

*На правах рукописи*

Миняйло

Екатерина Олеговна

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2023

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

Научные руководители:

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

Ольшевская Валентина Антоновна, кандидат химических наук, ведущий научный  
сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	11
<b>2.1. Карбосилановые дендримеры</b> .....	13
<b>2.2. Синтез карбосилановых дендримеров</b> .....	14
<b>2.3. Модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров по связи Si-Cl</b> .....	16
<b>2.4. Модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров по неопределенной связи</b> .....	21
<b>2.4.1. Реакция гидросилилирования</b> .....	21
<b>2.4.2. Модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров методами «клик-химии»</b> .....	33
<b>2.4.2.1. Реакция гидротиилирования</b> .....	33
<b>2.4.2.2. Реакция азидалкинового циклоприсоединения</b> .....	44
<b>2.4.2.3. Реакция Дильса-Альдера</b> .....	53
<b>2.5. Карборансодержащие дендримеры</b> .....	55
<b>2.6. Выводы из литературного обзора</b> .....	65
<b>3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b> .....	66
<b>3.1. Получения индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов</b> .....	66
<b>3.1.1. Получение модельных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидротиилирования</b> .....	66
<b>3.1.2. Получение модельных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидросилилирования</b> .....	71
<b>3.2. Синтез карборансодержащих карбосилановых дендримеров с различным типом внешней оболочки</b> .....	77
<b>3.2.1. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров по реакции гидротиилирования</b> .....	77
<b>3.2.2. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров по реакции гидросилилирования</b> .....	83
<b>3.3. Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»</b> .....	90
<b>3.3.1. Вискозиметрия в растворе</b> .....	90
<b>3.3.2. Исследование гидродинамических параметров методом динамического светорассеяния</b> .....	91
<b>3.3.3. Термические исследования</b> .....	94
<b>3.4. Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»</b> .....	97

3.4.1 Вискозиметрия в растворе .....	97
3.4.2 Термические исследования .....	98
3.4.3 Реологические исследования расплавов дендримеров .....	100
<b>3.5 Функционализация карборанильной оболочки бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров по -СН группам .....</b>	<b>103</b>
<b>3.6 Перспективы практического применения карборанкарбосилановых дендримеров</b>	<b>107</b>
3.6.1 Синтез полимеров с распределенными метилгидридсилильными звеньями .....	108
3.6.2 Синтез полимеров с распределенными карборансодержащими звеньями .....	110
3.6.3 Исследование физико-химических свойств поликарборансилоксанов .....	114
3.6.3.1 Термические исследования поликарборансилоксанов .....	114
3.6.3.2 Реологические исследования поликарборансилоксанов .....	116
3.6.4 Получение карборансилоксановых «молекулярных композитов» .....	119
<b>4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>121</b>
4.1 Реагенты и методы исследования .....	121
4.1.1 Реагенты .....	121
4.1.2 Методы исследования .....	122
4.2 Синтез модельных соединений .....	123
4.3 Синтез дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка» .....	128
4.4 Синтез дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка» .....	130
4.5 Функционализация карборанильных полиэдров по –СН группе .....	133
4.6 Синтез поликарборансилоксанов с различным содержанием карборанов в структуре .....	134
4.6.1 Синтез полидиметилсилоксанов с распределенными метилгидридсилильными группами .....	134
4.6.2 Синтез поликарборансилоксанов .....	136
4.7 Получение смесей «полимер – молекулярный наполнитель» .....	138
<b>5. ВЫВОДЫ .....</b>	<b>139</b>
<b>6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>142</b>
<b>7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....</b>	<b>161</b>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

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

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

**Целью работы** является синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций, отличающихся типом спейсера между карборсилановой и карборановой составляющими, и изучение их физико-химических свойств.

**Основные задачи работы:**

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

**Научная новизна.** Впервые синтезированы новые индивидуальные кремнийорганические производные бор-замещенных полиэдрических карборанов

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

**Практическая и теоретическая значимость.** Изучение влияния природы и структуры внешней оболочки на физико-химические свойства и особенности межмолекулярного взаимодействия карбосилановых дендримеров – актуальное направление исследований, поэтому синтез новых бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций и комплексное изучение их свойств является фундаментально значимым результатом данной работы. Также структура синтезированных дендримеров и их свойства предполагают возможность их использования в качестве стандартов, а также компонентов композиционных материалов для защиты от радиационного излучения и термоокислительной деструкции. Впервые показана возможность получения кремнийорганических карборанильных производных 9-меркаптом-*m*-карборана по реакции гидротииолирования кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи. Полученные соединения могут быть использованы в качестве высокотемпературных жидкостей (в случае фенилсодержащего карборанильного производного) и в качестве эффективного наполнителя для получения новых органо-неорганических композиционных материалов (в случае полиэдрического карборанильного производного). Синтез ранее не описанных индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов по реакции гидросилилирования также представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, поскольку наличие в их структуре различных функциональных групп предполагает дальнейшее их

использование в качестве модификатор кремнийорганических полимеров по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна (в случае  $-\text{SiH}$  функциональных соединений), в качестве связующего и прекурсора (в случае  $-\text{SiOEt}$  функциональных соединений) для создания элементоорганических аэрогелей, востребованных в современном материаловедении.

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

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

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Синтез ряда кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов и карборанкарбосилановых дендримеров типа **«карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»** по реакции гидротиилирования аллильных групп кремнийорганических соединений 9-меркапто-*m*-карбораном;
2. Синтез ряда кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, содержащих функциональные гидридные и этокси группы, и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров типа **«карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»** по



реакции каталитического гидросилилирования кремнийгидридных групп кремнийорганических соединений 9-аллил-*m*-карбораном и 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*m*-карборанил)пропил)дисилоксаном;

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

**Достоверность полученных результатов** подтверждена физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

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

**Структура работы.** Диссертационная работа общим объемом 162 страницы состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов,

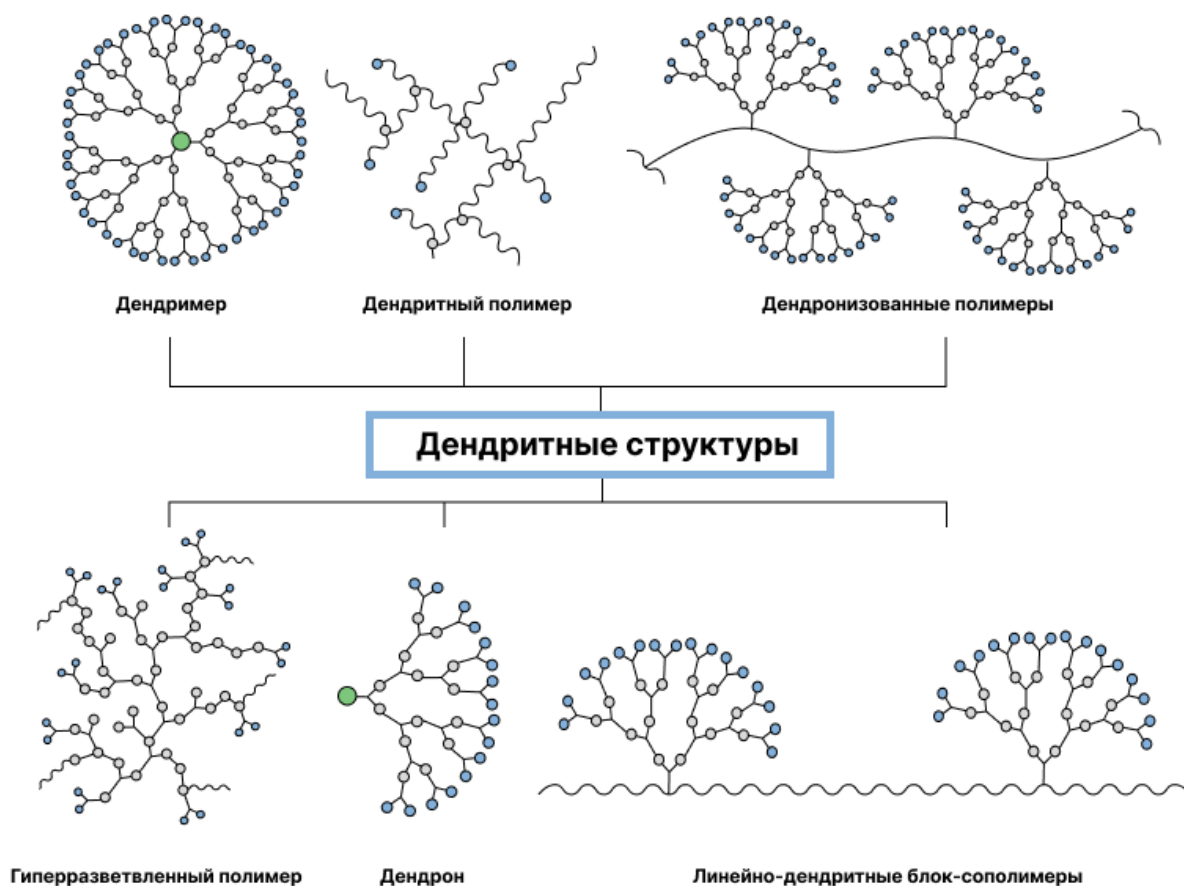
экспериментальной части и выводов. Работа содержит 13 таблиц и 96 рисунков. Список литературы включает 166 наименований.

**Диссертационная работа выполнялась** в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории кремнийорганических соединений №304 в период с 2019 по 2023 гг. в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-33-90249 «Аспиранты»).

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

## 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время в химии полимеров наибольшее внимание исследователей сосредоточено на полимерах, для которых возможно тонко регулировать их свойства, за счет контролируемого изменения их молекулярной структуры. Такими макромолекулами являются высоко разветвленные дендритные полимеры. Эти структуры относятся к новейшим разработкам в области полимеров и являются результатом перехода современной органической химии на макромолекулярный уровень. Дендритные полимеры делятся на различные подклассы, определяемые их структурой, такие как монодисперсные дендримеры и дендроны, а также полидисперсные гиперразветвленные полимеры, дендритные полимеры, дендронизованные полимеры и линейно-дендритные блок-сополимеры (рис. 1).



**Рисунок 1.** Типы дендритных структур.

В отличие от гибкоцепных линейных полимеров, имеющих конформацию клубка, высоко разветвленные дендритные полимеры представляют собой системы, в которых отсутствуют флуктуационные запутывания, и поэтому они обладают рядом характеристик и свойств, отличных от их линейных аналогов. Так, например, они имеют более низкие значения вязкости растворов по сравнению с линейными полимерами той же молекулярной массы, обладают лучшей растворимостью и большим количеством возможных функциональных групп [1; 2]. С момента первого теоретического представления Р. J. Flory [3], описывающего макромолекулы дендритной архитектуры, а затем первого успешного синтеза дендритоподобных структур группой F. Vögtle [4], исследования этих соединений развивались с беспрецедентной скоростью. Первый полноценный и успешный синтез монодисперсных регулярных разветвленных полимеров, позднее названных «дендримерами», был осуществлен группой D. A. Tomalia [5; 6] в компании Dow в начале 1980-х годов параллельно с «арборолами» G. R. Newkome [7]. С тех пор был осуществлен синтез дендримеров различной химической структуры, таких как полипропиленминные [8], кремнийорганические [9–12], фосфорорганические [13–16], полибензилэфирные [17]. Продолжение бурного развития синтетических подходов к синтезу дендримеров позволяет также получать дендримеры более сложной архитектуры, например, фуллереновые [18; 19], хиральные [20], ротоксановые [21] и др. Такие соединения могут выступать в роли фоточувствительных сенсоров, катализаторов в энантиоселективном синтезе, молекулярных нанореакторов, систем доставки лекарств.

На данном этапе развития химии дендримеров все большее значение приобретает изучение проблем упаковки и зависимости свойств дендримеров от номера генерации и строения внешнего слоя, что позволяет говорить об установлении фундаментальной зависимости «структура – свойство» и создании материалов с четко заданными ценными свойствами. В связи с этим растет и потребность в разработке быстрых и хорошо контролируемых методов синтеза таких соединений. С этой точки зрения идеальными кандидатами для создания новых гибридных структур представляются карбосилановые дендримеры.

## 2.1. Карбосилановые дендримеры

Существуют различные кремнийорганические дендримеры, содержащие в своей структуре гетероатомы. Так, например, низкая реакционная способность вместе с прочностью связи Si–O [22] (табл. 1) позволяет получать полисилоксановые дендримеры, каркас которых образован атомами кремния, соединенными с атомами кислорода (–Si–O–Si–) [23; 24]. Также возможно формирование дендримеров за счет образования связей Si–O–C. Однако, в этом случае устойчивость этих соединений может быть ограничена их низкой гидролитической стабильностью. За счет образования изоэлектронных оксо/имино-связей могут быть получены дендримеры, в которых атомы кислорода замещены группами –NR, т.е. полисилазановые и поликарбосилазановые дендримеры. Однако отсутствие примеров для первого типа производных можно объяснить малой устойчивостью связи Si–N (табл. 1). С другой стороны, поликарбосилазановые системы с тремя связями Si–N значительно менее реакционноспособны, и существуют дендримеры с таким каркасом, устойчивые к воде [25]. Наконец, близкое сходство углерода и кремния приводит к образованию карбосилановых дендримеров – основных представителей кремнийсодержащих структур, где формально часть атомов углерода замещена атомами кремния в каркасе, состоящем из связей C–C и Si–C. Такие соединения очень стабильны и гидрофобны [10; 24; 26].

**Таблица 1.** Значения энтальпии связи X–Y (Y = C, Si), кДж/моль<sup>-1</sup>, T = 25 °C [22].

X	H	C	N	O	Si	S
C-X	412	348	305	360	<b>289</b>	272
Si-X	318	289	355	466	226	295

Так, структуру карбосилановых дендримеров образует сочетание четырехвалентных атомов углерода и кремния [24; 26]. Такие дендримеры представляют собой очень гибкие молекулы, о чем свидетельствуют низкие значения их температур стеклования (T<sub>с</sub>) [27]. Наиболее обширные исследования

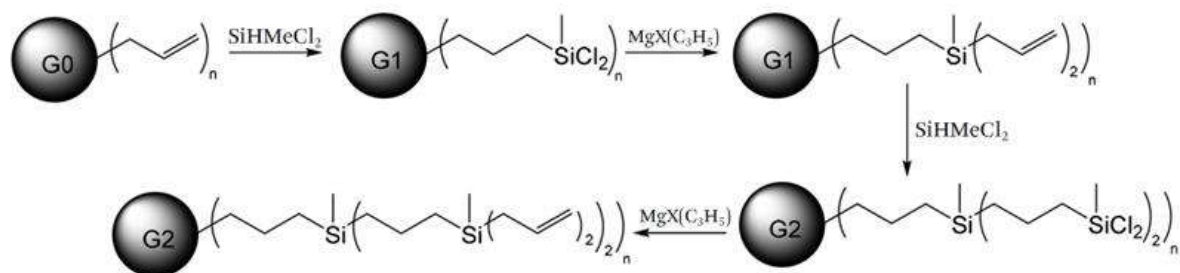
этого параметра были проведены Б.В. Лебедевым и соавт. методом адиабатической вакуумной калориметрии [28–31]. Полученные данные представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Значения температур стеклования карбосилановых дендримеров с аллильными и бутильными группами на периферии.

Дендример	Значение $T_g$ , °C	Источник
$G_1(\text{allyl})_8$	-119	[28; 29]
$G_2(\text{allyl})_{16}$	-101	
$G_3(\text{allyl})_{32}$	-100	
$G_4(\text{allyl})_{64}$	-101	
$G_5(\text{allyl})_{128}$	-111	
$G_6(\text{allyl})_{256}$	-93	[30]
$G_7(\text{allyl})_{512}$	-92	
$G_3(\text{Bu})_{32}$	-93	[31]
$G_4(\text{Bu})_{64}$	-87	
$G_5(\text{Bu})_{128}$	-87	
$G_6(\text{Bu})_{256}$	-87	

## 2.2. Синтез карбосилановых дендримеров

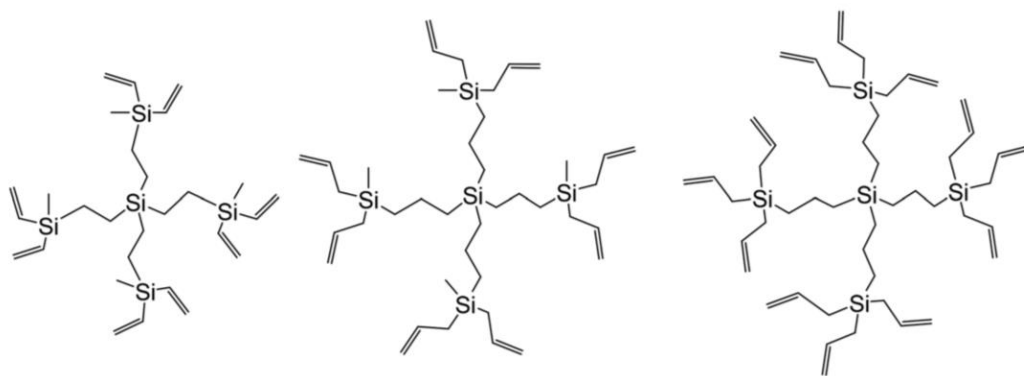
Первые карбосилановые дендримеры были синтезированы независимо друг от друга группами А. van der Made [32; 33], J. Roovers [34; 35] и А. М. Музафарова [36]. Основным методом получения карбосилановых дендримеров является дивергентный способ, заключающийся в последовательном чередовании реакций гидросилилирования и Гриньяра (рис. 2). Такая синтетическая схема позволяет получать дендримеры с хорошими выходами и минимальным процентом протекания побочных реакций. Так, группой Музафарова опубликован синтез гомологического ряда карбосилановых дендримеров с аллильными функциональными группами вплоть до восьмой генерации [37; 38] и нефункциональными бутильными до девятой [39].



**Рисунок 2.** Схема дивергентного синтеза карбосилановых дендримеров чередованием реакций Гриньяра и гидросилилирования.

В реакциях гидросилилирования для наращивания генераций дендримера как правило используют ди- и трихлорсиланы общей формулы  $\text{SiHRCl}_2$  или  $\text{SiHCl}_3$  соответственно. Таким образом, в зависимости от количества связей  $\text{Si}-\text{Cl}$ , можно получать карбосилановые дендримеры одной генерации с различным количеством функциональных групп (рис. 3). При этом использование  $\text{SiHCl}_3$  приводит к более быстрому «насыщению» внешней оболочки. Как правило, в качестве органического радикала  $\text{R}$  в структуре силанов выступает метильная группа, поскольку использование более объемных заместителей также приводит к быстрому уплотнению периферии дендримера.

После реакции гидросилилирования следующим шагом является введение новых алкенильных групп с использованием реактивов Гриньяра  $\text{RMgBr}/\text{RMgCl}$  ( $\text{R} = \text{allyl, vin}$ ).

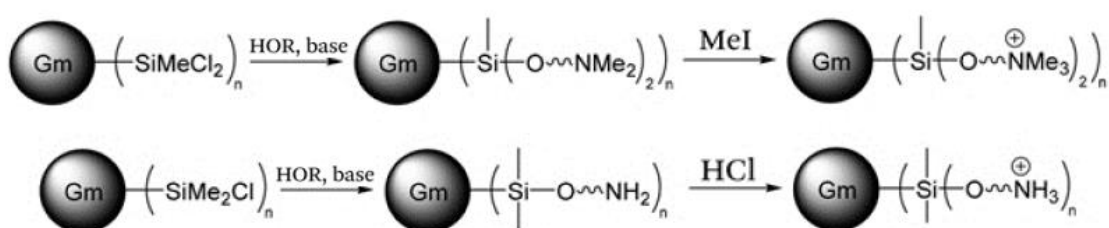


**Рисунок 3.** Структуры карбосилановых дендримеров первой генерации с различным строением внешней оболочки.

Наличие высокореакционных функциональных групп на периферии дендримеров (-Cl, -allyl, -vin) в сочетании с химической инертностью карбосиланового ядра открывает возможность модификации внешней оболочки. Введение новых функциональных и нефункциональных групп позволяет получать гибридные дендримеры различных типов, обладающих различными физико-химическими свойствами. Существует несколько основных синтетических подходов к модификации дендримеров. Далее будут рассмотрены некоторые примеры таких реакций.

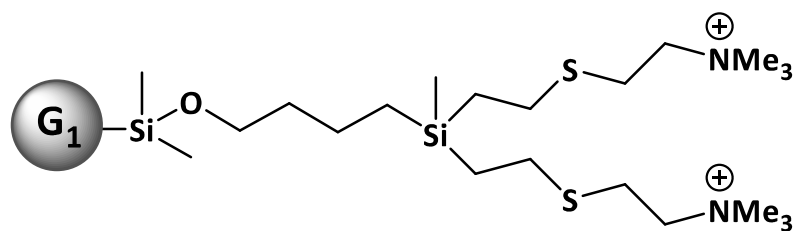
### 2.3. Модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров по связи Si-Cl

Такая модификация карбосилановых дендримеров заключается во взаимодействии связи Si-Cl с различными нуклеофилами. Так, взаимодействием карбосилановых дендримеров с Si-Cl группами на внешней оболочке со спиртами, содержащими в структуре амино, аллильные или антраценовые заместители, получены дендримеры с амино/аммониевыми [40; 41] (рис. 4) или аллилоксигруппами, а также с антраценовыми фрагментами [42]. Однако неустойчивость связи Si-O-C к гидролизу ограничивает применимость данного синтетического подхода, хотя эту особенность можно использовать для получения поликатионных соединений (рис. 5) [43; 44].



