соединений было необходимо синтезировать монофункциональные циклосилоксаны высокой степени чистоты, а также аллил-функциональные дендримерные макромолекулы с минимальным количеством дефектных звеньев.

Получение ряда аллил-функциональных карбосилановых дендримеров

Используя данные, накопленные ранее при исследовании гомологических рядов нефункциональных карбосилановых дендримеров, стало возможным выбрать из всей последовательности необходимый набор генераций, обеспечивающий получение объективной информации в ключевых точках изменения свойств объектов. Было определено, что для синтеза гибридных карбосиланциклосилоксановых 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 осуществляли по дивергентной схеме.

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

Синтез исходных дендримеров осуществлялся по известной методике [1] и представлял собой последовательное наращивание слоя дендримера по реакции гидросилилирования аллильных групп метилдихлорсиланом с последующим преобразованием хлорсилильных групп в аллильные с использованием реакции Гриньяра (рисунок 1).

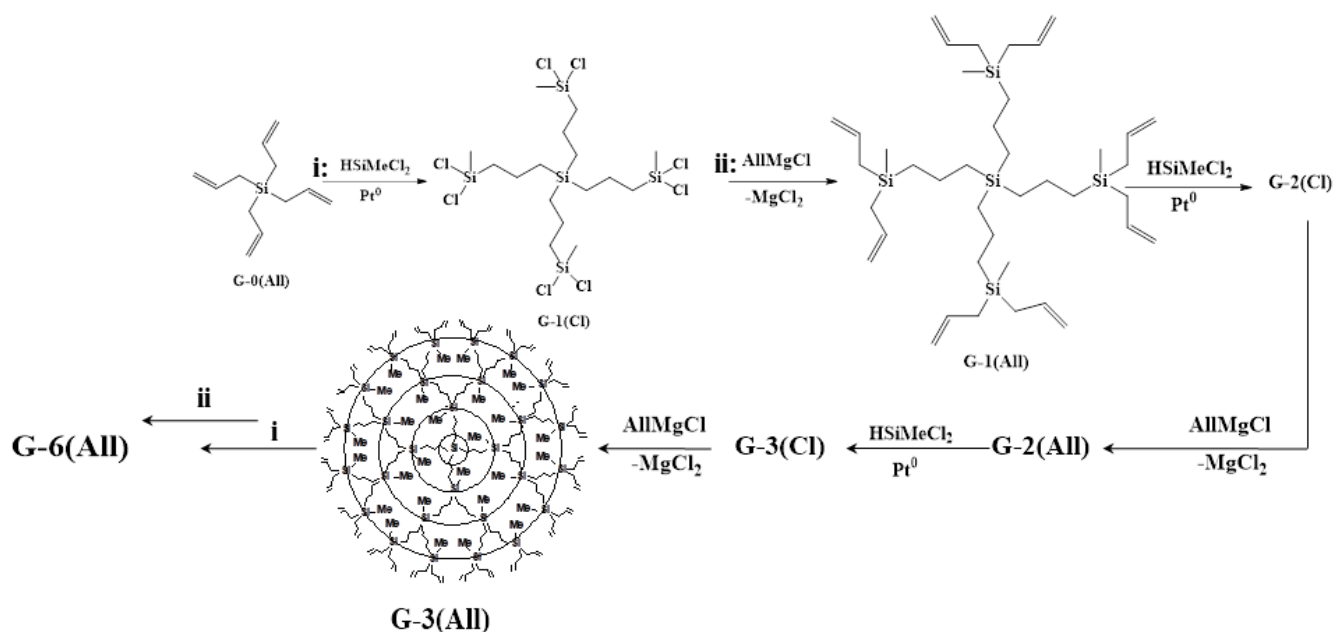


Рисунок 1 – Схема синтеза полиаллилкарбосилановых дендримеров

Конкретные образцы аллилфункциональных карбосилановых дендримеров, использованные в дальнейшей работе в качестве блока для получения гибридных дендримеров, имели характеристики представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исходных полиаллилкарбосилановых дендримеров

№	Соединение	Брутто формула	Кол-во концевых групп	Молекулярная масса		°T _g ±1,К
				Расчет.	ГПХ по 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

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

Получение монофункциональных метилциклосилилоксанов

Синтез модифицирующих силиконовых агентов – моногидрид-функциональных метилциклосилилоксанов – представляет собой нетривиальную задачу, учитывая невысокую стабильность кремнийгидридной группы и высокие требования к чистоте продукта, заключающиеся в полном отсутствии дигидридных примесей. В настоящей работе для осуществления процесса была выбрана классическая схема получения циклосилилоксанов с различными органическими заместителями гетерофункциональной конденсацией гидроксил- и хлорфункциональных соединений, по общей схеме (рисунок 2):

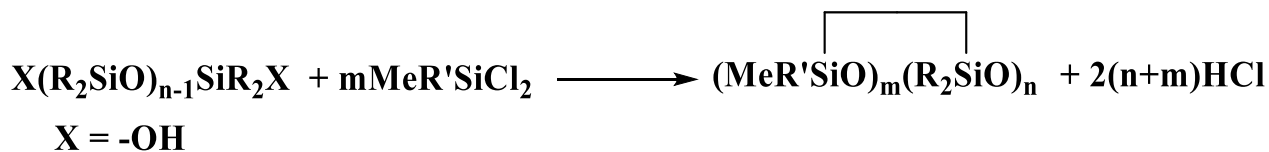


Рисунок 2 – Схема гетерофункциональной конденсации гидроксил- и хлорфункциональных кремнийорганических соединений

Синтез 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана

На первой стадии проводили гидролиз 1,3-дихлортетраметилдисилоксана в среде трет-бутилметилового эфира. Возможность получения нестабильных дигидрокси-функциональных соединений, легко вступающих в реакцию гомоконденсации, обеспечивалась проведением синтеза при низких температурах (около 0°C).

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. 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 (рисунок 3).

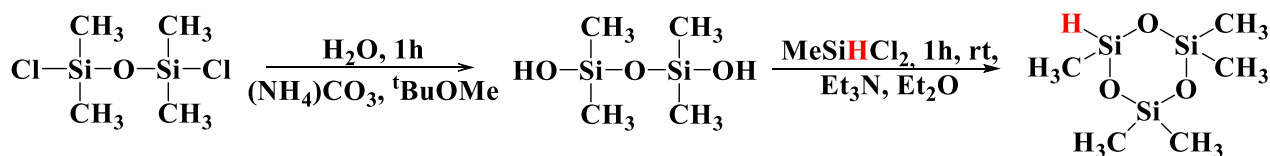


Рисунок 3 – Схема синтеза гидридсодержащего пентаметилциклотрисилоксана

Чистота полученного пентаметилциклотрисилоксана подтверждена методом газожидкостной хроматографии. Методом спектроскопии ^1H ЯМР было показано, что в условиях осуществления реакции связь Si-H полностью сохраняется и структура полученного соединения полностью соответствует заявленной.

