

На правах рукописи

АРДАБЬЕВСКАЯ СОФЬЯ НИКОЛАЕВНА

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

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

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:

Миленин Сергей Александрович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории молекулярного конструирования полимерных наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты:

Борисов Илья Леонидович

доктор 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

Шурпик Дмитрий Николаевич

кандидат химических наук, доцент кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится «11» сентября 2025 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (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 24.1.116.01 (Д 002.085.01)



доктор химических наук

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

В качестве кандидатов для синтеза гибридных дендримеров были выбраны две наиболее совершенные дендримерные системы - карбосилановая и полифениленовая. Полифениленовые дендримеры отличаются выдающейся химической и термической стабильностью, жесткостью скелета и стабильной формой. Карбосилановые дендримеры характеризуются гибкостью структуры и при этом химической стабильностью гидрофобного скелета в сочетании с высокой реакционной способностью функциональных групп. Оба типа дендримеров имеют хорошую растворимость и могут быть полностью охарактеризованы, поэтому являются идеальными моделями для изучения свойств гибридных дендримеров на их основе.

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

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

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

Основные задачи работы:

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

Научная новизна.

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

Теоретическая и практическая и значимость.

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

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология заключалась в разработке синтетического подхода для объединения в единую структуру гибкого карбосиланового ядра и жесткого полифениленового блоков. В результате оптимальным решением данной задачи стало использование реакции Cu(I) - катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC). Реализовать такой подход удалось в том числе за счет разработки удобных синтетических подходов для введения азидной группы в оболочку карбосилановых дендримеров с использованием алкильных спейсеров различной длины, а также за счет использования полифениленовых дендронов с ацетиленовой группой в фокальной точке. Строение и чистота синтезированных исходных соединений и дендримеров была подтверждена данными ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Термические свойства были исследованы методами ТГА (термогравиметрического анализа) и ДСК (дифференциальной сканирующей

калориметрии). Фазовое поведение дендримеров было исследовано методами малоуглового (SAXS) и широкоугового рентгеновского рассеяния (WAXS). Стабилизация наночастиц металла подтверждается УФ-спектроскопией и просвечивающей электронной спектроскопией (ПЭМ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой 1 и 2 генерации с коротким спейсером и карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой 1, 2, 3 генерации с длинным спейсером.
2. Синтез гибридных дендримеров двух типов, состоящих из звеньев гексафенилбензола (ГФБ) в виде жесткой полифениленовой оболочки и гибкого карбосиланового/карбосилансилоксанового дендритного ядра, с использованием Cu(I)-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения.
3. Результаты исследования термических и фазовых свойств гибридных дендримеров двух типов.
4. Синтез карбосилановых дендримеров по механизму реакции CuAAC с функциональными фрагментами в оболочке, способными к стабилизации наночастиц серебра.

Личный вклад автора состоит в критическом анализе и систематизации научных источников по тематике работы, в определении методологии исследования и постановке экспериментальных задач, проведении экспериментов с последующей характеристикой синтезированных веществ, комплексной обработке экспериментальных данных с применением физико-химических методов анализа, подготовке аналитических обзоров и статей для научных изданий, апробации результатов исследования через участие в профильных конференциях.

Достоверность полученных результатов подтверждается методами физико-химического анализа полученных соединений, а именно ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопией, ГПХ, MALDI – TOF, ТГА, ДСК, SAXS, WAXS, ПЭМ и УФ-спектроскопией. Также результаты подтверждаются экспертной оценкой рецензентов журналов, в которых опубликованы работы.

Апробация работы.

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

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

Публикации: По материалам диссертационного исследования были опубликованы 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационного исследования, научная новизна результатов и их практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности, полнота опубликования в печати и апробация результатов. **Литературный обзор** содержит разделы, посвященные синтезу и свойствам гибридных дендримеров, упорядочению в дендримерных структурах, применению клик-подходов в сборке дендримеров, в большей степени азид-алкиновому циклоприсоединению и тиол-ен присоединению. В **Экспериментальной части** подробно описывается синтез функциональных и гибридных дендримеров, их характеристика и методы исследования, используемые в работе. В третьей главе «**Обсуждение результатов**» рассматриваются несколько синтетических подходов для сборки финальных дендримеров по медь-катализируемому азид-алкиновому циклоприсоединению, несколько способов синтеза карбосилановых и карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой, гибридных дендримеров с полифениленовой оболочкой на их основе. Далее описаны термические свойства и фазовое поведение полученных гибридных дендримеров двух типов. Также приведены результаты по синтезу дендримеров с различными функциональными фрагментами в оболочке под конкретное практическое применение. В **Заключении** сформулированы основные выводы из полученных результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Для получения конечных дендримеров по реакции азид-алкинового циклоприсоединения возможно использование нескольких подходов – синтез карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой или, наоборот, с этинильной оболочкой. Синтез азидной оболочки карбосилановых дендримеров выглядит намного предпочтительней, в том числе в связи с доступностью и логикой использования реагентов.

3.1 Получение карбосилановых и карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой

На первом этапе работы нами выбран подход гидросилирования полиаллильного карбосиланового дендримера галогенсодержащей молекулой и последующим замещением галогена на азидную группу. Метод модификации карбосилановых дендримеров состоял из двухстадийного подхода, где на первом этапе проводили гидросилирование аллильных групп карбосиланового дендримера ($G1Si_5All_8$ – **1**, $G2Si_{13}All_{16}$ – **2**, $G3Si_{29}All_{32}$ – **3**) в оболочке 3-хлорпропилдиметилсиланом (**4**) и затем замещение хлорпропильных групп на азидпропильные (рис. 1). Такой подход с введением галогеновой группы в структуру и ее

последующим замещением распространен для введения азидных групп, в том числе и для получения дендримеров.

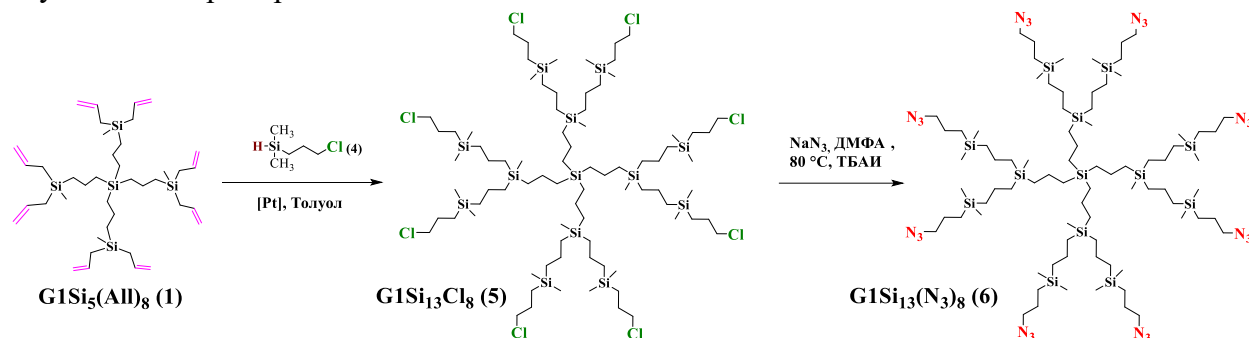


Рисунок 1 - Схема получения карбосилонового дендримера с азидопропильной оболочкой на примере 1-ой генерации $\text{G1Si}_{13}(\text{N}_3)_8$ (6)

Гидросилилирование на первом этапе проводили при комнатной температуре в растворе толуола с использованием катализатора Карстеда. Продукты были получены с количественным выходом и высокой чистотой, практически без изомеризации при присоединении (рис. 2). Замещение атома хлора на азидную группу проводили в ДМФА с небольшим избытком азид натрия и каталитическим количеством тетрабутиламмоний йодида (ТБАИ) при 80 - 100 °С в течение 24-50 часов, контролируя степень прохождения по ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 2). Таким образом, были получены 1-я, 2-я генерации карбосилоновых дендримеров с азидной оболочкой $\text{G1Si}_{13}(\text{N}_3)_8$ (6) и $\text{G2Si}_{29}(\text{N}_3)_{16}$ (8). Чистота полученных дендримеров была подтверждена методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (рис. 7), ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии. Полученные дендримеры представляли собой прозрачные, бесцветные жидкости.