**Рисунок 4.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров с аминогруппами на внешней оболочке [40].

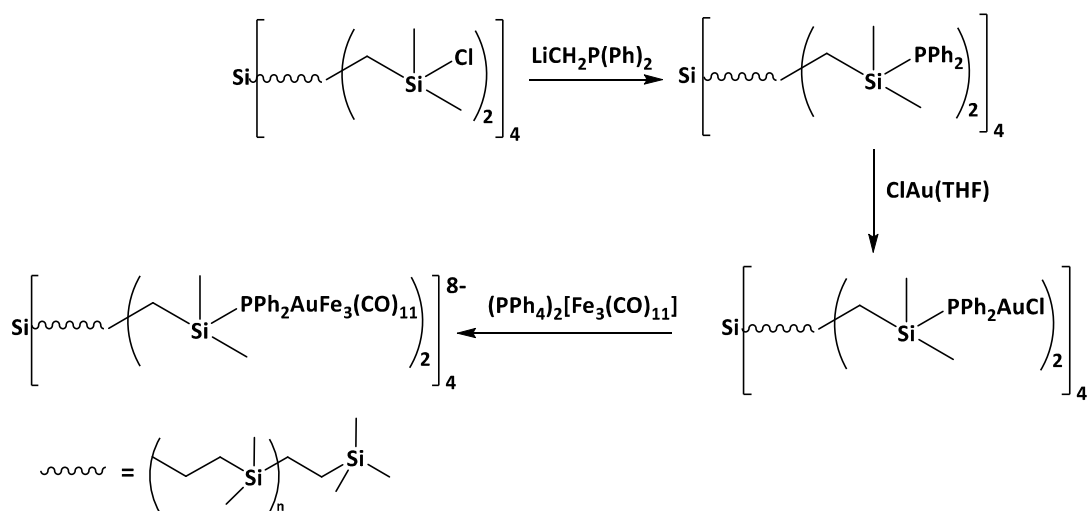




**Рисунок 5.** Структура дендримера с поликатионной внешней оболочкой [43].

Такие кватернизованные дендримеры представляются перспективными антимикробными агентами. Исследования [44] показали, что дендримерные биоциды более чем на два порядка более эффективны, чем их монофункциональные аналоги как против грам<sup>+</sup>, так и против грам<sup>-</sup> бактерий.

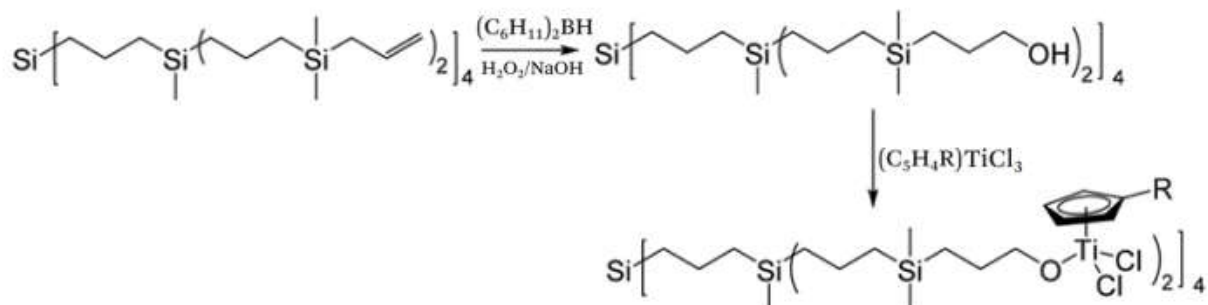
Другой подход к функционализации дендримеров основан на взаимодействии связей Si-Cl с металлоорганическими производными лития или магния [45]. Например, таким способом синтезированы дендримеры, содержащие ацетиленовые [46], ферроценильные [47], фосфиновые [48] (рис. 6) или N,N-бис(триметилсилил)анилиновые [49] фрагменты. Наличие функциональных групп на периферии дендримера, способных к комплексообразованию с металлами, позволяет получать заряженные металлодендримеры, обладающие катионными или анионными концевыми группами [48; 50–53].



**Рисунок 6.** Схема синтеза карбосиланового металлодендримера [48].

Другим изученным способом модификации является реакция гидроборирования. Этот метод позволяет получать дендримеры с гидроксильными

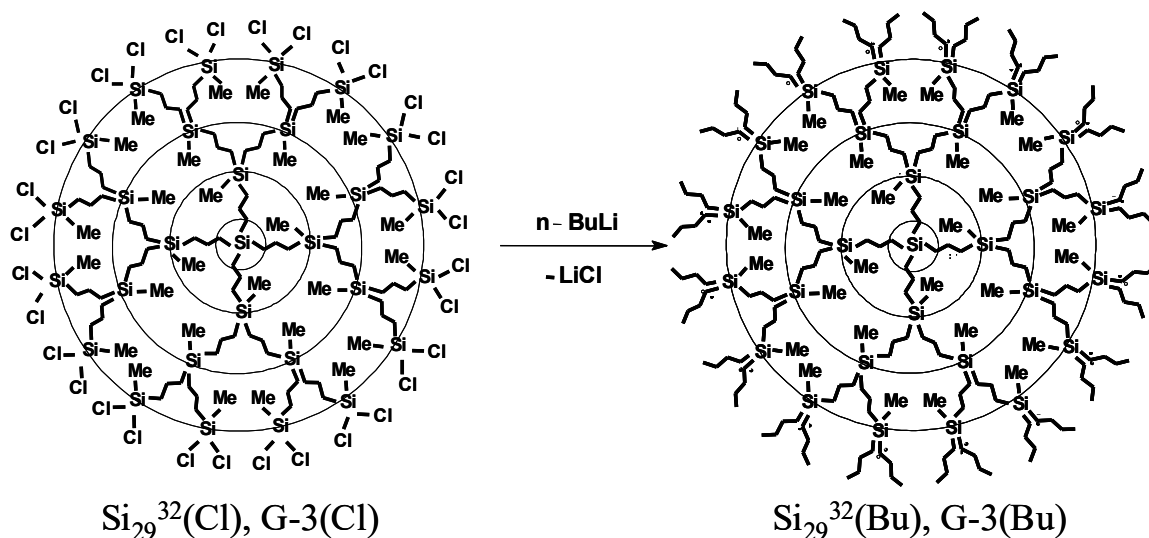
группами на внешней оболочке путем гидроборирования/окисления с дальнейшим присоединением комплексов металлов (рис. 7) [54–56].



**Рисунок 7.** Схема синтеза карбосиланового металлодендримера по реакции гидроборирования [56].

Дендримеры подобной структуры можно рассматривать как потенциальные катализаторы.

Важной вехой в развитии химии дендримеров и изучении их свойств был синтез карбосилановых дендримеров с бутильными группами на периферии [37]. В данном случае на стадии формирования внешней оболочки вместо реактива Гриньяра был использован *n*-бутиллитий, таким образом оболочка дендримера была сформирована нефункциональными алкильными группами (рис. 8). Такой подход позволил получить инертные объекты для исследования физико-химических свойств дендримеров и установления взаимосвязи между номером генерации и свойствами карбосилановых дендримеров.



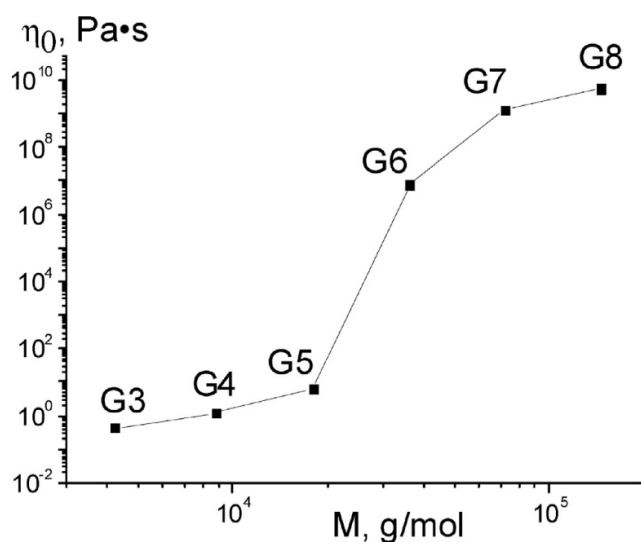
**Рисунок 8.** Схема получения карбосилонового дендримера третьей генерации с бутильными группами на внешней оболочке [37].

Так, в этих исследованиях было установлено, что значения характеристической вязкости растворов карбосилоновых дендримеров на порядок ниже, чем вязкость линейных полимеров аналогичной молекулярной массы и в пределах погрешности эксперимента не зависят от номера генерации. Используя величины характеристической вязкости для разных генераций, была определена константа  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка – ее значение составило 0.03, что близко к значению для сферической, сплошной непротекаемой частицы. Такой результат свидетельствовал о том, что для описания гидродинамического поведения дендримеров можно использовать уравнение Эйнштейна. Также были проведены систематические измерения плотности этих дендримеров. Было показано, что плотность в пределах гомологического ряда остается постоянной.

В этой серии работ были также изучены теплофизические характеристики бутильных дендримеров. Методом термогравиметрического анализа были определены термическая и термоокислительная стабильности, было показано, что значения температур начала деструкции практически не зависят от номера генерации. Комплексом calorиметрических исследований были получены количественные данные о термодинамических свойствах в широком диапазоне температур. Так, было показано, что, начиная с четвертой генерации, значение температуры стеклования выходит на плато и составляет  $-92^\circ\text{C}$ . Также для

дендримеров начиная с шестой генерации обнаружен второй релаксационный переход в области 240°C, смещающийся в высокотемпературную область с ростом генерации [31; 39].

Еще одним достижением этой серии работ является экспериментально изученное реологическое поведение расплавов карбосилановых дендримеров с третьей по восьмую генераций в условиях стационарного сдвига, ползучести и в осцилляционном режиме [38]. Так, был обнаружен скачок вязкости на шесть порядков между 5-ой и 6-ой генерациями (рис. 9). Если расплавы дендримеров низких генераций демонстрируют ньютоновское поведение в широком диапазоне температур (20÷80°C), то, начиная с 6-ой генерации, расплавы дендримеров теряют способность к свободному течению и приобретают свойства материалов с хорошо выраженным пределом текучести.



**Рисунок 9.** График зависимости вязкости расплавов дендримеров от их молекулярной массы [38].

Было установлено, что модуль накопления расплавов дендримеров высоких генераций намного превышает модуль потерь, причем его значение увеличивается с температурой.

Таким образом, можно говорить о том, что карбосилановые дендримеры высоких генераций в блоке могут рассматриваться как полимерные материалы с

уникальными свойствами и могут найти новые применения в высокотехнологичных областях, в частности, в качестве матриц для сенсоров.

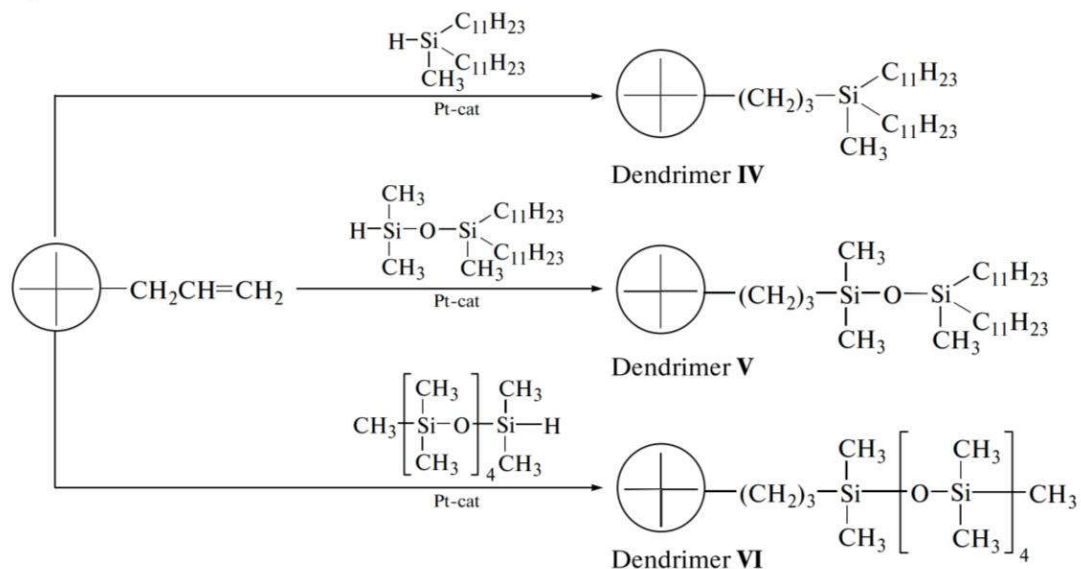
## **2.4. Модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров по неопределенной связи**

Модификация карбосилановых дендримеров, содержащих на внешней оболочке функциональные аллильные или винильные группы – наиболее популярный и изученный подход к получению гибридных дендримеров. В данном случае можно выделить несколько основных синтетических подходов к их функционализации.

### **2.4.1. Реакция гидросилилирования**

Наибольшее число работ основано на использовании реакции каталитического гидросилилирования – классической реакции в химии кремнийорганических соединений [57]. В качестве катализаторов данной реакции широко применяются соединения переходных металлов, таких как платина, иридий, палладий, а также пероксиды, УФ излучение, азодинитрилы. Гидросилилирование сопряжено с рядом сложностей: реагенты должны быть хорошо очищены во избежание образования побочных продуктов, синтез необходимо проводить в инертной атмосфере. Также, в случаях, когда возможно взаимодействие некоторых групп ( $\text{OH-}$ ,  $\text{COOH-}$ ,  $\text{NH}_2-$ ) с кремнийгидридной группой или связывание их с катализатором, необходимо использование защитных групп [58]. Тем не менее, данная реакция позволяет в мягких условиях, региоселективно и с хорошими выходами получать целевые продукты, поэтому использование ее для модификации дендримеров является оправданным и эффективным подходом.

В работе [59] представлен синтез трех дендримеров пятой генерации, отличающихся строением внешней оболочки. Так, по реакции гидросилилирования в структуру дендримеров были введены диундецилсилильные, диундецилсилоксановые и тетраилоксановые концевые фрагменты (рис. 10).



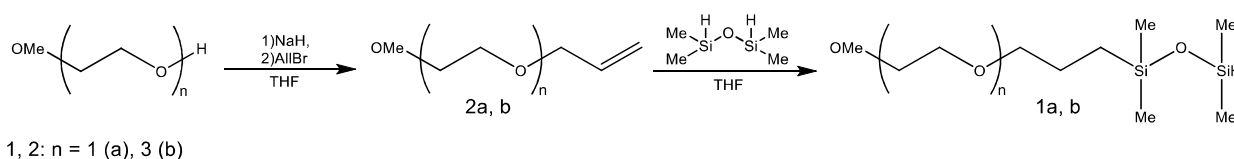
**Рисунок 10.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров пятой генерации с диундецилсилильными, диундецилсилоксановыми и тетраилоксановыми группами на внешней оболочке [59].

Авторами было исследовано влияние концевых групп на свойства дендримеров в блоке и растворе методами вискозиметрии, прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии. Было показано, что тип поверхностного слоя дендримеров существенно влияет на их свойства и поведение. Детальное изучение реологического поведения таких дендримеров [60] показало, что карбосилановые дендримеры высоких генераций способны образовывать надмолекулярную структуру в виде физической сетки, которая разрушается под действием сдвиговой деформацией и температуры. Установлено, что высокотемпературный переход в карбосилановых дендримерах высоких генераций [39], вызванный разрушением физической сетки, имеет релаксационную природу и определяется именно специфическим межмолекулярным взаимодействием концевых групп дендримеров и зависит от их подвижности. Так, например, наличие коротких силоксановых заместителей приводит к появлению высокоэластических свойств выше области стеклования, в то время как введение менее гибких карбосилановых и бутильных заместителей способствует проявлению свойств, характерным классическим полимерным системам. Таким

образом был сделан вывод, что, варьируя структуру поверхностного слоя исходных дендримеров, можно регулировать их вязкоупругие свойства в широких пределах.

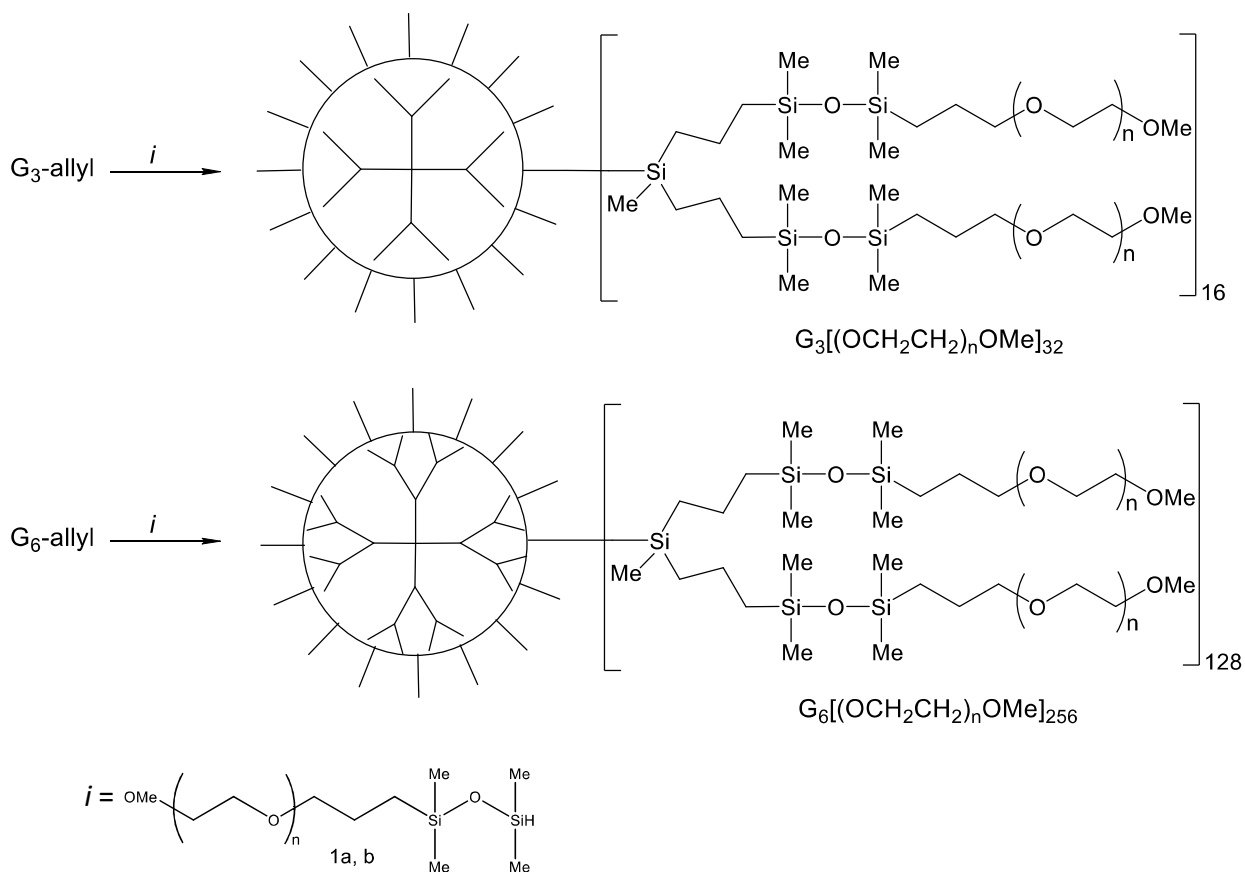
В работе [61] описан синтез карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций с этиленоксидной оболочкой.

Синтез модифицирующих агентов, которые представляют из себя соединения с одним или тремя полярными этиленоксидными звеньями и силоксановым спейсером с концевой гидридсилильной группой, проводили по схеме (рис. 11).



**Рисунок 11.** Схема синтеза этиленоксидного модификатора [61].

Далее по реакции гидросилилирования аллильных групп карбосилановых дендримеров описанными модификаторами были получены соответствующие амфифильные дендримеры с низкой ( $G_3[(OCH_2CH_2)_nOMe]_{32}$ ) и высокой ( $G_6[(OCH_2CH_2)_nOMe]_{256}$ ) плотностью внешней оболочки (рис. 12).



**Рисунок 12.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с этиленоксидными группами на внешней оболочке [61].

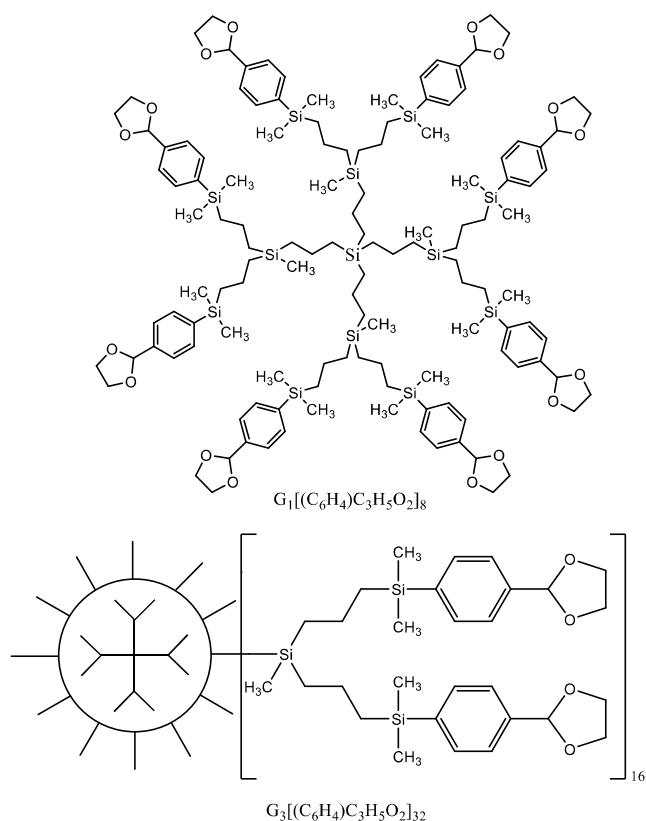
Варьирование количества этиленоксидных фрагментов в составе модификатора позволило синтезировать соединения, различающиеся полярностью концевых групп в поверхностном слое. Полученные дендримеры имеют гидрофобное карбосилановое ядро и гидрофильную этиленоксидную оболочку. В отличие от исходных карбосилановых дендримеров, новые дендримеры хорошо растворимы в низших спиртах. Однако все эти соединения, в том числе дендримеры  $G_3[(OCH_2CH_2)_3OMe]_{32}$  и  $G_6[(OCH_2CH_2)_3OMe]_{256}$  с наибольшим содержанием этиленоксидных групп, нерастворимы в воде, что характерно для многих этиленоксидных полимеров.

Проведенные исследования показали, что специфические взаимодействия этиленоксидных фрагментов оказывают незначительное влияние на термическое поведение дендримеров. Изотермы сжатия-расширения ленгмюровских пленок в совокупности с данными угловой микроскопии Брюстера показали, что увеличение



числа генераций способствует формированию упорядоченных молекулярных мультислоев.

Синтез гибридных дендримеров с фенилдиоксолановыми фрагментами на периферии описан в работе [62]. Авторами получены дендримеры первой и третьей генераций (рис. 13).