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

Нами был разработан эффективный способ получения гексаметилтрисилоксан-1,5-диола, что позволило осуществить синтез целевого моногидридфункционального циклотетрасилоксана гетерофункциональной конденсацией с высоким выходом целевого продукта.

Гексаметилтрисилоксан-1,5-диол синтезировали на основе доступного товарного продукта октаметилциклотетрасилоксана, путем получения династровой соли с последующим гидролизом 1,5-динатрийоксигексаметилтрисилоксана (риунок 4).

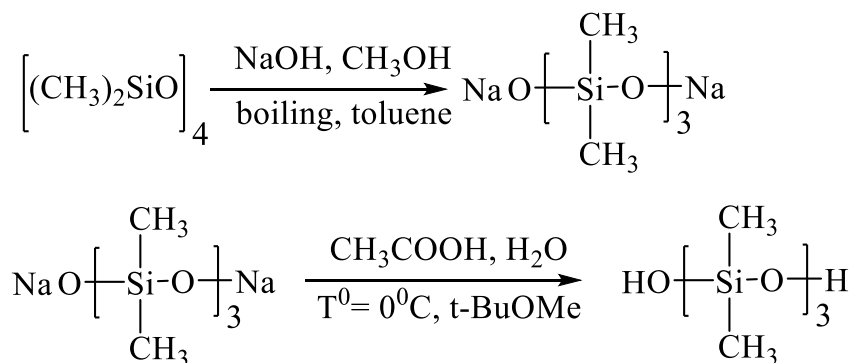


Рисунок 4 - Схема синтеза гексаметилтрисилоксан-1,5-диола

1,3,3,5,5,7,7 - гептаметилциклотетрасилоксан синтезировали по реакции гетерофункциональной конденсации полученного гексаметилтрисилоксан-1,5-диола с метилдихлорсиланом в трет-бутилметиловом эфире при пониженной температуре в присутствии пиридина в качестве акцептора хлороводорода (Рисунок 5).

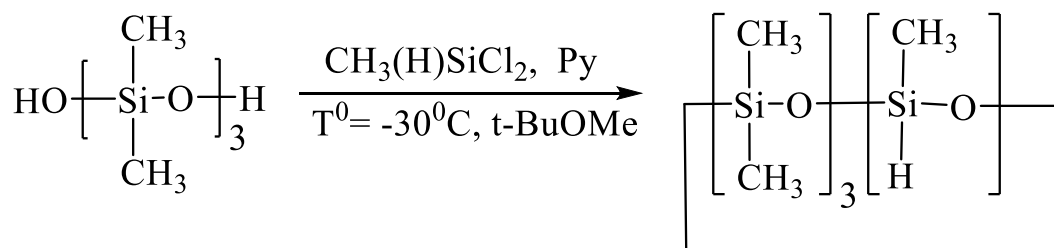


Рисунок 5 - Схема синтеза гидридсодержащего гептаметилциклотетрасилоксана

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 была подтверждена методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) (рисунок 6).

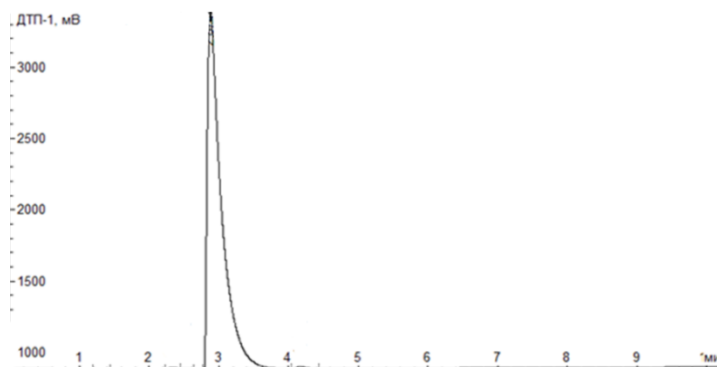


Рисунок 6 – Хроматограмма ГЖХ целевой фракции 1,3,3,5,5,7,7 – гептаметилциклотетрасилоксана

Структура полученного соединения была подтверждена методом спектроскопии протонного ЯМР (рисунок 7).

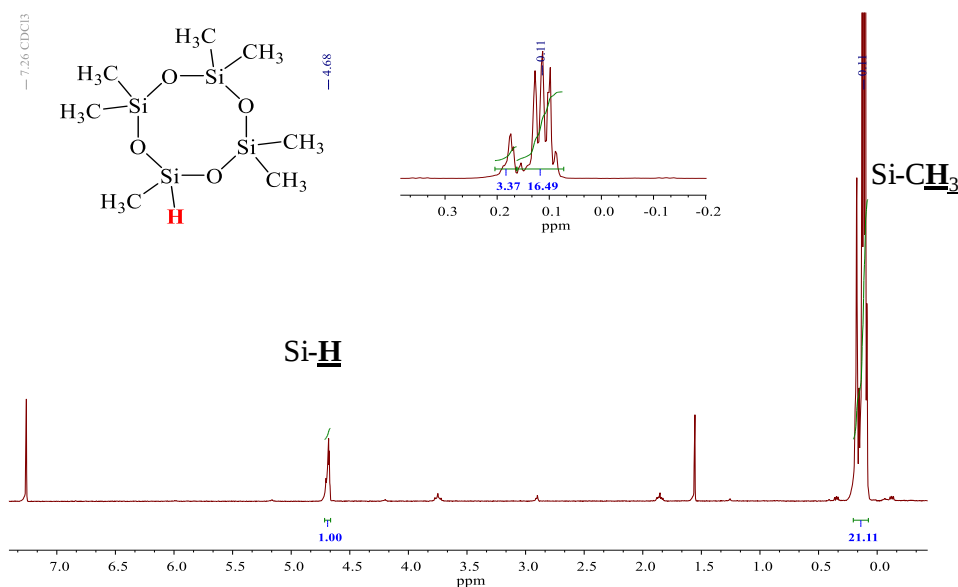


Рисунок 7 – Спектр ^1H ЯМР 1,3,3,5,5,7,7 – гептаметилциклотетрасилоксана

Таким образом, на этапе синтеза модифицирующих гидридфункциональных полупродуктов для получения гибридных дендримеров была проведена оптимизация схем получения монофункциональных диметилциклосилоксанов с различной напряженностью цикла. Были получены гидридсодержащие диметилциклосилоксаны для последующей модификации внешнего 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.