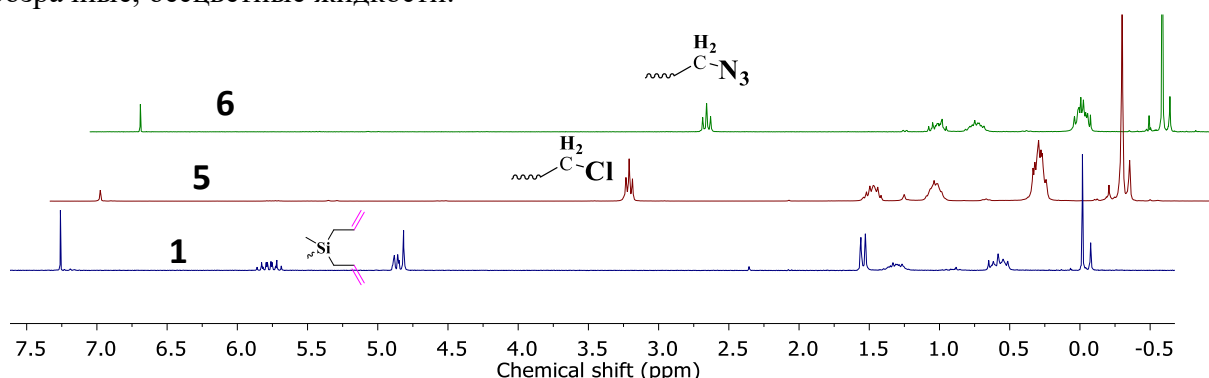


Рисунок 2 - Спектр ^1H ЯМР 1-ой генерации карбосилонового дендримера с аллильной оболочкой (1) с хлорпропильной (5) и азидопропильной оболочкой (6)

Однако разработанная схема получения карбосилоновых дендримеров 1-ой и 2-ой генерации с терминальными азидопропильными группами не позволила получить дендримеры большей генерации, так как последняя стадия нуклеофильного замещения атома хлора в хлорпропильном фрагменте на азидопропильную группу приводила к образованию высокомолекулярного продукта. В связи с этим, нами была разработана новая схема получения карбосилоновых дендримеров с терминальными азидными группами с использованием молекулы 1-(11-азидоундецил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (13), уже содержащей азидную группу в своем составе (рис. 3). Ключевая дифункциональная молекула с двумя различными типами функций - азидной и гидридсилильной - была получена в результате реакции гидросилилирования ундецененазида (11) избытком тетраметилдисилоксана (12) (рис. 4). Такой подход, использующий избыток тетраметилдисилоксана в реакции гидросилилирования для введения гидридсилильной

функции, является довольно популярным и эффективным в химии карбосилановых дендримеров. Однако, до этого момента он не был применен для введения азидных групп. Также, использование ундеценхлорида и соответствующего ундеценазида обусловлено более простым и безопасным протеканием реакции гидросилилирования, в отличие от аллилхлорида и соответствующего ему аллилазида. Введение азидной функции по реакции гидросилилирования само по себе является большой удачей, поскольку обычно гидросилилирование низкомолекулярных молекул с азидными фрагментами протекает достаточно тяжело. Соединение **13** было получено нами впервые, а его выход составил 80 %. Такая новая бифункциональная молекула открывает широкие возможности по функционализации карбосилановых и других дендримеров с использованием реакций CuAAC и гидросилилирования.

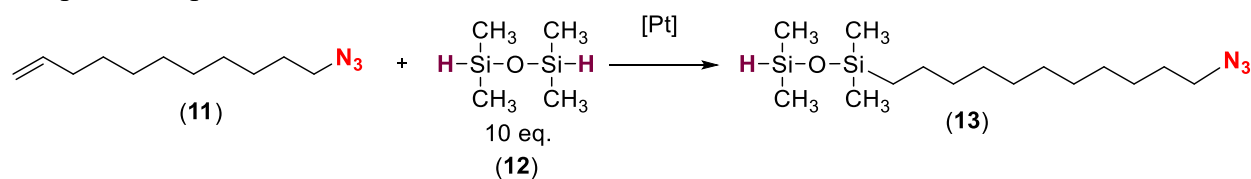


Рисунок 3 – Синтез 1-(11-азидоундецил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (13)

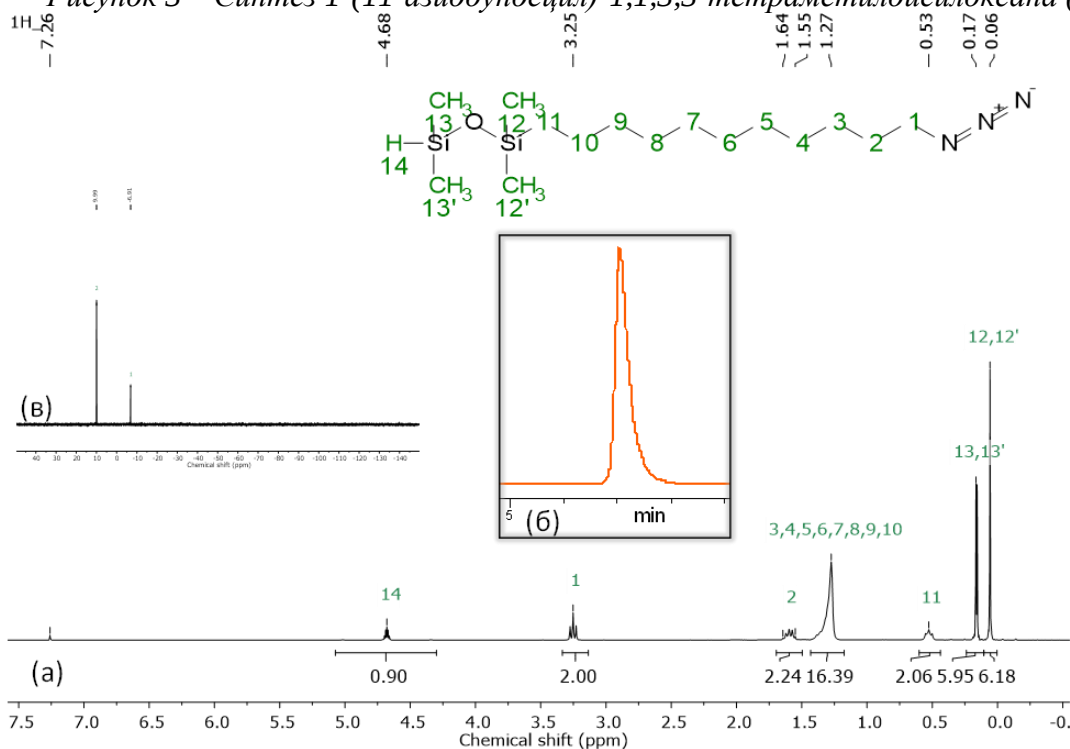


Рисунок 4 - ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) соединения **13** (а), ГПХ кривая (б), ^{29}Si ЯМР соединения **13** (в)

Последующая стадия введения функциональной азидной группы на длинном ундеценовом спейсере с диметилсилоксановым мостиком в оболочку дендримеров также протекала по реакции гидросилилирования (рис. 5). При таком подходе была исключена стадия замещения терминальных галогенов на азидные группы в дендримерах, что, по-видимому, позволило избежать побочных процессов на высоких генерациях, как это наблюдалось у ранее синтезированных дендримеров с азидными группами на периферии, полученных реакцией нуклеофильного замещения хлора на азид.

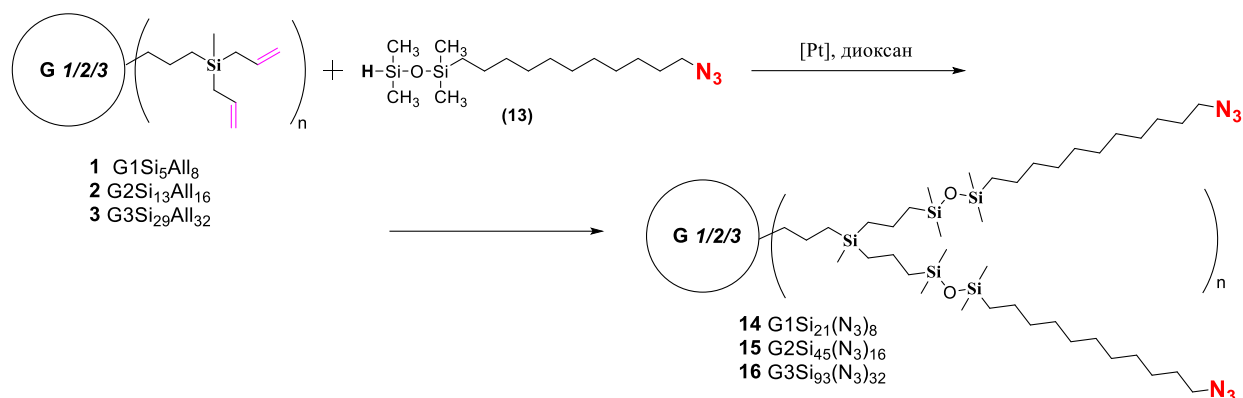


Рисунок 5 – Общая схема получения карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой

Ход реакции контролировался по данным 1H ЯМР спектроскопии (рис. 6). С 1-ой по 3-ю генерацию гидросилилирование проходило с полной конверсией аллильных групп при комнатной температуре, для 3-ей генерации - при 60 °С. Чистота дендримеров после препаративной очистки подтверждалась методом ГПХ (рис. 6). Таким образом, были получены карбосилансилоксановые дендримеры 1-ой, 2-ой, 3-ей генерации с 8-ю, 16-ю и 32-мя азидными группами (соединения **14**, **15**, **16**) соответственно, с выходом после препаративной очистки методом ГПХ - 77-80%.