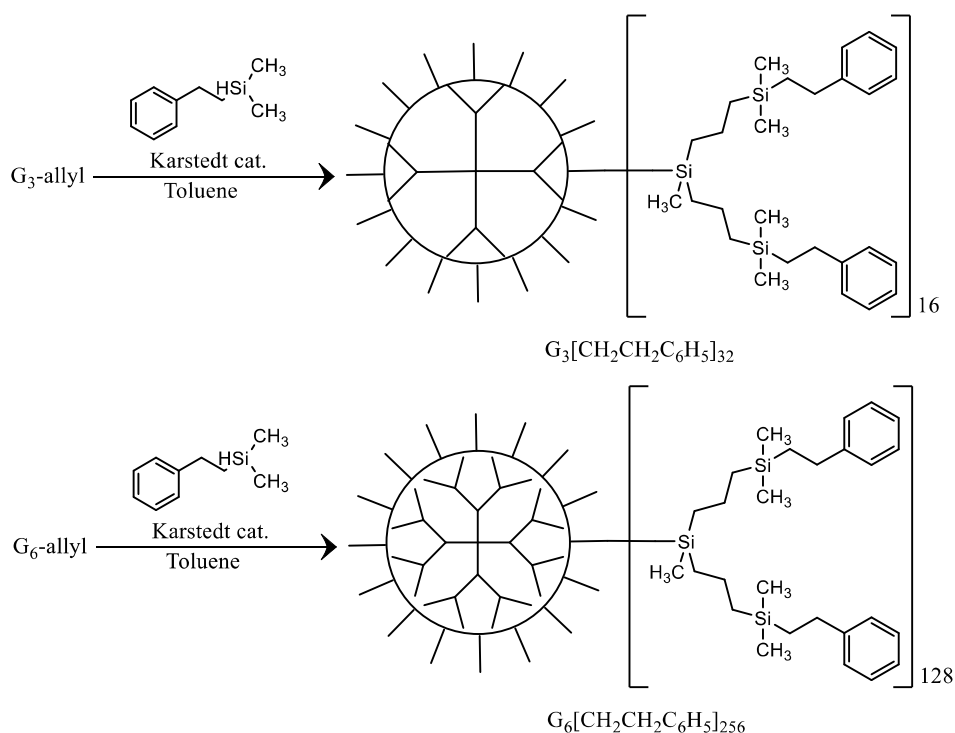
**Рисунок 13.** Структуры карбосилановых дендримеров первой и третьей генерации с фенилдиоксолановыми фрагментами на внешней оболочке [62].

При нормальных условиях дендример первой генерации представлял собой прозрачную бесцветную вязкую жидкость, а дендример третьей генерации — прозрачное воскоподобное вещество. Оба образца хорошо растворимы в органических растворителях.

В данной статье были исследованы термодинамические свойства синтезированных дендримеров. Методами вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена их теплоемкость в диапазоне температур от 6 до 520 К. В указанном интервале температур были зарегистрированы низкотемпературные аномальные изменения теплоемкости в диапазоне 50–80 К

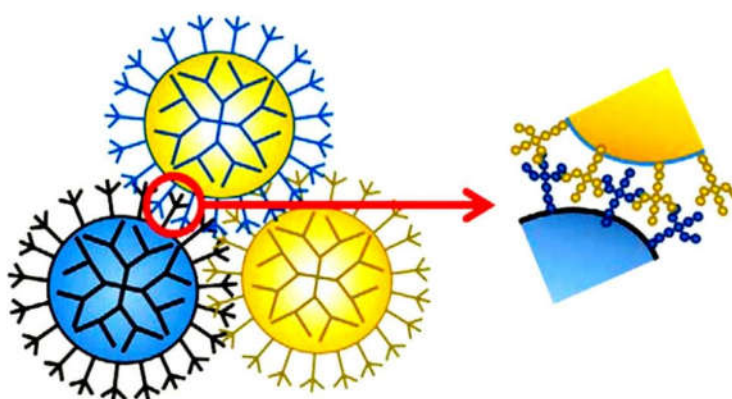
для  $G_1[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_8$  и 45–85 К для  $G_3[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_{32}$  при повторном нагревании образцов, выраженные в виде положительных отклонений от нормального (интерполированного) хода кривых. Эти аномалии воспроизводились при каждом охлаждении и впоследствии измерялись в этом диапазоне температур. Аналогичные аномалии в тех же интервалах температур наблюдались для карбосилановых дендримеров и с другими концевыми группами, что будет рассмотрено ниже. Возникновение таких аномалий в одинаковых диапазонах температур, как правило, носит системный характер и не зависит от природы терминальных групп, а определяется генерацией дендримера. Эти аномалии обусловлены возбуждением колебаний метильных групп повторяющихся фрагментов в макромолекулах при их нагревании и замораживании.

В работе [63] также описан синтез карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций, но уже с фенилэтильными концевыми группами –  $G_3[CH_2CH_2C_6H_5]_{32}$  и  $G_6[CH_2CH_2C_6H_5]_{256}$  соответственно (рис. 14).



**Рисунок 14.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с фенилэтильными группами на внешней оболочке [63].

Синтезированные дендримеры были изучены комплексом калориметрических исследований. Теплоемкости дендримеров измеряли в интервале температур от 6 до 520 К методами прецизионной адиабатической калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В указанном интервале были выявлены физические превращения, такие как низкотемпературная аномалия (для дендримера  $G_3[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_{32}$ ), стеклование (для обоих исследованных дендримеров) и высокотемпературный релаксационный переход (для дендримера  $G_6[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_{256}$ ). Авторы считают, что обнаруженный высокотемпературный релаксационный переход связан с плотностью молекулярной структуры дендримеров. На этом основании было высказано предположение, что обратимое гелеобразование дендримеров более высоких генераций (как правило, выше пятой генерации) объясняется образованием физической сетки, аналогичной сетке зацеплений в классических системах. Но в случае дендримеров механизм образования зацеплений иной по сравнению с классическими полимерами и связан с определенным взаимопроникновением дендримеров друг в друга (рис. 15) [64]. Наблюдаемый процесс («наноразмерный эффект») становится более выраженным от низших генераций дендримеров к высшим с увеличением плотности поверхностного слоя.

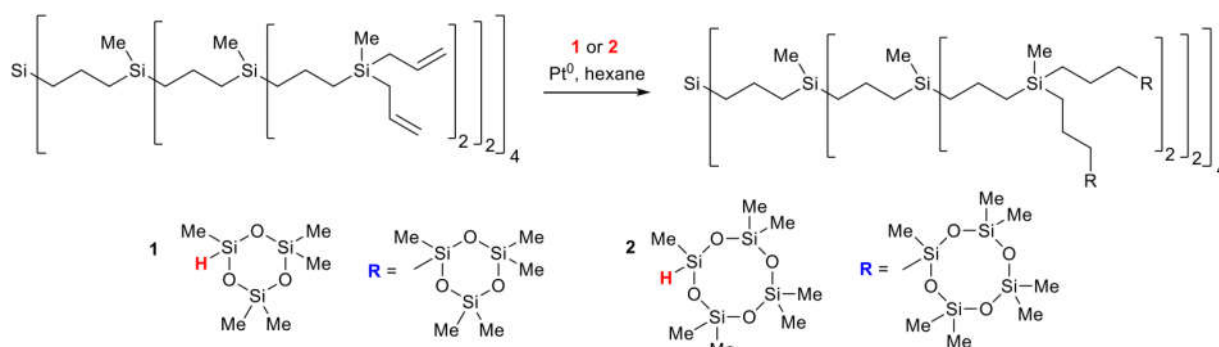


**Рисунок 15.** Предлагаемая схема реализации зацеплений в дендримерах [64].

Стоит отметить, что в данной работе экспериментально получены наиболее общие качественные и количественные зависимости изменения термодинамических свойств карбосилановых дендримеров от их состава и

строения. Приведенные зависимости могут быть использованы для прогнозирования термодинамических и термических свойств карбосилановых дендримеров разных генераций с различным типом концевых функциональных групп. Также было показано, что термодинамические свойства дендримеров зависят не от номера генерации, а в основном от природы поверхностного слоя.

В работе [65] также описаны дендримеры, отличающиеся плотностью внешнего слоя, сформированного шести и восьмичленными циклическими диметилсилоксанами. По реакции гидросилилирования аллильных групп карбосилановых дендримеров 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксаном и 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксаном были получены гибридные карбосилансилоксановые дендримеры 3 и 6 генераций (рис. 16).



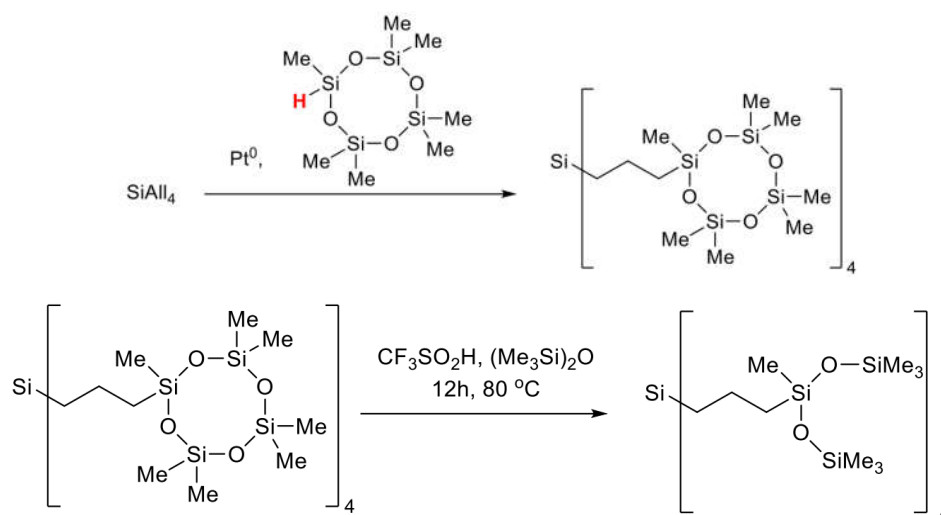
**Рисунок 16.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров с

пентаметилциклотрисилоксановыми и гептаметилциклотетрасилоксановыми группами на внешней оболочке [65].

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что увеличение размера цикла на периферии дендримера приводит к снижению температуры стеклования ( $T_g$ ), что обусловлено высокой подвижностью ненапряженных восьмичленных циклосилоксановых звеньев по сравнению с жесткими шестичленными. При этом зависимость значения  $T_g$  от номера генерации в обоих случаях минимальна.

Еще один аспект, рассмотренный в данной статье – это возможность последующей модификации таких дендримеров путем раскрытия циклов на внешней оболочке. Для этой цели был синтезирован модельный дендример

нулевой генерации на основе тетрааллилсилана и 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана с последующим раскрытием циклосилоксановых концевых фрагментов в присутствии трифторметансульфокислоты с последующим блокированием гексаметилдисилоксаном (рис. 17).

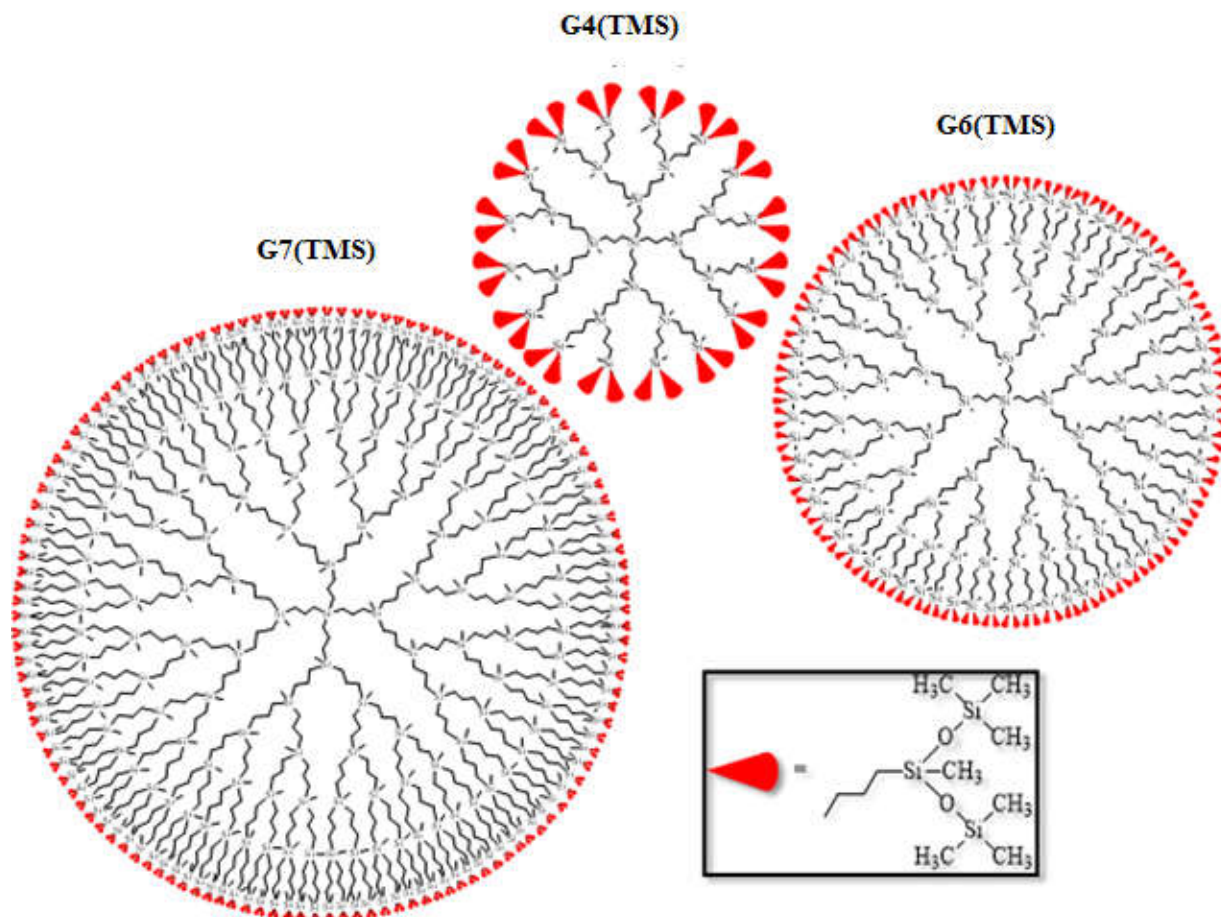


**Рисунок 17.** Схема модификации внешней оболочки карбосилансилоксанового дендримера путем раскрытия гептаметилциклотетрасилоксанового цикла [65].

Таким образом, в этой работе описан синтез и свойства гибридных дендримеров на основе карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми и ненапряженными гептаметилциклотетрасилоксановыми фрагментами на внешней оболочке. Анализ физико-химических свойств полученных соединений показал, что введение циклосилоксанов во внешнюю оболочку дендримера приводит к ее уплотнению по сравнению с аналогами с линейными силоксановыми фрагментами. Модельная реакция раскрытия цикла циклосилоксановых концевых фрагментов с последующим блокированием гексаметилдисилоксаном подтвердила возможность повторной функционализации дендримеров без потери числа функциональных групп в оболочке.

В статье [66] также синтезирован ряд гибридных карбосилансилоксановых дендримеров 4-ой, 6-ой и 7-ой генераций, но уже с концевым гептаметилтрисилоксановыми фрагментами, а не циклическими (рис. 18). В

качестве модифицирующего агента был использован 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан, содержащий кремнийгидридную функциональную группу при центральном атоме кремния.



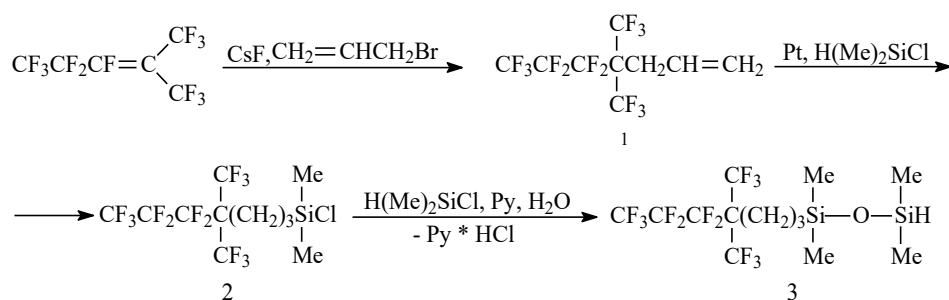
**Рисунок 18.** Структуры карбосилоановых дендримеров четвертой, шестой и седьмой генераций с гептаметилтрисилоксановыми фрагментами на внешней оболочке [66].

Были разработаны теоретические модели этих дендримеров, равновесные конформации дендримеров, полученные с помощью моделирования методом молекулярной динамики, хорошо согласовывались с экспериментальными данными малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР), демонстрирующими монодисперсность молекул и почти сферическую форму. Было подтверждено, что температура стеклования не зависит от генерации дендримера, но определяется химической природой концевых групп. Также авторами описано резкое увеличение вязкости при нулевом значении сдвига для

расплавов дендримеров между 5-ой и 7-ой генерациями, что качественно идентично наблюдаемому ранее эффекту для поликарбосилановых дендримеров с концевыми бутильными группами. По-видимому, вязкоупругие свойства дендримеров высоких генераций определяются их регулярной разветвленной структурой и следуют некоторым общим тенденциям, которые зависят от номера генерации дендримера.

В работе Шереметьевой Н. А. [67] описан синтез и исследование свойств карбосилановых дендримеров с разветвленными перфторгексильными группами на внешней оболочке. Опираясь на ранее проведенные исследования в области фторсодержащих карбосилановых дендримеров [68; 69], где описывались соединения, содержащие линейные перфторированные алкильные заместители  $C_6F_{13}$  в оболочке, авторы предположили, что изменение строения поверхностного слоя дендримеров повысит их растворимость во фторированных растворителях, поскольку вышеуказанные вещества теряли свою растворимость с увеличением генерации.

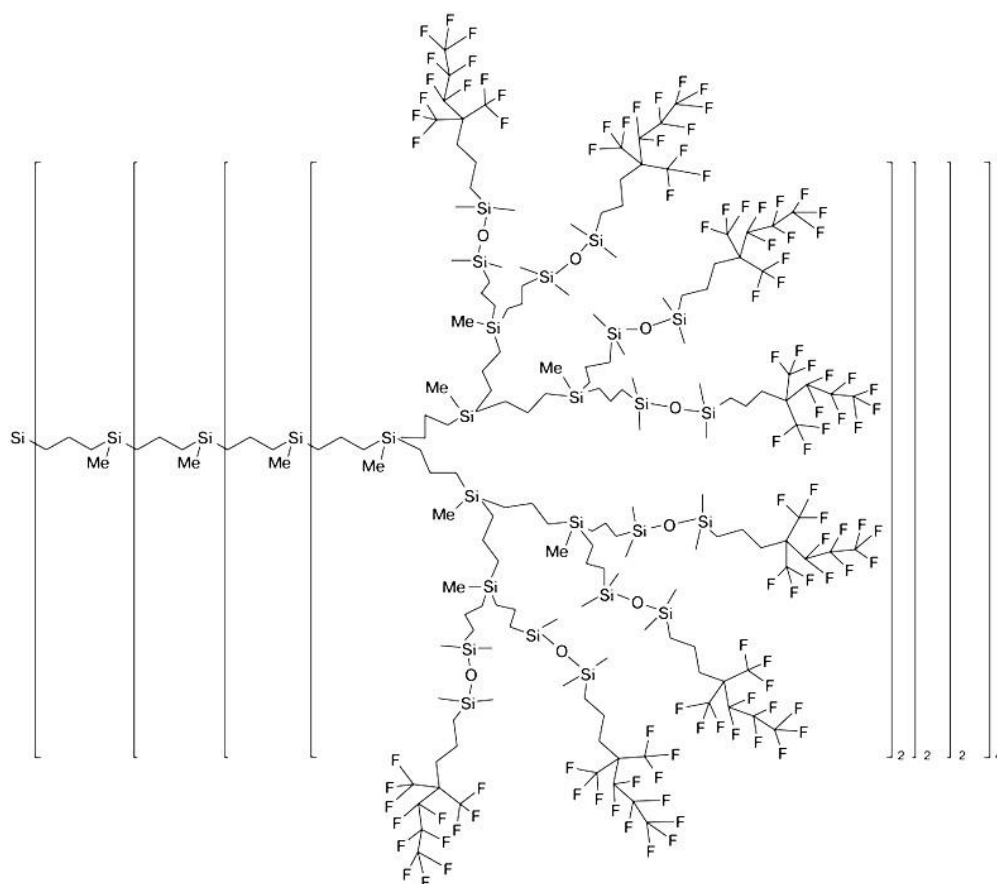
На первом этапе работы авторы получили модифицирующий агент – кремнийорганическое соединение, имеющее в структуре разветвленный фторуглеродный заместитель  $-C(CF_3)_2-(CF_2)_2-CF_3$  (рис. 19).



**Рисунок 19.** Схема синтеза перфторгидридсилоксанового модифицирующего агента [67].

Синтезированным перфторгидридсилоксаном гидросилилировали карбосилановые дендримеры третьей и шестой генераций с концевыми аллильным группами в присутствии катализатора Карстеда в среде метил-трет-бутилового

эфира по методике, описанной в статье [70]. Таким образом, были получены дендримеры, соответствующие 4.5(G–4.5F) и 7.5(G–7.5F) (рис. 20) поколениям.



**Рисунок 20.** Структура карбосиланового дендримера 7.5 поколения с перфторгексильными группами на внешней оболочке [67].

Полученные дендримеры отличались растворимостью: G–4.5F был растворим как в различных фторированных, так и в органических растворителях, в то время как G–7.5F растворялся только во фторсодержащих. Данное различие обусловлено образованием, в случае дендримера седьмой генерации, плотного внешнего слоя фторсодержащих групп.

Таким образом, авторы пришли к выводу о том, что функционализация карбосилановых дендримеров разветвленными перфторгексильными группами является эффективным способом контроля и изменения растворимости этих соединений как низких, так и высоких генераций. Такой подход к синтезу дендримеров, содержащих перфторированные группы в оболочке, расширяет область их практического использования, например, при инкапсуляции



катализаторов и различных химических реагентов в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> [71; 72].

Резюмируя вышесказанное, модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров по реакции гидросилилирования – достаточно универсальный подход, позволяющий вводить в структуру дендримеров заместители различной природы, что открывает возможности для получения соединений с различными заданными свойствами. И даже с учетом использования дорогих металлосодержащих катализаторов и строгих требований к проведению синтезов, с фундаментальной точки зрения необходимость применения данной реакции в химии дендримеров остается оправданной.