Синтез представительских рядов гибридных карбосиланциклоксилосановых дендримеров с метилциклоксилосановыми терминальными группами

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

Процесс получения таких объектов осуществляли путем проведения реакции гидросилилирования в присутствии комплекса Pt^0 в качестве катализатора в неполярном растворителе при комнатной температуре с использованием синтезированных аллилфункциональных дендримеров и моногидридфункциональных диметилциклоксилосанов (рисунок 8).

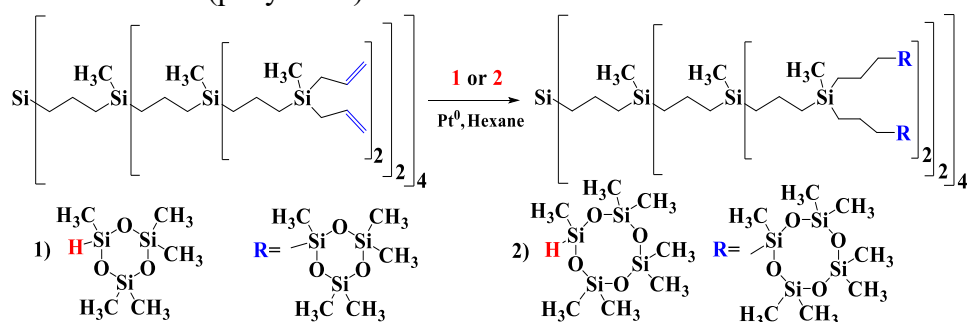


Рисунок 8 – Схема синтеза карбосилан-циклоксилосанового дендримера третьей генерации в присутствии катализатора Карстеда

Мониторинг реакции осуществляли по интенсивности сигналов протонов аллильных групп в области 4,80 м.д. и 5,74 м.д. на спектре 1H ЯМР. Их отсутствие на спектрах продукта реакции свидетельствовало о полной конверсии двойных связей аллильных групп при атоме кремния (рисунок 9).

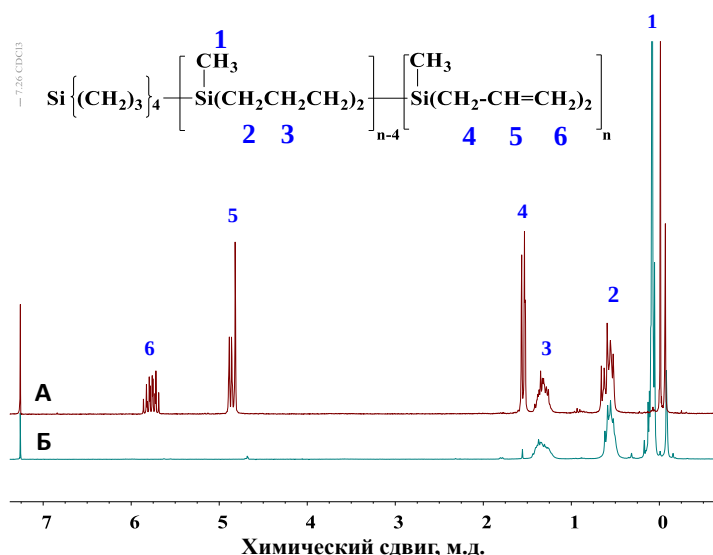


Рисунок 9 – Спектр 1H ЯМР полиаллилкарбосиланового А и карбосилан-циклоксилосанового Б дендримеров (на примере дендримера третьей генерации)

Хроматографически чистые карбосиланциклоксилосановые дендримеры G3 и G6 были получены с помощью препаративной гелепроникающей хроматографии. Чистота и

соответствие структур всех выделенных продуктов целевым гибридным дендримерам подтверждались методами ГПХ, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si .

В результате нами были получены представители двух гомологических рядов гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклов в оболочке [2]. Далее, для удобства описания свойств полученных дендримеров, ввели следующие обозначения: G-n(Dm), где n – номер генерации дендримера, m – количество силоксановых звеньев в циклосилоксановом фрагменте внешнего слоя. Молекулярная структура гибридного карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации с пентаметилциклотрисилоксановыми группами во внешнем слое – G-6(D3) – приведена на рисунке 10.

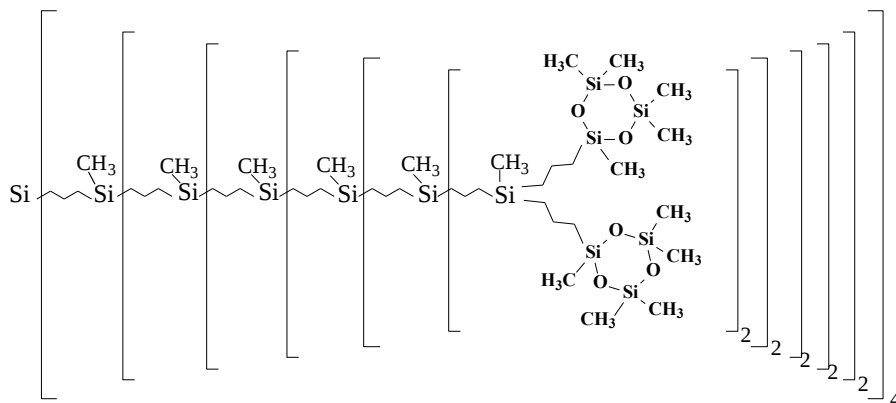


Рисунок 10 – Молекулярная структура гибридного карбосиланциклосилоксанового дендримера шестой генерации с пентаметилциклотрисилоксановыми группами во внешнем слое – G6-(D3)

В нашей работе метод ГПХ был использован для оценки эффективности очистки дендримеров от низкомолекулярных примесей, а также от высокомолекулярных продуктов, образующихся в результате побочных междендримерных взаимодействий. Все полученные образцы характеризовались узким мономодальным распределением, что следовало из данных ГПХ (рисунок 11).

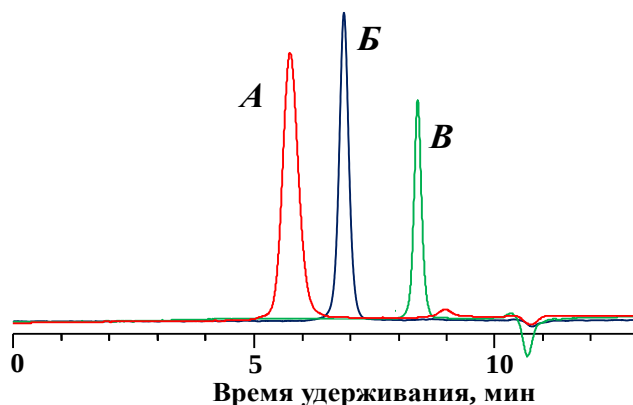


Рисунок 11 – ГПХ кривые для карбосиланциклосилоксановых дендримеров А – G-6(D3) шестой, Б – G-3(D3) третьей и В – G-0(D3) нулевой генераций

Основным методом подтверждения структуры полученных дендримеров является спектроскопия ЯМР на ядрах ^{29}Si . На рисунке 12 представлены спектры ЯМР на ядрах ^{29}Si 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.