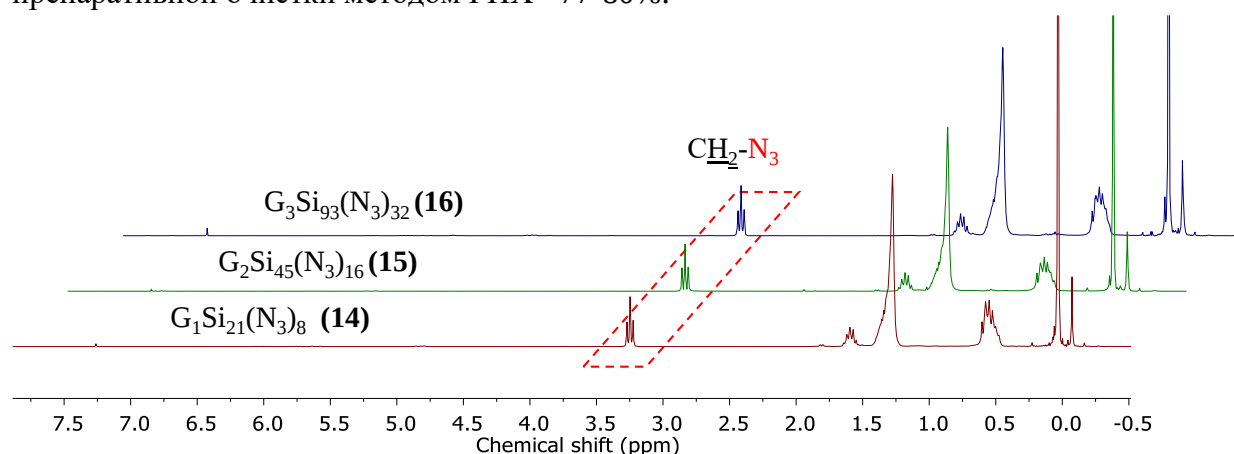


Рисунок 6 - 1H ЯМР спектры 1-ой (**14**), 2-ой (**15**), 3-ей (**16**) генерации карбосилансилоксановых дендримеров с азидной оболочкой

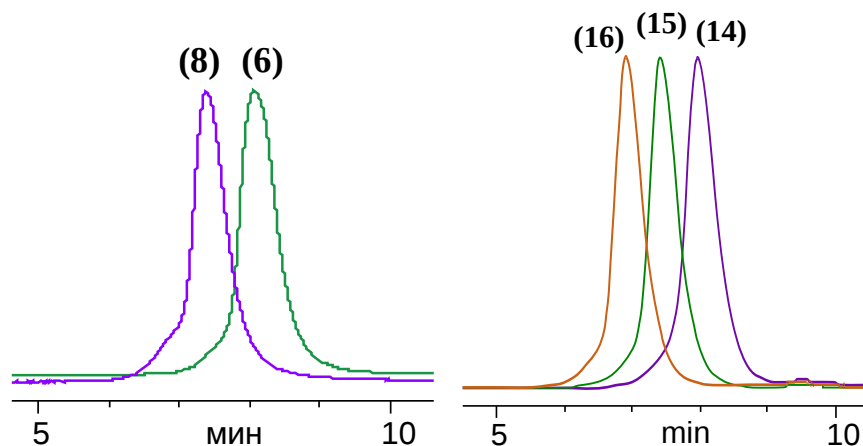


Рисунок 7 - ГПХ кривые дендримеров **6**, **8**, **14**, **15**, **16**

Карбосилансилоксановые дендримеры с азидной оболочкой представляют собой прозрачные, бесцветные на 1 генерации и чуть розоватые на последующих генерациях жидкости. Дендримеры с азидной оболочкой являются достаточно стабильными

соединениями, в отличие от дендримеров с хлорсилановой оболочкой. Известно, что азиды под воздействием УФ могут превращаться в нитрены и затем вступать в взаимодействие с непредельными связями, либо димеризоваться. Поэтому хранение таких систем требует соблюдения мер предосторожности. Полученные нами карбосилановые и карбосилансилоксановые дендримеры с азидной оболочкой не изменяют свою структуру при длительном хранении (не менее 1 года), в темноте при минусовых температурах (-5 - -15 °С).

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

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

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

Синтез гибридного дендримера проводили по реакции катализируемого медью (I) азид-алкинового циклоприсоединения с дендроном, состоящим из гексафенилбезола (ГФБ) с ацетиленовой группой (**17**) (рис. 8). Реакцию проводили с диоксане, с CuI и каталитическими количествами Et₃N. Выбор условий реакции был обусловлен растворимостью реагентов.

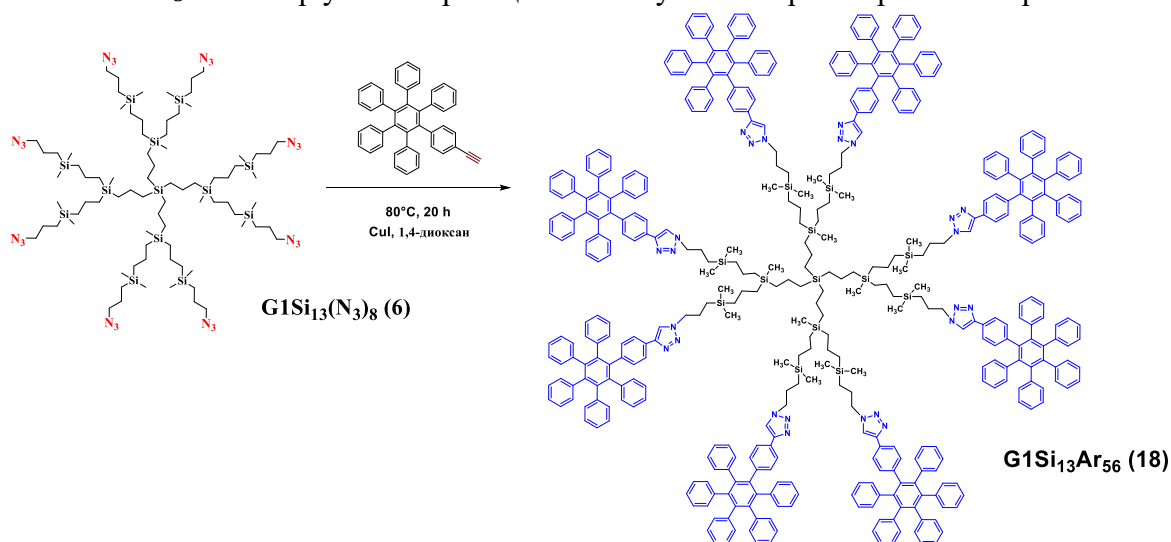


Рисунок 8 - Схема получения гибридного дендримера на примере 1-ой генерации (**18**)

Прохождение реакции контролировали по данным ¹H ЯМР спектроскопии (рисунок 9). На первой генерации гибридного дендримера (**18**) проходило полное присоединение ароматических дендронов, в то время как на второй генерации (**19**) после увеличения температуры реакции до 105 °С и времени реакции до 72 часов удалось достигнуть только 95 % конверсии азидных групп в соответствии с данными ЯМР спектроскопии (рисунок 9). Мы предполагаем, что это связано со стерическими затруднениями при присоединении объемного ароматического дендрона, возникающими уже на второй генерации. В соответствии с данными ГПХ, чистота гибридных дендримеров составила 99% для первой генерации, и 95% для второй (рис. 10).

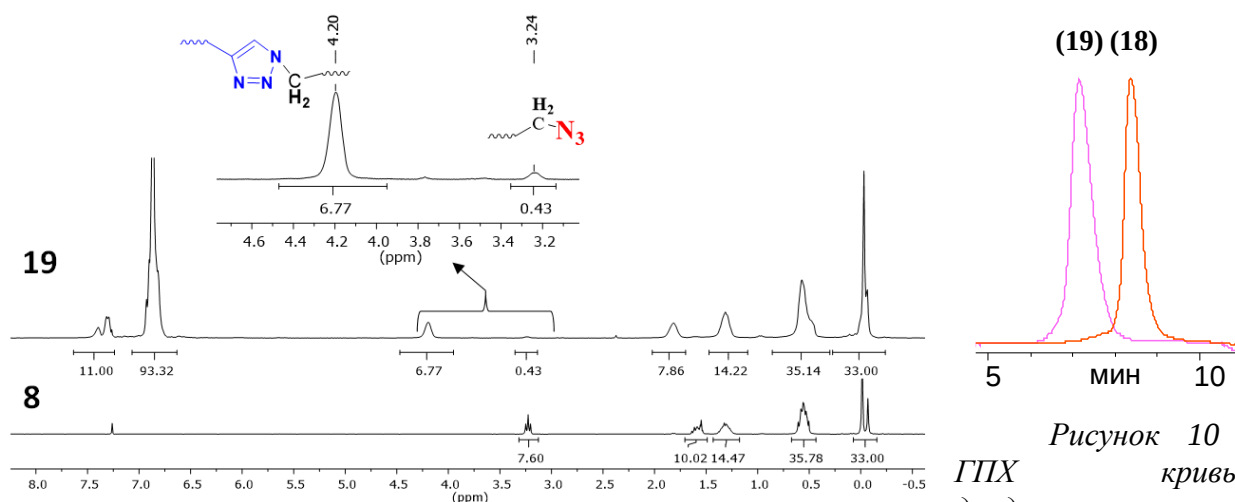


Рисунок 9 – ^1H ЯМР спектр дендримера с азидной оболочкой (8) и гибридного дендримера 2-ой генерации (19)

Рисунок 10 - ГПХ кривые дендримеров гибридных дендримеров 18 и 19

Структура дендримеров была также подтверждена ^1H , ^{29}Si , ^{13}C ЯМР спектроскопией, MALDI-TOF измерениями.