#### **2.4.2. Модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров методами «клик-химии»**

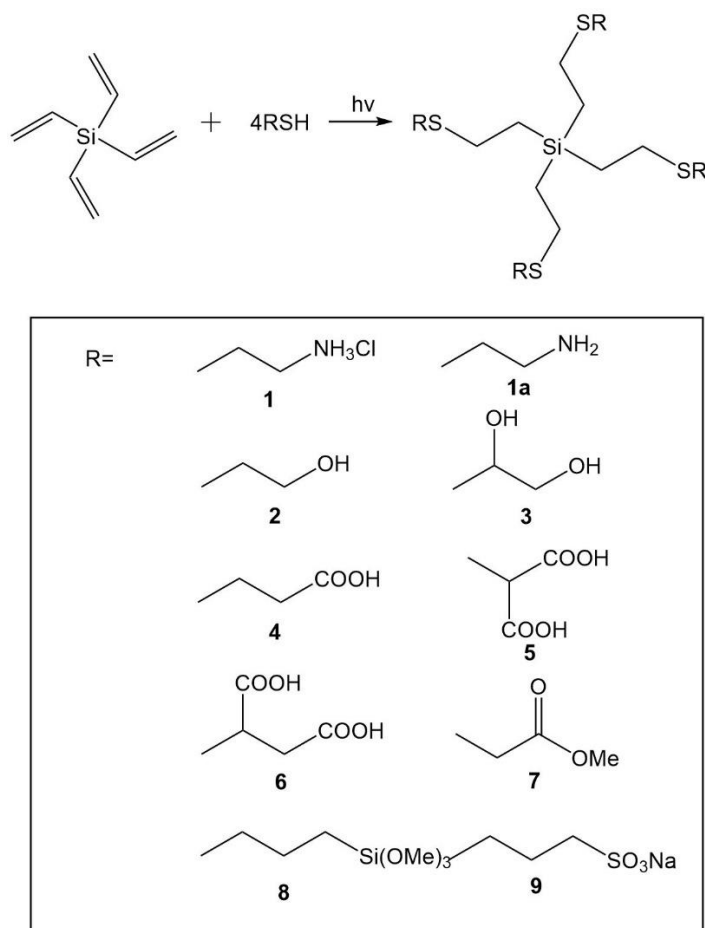
Одной из актуальных задач в области дизайна разветвленных систем является создание новых, более дешевых и более эффективных синтетических подходов для синтеза таких объектов. В этой связи большой интерес представляют методы конъюгации, получившие название «клик химии». Среди привлекательных черт методов клик-химии следует отметить мягкие условия проведения реакций, их высокую эффективность и региоселективность [73]. Этот синтетический подход позволяет увеличить библиотеку дендримерных производных, а также существенно расширить спектр возможных функциональных групп на внешней оболочке.

##### **2.4.2.1. Реакция гидротииолирования**

Реакция гидротииолирования заключается в присоединении меркапто группы к ненасыщенной связи. Гидротииолирование может протекать как по радикальному, так и по ионному механизму. Электрофильное присоединение проходит при кислотном катализе и преимущественно с образованием продукта α-присоединения в соответствии с правилом Марковникова [74]. Нуклеофильное присоединение или присоединение тиола по Михаэлю эффективно для олефинов, содержащих электроноакцепторные группы. Данная реакция проводится в

условиях основного катализа, в качестве оснований используются амины или фосфины) [75–78]. Преобладает при этом  $\beta$ -присоединение, т.е. реакция протекает против правила Марковникова. Нуклеофильное присоединение тиолов сопряжено с рядом недостатков, такими как низкие выходы, необходимость тщательного подбора условий, ограничения субстратного ряда. Проведение реакции возможно только для электронодефицитных ненасыщенных связей. В связи с этим, в подавляющем большинстве современных работ используется именно радикально инициируемое гидротиолирование, относящееся к «клик-реакциям» [79–81], нетребовательным к условиям проведения процесса, отличающихся высокими выходами по целевому продукту и характеризующихся малым количеством побочных продуктов. В последние годы данная реакция стала мощным инструментом для функционализации дендримеров [82].

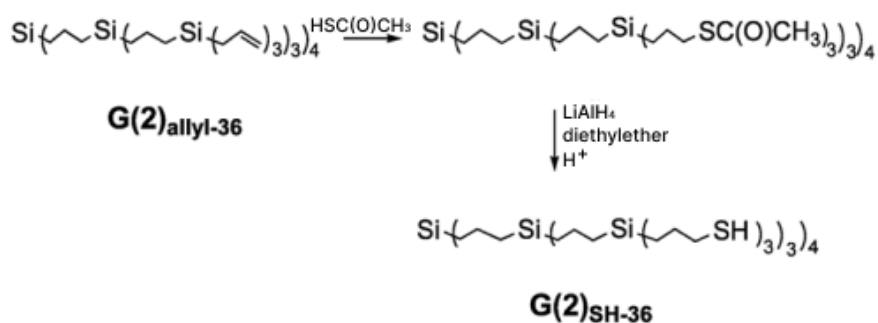
В статье [83] представлено получение ряда разветвленных кремнийорганических тиоэфиров на основе различных коммерчески доступных тиолов и тетравинилсилана (рис. 21). Все реакции проводились на воздухе при УФ-облучении при длине волны  $\lambda = 365$  нм в метаноле. Выходы продуктов составили от 64 до 100%, а процесс очистки, если необходимо, включал простые стадии осаждения или экстракции.



**Рисунок 21.** Общая схема синтеза дендримеров на основе тетравинилсилана по реакции гидротииолирования [83].

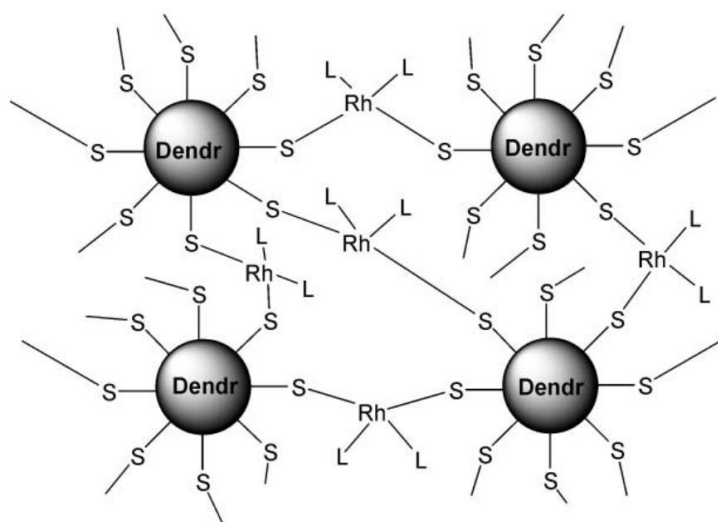
Авторы считают, что такие соединения могут выступать в качестве стабилизаторов наночастиц переходных металлов [84–87].

Статья [88] описывает получение карбосилановых дендримеров первой и второй генераций, содержащих тиольные группы на периферии. Данные соединения были получены в два этапа. На первой стадии проводилась обработка карбосилановых дендримеров с аллильными группами на периферии ( $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2]_4$  – (G(1)аллил-8),  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}\{(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}_2]_4$  – (G(2)аллил-16),  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3]_4$  – (G(1)аллил-12) и  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3\}_3]_4$  – (G(2)аллил-36)) тиоуксусной кислотой в присутствии фотоинициатора 2,2'-азобисизобутиронитрила (АИБН). Далее полученные тиоацетатные производные восстанавливали  $\text{LiAlH}_4$  до тиолов (G(1)SH-8), G(2)SH-16, G(1)SH-12 и G(2)SH-36 соответственно (рис. 22).



**Рисунок 22.** Схема синтеза карбосиланового дендримера второй генерации с тиольными группами на внешней оболочке [88].

Полученные дендримеры представляют собой маслянистые жидкости с резким запахом, полученные с невысокими выходами. Также было показано, что реакции мооядерных комплексов  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{L-L})]$  (где  $\text{L-L} = \text{cod}, (\text{CO})_2, (\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ) с дендримерами, содержащими тиольные группы на поверхности, во всех случаях приводили к образованию микрокристаллических твердых веществ (рис. 23). Авторы полагают, что данные продукты представляют собой трехмерные координационные полимеры.

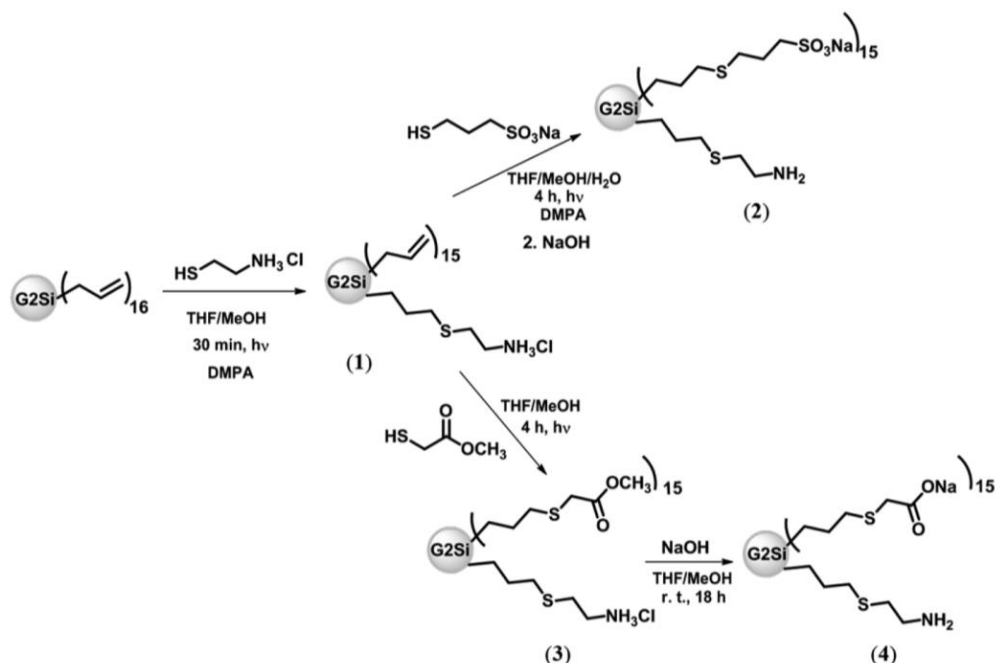


**Рисунок 23.** Предполагаемая структура трехмерного координационного полимера [88].

Однако в данной работе также отмечено, что полученные соединения нерастворимы в органических растворителях, что исключает возможность их исследования в растворе. В качестве косвенного подтверждения предлагаемой

трехмерной структуры авторы приводят лишь данные элементного анализа и твердотельного  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  ЯМР для модельного комплекса  $[\text{MeSi}\{(\text{CH}_2)_3\text{SRh}(\text{CO})_2\}_3]_n([\text{G}(0)\text{Rh}(\text{CO})_{2-3}]_n)$  в котором выявлены сигналы, соответствующие сигналам исходного политиола.

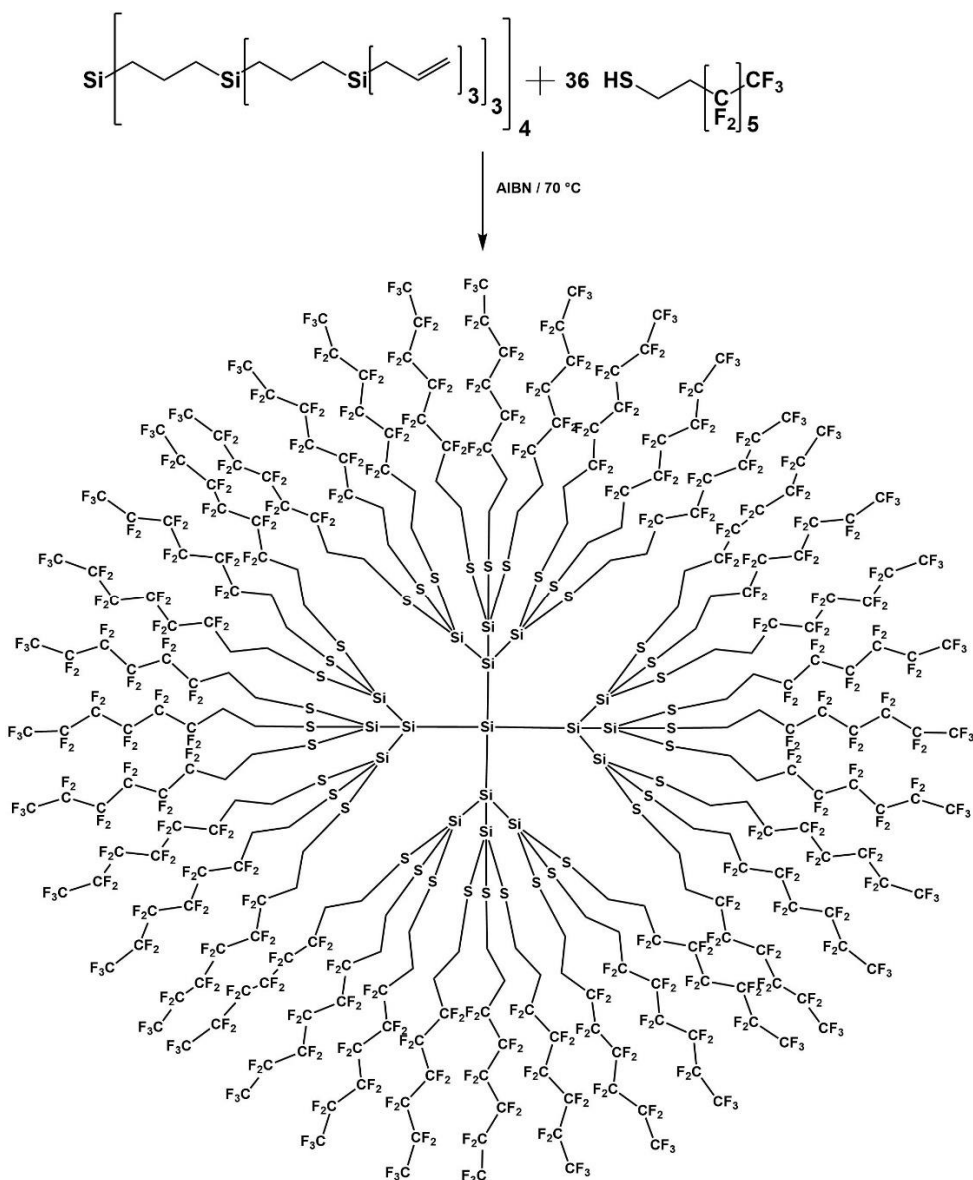
В работе [89] представлен синтез статистически гетерофункционализированных анионных карбосилановых дендримеров второй генерации. В данном случае реакция гидротиилирования аллильных групп карбосилановых дендримеров была использована для введения двух различных функциональных групп на периферию дендримера. На первой стадии проводилась обработка дендримера гидрохлоридом цистеамина в смеси ТГФ/метанол (1/3), в присутствии 0,1 мол. % 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона (ДМФА) в качестве фотоинициатора при УФ-облучении при длине волны  $\lambda = 365$  нм в течение 30 мин. Так, был получен  $\text{G}_2\text{Si}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{Allyl}_{15}$  (1) (рис. 24), статистически содержащий одну аммониевую группу на молекулу. Далее функционализацию сульфонатными или карбоксилатными группами также проводили по реакции гидротиилирования. Были получены дендримеры, содержащие как аминогруппу, так и сульфонатные группы  $\text{G}_2\text{Si}(\text{NH}_2)[(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}]_{15}$  (2). Аналогичная система, содержащая карбоксилатные группы  $\text{G}_2\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_{15}$  (4), была получена добавлением  $\text{HSCH}_2\text{COOMe}$  к аллильному прекурзору с образованием  $\text{G}_2\text{Si}(\text{NH}_3\text{Cl})(\text{CH}_2\text{COOMe})_{15}$  (3) в виде бесцветной маслянистой жидкости с последующей реакцией с  $\text{NaOH}$ . Продукты 2 и 4 были выделены в виде белых твердых веществ с умеренными выходами (60-70%).



**Рисунок 24.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров второй генерации с амино-, сульфонатными и карбоксилатными группами на внешней оболочке [89].

Таким образом, авторы продемонстрировали возможность введения на периферию дендримеров разных функциональных групп в рамках одной структуры, что открывает новые прикладные и фундаментальные аспекты химии дендримеров.

В работе [69] описан способ получения карбосилановых дендримеров с перфторированными группами на внешней оболочке по реакции гидротииолирования. Так, были получены дендримеры нулевой, первой, второй и третьей генерации с 4, 12, 36 и 108 концевыми перфторгексильными (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) группами соответственно. Количественное перфторалкилирование поверхности дендримера осуществляли свободнорадикальным присоединением 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтор-н-октилмеркаптана в присутствии АИБН при 70°C (рис. 25). Количественное перфторалкилирование дендримеров было подтверждено методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и гелепроникающей хроматографии (ГПХ).

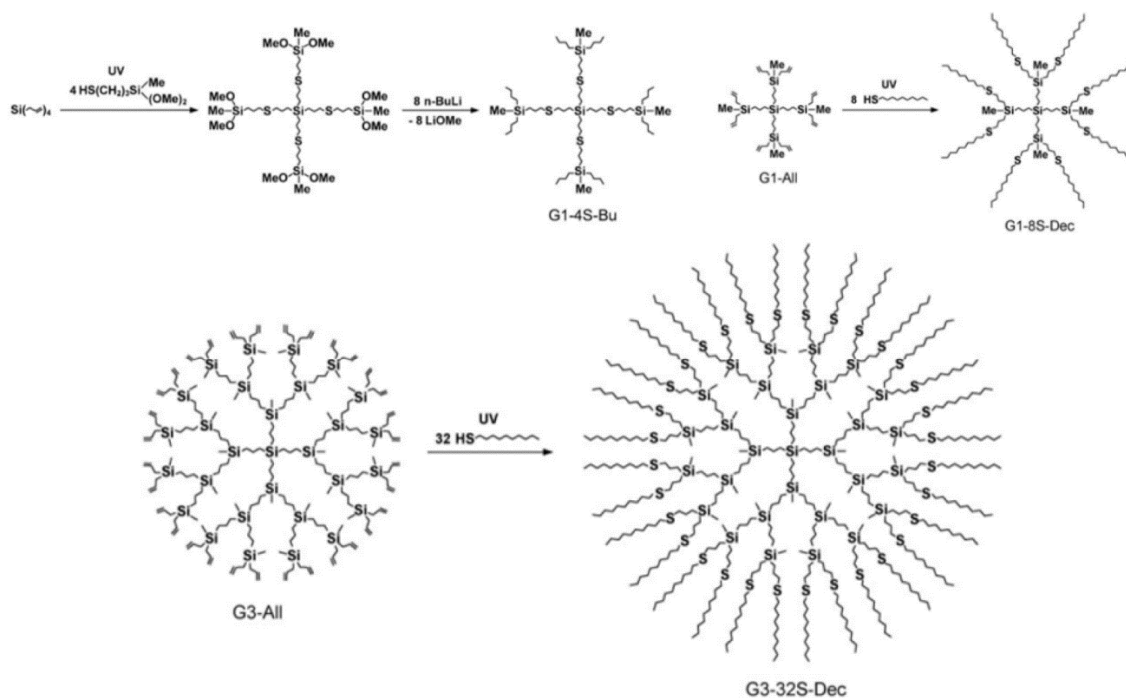


**Рисунок 25.** Схема синтеза карбосилоанового дендримера второй генерации с перфторгексильными группами на внешней оболочке [69].

Свойства полученных дендримеров исследовали методами ДСК, поляризационной микроскопии и широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР). Авторы пишут, что G0 был получен в виде кристаллического вещества, для которого не было обнаружено образование мезофаз, а для G1 (12 концевых групп) – бесцветной вязкой жидкости, обнаружено образование высокоупорядоченной смектической мезофазы при температуре от -15 до -30 °С. Напротив, G2 (бесцветная вязкая жидкость) и G3 (бесцветное воскообразное твердое вещество) не образовывали мезофаз. Термическое поведение, зависящее от

генерации, авторы объясняют возрастающей плотностью упаковки перфторгексильных групп на поверхности дендримера.

В работе [90] реакцию гидротиилирования использовали для синтеза тиоэфирных производных карбосилановых дендримеров низших генераций (рис. 26). Дендример G1-4S-Bu получен двухстадийным синтезом – реакцией гидротиилирования тетрааллилсилана 3-(меркаптопропилметил)диметоксисиланом с последующим блокированием промежуточного метоксипроизводного *n*-бутиллитием. Дендримеры G1-8S-Dec и G3-32SDec были получены из полиаллилкарбосилановых дендримеров соответствующих генераций реакцией гидротиилирования 1-декантиолом. Во всех случаях в качестве фотоинициатора добавляли бензофенон (1 мол. % по отношению к реакционной массе). Структура полученных дендримеров была подтверждена комплексом ЯМР-исследований и элементным анализом.



**Рисунок 26.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой генерации с 3-меркаптопропилметилдибутилсилильными группами и первой и третьей генерации с декансульфидными группами на внешней оболочке [90].



Далее авторами были использован  $\text{CuCl}_2$  для оценки комплексообразующей способности тиоэфирных производных карбосилановых дендримеров. Было показано, что эффективность комплексообразования варьируется в достаточно широком интервале в зависимости от специфики молекулярного строения исследуемых соединений. Регулировку последних можно использовать как инструмент контроля эффективности устойчивости комплексов металлов. Также авторами проведены DFT-расчеты для дендримера G1-4S-Bu и его комплексов с одной, двумя, тремя и четырьмя молекулами  $\text{CuCl}_2$  [91]. Определены геометрическая структура комплексов и распределение спиновой плотности, рассчитаны энергии взаимодействия дендримера G1-4S-Bu с молекулами  $\text{CuCl}_2$ . Показано, что наиболее благоприятно образование комплексов с одной или двумя молекулами  $\text{CuCl}_2$  в стандартных условиях, что согласуется с экспериментальными данными. Парамагнитные центры существуют во всех четырех исследованных комплексах, а неспаренный электрон «локализован» на четырех атомах: Cu, S, Cl и Cl.

В продолжение вышеупомянутых исследований [92] была проведена попытка получения карбосилановых дендримеров с более стерически экранированными атомами серы на периферии. Представляет интерес и изучение активности таких тиолов, возможных стерических затруднений при радикальном гидротиолировании структур данной архитектуры и возможности присоединения таких соединений к двойной связи для сборки и наращивания генераций карбосилановых дендримеров. Для этого осуществлен синтез карбосилановых тиолов в виде монодендронов, содержащих объемные заместители (рис. 27).