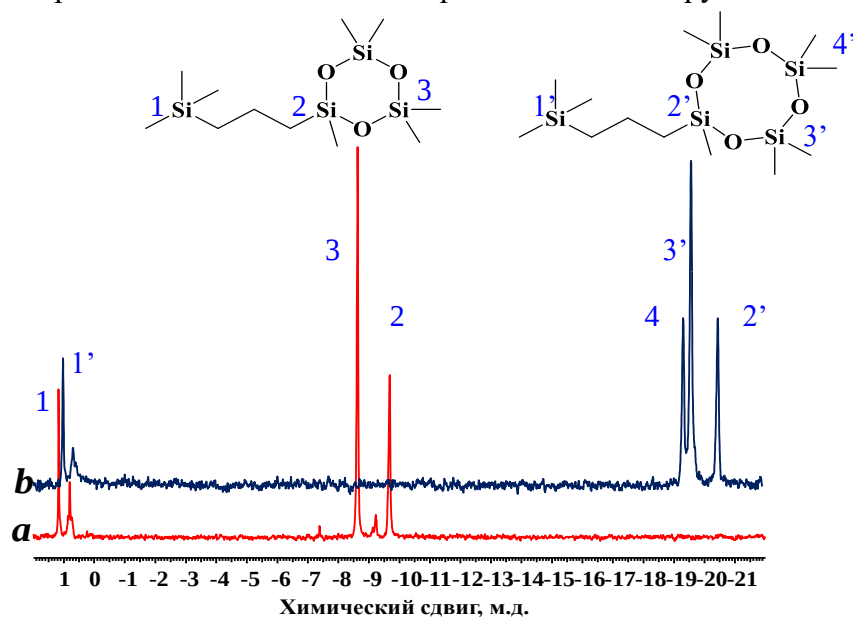


Рисунок 12 – Спектры ^{29}Si ЯМР дендримеров шестой генерации с циклосилоксановыми фрагментами для двух серий: а – пентаметилциклотрисилоксан G-6(D3); б – гептаметилциклотетрасилоксан G-6(D4)

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 – статическое светорассеяние)

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

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.

Физико-химические свойства 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.

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).

Таблица 3 – Характеристические вязкости ряда гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров

№	Соединение	f	ММ, г/моль	[η], дл/г
1	G-0(D3)	4	1030	0,02
2	G-0(D4)	32	1330	0,01
3	G-3(D3)	256	10400	0,03
4	G-3(D4)	4	12770	0,03
5	G-6(D3)	32	85370	0,03
6	G-6(D4)	256	104360	0,05
Сравнительные данные				
7	G-6(Bu)	256	36120	0,04 [1]
8	G-6(All)	256	32010	0,04 [3]
9	G-6(OTMS)	256	88780	0,03 [4]
10	G-5(L ₅ TMS)	128	63180	0,05 [5]

Bu – $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

All – $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

OTMS – $-\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$

L₅TMS – $-(\text{SiMe}_2\text{O})_4\text{SiMe}_3$

На графике зависимости характеристической вязкости растворов карбосилановых дендримеров от номера генерации для образцов с циклосилоксановым и бутильным внешним слоем [1] видно, что в случае бутильных групп и шестичленных циклов во внешнем слое дендримера кривая зависимости практически параллельна оси абсцисс, тогда

3. 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. – № 1. – P. 14-23.

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

5. 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. – № 1-2. – P. 41-48.

как увеличение размера силоксанового слоя при восьмичленных циклосилоксанах приводит к некоторому, хотя и очень слабому, росту характеристической вязкости с ростом ММ (график 1).

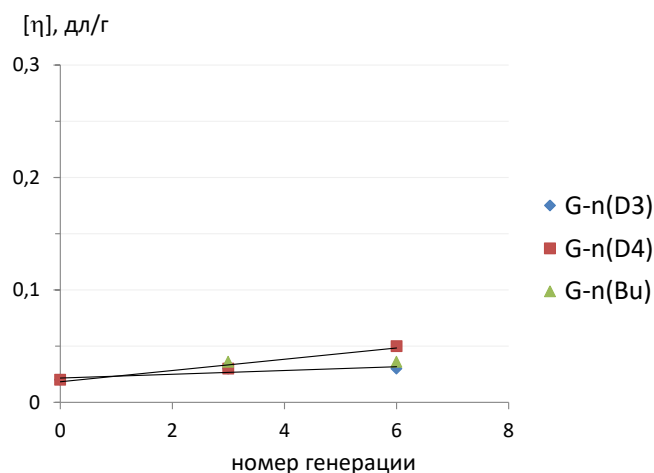


График 1 – Зависимость характеристической вязкости дендримеров с циклосилоксановыми и бутильными концевыми группами от номера поколения (n – номер генерации)

Отсутствие роста характеристической вязкости с ростом молекулярной массы (ММ) 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). Это свидетельствует об уникальной чувствительности метода при приближении к граничным условиям.

Дендримеры, внутренняя сфера которых хорошо сольватируется растворителем, могут рассматриваться как непроницаемые сферы, а, соответственно, из значений характеристических вязкостей растворов можно рассчитать гидродинамические радиусы (R) полученных дендримеров, аналогично работе [1], по формуле 1.1:

$$[\eta] = 2,5 \frac{4}{3} \pi \frac{R^3 \cdot N_A}{M} \quad 1.1$$

где M – молекулярная масса полимерной цепи, $M=m \cdot N$, N – число мономерных звеньев массой m, и N_A – число Авогадро

Полученные значения представлены в таблице 4:

Таблица 4 – Значения гидродинамических радиусов рассчитанные из данных вискозиметрии

№	Соединение	f	$[\eta]$, 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

Таким образом, полученные в работе результаты по измерениям величин характеристической вязкости синтезированных соединений позволяют констатировать закономерное увеличение гидродинамических радиусов макромолекул гибридных дендримеров с увеличением номера генерации. 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.