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

3.3 Получение гибридных дендримеров с длинным спейсером между ядром и оболочкой

Для проверки влияния длинного спейсера из алифатической цепочки (C11) и дисилоксанового фрагмента на упорядочение гибридных дендримеров были синтезированы гибридные дендримеры с длинным спейсером между карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой. Для этого провели реакцию Cu (I) катализируемого «клик» присоединения между карбосилансилоксановыми дендримерами с азидной оболочкой (14, 15 и 16) и ацетиленовым производным гексафенилбензола (17) (рис. 11).

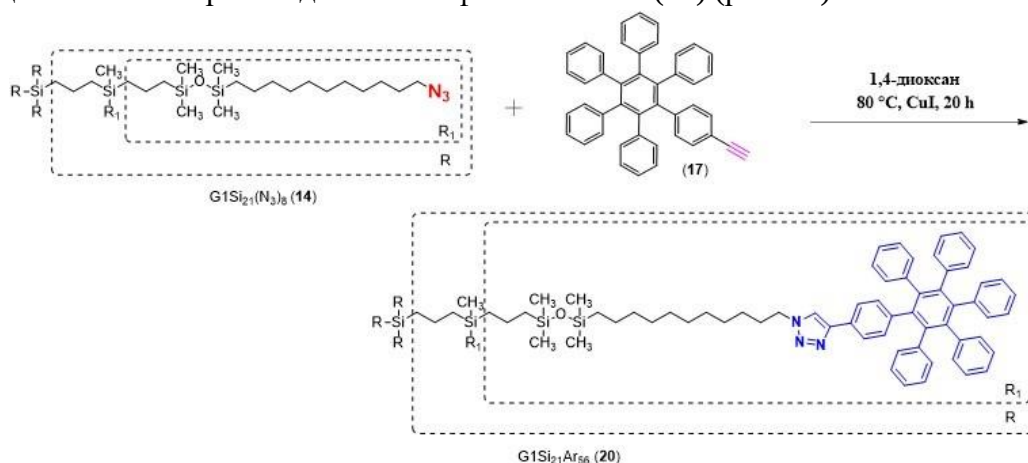


Рисунок 11 – Синтез гибридных дендримеров на примере $G_1\text{Si}_{21}\text{Ar}_{56}$ (20)

Реакцию проводили в диоксане при 80 °С. Использование длинного гибкого спейсера позволило достигнуть полной конверсии азидных групп, что подтверждается отсутствием сигналов при 3.25 м.д., соответствующего метиленовым протонам при азидной группе ($-\text{CH}_2-\text{N}_3$) на ^1H спектре ЯМР (в качестве примера дендример первой генерации 20, рис. 12).

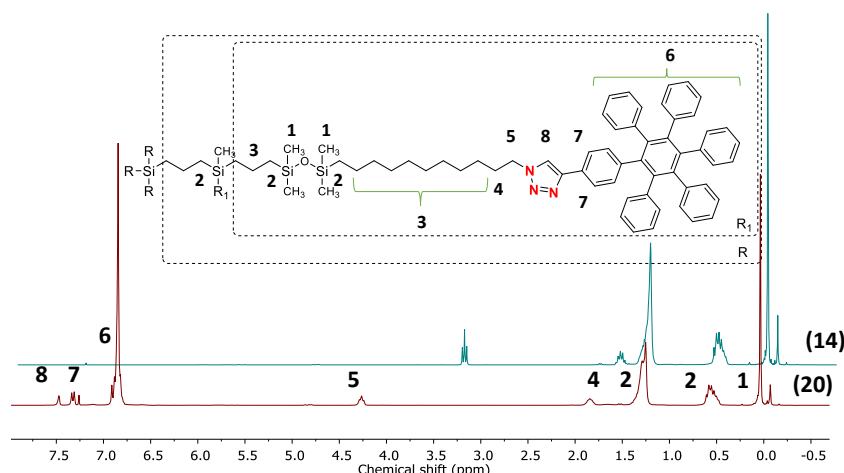


Рисунок 12 - ^1H ЯМР $\text{G}_1\text{Si}_{21}\text{Ar}_{56}$ (20) в сравнении с $\text{G}_1\text{Si}_{21}(\text{N}_3)_{56}$ (14)

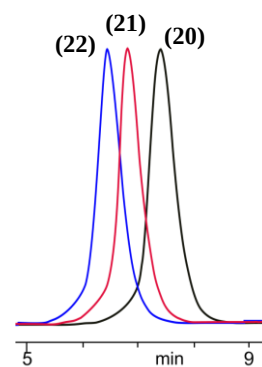


Рисунок 13 - ГПХ кривые дендримеров гибридных дендримеров 20 – 22

Чистота гибридных дендримеров по данным ГПХ после очистки от избытка моноэтилгексафенилбензола составила 98-99 % (рис. 13). Структура и чистота синтезированных исходных соединений и дендримеров были подтверждены с помощью ГПХ, ЯМР-спектроскопии ^1H , ^{13}C и ^{29}Si .

Таким образом, были получены гибридные дендримеры с карбосилансилоксановым ядром, длинным спейсером и полифениленовой оболочкой по реакции CuAAC с 1-ой по 3-ю генерацию.

3.4 Физико-химические свойства гибридных дендримеров

3.4.1 Термические свойства гибридных дендримеров с коротким спейсером

Полифениленовые дендримеры – это термически стабильные дендримеры, не имеющие термических переходов до температуры разложения, их температура стеклования находится выше температуры разложения, в то время как для карбосилановых дендримеров температура стеклования варьируется в пределах -119 – $(-87)^\circ\text{C}$ в зависимости от номера генерации и типа оболочки (аллильной или бутильной).

Термическую стабильность гибридных дендримеров $\text{G}_1\text{Si}_{13}\text{Ar}_{56}$ (18) и $\text{G}_2\text{Si}_{29}\text{Ar}_{112}$ (19) определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе и в аргоне. Ранее было обнаружено, что ароматическая оболочка в основном определяет характер процесса термического разложения в гибридных дендримерах, состоящих из гибкой внутренней части и жесткой оболочки. Для представленных здесь дендримеров кривые потери массы дендримеров 18 и 19 на воздухе имели два режима (рис. 14а). Первый режим начинался при температуре около 360°C (потеря веса 5%) для 18 и 340°C (потеря веса 5%) для 19 и был связан с разложением карбосилановой структуры. При температуре около 450°C наблюдалось плато, связанное полным разложением карбосилановой части и переходом ко второй стадии, которая начинается после 550°C . Вторая стадия термического разложения была ответственна за разложение ароматического внешнего слоя дендримеров. Процесс завершился при 650°C с остаточным коксом 5%. Термическая стабильность дендримеров в аргоне была несколько выше, чем на воздухе, а разложение происходило в один этап, начиная с 380 - 390°C и заканчивая при 600°C с остаточным коксом менее 10 % для обоих дендримеров. Как и в случае ТГА на воздухе, начало температуры разложения для обоих дендримеров при 380°C соответствовало термическому разрушению карбосилановых связей (рис. 14б). Небольшое количество коксового остатка (5-10%) связано с наличием полифениленовой оболочки, которая, по-видимому, не дает образовываться сетке в процессе окисления и разрушения

связей карбосиланового ядра, в отличие от карбосилановых дендримеров с бутильной оболочкой. Как видно из кривых ТГА, термическое разложение **18** и **19** протекало практически аналогично. Хотя количество жестких терминальных блоков увеличивалось пропорционально увеличению генерации карбосиланового ядра, соотношение между жесткими и гибкими компонентами системы оставалось постоянным для **18** и **19**. Мы считаем, что это является ключевым фактором отсутствия существенных различий в поведении дендримеров при термическом разложении. В то же время различия в кривых ТГА в аргоне и на воздухе свидетельствуют о вкладе окисления в процесс разложения.

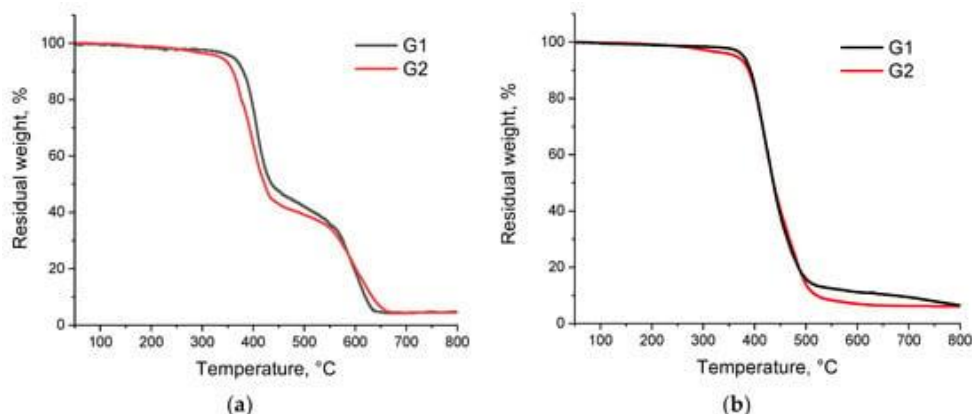


Рисунок 14 – кривые ТГА гибридных дендримеров $G1Si_{13}Ar_{56}$ (**18**) и $G2Si_{29}Ar_{112}$ (**19**) на воздухе (а) и в аргоне (б) при скорости нагрева 10 °/мин