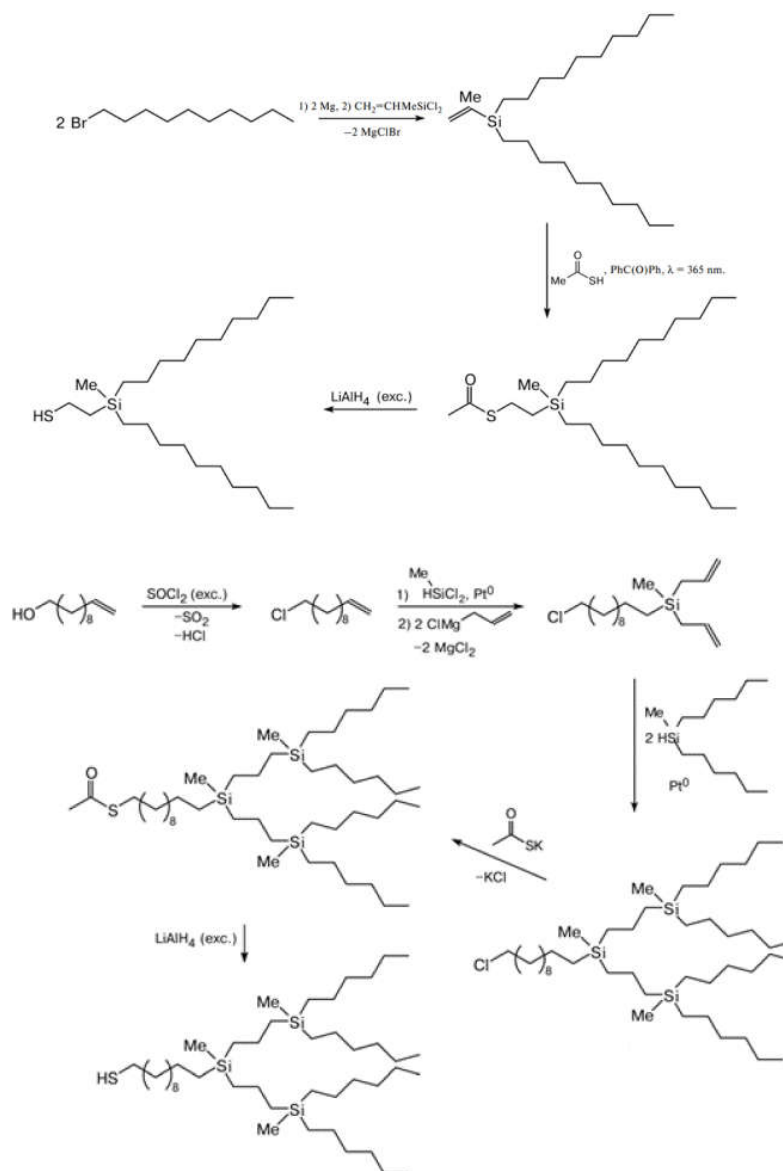
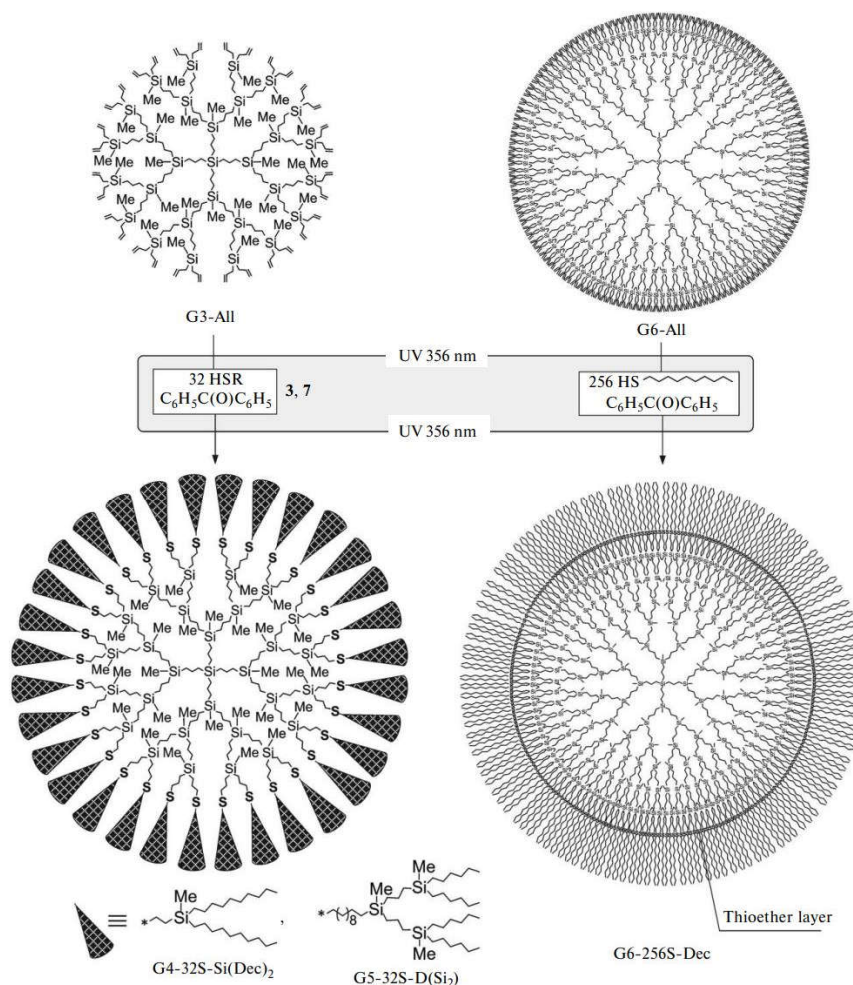


Рисунок 27. Схема синтеза тиольных дендронов [92].

Модификацию карбосиланового дендримера третьей генерации синтезированными тиолами (рис. 28) проводили в растворе ТГФ, в присутствии бензофенона при УФ-облучении (длина волны  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). В результате реакций были получены дендримеры  $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2$  и  $\text{G5-32S-[D(Si}^2\text{)]}$ . Также для изучения возможности модификации дендримеров высших генераций и расширения гомологического ряда децилтиольных производных для сравнения их свойств в приведенной работе авторы модифицировали аллильный дендример шестой генерации  $\text{G6-Allyl}$  1-декантиолом и получили продукт  $\text{G6-256-SDec}$  (рис. 28). Однако данная реакция сопровождалась сшивкой макромолекул, на что

указывает наличие высокомолекулярных фракций на хроматограммах реакционных смесей. Тем не менее, продукт G6-256S-Dec был выделен и очищен методом препаративной хроматографии.



**Рисунок 28.** Схема синтеза дендримеров четвертой, пятой и шестой генераций с использованием тиольных монодендронов [92].

Термоокислительная стабильность дендримеров была изучена методом ТГА. Показано, что температура начала деструкции ( $T_{10\%}$ ) для всех полимеров примерно одинакова ( $\approx 290$  °C). Фазовое состояние дендримеров при различных температурах оценивали методом ДСК. Также были изучены термические свойства дендримеров, описанных в предыдущей статье [90]. Так, было установлено, что на кривых ДСК дендримеров G1-8S-Dec и G3-32S-Dec наблюдается два скачка теплоемкости, соответствующие температурам стеклования и плавления:  $T_{пл}/T_c = -61/-23$  и  $-56/-27$  °C для G1-8S-Dec и G3-32S-Dec соответственно для первой и третьей генераций области плавления и расстеклования при нагревании имеют

незначительную разницу температур ( $T_g/T_{пл} = -61/-23$  и  $-56/-27$  °C для G1-8S-Dec и G3-32S-Dec соответственно). Для шестой генерации G6-256S-Dec стеклование вырождено. Дендримеры G4-32S-Si(Dec)<sub>2</sub>, G5-32S[D(Si<sup>2</sup>)] и G1-4S-Si(Bu)<sub>2</sub> являются аморфными, на их кривых ДСК наблюдаются только переходы, соответствующие стеклованию. Также авторы отмечают, что полученные соединения перспективны для эффективного связывания ионов металлов и стабилизации наночастиц нульвалентных металлов.

Таким образом, представленный в данном разделе материал, позволяет сделать вывод, что реакция гидротиирования привела к определенному прогрессу в области получения карбосилановых дендримеров, содержащих гетероатом серы в своем составе. Следует отметить, что при формировании молекулярного скелета дендримеров введение серусодержащих фрагментов снижает инертность химической структуры, что является одним из самых главных преимуществ карбосилановых дендримеров, однако на заключительной стадии, а именно при формировании внешнего слоя, такой прием является целесообразным.

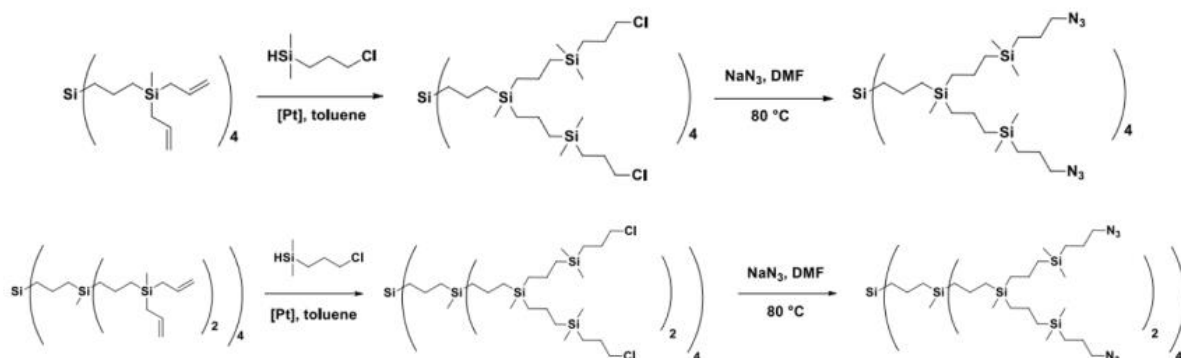
#### 2.4.2.2. Реакция азидалкинового циклоприсоединения

В последние годы набирает популярность модификация внешней оболочки карбосилановых дендримеров по реакции медь-катализируемого азидалкинового циклоприсоединения (CuAAC) [93; 94]. Применение этой стратегии обеспечивает высокую селективность и выход целевых продуктов, а также достижение полной конверсии всех реакционноспособных групп, что имеет решающее значение в синтезе дендримеров.

Для реализации данного подхода, на первом этапе функционализации внешней оболочки дендримеров необходимо ввести на периферию азидные группы. В литературе описано несколько синтетических схем.

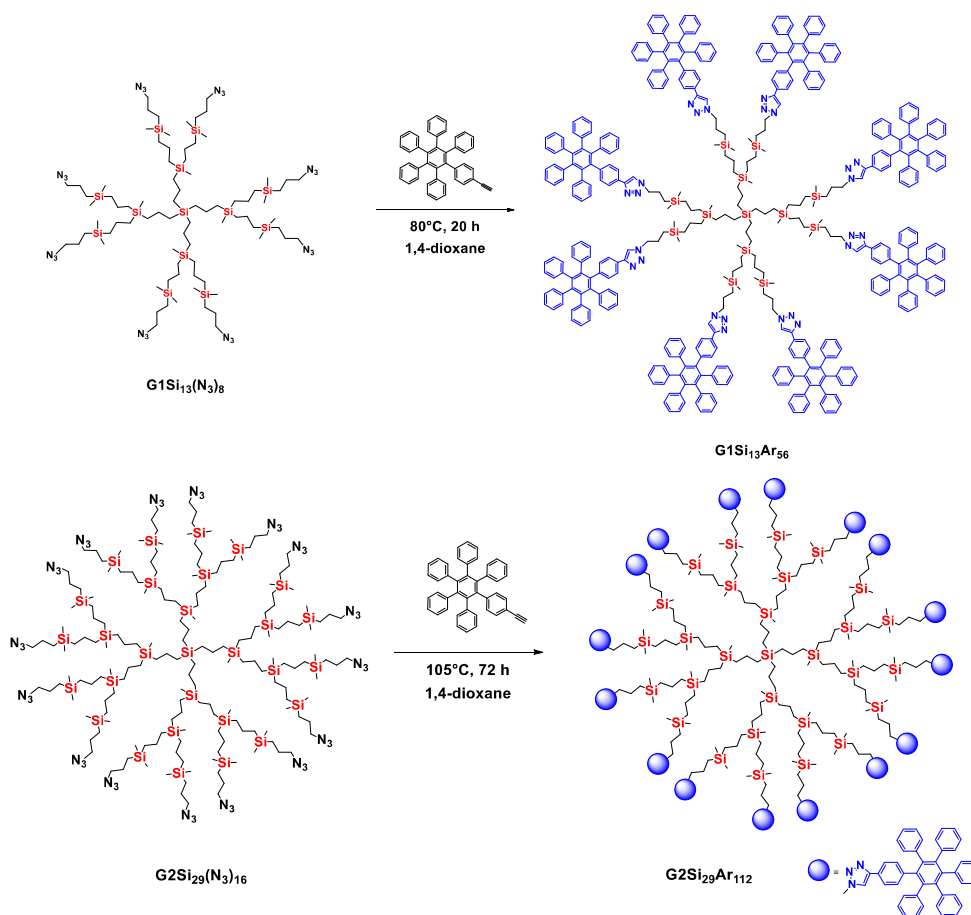
Так, в работе [95] проводили гидросилилирование аллилсодержащих карбосилановых дендримеров 3-хлорпропилдиметилсиланом с последующей заменой атома галогена на азидную группу действием азидата натрия (рис. 29).

Реакция протекала за 24 ч и 50 ч для дендримеров первой и второй генерации соответственно.



**Рисунок 29.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой и второй генераций с азидными периферийными группами[95].

Используя CuAAC реакцию синтезированных азидных производных карбосиланов с этинилзамещенным производным гексафенилбензола, были получены гибридные дендримеры, содержащие на внешней оболочке жесткие гексафенилбензольные фрагменты, связанные с гибким карбосилановым ядром триазольным спейсером (рис. 30).



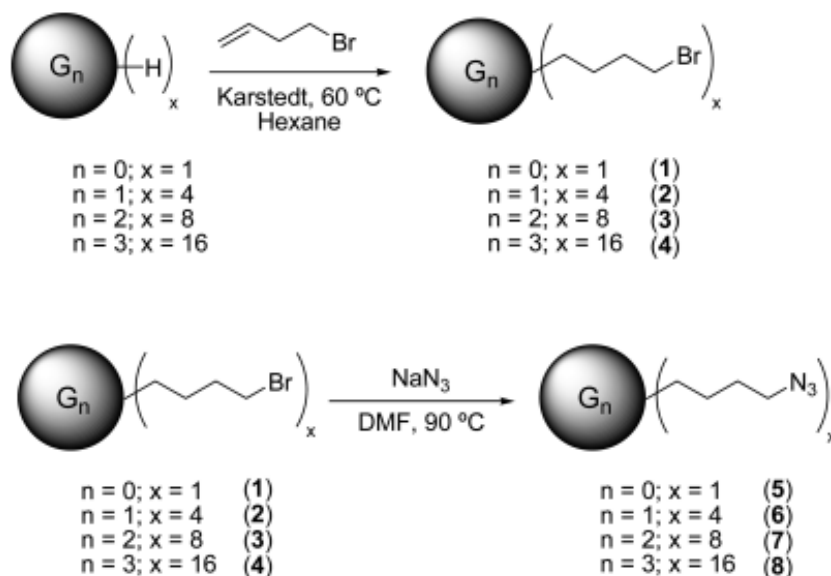
**Рисунок 30.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой и второй генераций с гексафенилбензильными фрагментами на внешней оболочке [95].

Структуры целевых гибридных дендримеров были подтверждены методами  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В спектре  $^1H$  ЯМР дендримера  $G_1Si_{13}Ar_{56}$  наблюдается синглетный сигнал, соответствующий триазольному протону ( $\delta = 7.50$  ppm) и мультиплетный сигнал ( $\delta = 4.15\text{--}4.31$  ppm) протонов  $CH_2-N_3$  группы, ранее проявляющийся при  $\delta = 3.24$  ppm. Это свидетельствует о том, что все азидные группы были превращены в триазольные в результате азидалкиновой «клик» реакции с этинильными фрагментами ГФБ. Для достижения максимально возможной степени конверсии азидных групп в триазольные для дендримера второй генерации  $G_2Si_{29}Ar_{112}$  температура реакции была увеличена до 105 °C, а время реакции увеличено до 72 часов. Это позволило достичь 95% конверсии азидных групп в триазольные группы, согласно данным ЯМР. Методом ГПХ было установлено, что чистота

синтезированных дендримеров составила 99% и 95% для первой и второй генерации соответственно.

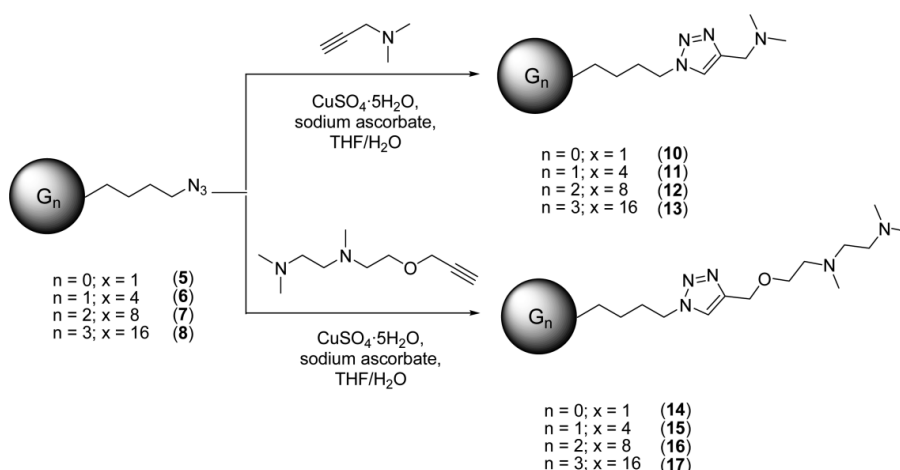
Исследовав свойства синтезированных дендримеров, авторы обнаружили, что эти системы демонстрируют сходное обратимое фазовое поведение независимо от номера генерации, а также способность макромолекул к кристаллизации с образованием столбчатой фазы после отжига при температуре выше температуры плавления. Кристалличность дендримеров оценивалась в 50-57% и, по данным ДСК, была несколько выше для G1, чем для G2. Авторы предполагают, что это связано с несколько более высоким содержанием кристаллизующихся звеньев по сравнению с аморфными звеньями в случае G1. Также стоит отметить, что согласно экспериментам рентгеновского рассеяния на малых и широких углах (SWAXS), блоки ГФБ на оболочке дендримеров способствуют формированию стабильной кристаллической структуры с регулярной столбчатой организацией.

Авторы работы [96] также использовали реакцию [2+3] циклоприсоединения для получения серии дендримеров с концевыми аминогруппами. Первоначально в результате гидросилилирования Si-H групп карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генерации 4-бромбутеном в присутствии катализатора Карстеда в гексане в течение 16 ч при 60 °С были получены соответствующие бромпроизводные дендримеры, взаимодействие которых с азидом натрия в ДМФА при 90 °С приводило к образованию терминальных азидзамещенных карбосилановых дендримеров с высоким выходом в виде бесцветных масел (рис. 31).



**Рисунок 31.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генераций с азидными функциональными группами [96].

Было показано, что при взаимодействии азидосодержащих карбосилановых дендримеров с N,N-диметилпропаргиламином или N,N-диметилпропаргилдиамином происходит образование карбосилановых дендримеров с терминальными диметиламиногруппами (рис. 32), структура которых была подтверждена комплексом физико-химических методов, таких как элементный анализ, масс-спектрометрия и <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопия.

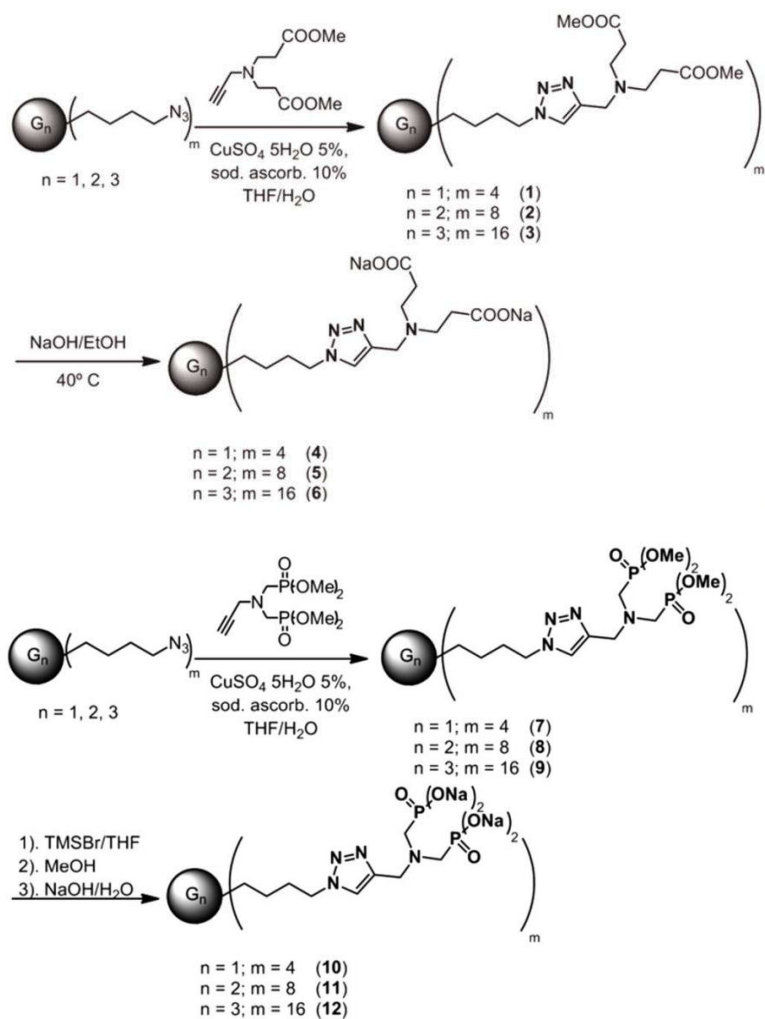


**Рисунок 32.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генераций с аминогруппами на периферии [96].

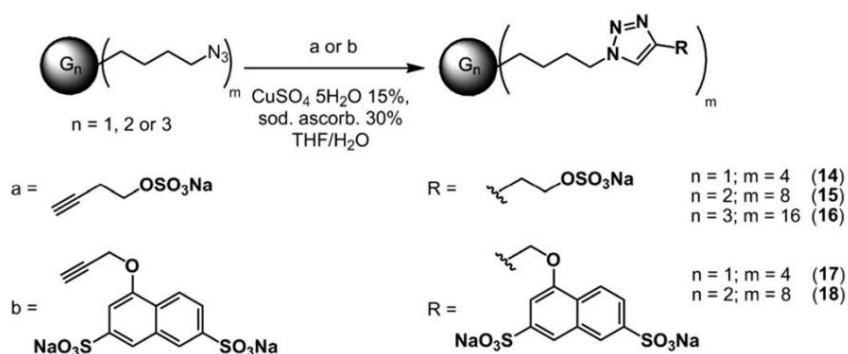


Такие дендримеры достаточно легко перевести в катионную форму обработкой метилйодидом. Кватернизованные дендримеры растворимы и стабильны в воде или других протонных растворителях в течение длительного периода времени. В данной работе они были изучены в качестве невирусных носителей для трансфекции ДНК в раковые клетки. Было показано, что они генерируют наноразмерные частицы с плазмидной ДНК. Такие дендриплексы обладают низкой токсичностью и хорошей эффективностью трансфекции *in vitro* и *in vivo*. Они имеют преимущества простоты синтеза и экономичности по сравнению с коммерческими реагентами, поэтому они представляются потенциальными эффективными невирусными носителями для трансфекции нуклеиновых кислот.