Исследование поверхностной активности гибридных карбосиланциклоксилановых дендримеров

Отправным моментом для исследования поверхностной активности на границе раздела фаз стало уже традиционное изучение новых производных карбосилановых дендримеров методом Ленгмюра 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 свидетельствовало о гидролитических процессах раскрытия напряженных пентаметилциклотрисилоксановых групп внешней оболочки дендримера на границе раздела фаз, в результате чего образовывались гидроксильные группы, которые взаимодействовали с поверхностью воды. Контрольным объектом служил дендример с восьмичленными силоксановыми циклическими фрагментами. Как видно из сравнения этой пары дендримеров (рисунок 13), наблюдается существенная разница в поведении дендримеров, которая возрастает с каждым новым циклом сжатие – расширение. Единственным разумным объяснением этому поведению служит раскрытие напряженного циклического фрагмента.

Раскрытие цикла наблюдалось нами впервые. Это явление может иметь большое значение для регулирования поверхностной активности карбосиланциклоксилановых систем. Впоследствии было показано, что это явление воспроизводилось и для двух других генераций дендримеров с шестичленным циклическим фрагментом в поверхностном слое молекулярной структуры исследуемых систем.

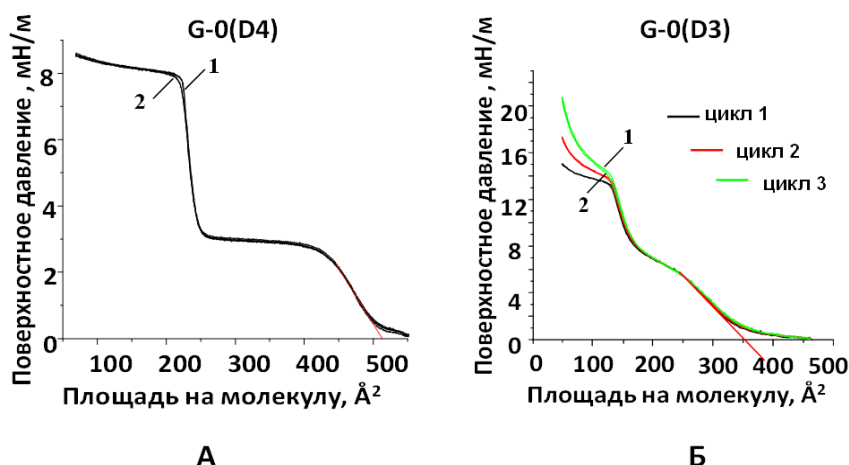


Рисунок 13 – Изотермы поверхностного давления пленок дендримеров нулевой генерации G-0(D4) - А и G-0(D3) - Б, сформированных на поверхности воды при сжатии (1) и расширения (2)

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.

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} – $50 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

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 (ϵ) для двух рядов гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешней оболочке на границе раздела фаз вода – гексан

G- n	КС : ЦС*, % масс		МФЭ (ε), мН·м ⁻¹ (вода – гексан)		
	G-n (D3)	G-n (D4)	C, мг/мл	G-n (D3)	G-n (D4)
G-0	2:8	1,5:8,5	0,1	44,5	44,1
			1	35,0	32,6
			5	28,9	33,3
G-3	4:6	3:7	0,1	34,8	42,0
			1	22,4	33,6
			5	20,6	33,7
G-6	4:6	3:7	0,1	36,3	39,2
			1	18,7	35,2
			5	15,1	28,6
* соотношение карбосилановой (КС) и циклосилоксановой частей (ЦС)					

Несмотря на то, что структура всех исследуемых дендримеров представляет собой вариант «ядро-оболочка», при котором соотношение ядра и оболочки остается практически неизменным (таблица 5), а величина поверхностной энергии меняется значительно, исследования величины межфазной энергии (МФЭ) на границе раздела фаз вода – гексан показали, что исследуемые системы проявляют поверхностно-активные свойства иного типа по сравнению с классическими ПАВ [6]. Также, исследования МФЭ показали, что в случае амфифильных карбосиланциклосилоксановых дендримеров мы имеем дело с новыми

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

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.

Функционализация поверхности гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров

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 добавок. Особенностью такого процесса в неполярной 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 (рисунок 14):

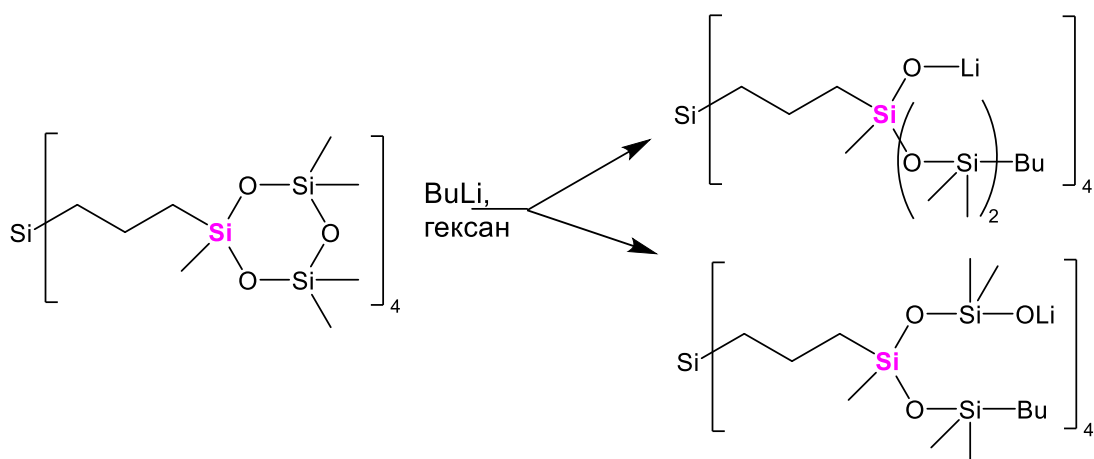


Рисунок 14 – Реакция G-0(D3) с BuLi в неполярной среде

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 (Рисунок 15).

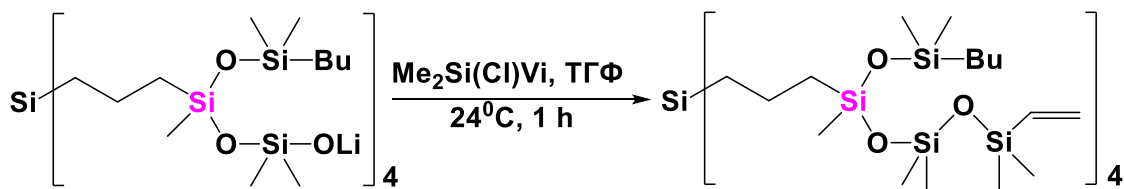


Рисунок 15 – Реакция блокирования литийокси-функционального G-0(D3)

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 была близка к 100 % (рисунок 16).