3.4.2 Термические свойства гибридных дендримеров с длинным спейсером

Термические свойства гибридных дендримеров с длинным спейсером также определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе и в аргоне (рис. 15). Для представленных дендримеров кривые потери массы на воздухе имеют двухступенчатый характер, как и у гибридных дендримеров с коротким спейсером. Резкая потеря массы в области 365-430 °C соответствует разложению гибкой кремнийорганической части дендримера, а вторая ступень в области 520-650 °C соответствует разложению фениленовых фрагментов, что согласуется с литературными данными и подтверждается данными дифференциального термического анализа (ДТА). Разница в термической стабильности между разными поколениями незначительна (рис. 15). Однако в диапазоне 410-560 °C наблюдаемая разница в скорости разложения может быть связана с небольшим уменьшением доли более термически стабильной ароматической части в дендримерах от 1-ой до 3-ей генерации. Термическое разложение в инертной атмосфере происходит в одну стадию в интервале 383-515 °C, при этом остаточное содержание кокса составляет менее 10 % для всех дендримеров. Мы полагаем, что отсутствие существенных различий в термической стабильности дендримеров разных поколений обусловлено, как было установлено ранее на гибридных дендримерах с коротким спейсером, практически постоянным соотношением между жесткой и гибкой частями дендримеров по мере увеличения номера поколения.

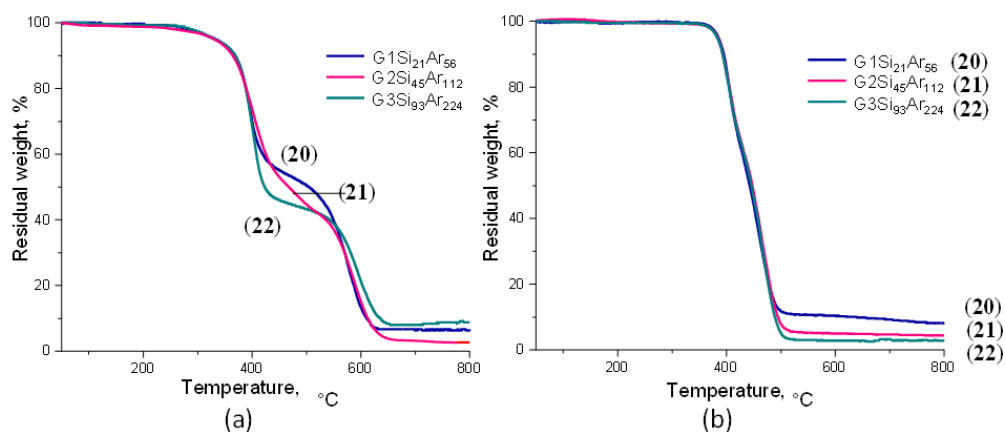


Рисунок 15 - ТГА-спектры дендримеров 20, 21, 22 в воздухе (а) и в аргоне (б) при скорости нагрева 10 °/мин

3.4.3 Фазовое поведение дендримеров с коротким спейсером

По данным ДСК гибридные дендримеры с полифениленовой оболочкой на коротком спейсере, полученные по реакции CuAAC, демонстрировали пик плавления и пик кристаллизации в циклах нагрев-охлаждение (рис. 16). Это контрастирует с ранее синтезированными гибридными дендримерами с полифениленовой оболочкой, связанной с карбосилановым ядром через гексадиеновый цикл, демонстрирующими только температуру стеклования. Термическое поведение дендримеров G1Si₁₃Ar₅₆ (**18**) и G2Si₂₉Ar₁₁₂ (**19**) оказалось схожим независимо от номера генерации. При первом нагревании до 350 °C оба полученных дендримера показали широкие пики, соответствующие холодной кристаллизации и плавлению с экстремумами при 213 °C и 306 °C и при 212 °C и 312 °C для **18** и **19**, соответственно. Дальнейшее охлаждение **18** показало два пика кристаллизации. Узкий пик при 220 °C сопровождается диффузным пиком при 240 °C. Здесь следует отметить, что ΔH кристаллизации и плавления были близки (табл. 1). Для **19** при охлаждении узкий пик кристаллизации наблюдался только при 225 °C и ΔH при кристаллизации была несколько ниже, чем при плавлении (табл. 1).

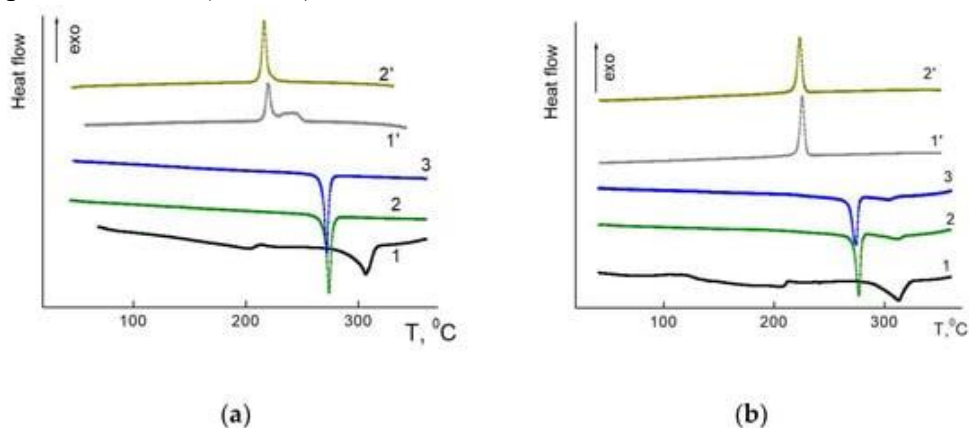


Рисунок 16 – ДСК кривые для первого, второго и третьего циклов нагрев-охлаждение для **18** (а) и **19** (б)

Таблица 1 - Параметры фазового поведения дендримеров в циклах нагрев-охлаждение.

Циклы		G1Si ₁₃ Ar ₅₆ (18)					G2Si ₂₉ Ar ₁₁₂ (19)				
		T _{сс} , °C	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _{крис} , °C	ΔH _{крис} , Дж/г	T _{сс} , °C	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _{крис} , °C	ΔH _{крис} , Дж/г
1	Нагрев	213	306	31	-	-	212	312	23	-	-
	Охлаждение (1')	-	-	-	220/240	29	-	-	-	225	19
2	Нагрев	-	273	31	-	-	-	276/311	21/23	-	-
	Охлаждение (2')	-	-	-	216	25	-	-	-	223	19
3	Нагрев		271	29	-	-		273/303	20/22	-	

При втором цикле нагревания-охлаждения поведение обоих дендримеров изменилось. Хотя пики холодной кристаллизации отсутствовали, новые полученные фазы плавилась при более низких температурах (273-276 °C), чем в первых циклах. Кроме того, для **19** остаточный эффект низкой интенсивности наблюдался при температуре 311 °C, близкой к плавлению в первом цикле. При охлаждении температурные пики кристаллизации в основном совпадали с пиками первого цикла для обоих образцов (табл. 1, рис. 16). ΔH плавления и кристаллизации для первого и второго циклов также совпадали для обоих дендримеров. Однако стоит отметить, что в целом во втором цикле ΔH была выше для **18** по сравнению с **19**, что свидетельствует о более высоком содержании упорядоченной фазы в **18**. В третьем цикле нагрева фазовое поведение обоих дендримеров совпадало с таковым во втором цикле.

Изменение температуры и сужение пика плавления дендримеров в последующих циклах нагревания-охлаждения позволяет предположить, что полученные образцы дендримеров имеют неравновесную поликристаллическую структуру. Постепенный нагрев образцов до 350 °C сопровождался отжигом и рекристаллизацией метастабильных ансамблей дендримеров.

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

Оба дендримера проявляли сходное фазовое поведение независимо от генерации. Однако образец с меньшей молекулярной массой (первая генерация) формировал более узкие пики SAXS/WAXS, что соответствует крупным кристаллитам (~27 нм) против 11 нм для второй генерации (расчёт по уравнению Шеррера). Дополнительные исследования на синхротроне (BIOSAXS, режим WAXS) подтвердили кристаллизацию.

Интересно, что дифракционные картины для разных поколений практически не отличались, что указывает на кристаллизацию исключительно ароматических терминальных групп без участия гибкого ядра. Анализ ~30 пиков выявил гексагональную решётку (P6₃cc,

$a=b=50$ Å, $c=11.6$ Å, $R_{wp}=1.4\%$). Параметры ячейки оставались стабильными при изменении ядра, несмотря на разницу в диаметрах молекул: 62 Å у $G_1Si_{13}Ar_{56}$ (**18**) и 68 Å $G_2Si_{29}Ar_{112}$ (**19**). Длина стэкинга функциональных ароматических групп такой «пропеллерной» формы равна 9–10 Å, как сообщается в других работах, и можно предположить плоскую организацию молекул в кристаллической ячейке. Степень кристалличности оценивалась в диапазоне 50–57%, причём для второй генерации она была ниже (по данным ДСК: 46 Дж/г для **18** и 32 Дж/г для **19**). Это связано с тем, что у **18** массовая доля кристаллизующейся оболочки относительно аморфного ядра несколько выше, чем у **19**. Таким образом, с увеличением генерации гибкого ядра степень кристалличности гибридных дендримеров снижается, поскольку доля аморфной составляющей возрастает по сравнению с кристаллизующейся частью.