Фактор водорастворимости является важным критерием для медицинского использования дендримеров. В работе [97] опубликован синтез водорастворимых анионных карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генераций, содержащих карбоксилатные, фосфонатные, нафтилсульфонатные и сульфатные концевые группы. Эти дендримеры были также получены с использованием медь-катализируемой реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Для их получения авторы использовали две стратегии: (1) клик-реакция азидсодержащих карбосилановых дендримеров с нейтральными алкинами и последующее их превращение в анионные субстраты (рис. 33) или (2) соответствующая клик-реакция с анионными алкинами (рис. 34).



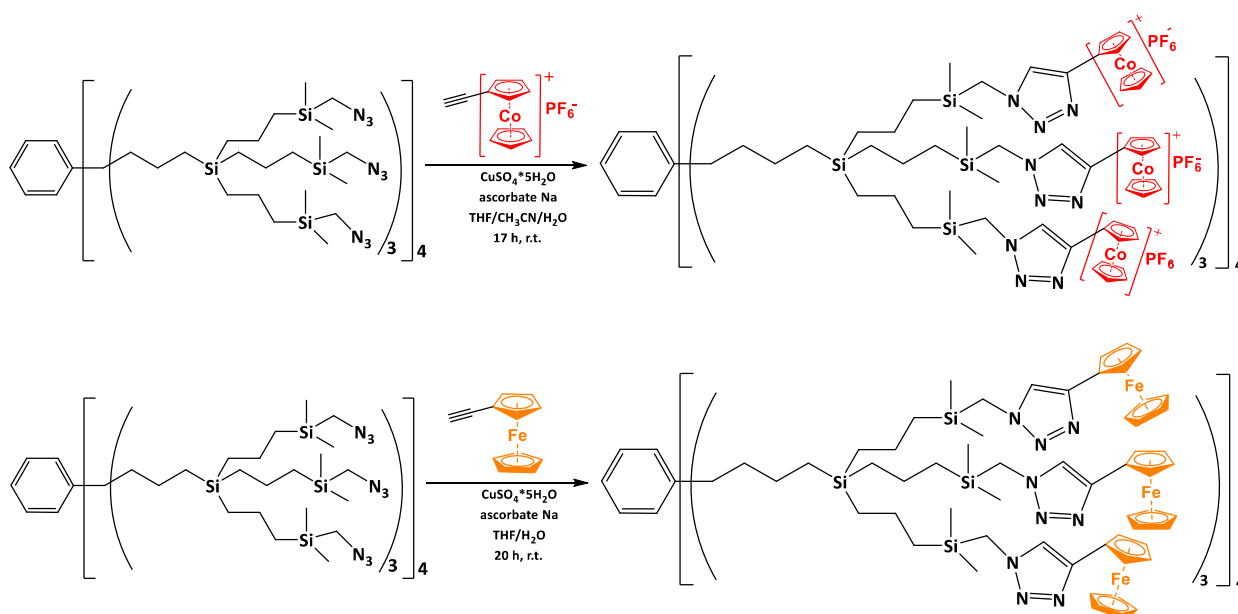
**Рисунок 33.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генераций с карбоксилатными и фосфонатными группами на внешней оболочке [97].



**Рисунок 34.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генераций с нафтилсульфонатными и сульфатными группами на внешней оболочке [97].

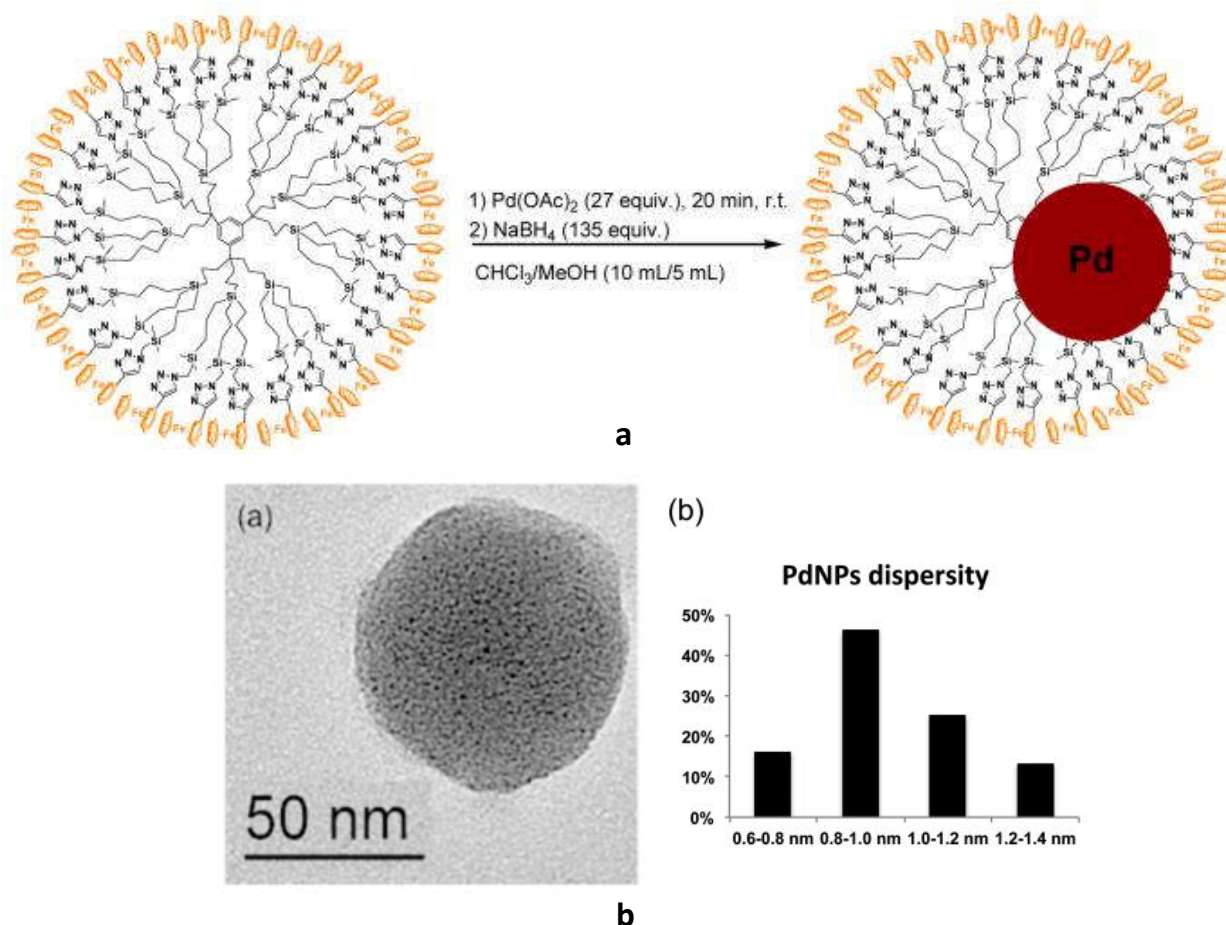
Такие анионные дендримеры, как правило, не проявляют клеточной токсичности *in vitro* до концентрации до 20 мМ. Авторы предполагают, что их можно использовать в качестве анти-ВИЧ агентов.

В работе [98] металлодендримеры концевыми 27-ферроценильными или 27-кобальтоценовыми фрагментами, были синтезированы на основе карбосилановых дендримеров и этинилферроцена или этинилкобальтоцена соответственно (рис. 35). Новые металлодендримеры были охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрографии, элементного анализа и циклической вольтамперометрии.



**Рисунок 35.** Схема синтеза карбосилановых металлодендримеров с концевыми ферроценильными и кобальтоценовыми фрагментами [98].

Такие дендримеры являются изоструктурными в своих нейтральных формах и демонстрируют одинаковую интенсивность окислительно-восстановительного обмена между их нейтральной и катионной формами, что примерно соответствует переносу 27 электронов. Ферроценосодержащий металлодендример был использован для формирования инкапсулированных в нем наночастиц палладия (PdDEN) (рис. 36а). Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствуют, что PdDEN очень малы (средний диаметр = 1,0 нм) и обладают относительно узким распределением по размеру (рис. 36б)



**Рисунок 36.** Схема инкапсулирования наночастиц палладия в ферроценосодержащий металлодендимер (PdDEN) (а); Распределение частиц PdDEN по размеру (б) [98].

Их каталитическая активность была оценена в реакции С-С кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с различными замещенными арилбромидами (0,2 мол. % Pd на моль используемого субстрата). Однако авторы отмечают, что каталитическая активность этих наночастиц ниже, чем у ранее изученных дендримеров, содержащих более длинные связи между ядром и металлоценовой оболочкой. Вероятно, это обусловлено более плотной упаковкой внешней оболочки новых металлодендимеров.

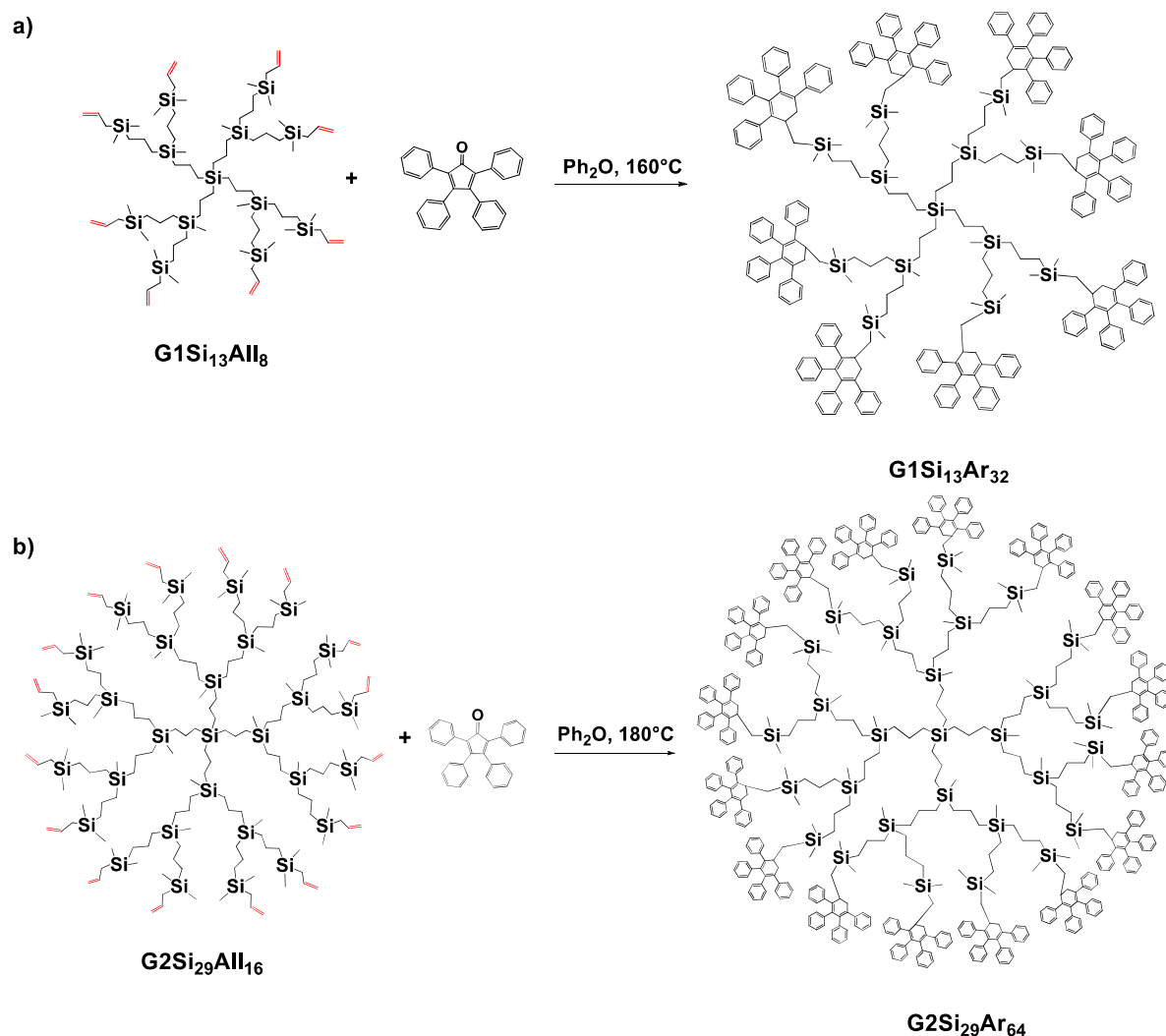
Из приведенных выше публикаций видно, что реакция азидалкинового циклоприсоединения – перспективный подход к модификации карбосилановых дендримеров, который, вероятно, в ближайшие годы получит широкое

распространение и позволит получить новые дендримерные соединения для использования в медицине и катализе.

### 2.4.2.3. Реакция Дильса-Альдера

Реакция Дильса-Альдера (ДА) представляет собой циклоприсоединение электронодонорного диена и электроноакцепторного диенофила с образованием циклического аддукта под действием температуры. Этот метод не требует использования металлических катализатор, что делает его очень привлекательным с точки зрения «зеленого» подхода к синтезу дендримеров. Стехиометрические количества реагентов без побочных продуктов являются другими благоприятными особенностями этой реакции. Впервые реакция ДА была применена в химии дендримеров в 1990-х годах группой К. Müllen [99]. Так, был успешно осуществлен синтез полифениленовых дендримеров путем взаимодействия тетрафенилциклопентадиенона и (поли)фенилацетилена с образованием трехмерных жестких дендритных каркасов с нанополостями строго заданного размера.

Универсальность химии карбосилановых дендримеров позволила применить реакцию ДА и для их функционализации [100]. Так, гибридные дендримеры первой и второй генераций, состоящие из гибкого карбосиланового ядра и жесткой ароматической оболочки, были получены циклоприсоединением Дильса-Альдера карбосилановых аллильных прекурсоров и ароматических циклопентадиенонов (Рис. 37).



**Рисунок 37.** Схема синтеза карбосилановых дендримеров первой (a) и второй (b) генераций с цикlopентадиеновыми фрагментами на внешней оболочке [100].

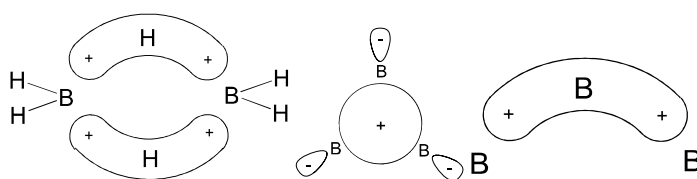
Изучение свойств полученных дендримеров показало, что их термическое поведение резко отличается от поведения полностью жестких фениленовых дендримеров или гибких карбосилановых дендримеров. Наличие жестких блоков в качестве периферийного слоя в карбосилановых дендримерах приводит к значительному повышению температуры стеклования, что указывает на повышенную жесткость всего дендримера.

Однако стоит отметить, что несмотря на все преимущества реакции Дильса-Альдера, широкого распространения в химии карбосилановых дендримеров этот подход пока не нашел. Вероятно, это обусловлено ограничениями субстратного ряда. Но тем не менее, такой метод позволяет получать гибридные дендримеры уникальной структуры.

## 2.5. Карбораносодержащие дендримеры

В контексте модификации внешней оболочки дендримеров, нельзя не упомянуть такие уникальные элементоорганические соединения, как полиэдрические карбораны.

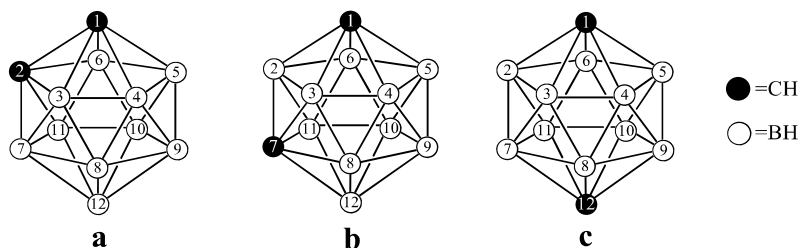
Карбораны являются электронодефицитными структурами, существующими в виде кластеров с треугольными гранями. Для объяснения устойчивости такого рода структур, наряду с обычными связями, было предположено существование в них нескольких типов двухэлектронных трехцентровых связей [101] (рис. 38).



**Рисунок 38.** Двухэлектронные трехцентровые связи в молекулах карборанов [101].

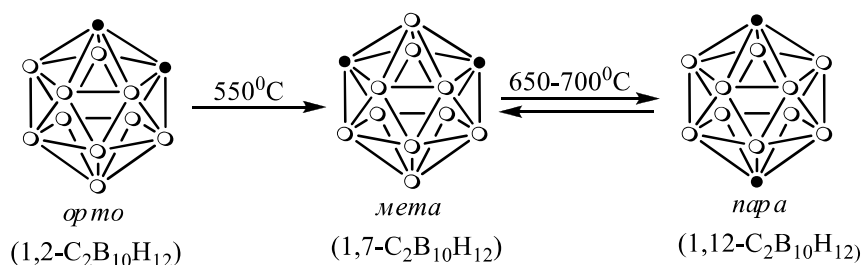
Полиэдрические карбораны характеризуются уникальными стерическими и химическими свойствами, такими как жесткая молекулярная геометрия, трехмерная ароматичность, богатая библиотека производных, термическая и химическая стабильность, ярко выраженный гидрофобный характер.

Типичными представителями карборанов являются 12-вершинные икосаэдрические нейтральные карбораны, которые существуют в виде 3 изомеров, различающихся взаимным расположением атомов углерода в полиэдре (рис. 39).



**Рисунок 39.** Структура *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров полиэдрических карборанов.

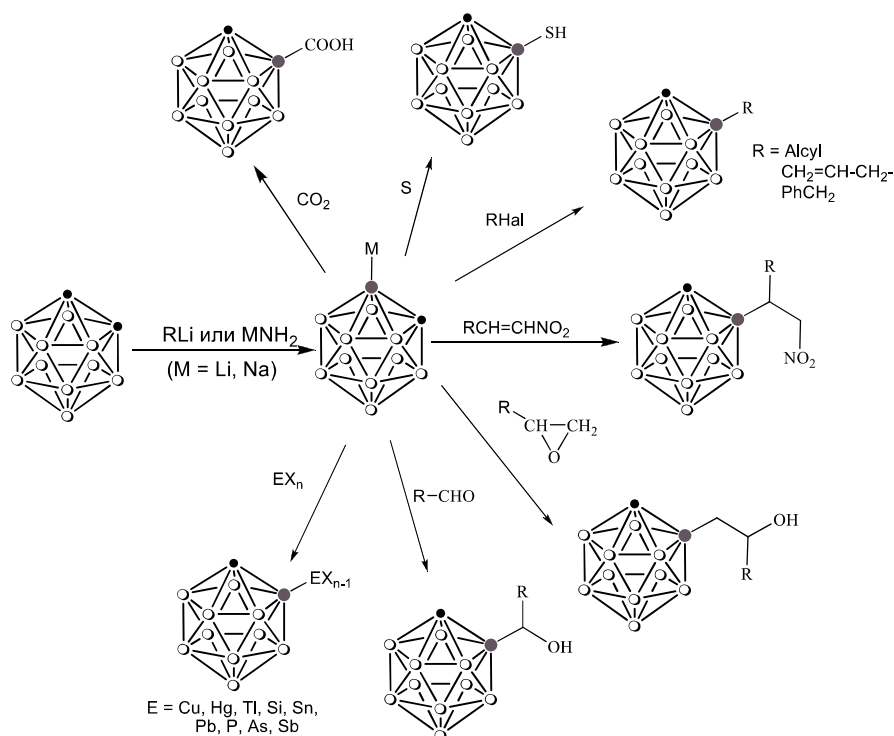
Одним из наиболее важных свойств *o*-карборанов является их способность к молекулярным перегруппировкам, приводящим к изменению взаимного положения атомов углерода в полиэдре [102; 103] – именно это свойство лежит в основе получения двух других изомеров (рис. 40).



**Рисунок 40.** Схема перегруппировки полиэдрических карборанов.

Пониженная электронная плотность на атомах углерода полиэдра обуславливает высокую кислотность С-Н связи и соответственно возможность замещения атомов водорода СН-групп на металл при действии металлирующих агентов, таких как амид натрия в жидком аммиаке или бутиллитий. Реакция металлирования является общим методом синтеза разнообразных органических и металлоорганических соединений с карборанильными группами, таких как спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, арильные и алкильные производные, нитрозо- и азо-соединения и др. [104–107] (рис. 41).