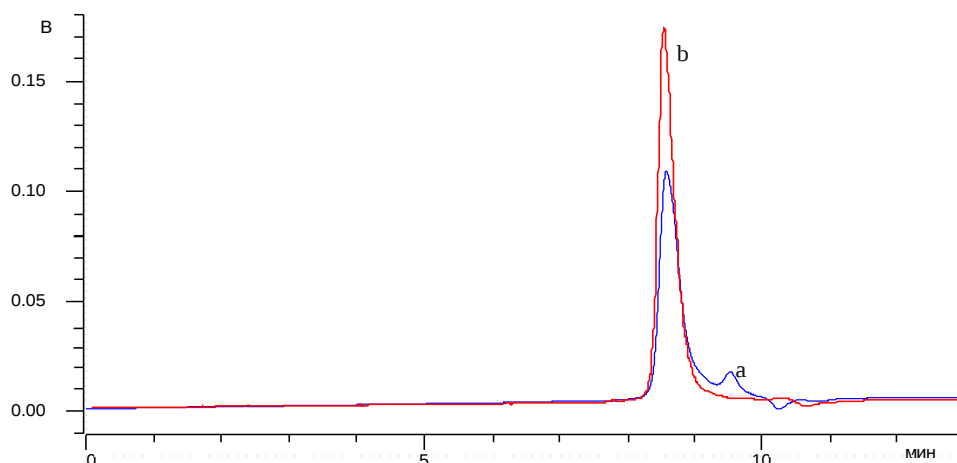


Рисунок 16 – ГПХ кривые блокированного литийокси-производного соединения G-0(D3) из реакционной массы (a) и после очистки на препаративном хроматографе, 75кДа, ТГФ (b)

Структура полученного соединения подтверждалась методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si (рисунок 17) и ^1H .

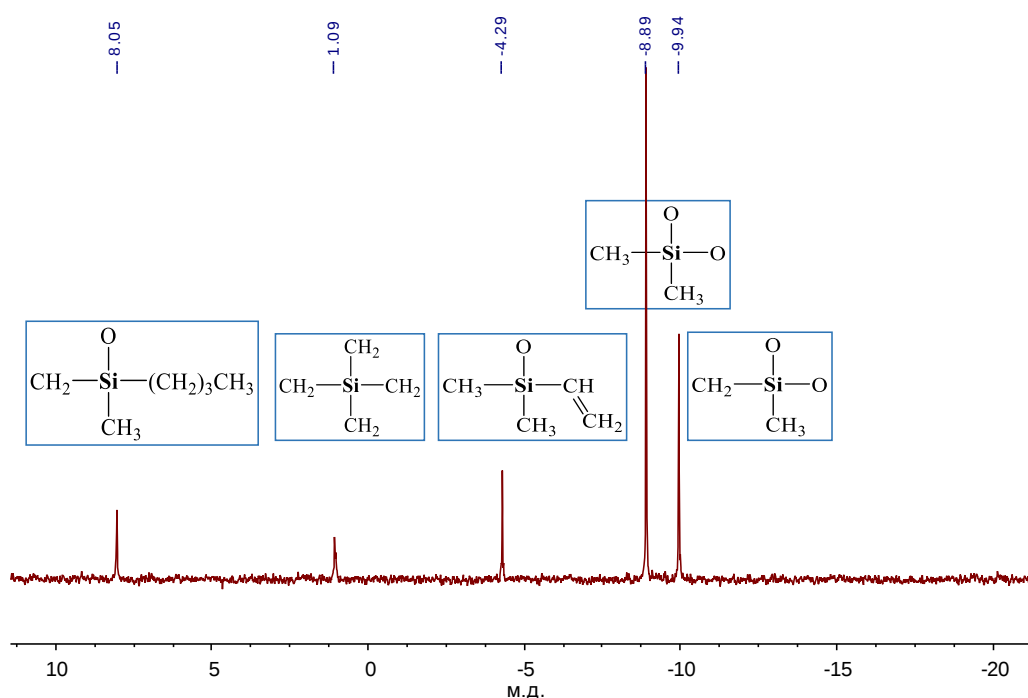


Рисунок 17 – Спектр ^{29}Si ЯМР продукта реакции блокирования литийированных концевых групп диметилвинилхлорсиланом

На спектре ^{29}Si ЯМР присутствуют сигналы атомов кремния с бутильной концевой группой (8,05 м.д.), центрального атома карбосилонового 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 спектроскопии ЯМР представлены на рисунке 18.

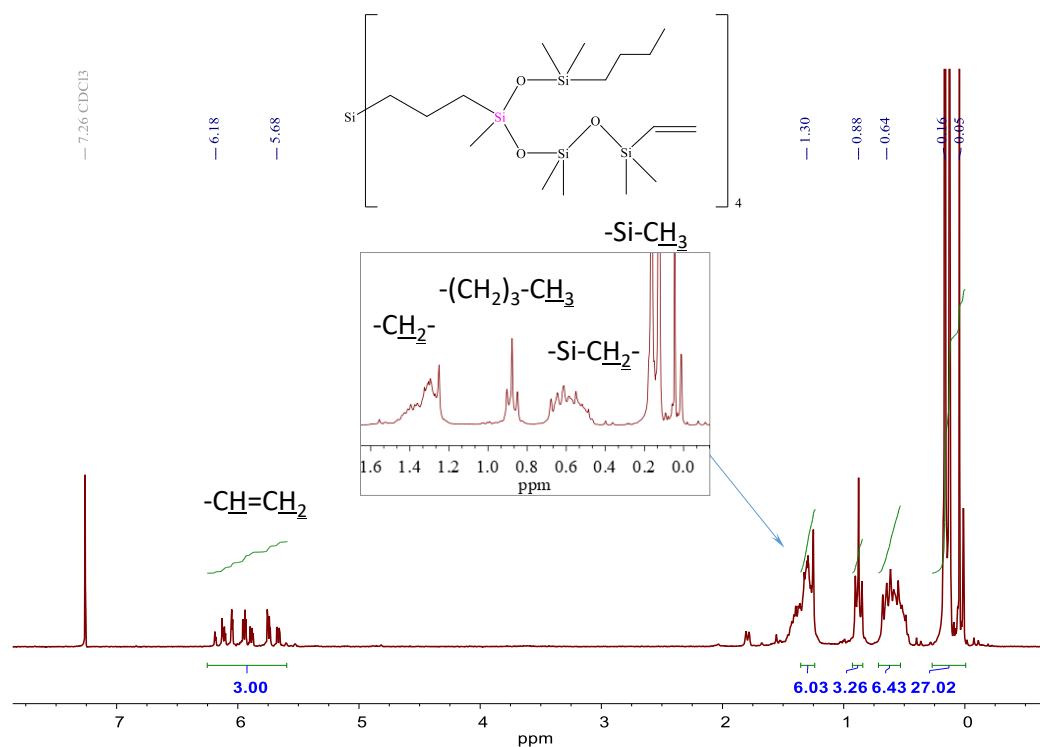


Рисунок 18 – Спектр ^1H ЯМР продукта реакции блокирования литированных концевых групп диметилвинилхлорсиланом

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. В качестве инициатора использовалась вода. Метод позволяет осуществить раскрытие терминальных циклосилоксанов и образование активных силанольных концевых групп. Добиться полной конверсии циклосилоксановых фрагментов не удалось, максимальная конверсия циклотрисилоксана составила 64%.