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

Данные ДСК демонстрируют наличие пиков плавления и кристаллизации в исследуемых гибридных дендримерах с длинным спейсером при циклах нагрев-охлаждение (рис. 17). Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что на температуру плавления влияет не только внешняя полифениленовая оболочка, но и карбосилан-силоксановое ядро дендримера. Использование длинного алифатического фрагмента и тетраметилсилоксанового мостика между ядром и оболочкой приводит к более низким температурам плавления по сравнению с системами, содержащими короткие (C3) углеводородные цепи между гибким карбосилановым и жестким фениленовым блоками. Теплота фазовых переходов последовательно уменьшается от первой к третьей генерации с резким падением между второй и третьей, что, по нашему мнению, связано с уменьшением степени упорядоченности макромолекулы дендримера 3-ей генерации.

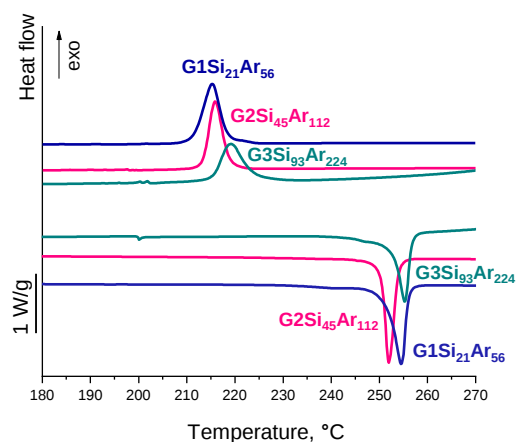


Рисунок 17 - ДСК $G_1Si_{21}Ar_{56}$ (**20**), $G_2Si_{45}Ar_{112}$ (**21**) и $G_3Si_{93}Ar_{224}$ (**22**)

Таблица 2 - Термические и структурные свойства отожженных гибридных дендримеров

Дендример	$T_{пл},$ °C	$\Delta H_{пл},$ Дж/г	$T_{крст},$ °C	$\Delta H_{крст},$ Дж/г	$T_{д5\%},$ °C		$\alpha_{CD},$ %	$I_{CSL},$ нм (100)	$I_{CSL},$ нм (112)
					воздух	аргон			
20	255	32	215	29	333	385	52	>17	>9
21	253	28	213	24	334	384	58	>13	>8
22	255	18	219	14	334	383	52	>19	>9

На кривых SAXS/WAXS наблюдаются резкие брэгговские пики после отжига, подтверждающие кристаллизацию образцов. Дифракционные картины идентичны для всех

генераций, что указывает на доминирующую роль упорядочения терминальных гексафенилбензольных (ГФБ) групп. Аналогичное поведение ранее наблюдалось у дендримеров с короткими спейсерами (18, 19). Индексация данных показывает образование моноклинной решётки ($a=51.7 \text{ \AA}$, $b=4.97 \text{ \AA}$, $c=11.6 \text{ \AA}$, $\beta=84.4^\circ$), в отличие от гексагональной упаковки у 18 и 19 (рис. 18). Плотность кристаллической фазы (1.12 г/см^3) ниже, чем у аналогов без длинного спейсера (1.25 г/см^3). Степень кристалличности (α_{CD}) близка к массовой доле ГФБ-групп, что подтверждает их полную кристаллизацию. Независимо от размера ядра остаются одинаковыми размеры кристаллитов.

Отношение длины контура плеча дендримера к наиболее удаленному фрагменту ГФБ остается постоянным для всех генераций и близко к 2-ум, однако упаковка этих групп, вероятно, более затруднена для дендримеров более высоких генераций. Пропеллерообразная форма жестких терминальных групп играет ключевую роль в кристаллизации дендримеров и их температурной стабильности.

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

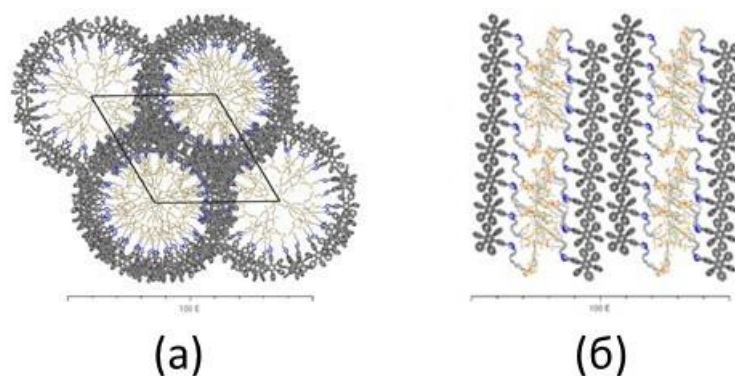


Рисунок 18- Модели упаковки по данным порошковой дифракции дендримеров (а) с короткими спейсерами (гексагональная фаза) и (б) дендримеров с длинными спейсерами (моноклинная кристаллическая решетка)

Таким образом, гибридные дендримеры с полифениленовой оболочкой с карбосиловым ядром и карбосилансилоксановым ядром, полученные по реакции CuAAC, склонны к кристаллизации и образуют упорядоченные мотивы благодаря наличию гексафенилбензольных терминальных единиц. Способность к кристаллизации у обоих типов гибридных дендримеров не зависит от поколения дендримеров, однако отличается тип симметрии. У гибридных дендримеров с короткими спейсерами образуется гексагональная решетка. Мы полагаем, что длинные алкильные спейсеры с дисилоксановым фрагментом способствуют формированию моноклинной кристаллической решетки за счет уменьшения влияния ядра на упорядочение ГФБ единиц (рис. 18). Как и в случае карбосиловых дендримеров с мезогенными группами, удлинение плеч дендримера приводит к переходу от колончатой к слоистой упаковке при сохранении взаимодействия между всевозможными фрагментами ГФБ.

3.5 Перспективы практического применения карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой

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

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

Ниже показана возможность применения полученных в диссертационной работе карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой в качестве универсальной матрицы для клик-присоединения любых лигандов и последующего практического использования, например, для стабилизации наночастиц серебра.

3.5.1 Получение триазолсодержащих дендримеров с функциональной оболочкой

Ряд новых карбосилановых дендримеров был синтезирован с двумя типами аминокислотных функциональных оболочек с триазолами: диметиламинной ($G_1Si_{13}(NMe_2)_8$ - **25** и $G_2Si_{29}(NMe_2)_{16}$ - **26**) и пиридин-2-иловой ($G_1Si_{13}(C_5H_4N)_8$ - **27** и $G_2Si_{29}(C_5H_4N)_{16}$ - **28**). Дендримеры были получены по реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой медью (CuAAC), между ранее полученными карбосилановыми дендримерами 1ой, 2ой генерации с азидопропильной оболочкой (**6** и **8**) и N,N-диметилпропаргиламином (**23**) / 2-этилпиридином (**24**) (рис. 19).

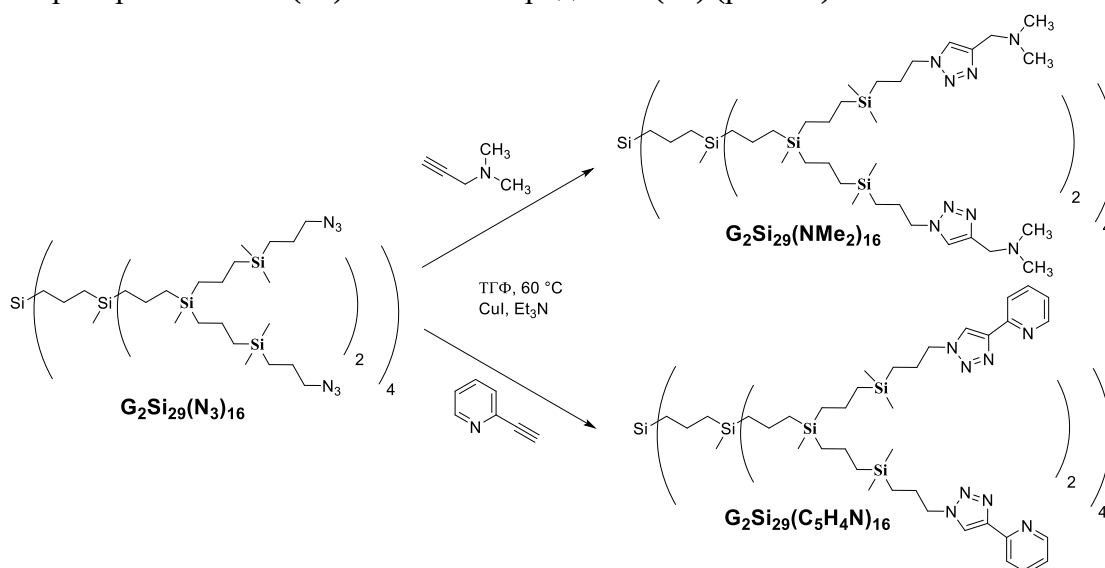


Рисунок 19 - Схема получения $G_2Si_{29}(NMe_2)_{16}$ (**26**) и $G_2Si_{29}(C_5H_4N)_{16}$ (**28**)

Сочетание гетероциклических 1,2,3 – триазольных колец с сопряженным пиридином и диметиламинными хелатирующими группами позволяет использовать такие структуры для координации ионов благородных и переходных металлов – Au, Ag, Pt, Pd, а также, например, для стабилизации узкодисперсных наночастиц серебра. Именно поэтому 2-этинилпиридин (24) и 1,1-диметилпропаргиламин (23) были выбраны для функционализации карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой.