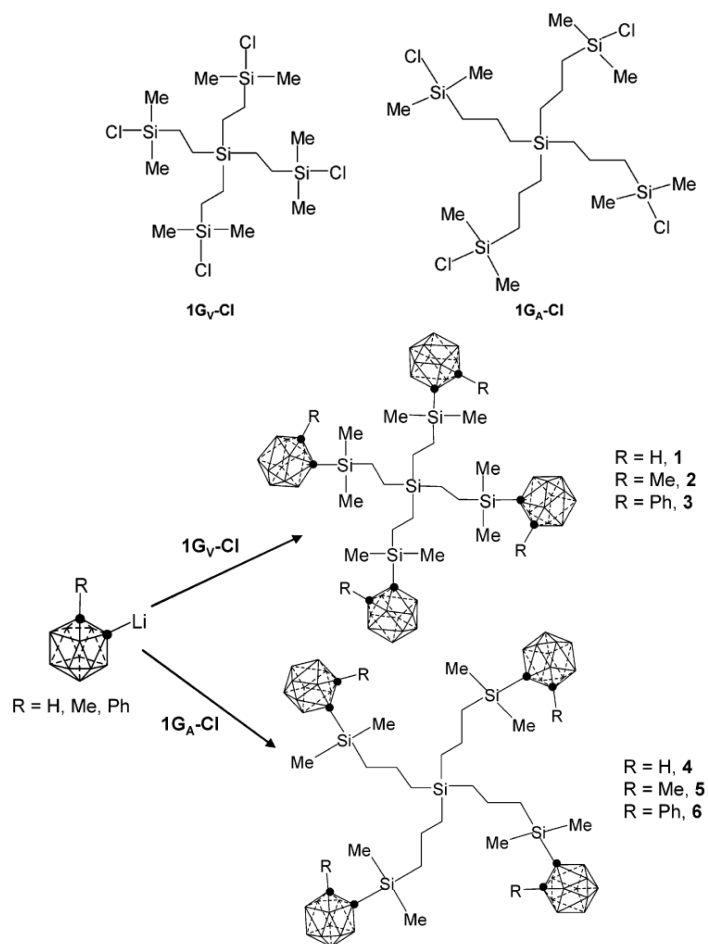


**Рисунок 41.** Схема функционализации полиэдрических карборанов по СН-группам [107].

Реакционная способность карборанов, проявляется не только по связям С-Н, но и по связям В-Н. В отличие от СН групп, атомы водорода, связанные с атомами бора полиэдра, не обладают кислотными свойствами и не металлируются. Им свойственны реакции замещения, характерные для ароматических углеводородов, такие как электрофильное галогенирование и электрофильное алкилирование [108–118].

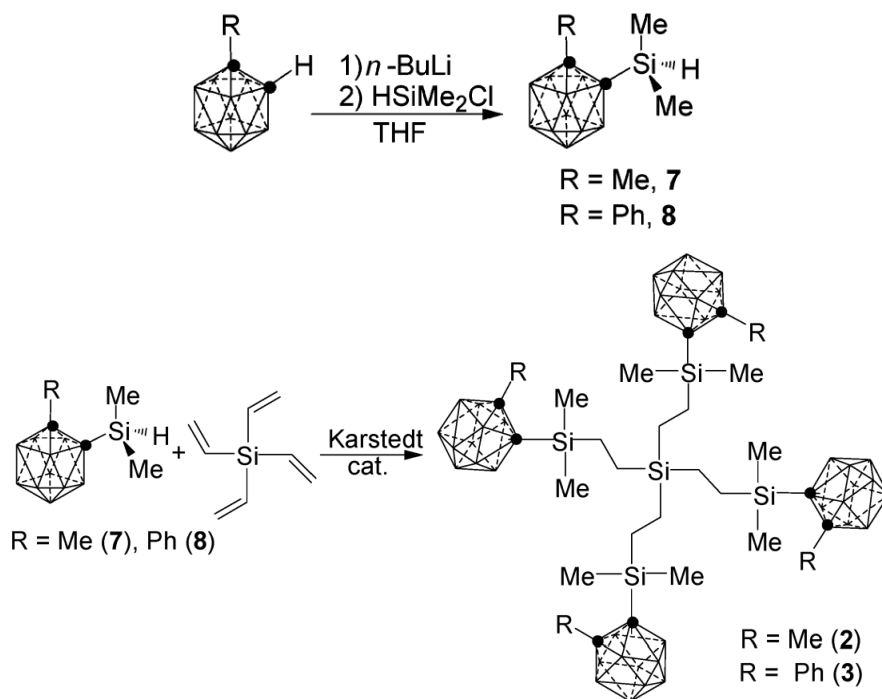
Такое разнообразие подходов к функционализации карборанов делает их практически универсальными модифицирующими агентами для карбосилановых дендримеров. Большое число статей, посвященных данной тематике, опубликовано группой F. Teixidor.

Так, например, в работе [119] описан способ получения двух карборанкарбосилановых дендримеров первой генерации, отличающихся длиной алкильного спейсера в карбосилановом ядре, действием литиевого производного *o*-карборана на соответствующие хлорные дендримеры (рис. 42).



**Рисунок 42.** Схема синтеза карборанкарбосилановых дендримеров первой генерации с различными карбосилановыми ядрами [119].

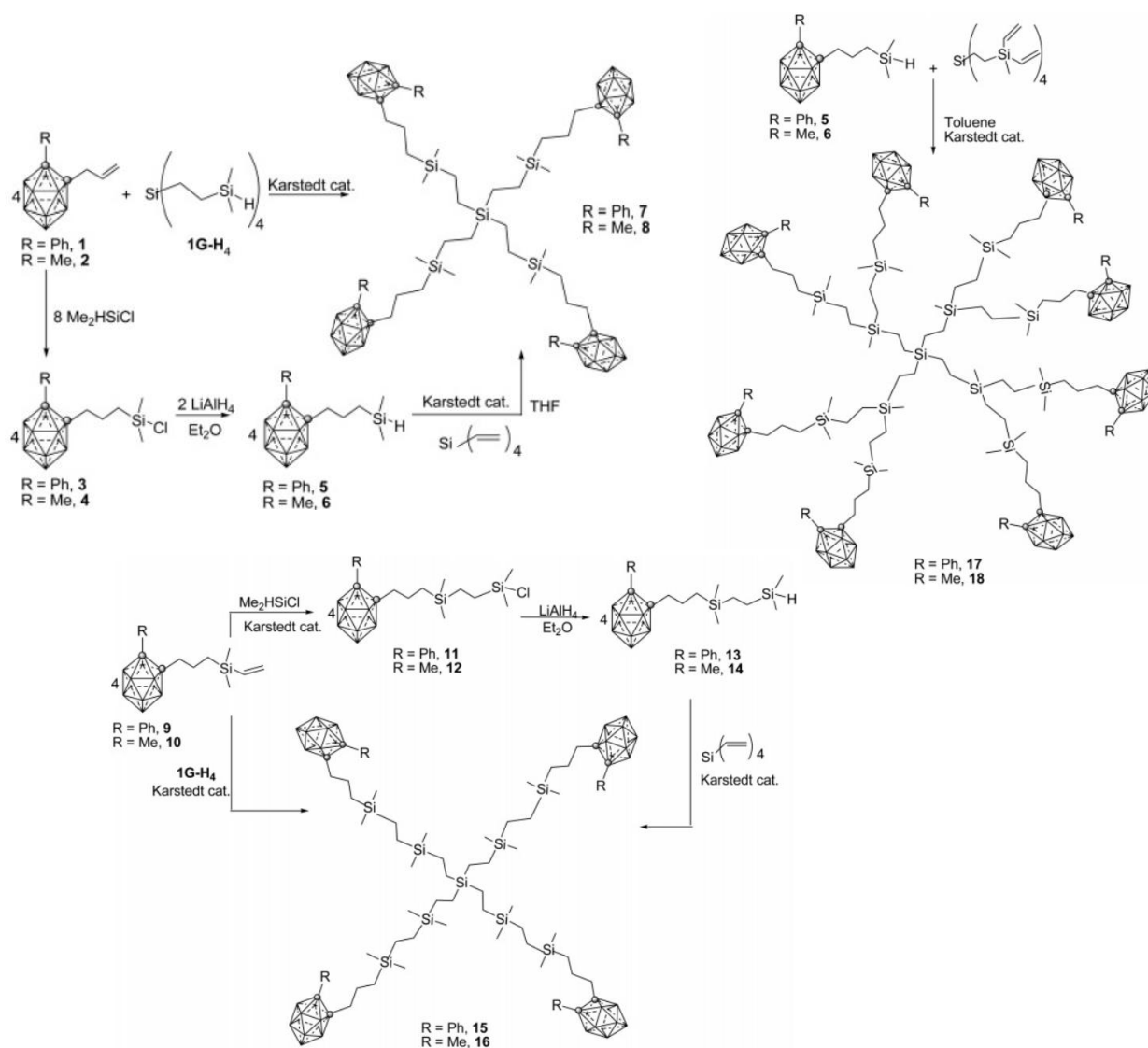
В этой же работе авторы описывают и другой подход к получению карборанкарбосиланов: гидросилилирование тетравинилсилана кремнийгидридосодержащим производным *o*-карборана в присутствии катализатора Карстеда (рис. 43).



**Рисунок 43.** Схема синтеза карборанкарбосиланового дендримера нулевой генерации по реакции гидросилилирования [119].

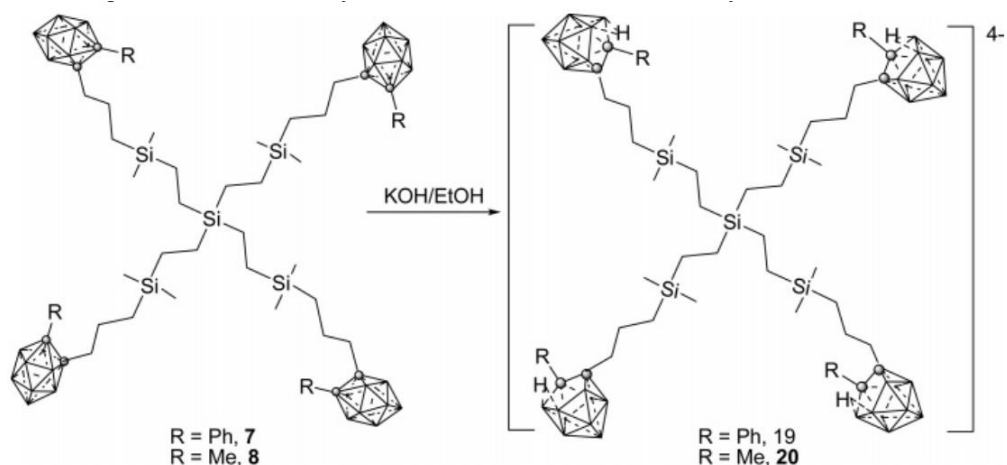
Авторы считают, что представленные синтетические методологии могут быть перспективными для модификации карбосилановых дендримеров более высоких генераций.

Еще одна работа этой группы авторов [120] также посвящена синтезу карборанкарбосилановых дендримеров. Получен дендример первой генерации двумя синтетическими подходами и два дендримера второй генерации, отличающиеся количеством карборанильных фрагментов на периферии (рис. 44).



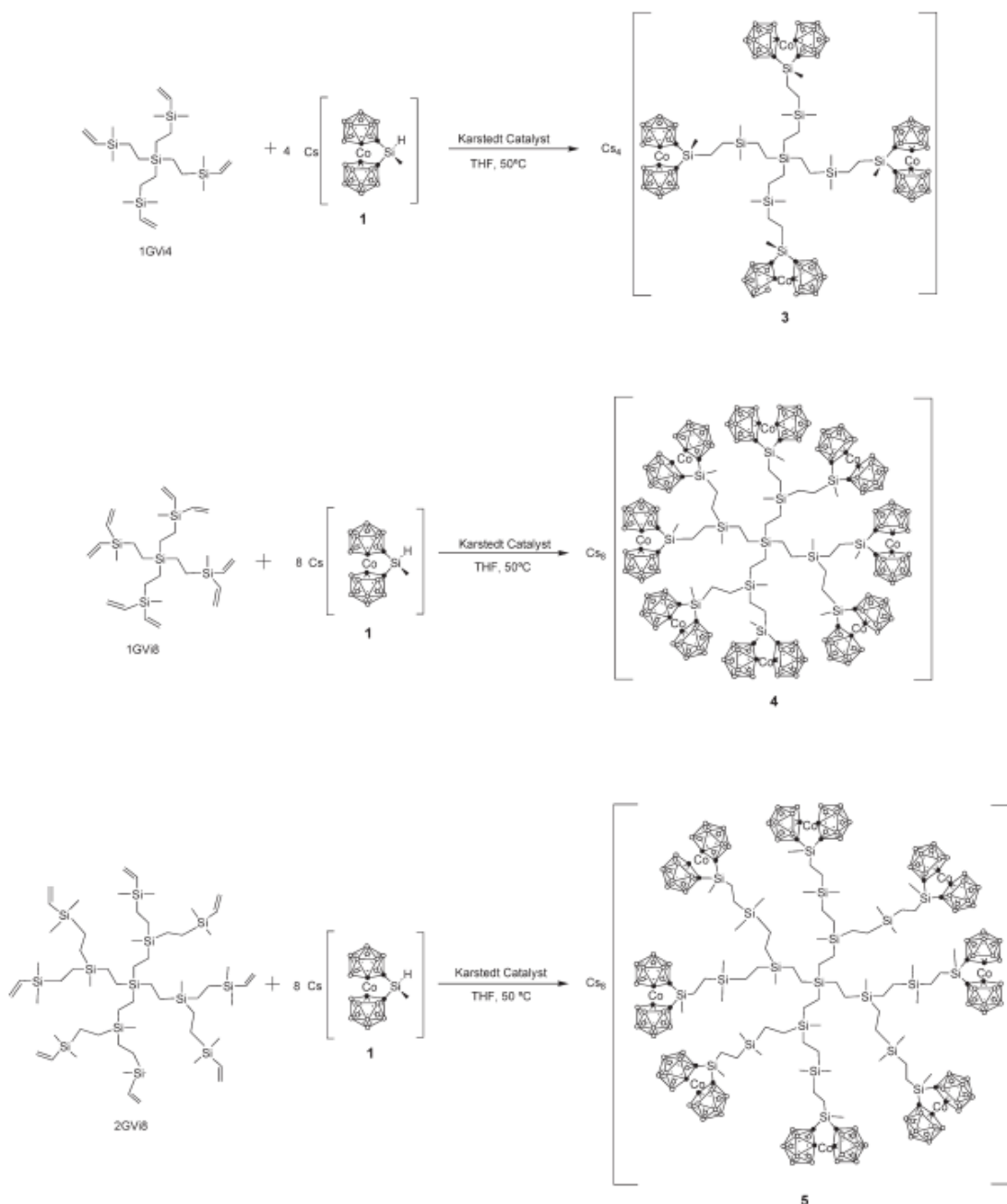
**Рисунок 44.** Схемы синтезов карборанкарбосилановых дендримеров первой и второй генераций на основе карборановых и карбосилановых прекурсоров различного строения [120].

Реакция деборирования периферических *клозо*-карборанов в дендримерах первой генерации в системе  $\text{KOH}/\text{EtOH}$  привела к образованию соответствующих полианионных карбосилановых дендримеров, содержащих четыре *нидо*-карборановых кластера, примечательно, что изменений в структуре дендримеров при этом не наблюдалось (рис. 45). Синтетический подход образования *нидо*-карборановых кластеров открывает путь к получению карборансодержащих металлодендримеров.



**Рисунок 45.** Схема получения карборанкарбосилового тетрааниона [120].

Карборанкарбосиловые металлодендримеры, содержащие одну, четыре и восемь структурных единиц бис(дикарболлида) кобальта на периферии, были синтезированы [121] по реакции региоспецифического гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда тетравинилсилана или карбосиловых дендримеров действием  $\text{Cs}[1,1'\text{-}\mu\text{-SiMeH-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ . Получены дендримеры первой и второй генерации (рис. 46).

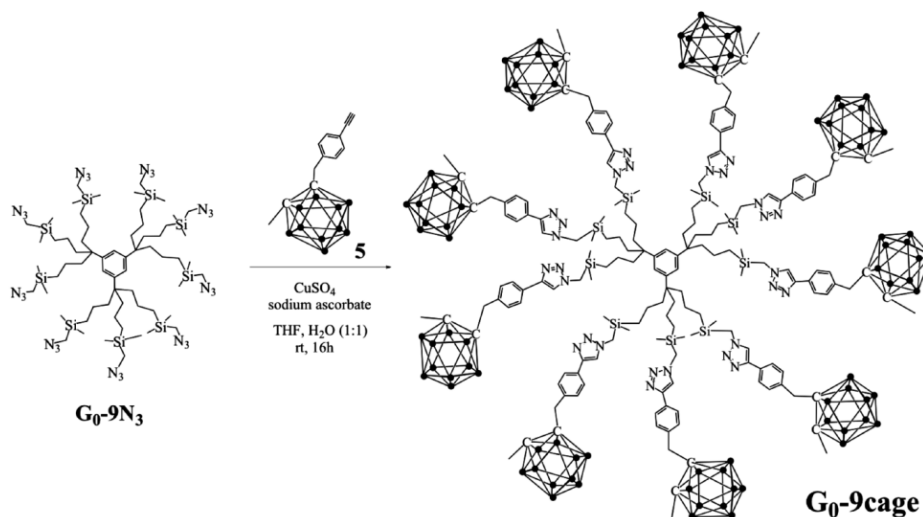


**Рисунок 46.** Схема получения карборанкарбосилановых дендримеров первой и второй генераций на основе бисдикарборида кобальта [121].

Полученные соединения были полностью охарактеризованы с помощью ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии. Для металлодендримеров поглощение в УФ-видимой области позволило оценить количество фрагментов бис(дикарборида) кобальта на периферии, и, таким образом, определить степень функционализации дендримеров.

В рамках данного литературного обзора нельзя не упомянуть о впечатляющей работе R. Djeda с соавт. [122]. Дендримеры нулевой, первой и

второй генерации были синтезированы по реакции азидалкинового циклоприсоединения между *o*-карбораном, содержащим этинилфенильную группу, и аренцентрированными карбосилановыми дендримерами с азидной функцией на периферии (рис. 47). Ядро полученных дендримеров не является карбосилановым, а содержит лишь небольшой фрагмент при триазольном кольце. Однако беря во внимание описанные выше примеры использования реакции CuAAC в химии карбосилановых дендримеров, эта статья позволяет с уверенностью сказать, что такой подход применим и в случае модификации карборанами полностью карбосилановых дендримеров.



**Рисунок 47.** Схема синтеза дендримера  $G_0-9cage$  по реакции азидалкинового циклоприсоединения [122].

Карборансодержащие дендримеры  $G_0-9cage$ ,  $G_1-27cage$  и  $G_2-81cage$  были охарактеризованы с помощью  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{11}B$  ЯМР спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии (MALDI-TOF), ГПХ. Гидродинамические параметры оценены методом динамического рассеяния света (ДРС). Стоит отметить, что на данный момент таким методом максимально введен 81 карборанильный фрагмент. Попытки авторов синтезировать дендримеры более высоких генераций привели к получению нерастворимых материалов. Авторы полагают, что в данном случае это обусловлено высокой плотностью дендримеров, содержащих в своей структуре объемные бензильные фрагменты. Такой вывод основан на литературных данных [123–125]. При этом в работах К. J. Naidoo и соавт. [124] и D. Pötschke и соавт. [125]

речь идет о бензилсодержащих дендримерах вплоть до пятой генерации. Можно предположить, что авторам удалось бы достичь успеха в синтезе карборансодержащих дендримеров больших генераций (на основе дендримеров  $G_3-243N_3$  и  $G_4-729N_3$ ) путем удлинения спейсера между дендритным остовом и карборановой оболочкой или увеличением длины алкильного фрагмента на стадии синтеза азидсодержащих дендримеров.

Стоит отметить, что во всех приведенных примерах используются углерод-замещенные производные *o*-карборана. Использование бор-замещенных карборанов позволило бы проводить дальнейшую функционализацию дендримеров по реакционноспособным СН- группам карборанового остова [126], а как было упомянуто выше и подробно описано в обзоре В.Н. Калинина [107], модификация карборанов по СН- группам возможна широким рядом органических субстратов и их введение в структуру карбосилановых дендримеров могло бы существенно расширить библиотеку дендримерных производных и получить соединения с различными ценными свойствами.

В целом, бор-замещенных кремнийорганических производных карборанов в литературе описано мало. Основной вклад в развитие этой области элементоорганической химии внесли А.А. Анисимов с соавт. Так, ими опубликован синтез различных карборансодержащих кремнийорганических соединений, таких как полиэдрические карборансодержащие октасилсесквиоксаны [127; 128], полимерные карборансилоксаны с различным расположением карборановых полиэдров в цепи [129; 130]. Упоминаний о бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримерах в литературе не встречается. Таким образом, введение именно бор-замещенных карборанов в структуру дендримеров позволит не только получить новые, не описанные ранее производные, но и даст возможность провести сравнительный анализ их свойств со свойствами углерод-замещенных соединений.