Для функционализации внешнего слоя гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров с ненапряженными гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое G-0(D4) в качестве катализатора использовали трифторметансульфокислоту. Процесс проводили при повышенной температуре. Для возможности осуществления анализа строения продукта получали блокированный продукт, для чего проводили реакцию в избытке гексаметилдисилоксана (ГМДС) (рисунок 19).

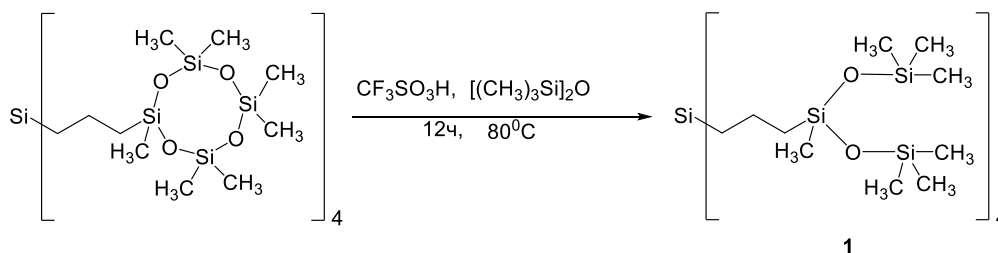


Рисунок 19 – Схема реакции получения блокированного продукта функционализации G-0(D4) в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

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 скелете остается силоксановый фрагмент минимальной длины с триметилсилильной группой на конце.

Продукт реакции раскрытия гептаметилциклотетрасилоксановых групп дендримера G-0(D4) (на рисунке 19 обозначен цифрой **1**) был выделен методом препаративной хроматографии и охарактеризован методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si . Чистота продукта была подтверждена методом ГПХ (рисунок 20).

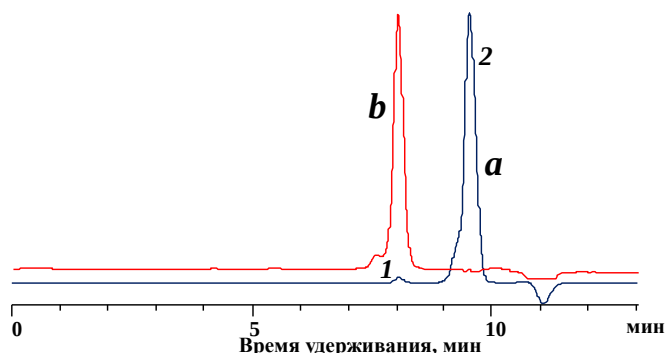


Рисунок 20 – Хроматограммы реакционной смеси при проведении реакции раскрытия циклосилоксановых концевых групп (а) (мажорный сигнал – избыток ГМДС, минорный сигнал 1 – продукт реакции) и выделенного продукта (b), 15кДа, элюэнт – ТГФ

Анализ продукта методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si (рисунок 21) показал наличие сигнала триметилсилильных групп в продукте, а при расчете интегральных интенсивностей протонов на спектре ^1H ЯМР было видно, что количество протонов в полученном соединении соответствовал расчетному значению в соответствии с вышеописанной схемой (рисунок 22).

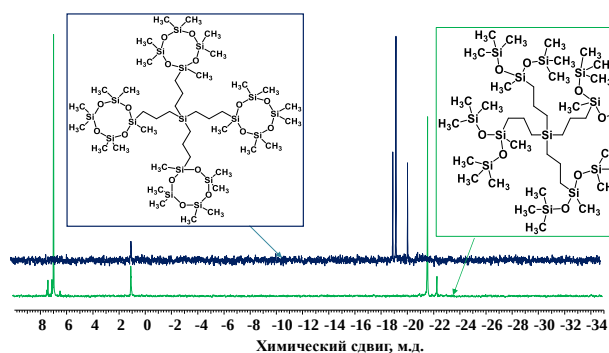


Рисунок 21 – Спектры ^{29}Si ЯМР: зеленый – продукт 1, синий – исходный дендример [G0-(D4)]

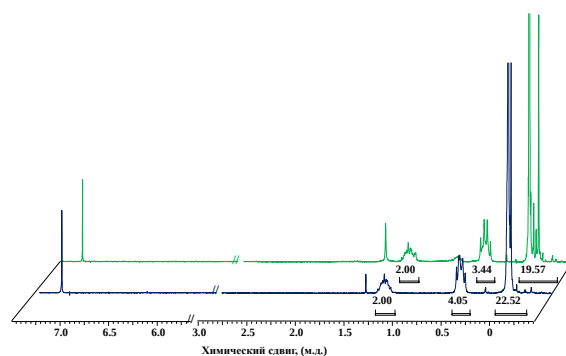


Рисунок 22 – Спектры ^1H ЯМР: зеленый – продукт 1, синий – исходный дендример [G0-(D4)]

По данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si 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.

Перспективы практического применения карбосиланциклосилоксановых дендримеров

Важной особенностью дендримеров является тот факт, что это материализованная теоретическая модель, и именно модельная составляющая является ее основным практическим применением, которая не только позволяет исследовать природу самой модели, но и, как правило, приводит к совершенствованию методов исследования, использованных в процессе изучения модели. Поэтому приращение уже довольно внушительной библиотеки моделей на основе карбосилановых дендримеров двумя представительскими рядами имеет большое значение для развития представлений о дендримерной материи.

На наших моделях были получены новые данные для зависимости температуры стеклования от молекулярной массы с ее запределением при определенной молекулярной массе [7]. 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. Синтезированный ряд гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров имеет существенно отличающийся от известных внешний слой, причем, имеющий различия и между мягким ненапряженным циклотетрасилоксановым, 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. Нашими коллегами д.х.н. Смирновой Н. Н. с сотрудниками [8] было исследовано термодинамическое поведение полученных карбосилансилоксановых дендримеров с гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в области от 6 К (-267,15°C) – (350 – 450) К (76,85 – 176,85°C), в результате были получены термодинамические параметры 3-ей и 6-ой генераций (G-3(D4) и G-6(D4)) гибридных поликарбосиланциклосилоксановых дендримеров (таблица 6).