CuAAЦ проводили в сухом ТГФ при 60 °С с 1% мольн. CuI. Ход реакции отслеживали по ^1H ЯМР по исчезновению сигналов характерных групп CH_2 при азиде и появлению новых, соответствующих успешному прохождению CuAAЦ. Структура полученных соединений доказана ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопией для всех соединений и ГПХ (рис. 20) для G1- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (27) и G2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (28).

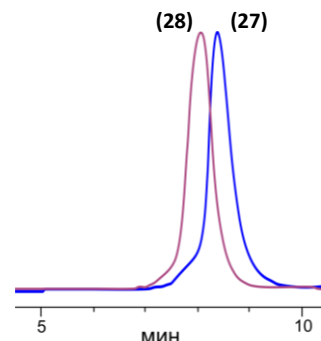


Рисунок 20 – ГПХ кривые дендримеров 27 и 28

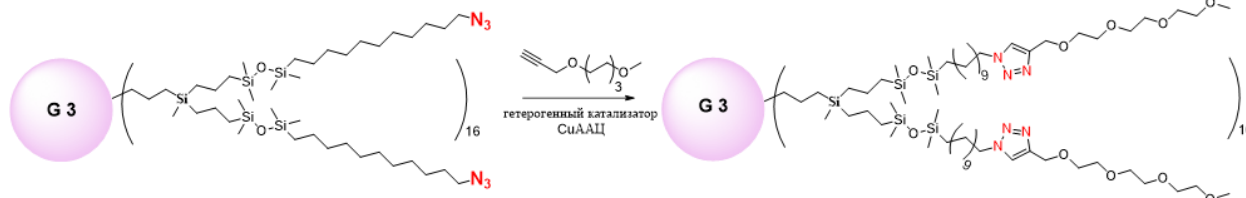


Рисунок 21 – получение $\text{G}_3\text{Si}_{93}(\text{TEG})_{32}$ (соединение 29)

Сополимеры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и олигоэтиленгликоля (ОЭГ), а также ПЭГ-модифицированные наночастицы и дендримеры находят широкое применение в биомедицине и катализе. Поэтому мы также показываем возможность функционализации олигоэтиленоксидными фрагментами (монопропаргиловым эфиром триэтиленгликоля, мТЭГ) карбосилансилоксанового дендримера через азид-алкиновое циклоприсоединение с использованием гетерогенного катализатора (рис. 21). Синтез гетерогенного катализатора и его структура подробно описаны в нашей работе. Преимущества использования гетерогенного катализатора заключаются в уменьшении токсичности продукта за счет уменьшения остаточной меди, простоте отделения продукта от катализатора и возможности его повторного использования.

Реакцию с мТЭГ-эфиром проводили в течение 6 часов при 60 °С до полной конверсии азидных групп без использования растворителя. Очистка продукта (29) методом препаративной хроматографии позволила получить целевое соединение в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 60 %. Структура дендримера подтверждена комплексом методов, включая ^1H , ^{13}C , ^{29}Si спектроскопию и ГПХ (рис. 22).

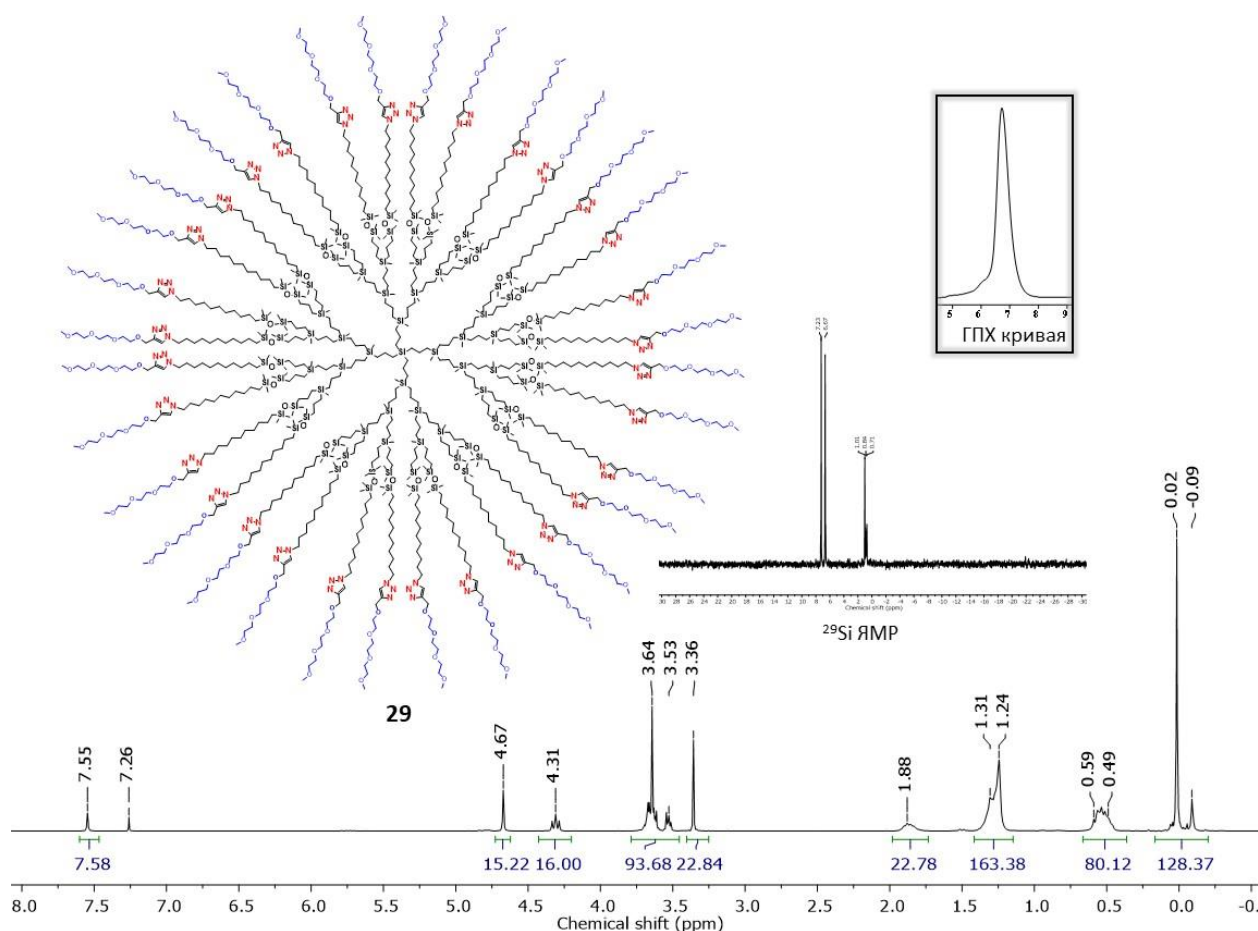


Рисунок 22 - структура дендримера **29**, полученного реакцией *SiAAЦ*, его спектры ЯМР ^1H , ^{29}Si и кривая ГПХ

3.5.2 Стабилизация наночастиц металлов

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

Дендримеры 1-ой и 2-ой генерации с хелатирующими группами в оболочке были использованы для координации ионов Ag^+ , и стабилизации наночастиц серебра (Ag-NЧ). Ag-NЧ получали фотохимически индуцированным восстановлением ионов металлов в спиртовом растворе дендримеров с AgBF_4 из расчета 1 Ag^+ на 10 N,N-диметилтриазольных функциональных групп дендримера (УФ-фотолиз при $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$). Образование наночастиц серебра контролировалось с помощью UV-Vis спектроскопии. Для обеих дисперсий нанокомпозита дендримеров с диметиламинной оболочкой **25** и **26** в этаноле были зарегистрированы интенсивные полосы поглощения в спектрах Уф-видимого света с максимумами примерно при 420 нм (рис. 23), характерные для AgNЧ .

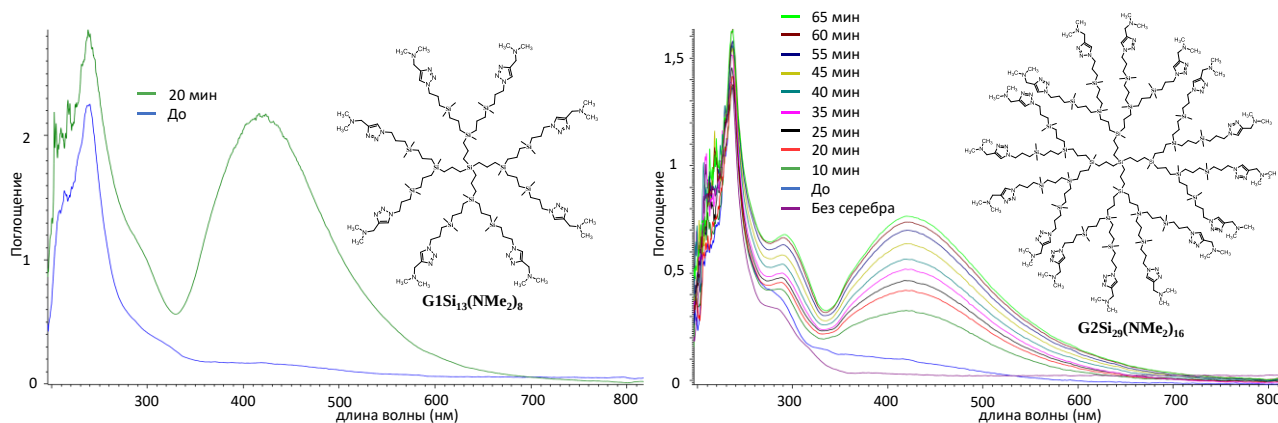


Рисунок 23 - Уф-видимые спектры растворов дендримеров **25**, **26**-серебро в этаноле до и после УФ облучения

Микрофотографии облученных образцов свидетельствуют об образовании наночастиц (рис. 24). Оценка результатов микроанализа ПЭМ свидетельствует о том, что после 20 минутного УФ-облучения второй генерации с N,N-диметиламинотриазольной оболочкой **26** были получены достаточно узкодисперсные наночастицы серебра с размерами 2-3 нм. После 60 минут дальнейшего УФ облучения некоторые наночастицы достигли размеров около 15 нм.

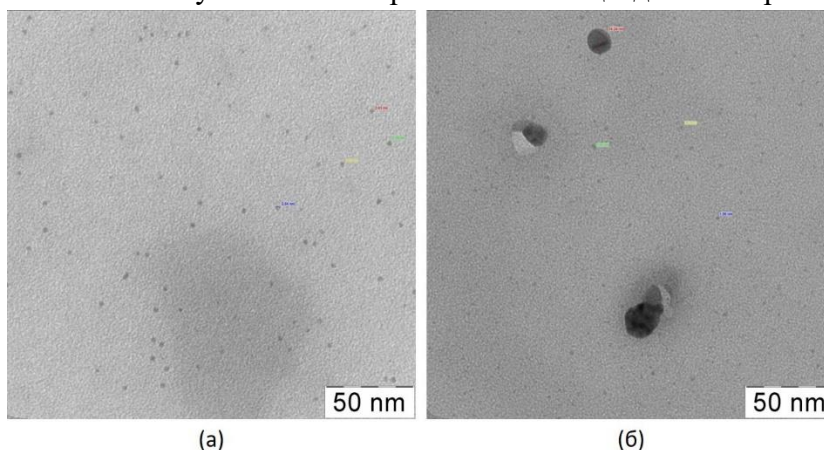


Рисунок 24 – ПЭМ фотографии AgНЧ, стабилизированных дендримером **26**, после 20 (а) и 65 минут (б) облучения

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

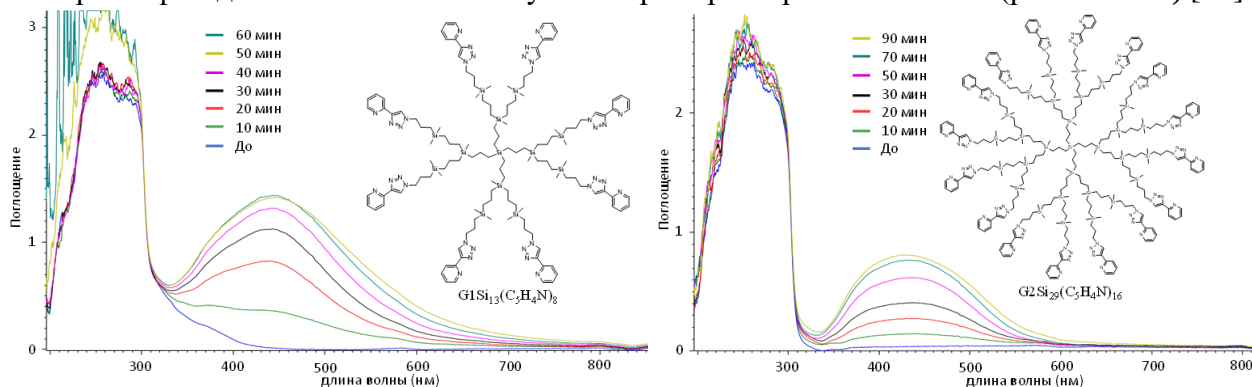


Рисунок 25 - Уф-видимые спектры раствора дендример **27/28**-серебро в этаноле до и после УФ облучения

Оценка результатов микроанализа ПЭМ свидетельствует о том, что в случае использования матрицы дендримера **28** Ag-НЧ стабилизировались хуже и характеризовались

более широкой дисперсностью при использовании карбосилановых дендримеров 2 генерации с пиридин-2-иловой-триазольной оболочкой (рис. 26). УФ-облучение в течение 70 минут второй генерации **28** привело к образованию наночастиц с размерами 3 - 38 нм. Также на микрофотографиях ПЭМ наблюдается образование агрегатов после 70 минут УФ облучения (рис. 26).

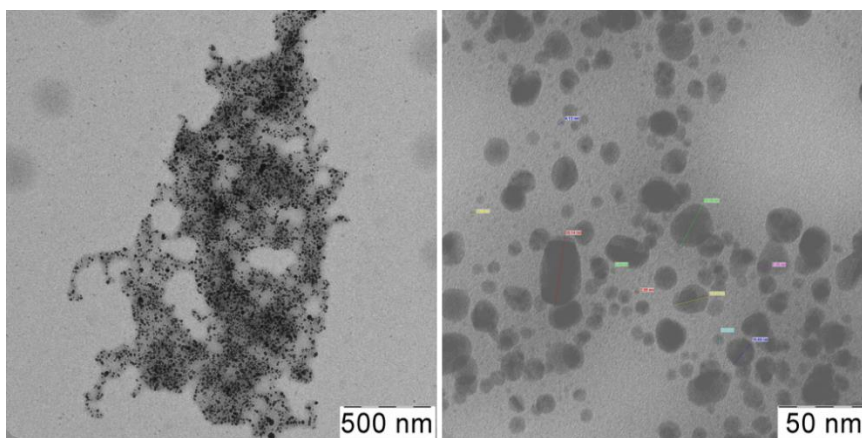


Рисунок 26 – ПЭМ фотографии AgNC, стабилизированных дендримерами 28 после 70 минут облучения

Таким образом, перспективы практического применения карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой заключаются в создании универсальной матрицы для клик-присоединения любых лигандов и последующего практического использования триазол содержащих дендримеров для стабилизации наночастиц металлов.

5. ВЫВОДЫ

1. Получены карбосилановые дендримеры с азидной оболочкой 1-ой и 2-ой генерации с коротким спейсером и карбосилансилоксановые дендримеры с азидной оболочкой 1-ой, 2-ой, 3-ей генерации с длинным спейсером. Строение и чистота синтезированных исходных соединений и дендримеров была подтверждена данными ГПХ, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии.

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

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

4. Получены гибридные дендримеры, состоящие из карбосилановых дендримеров 1-ой, 2-ой, 3-ей генераций в качестве ядра и соединенные с полифениленовой оболочкой с помощью длинного углеводородного (C11) спейсера и тетраметилдисилоксанового фрагмента. Дендримеры также показали одинаковое обратимое фазовое поведение независимо от номера генерации и способность к кристаллизации с образованием моноклинной фазы.

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

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

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

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Ardabevskaia, S. N. From Dendrimers to Megamers: The State-of-the-Art. / **S. N. Ardabevskaia**, S. A. Milenin. // INEOS OPEN. – 2021. – Vol. 4 (5). – P. 176–188.
2. Controllable Synthesis of Hybrid Dendrimers Composed of a Carbosilane Core and an Aromatic Shell: Does Size Matter? / **Ardabevskaia, S. N.**, Chamkina, E. S., Krasnova [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23. – №24. – P. 15461.
3. Optimized synthesis of functional organosilicon monomers and polymers exploiting new types of CuAAC recoverable heterogeneous catalysts. / Bezlepkina, K.A., Belikova, I.I., Aristova, V.A., Klokova, K.S., **Ardabevskaia, S.N.**, Pereyaslavtsev, A.Y., Migulin, D.A., Milenin, S.A. // Reaction Chemistry & Engineering. – 2024. – V. 9. – P. 448-460
4. Ardabevskaia, S. N. Synthesis of Carbosilane Dendrimers with an Amine-Containing Shell Using CuAAC. / **S. N. Ardabevskaia**, S. A. Milenin // INEOS OPEN, — 2024, — Vol.7. – №1–3, — p. 3–4
5. Methods for rapid and efficient synthesis of dendrimers, a new impetus for the development of dendrimer materials science / K. S. Klokova, **S. N. Ardabevskaia**, E. Y. Katarzhnova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. — 2024. — Vol. 73, no. 8. — P. 2151–2176.
6. Hybrid carbosilane-phenylene dendrimers: how does the long flexible spacer affect the molecular packing? / **S. N. Ardabevskaia**, E. S. Chamkina, I.Y. Krasnova [et al.] // Journal of Applied Polymer Science — 2025. — p.e57082.