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

Соединение	ΔT , К	$T_g \pm 1$, К	ΔC_p° , К (Т _g)	S°_{conf}	$S^\circ(0)$
			Дж(Кмоль) ⁻¹		
G3-(D4)	185 – 230	207	135±1	35±	35
G6-(D4)	185 – 230	208	139±1	36	36

7. 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.

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

Наиболее важным результатом для наших исследований является наличие второго релаксационного перехода у дендримеров высоких генераций. Действительно, дендримеры шестой генерации как с пентаметилциклотрисилоксановыми группами, так и с 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.

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 $4.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$, что ниже теоретического значения (6.2 и $7.4 \text{ \AA}$ для G-0(D3) и G-0(D4) соответственно).

По данным МУРР восстановленная форма дендримера третьей генерации G-3(D3) с шестичленными циклами в оболочке представляет собой сферу размером $31 \text{ \AA}$, внешним слоем толщиной порядка $1,5 - 2,0 \text{ \AA}$ и внутренним ядром $12-15 \text{ \AA}$. Этот размер совпадает по порядку величины с приблизительным размером одной диметилсилоксановой $\text{Si}(\text{Me})_2\text{-O-}$ группы, оцененной по разности размеров для дендримеров нулевой генерации.

Для дендримеров шестой генерации с гептаметилциклотетрасилоксановыми и пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке восстановленные формы индивидуальных макромолекул практически не отличались друг от друга.

Оба дендримера шестой генерации характеризуются сферическими формами со средними размерами $63 \text{ \AA}$, оболочка имеет толщину $3,5- 5,0 \text{ \AA}$, а ядро порядка $30-35 \text{ \AA}$.

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

В дополнение, методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) 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 $8 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. На рисунке 23 представлена топография поверхности участка $500 \times 500 \text{ нм}$ 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 на поверхности. Размер, по данным СЗМ, оказался равен $57 \text{ \AA}$. Это значение очень близко к значениям, полученным по данным МУРР - $63 \text{ \AA}$ для макромолекул дендримеров шестой генерации.

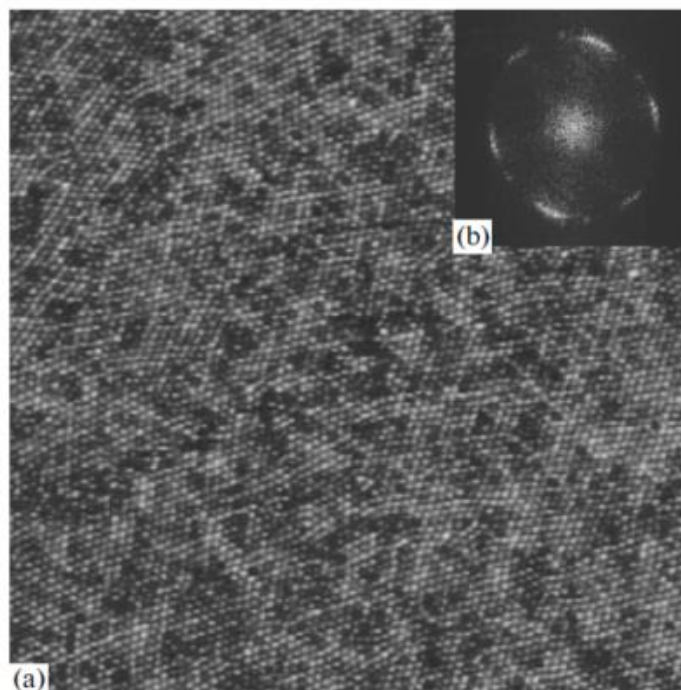


Рисунок 23 – СЗМ-топография участка поверхности 500×500 нм пленки G-6(D4), перенесенной методом Ленгмюра-Блоджетт на свежий скол слюды при поверхностном давлении 8 мНм^{-1} (а), и ее двумерное Фурье-преобразование (б)

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 и слоевую внутреннюю организацию, которая обусловлена различием электронных плотностей групп, содержащих атомы кремния и углерода. 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.

Исследования методом РСА, проведенные на полученных в данной работе гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримерах шестой генерации G-6(D4) и G-6(D3), продемонстрировали возможность формирования компактных высокоупорядоченных структур в конденсированном состоянии в плотноупакованной фазе.

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 [9].

Перспективы применения гибридных карбосиланциклоксановых дендримеров связаны с их поверхностной активностью. 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 13); во-вторых, 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; в-третьих, 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 ходу отклонения pH от нейтрального значения с увеличением номера генерации дендримера.

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

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза гибридных карбосилантри- и тетра-полиметилциклоксановых дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций. Впервые синтезированы и охарактеризованы репрезентативные ряды карбосилантри- и тетра-полиметилциклоксановых дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций, в качестве универсальных моделей способных к дальнейшим селективным химическим трансформациям.
2. Эффективность синтезированных моделей продемонстрирована 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 ($0,01 - 0,05 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$), а размеры гидродинамического радиуса подтверждены данными измерений МУРР в разбавленных растворах ($63 \text{ \AA}$).
3. Установлен факт раскрытия напряженного шестичленного циклосилоксанового фрагмента на границе раздела вода-воздух в процессе измерений изотерм Ленгмюра для

9. 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.

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.

4. 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.
5. Селективная функционализация полиметилциклосилоксан-карбосилановых дендримеров была продемонстрирована в ходе процессов раскрытия циклосилоксановых фрагментов с последующим блокированием на примере дендримеров нулевой генерации в качестве моделей. Наиболее полно и селективно процесс функционализации проходит при применении электрофильного катализатора – трифторметансульфокислоты.
6. 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 ($15,1 - 44,5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) так и ионогенные ПАВы в зависимости от pH среды ($\text{pH}=2,5 \text{ } \epsilon=14,8 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$; $\text{pH}=10,0 \text{ } \epsilon=9,7 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$).

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Thermodynamics of G-3(D-4) and G-6(D-4) carbosilane-cyclosiloxane dendrimers / N. N. Smirnova, A. V. Markin, **E. Y. Katarzhnova** et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Vol. 87, no. 4. — P. 552–559.
2. Малоугловое рентгеновское исследование строения полимеров. Карбосилановые дендримеры в растворе гексана / Э. В. Штыкова, Л. А. Фейгин, **Е. Ю. Катаржнова** 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, **E. Y. Katarzhnova** et al. // Crystallography Reports. — 2016. — Vol. 61, no. 5. — P. 815–825. (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.
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.
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 OPEN. — 2024. — Vol. 7, no. 1-3. — P. 97–99.

Патенты:

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