## 2.6. Выводы из литературного обзора

Обобщая вышесказанное, можно заключить, что карбосилановые дендримеры – действительно уникальные и универсальные системы. Как представлено в литературном обзоре, разнообразие возможных подходов к их модификации и возможность регулирования свойств дендримеров за счет природы внешней оболочки делает их перспективными объектами для фундаментальных и прикладных исследований. Рассматривая возможные соединения, пригодные для модификации внешней оболочки дендримеров, интересными представляются полиэдрические карбораны и их производные. Эти соединения обладают уникальными стерическими и химическими свойствами, способы их получения разнообразны и хорошо отработаны. В целом, немалое количество работ описывает получение карбосилановых дендримеров с карборанильной оболочкой. Полученные результаты группы F. Teixidor безусловно свидетельствуют о том, что дендримерные карборанкарбосиланы представляют собой интересные и многообещающие объекты для исследований. Однако, во всех рассмотренных в литературном обзоре статьях представлены дендримеры только низких генераций. Получение ряда карборанкарбосилановых дендримеров, включающего высокие генерации, представляется интересным, поскольку позволит четко проследить влияние внешней карборановой оболочки на физико-химические свойства дендримеров в зависимости от генерации. Также стоит отметить, что введение борзамещенных производных карборанов в структуру дендримеров позволило бы проводить дальнейшую модификацию таких гибридных систем за счет реакционноспособных СН- групп карборановых остовов и получать совершенно новые соединения с уникальными свойствами.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

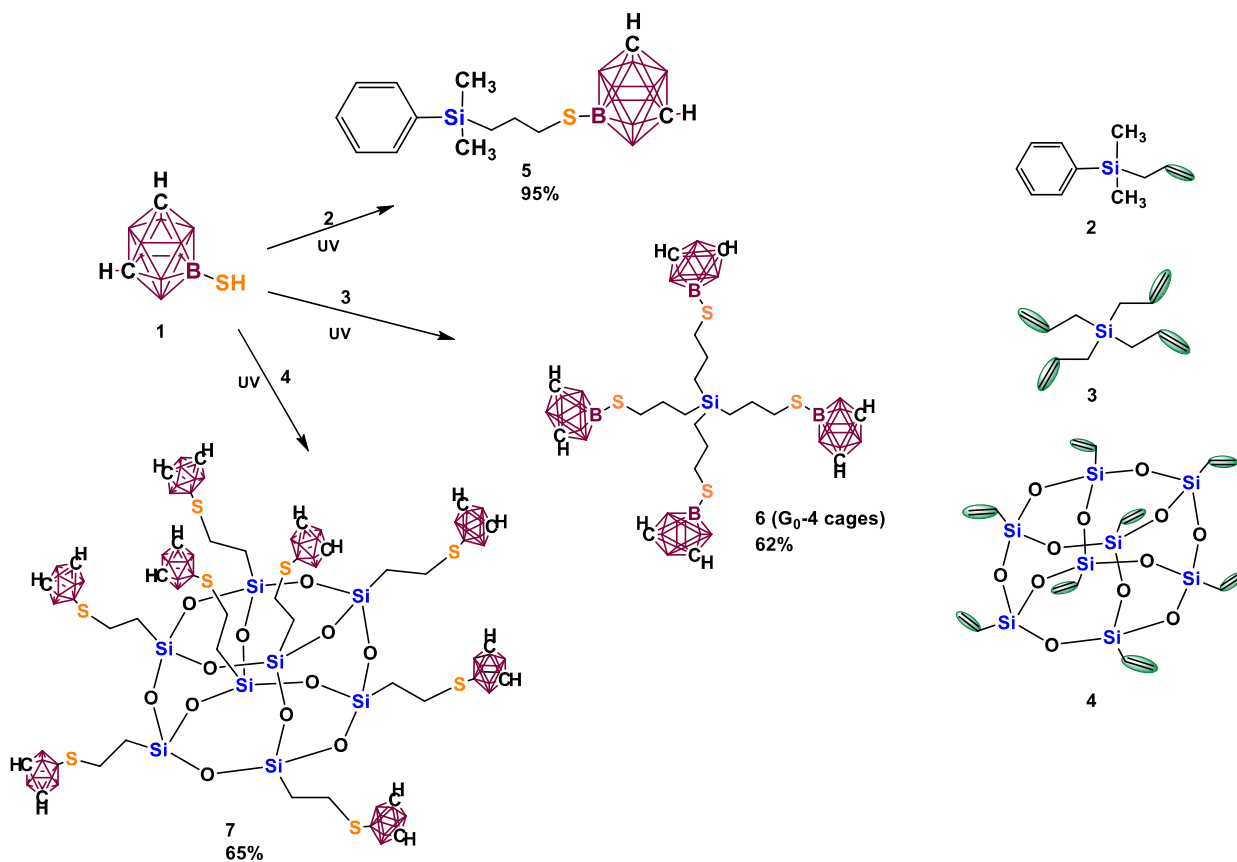
#### 3.1 Получения индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов

Как следует из литературного обзора, существует несколько синтетических подходов к модификации внешней оболочки карбосилановых дендримеров. Для реализации поставленной цели диссертационного исследования и введения в структуру дендримеров бор-замещенных производных полиэдрических карборанов были выбраны две стратегии: реакция радикально инициируемого гидротиилирования, относящаяся к «клик» реакциям, и реакция каталитического гидросилилирования, как наиболее распространенный подход к модификации карбосилановых дендримеров. В качестве карборанильных прекурсоров были выбраны 9-меркапто-*m*-карборан и 9-аллил-*m*-карборан. Использование именно мета- производных полиэдрической карборанов обусловлено их термодинамической стабильностью по сравнению с другими изомерами [131]. Однако, как было упомянуто ранее, бор-замещенные кремнийорганические производные карборанов практически не изучены, поэтому на первом этапе выполнения данного исследования было необходимо изучить возможность получения таких структур на примере модельных низкомолекулярных соединений.

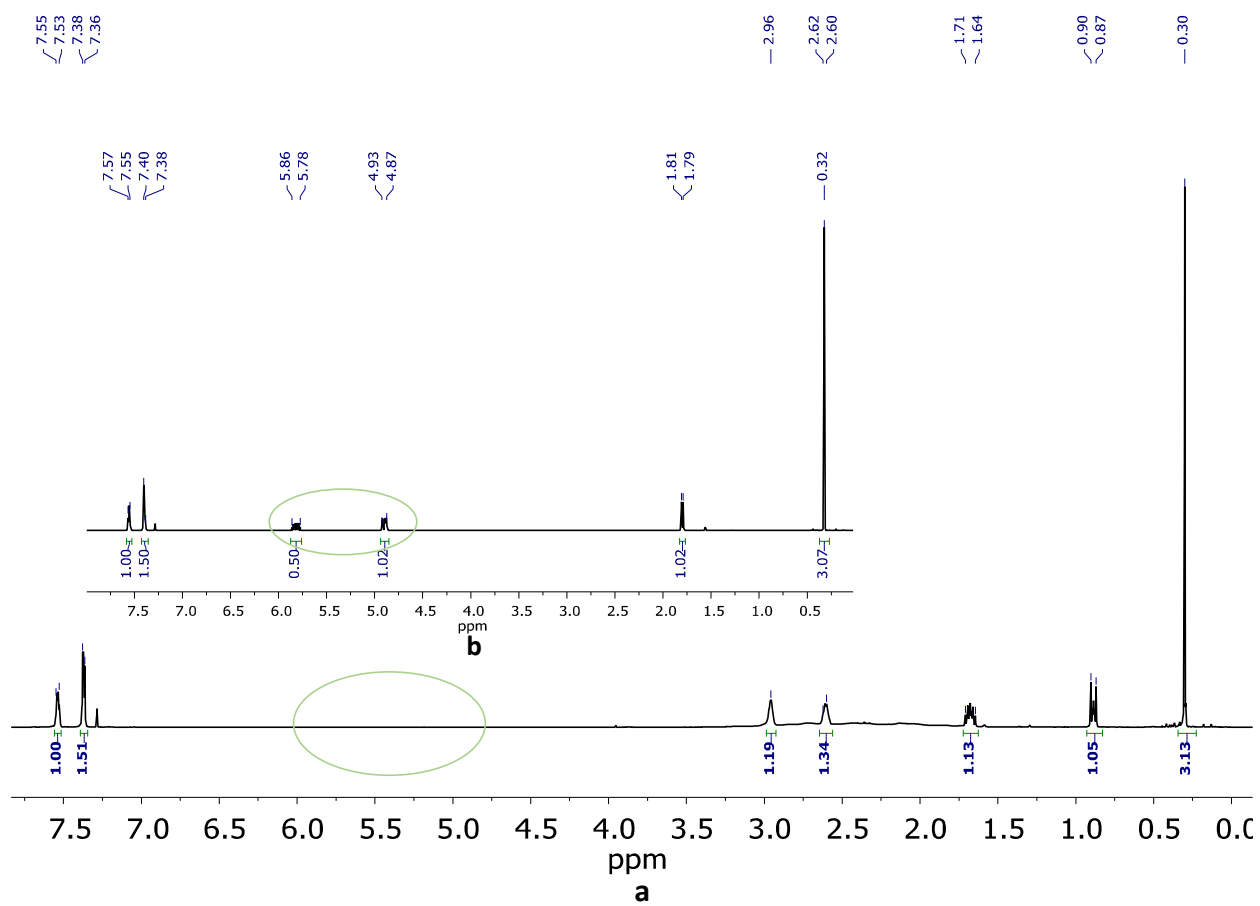
##### 3.1.1 Получение модельных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидротиилирования

Для синтеза кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидротиилирования 9-меркапто-*m*-карбораном (1) в качестве кремнийорганического монофункционального прекурсора был использован аллилдиметилфенилсилан (2), в качестве тетрафункционального – тетрааллилсилан (3), а в качестве полифункционального – полиэдрический октавинилоктасилсесквиоксан T<sub>8</sub> (4). Во всех случаях реакции проводили при комнатной температуре и инициировали 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном (ДМФА) и УФ-облучением при длине волны 365 нм (рис. 48). Ход реакции контролировали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов

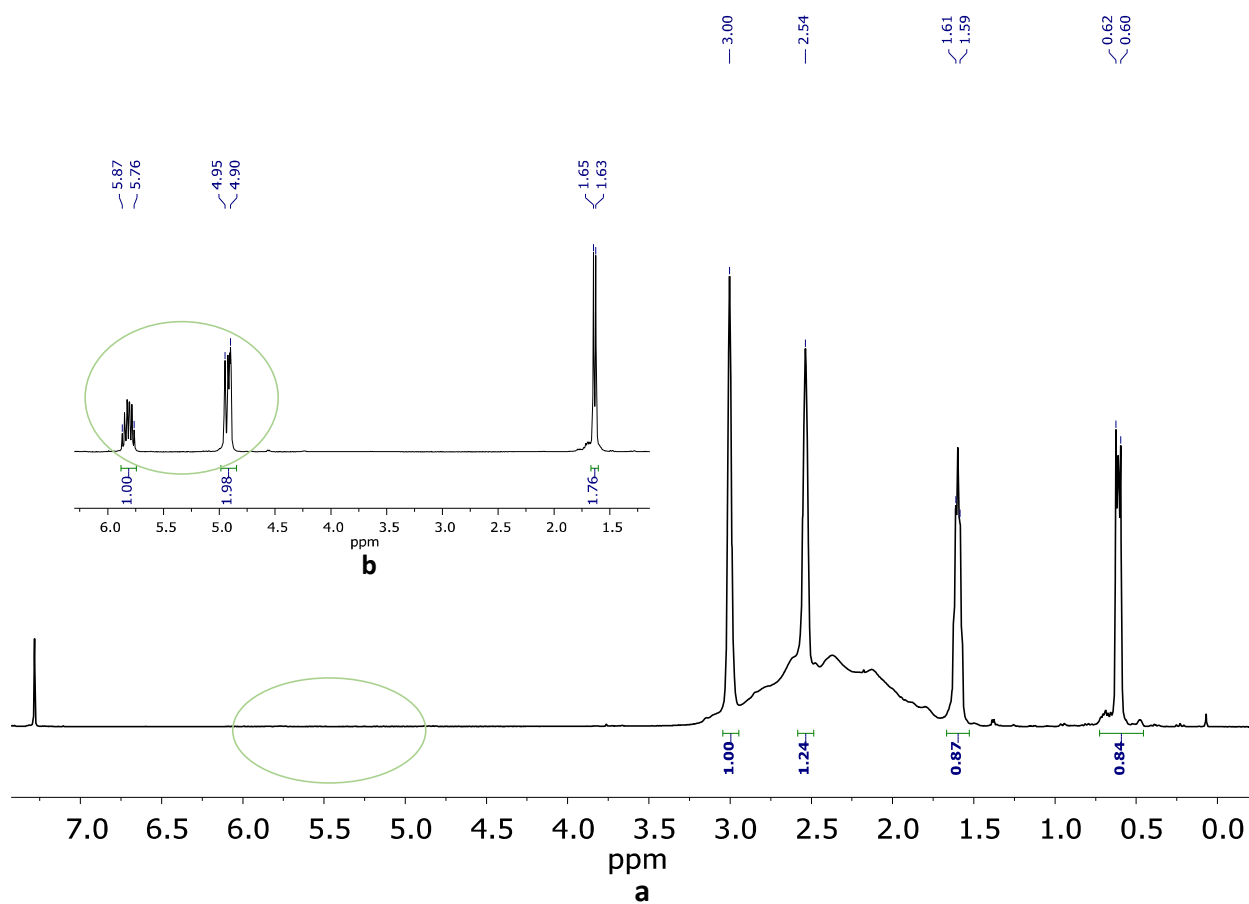
протонов аллильных групп (рис. 49 – 51). Реакции протекали региоселективно против правила Марковникова.



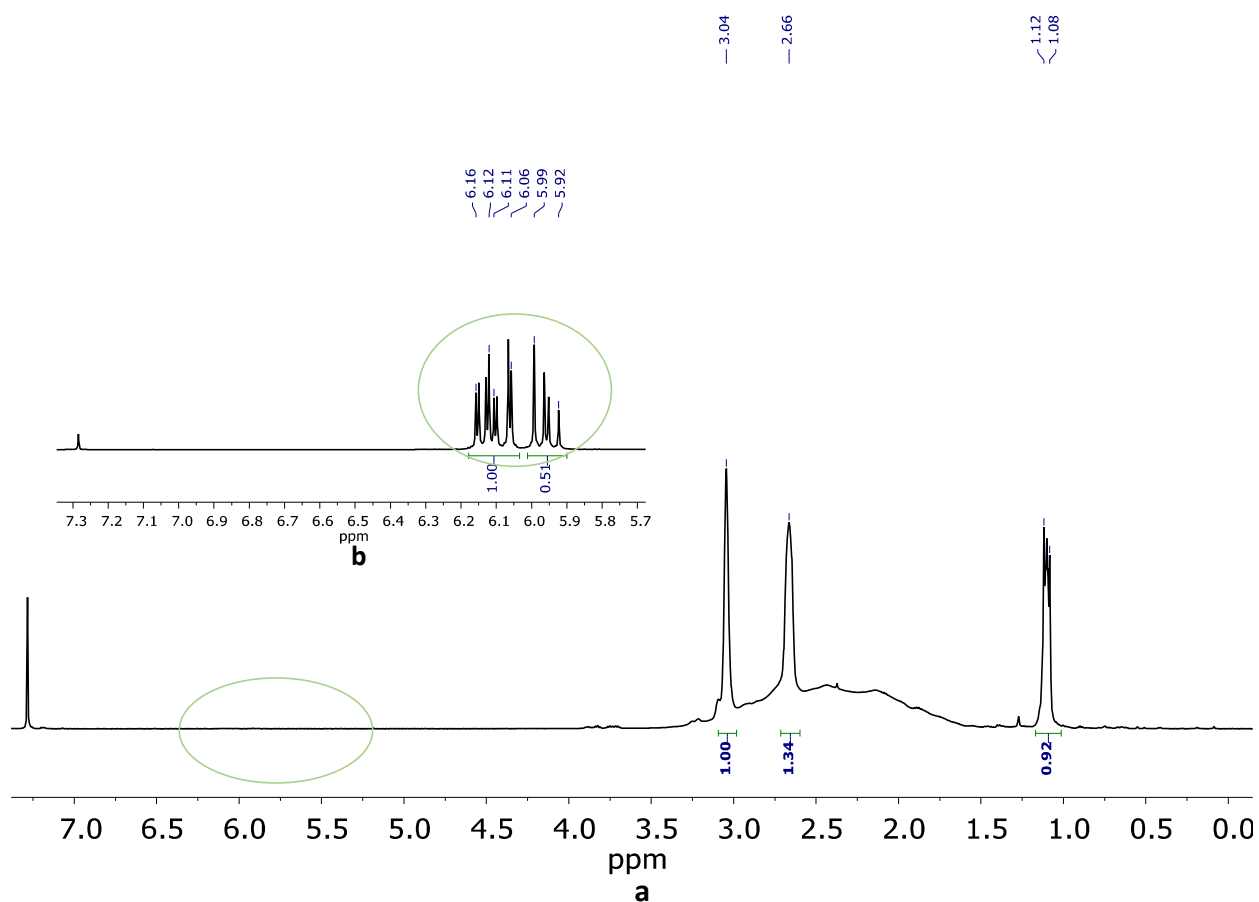
**Рисунок 48.** Общая схема синтеза кремнийорганических производных полиэдрических карборанов 5 – 7 по реакции гидротииолирования.



**Рисунок 49.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **5** (а) и исходного аллилдиметилфенилсилана **2** (b).



**Рисунок 50.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **6** (а) и исходного тетрааллилсилана **3** (b).



**Рисунок 51.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **7** (а) и исходного октавинилоктасилсесквиоксана **4** (b).

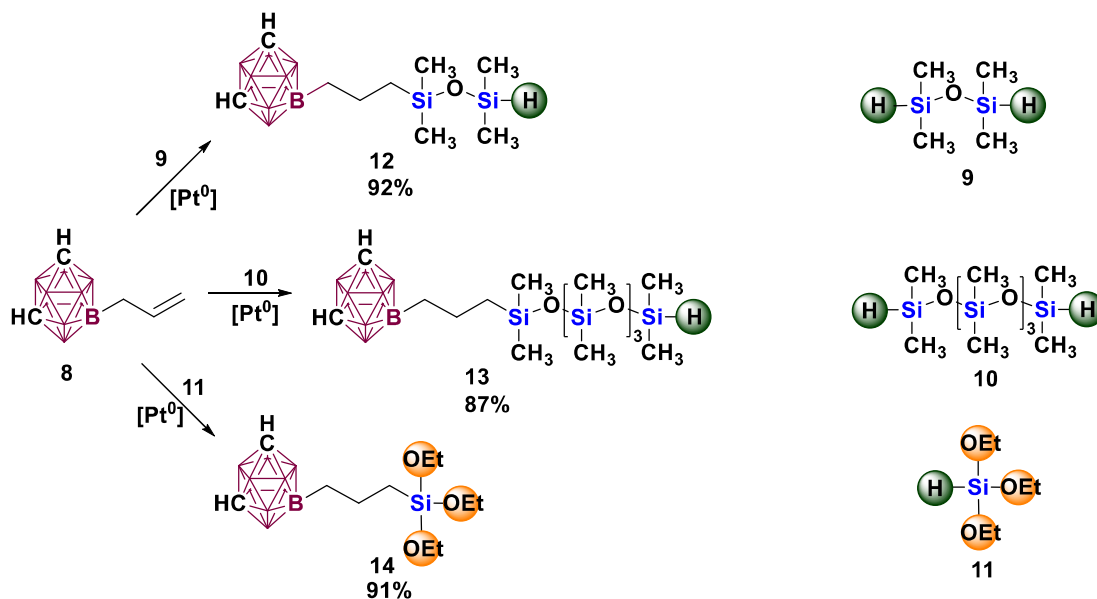
Так, были синтезированы карборансодержащие кремнийорганические модельные соединения **5**, **6** и **7**. Полученные продукты **6** и **7** были очищены методом препаративной хроматографии. Все соединения были выделены с хорошими выходами (62 – 95 %) и представляли собой прозрачную жидкость в случае производного **5** и белые порошки в случае производных **6** и **7**. Стоит отметить, что это первые примеры получения кремнийорганических карборанильных производных по реакции гидротиирования 9-меркапто-*m*-карбораном кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи [132; 133].

Структура и чистота синтезированных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ - ЯМР, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и элементного анализа.

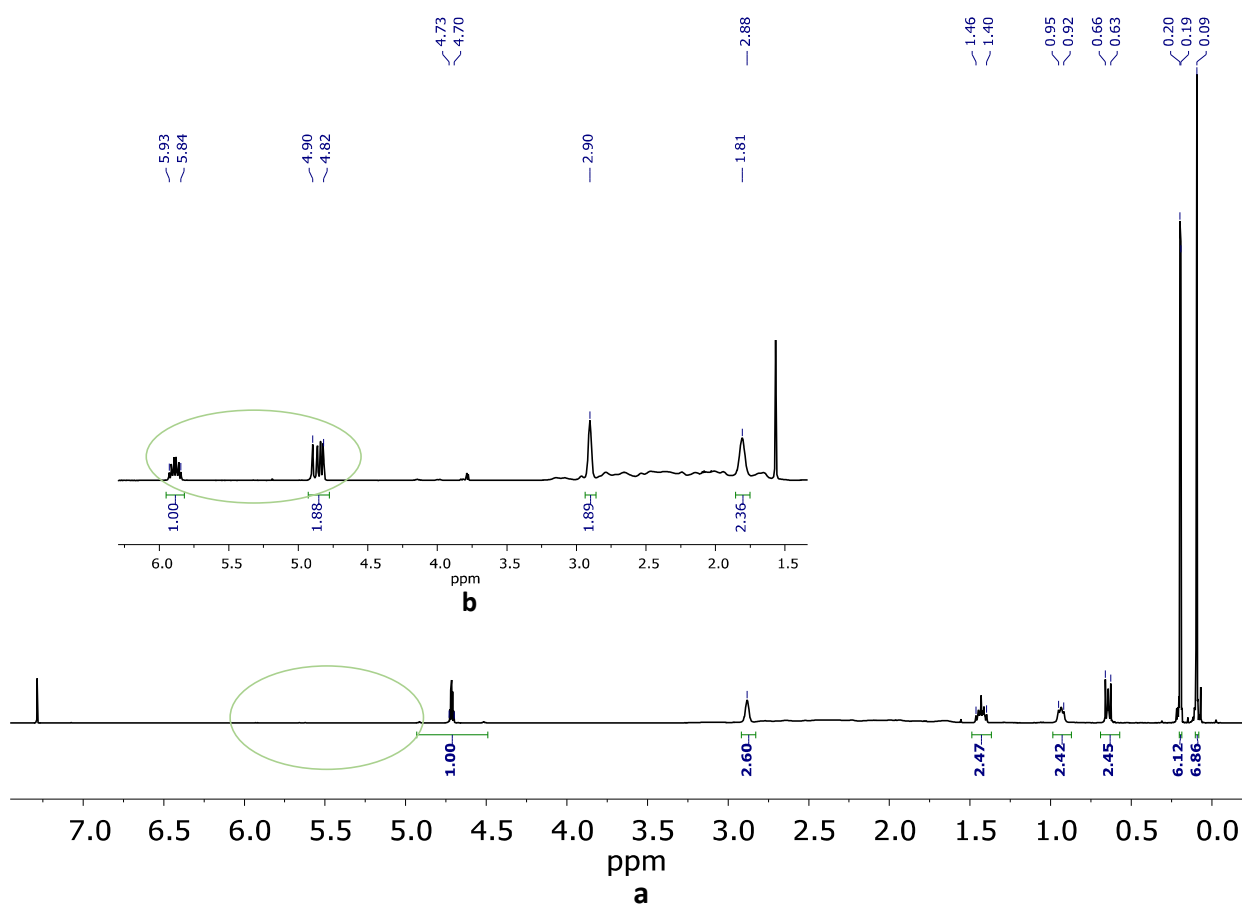
Таким образом, показано, что синтез карборансодержащих кремнийорганических соединений по реакции гидротииолирования протекает быстро, региоселективно и без побочных продуктов. Все синтезированные соединения обладают потенциалом практического применения. Они могут использоваться в качестве высокотемпературных жидкостей (соединение **5**), в качестве эффективного наполнителя для получения новых органо-неорганических композиционных материалов (соединение **7**), а соединение **6** представляет собой модельный карборанкарбосилановый дендример нулевой генерации **G<sub>0</sub> -4 cages**. Стоит также отметить, что новые кремнийорганические производные полиэдрических карборанов **5 – 7** имеют реакционноспособные -СН группы в карборанильном остове, что позволяет проводить их последующую функционализацию.

### **3.1.2 Получение модельных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидросилилирования**

Для синтеза новых кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидросилилирования 9-аллил-*m*-карбораном (**8**) в качестве кремнийорганических прекурсоров были выбраны 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (**9**), 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксан (**10**) и триэтоксисилан (**11**). Во всех случаях реакции проводили в присутствии избытка гидридсодержащего компонента при комнатной температуре с использованием катализатора Карстеда (рис. 52). Ход реакции контролировали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аллильных групп (рис. 53 – 55).

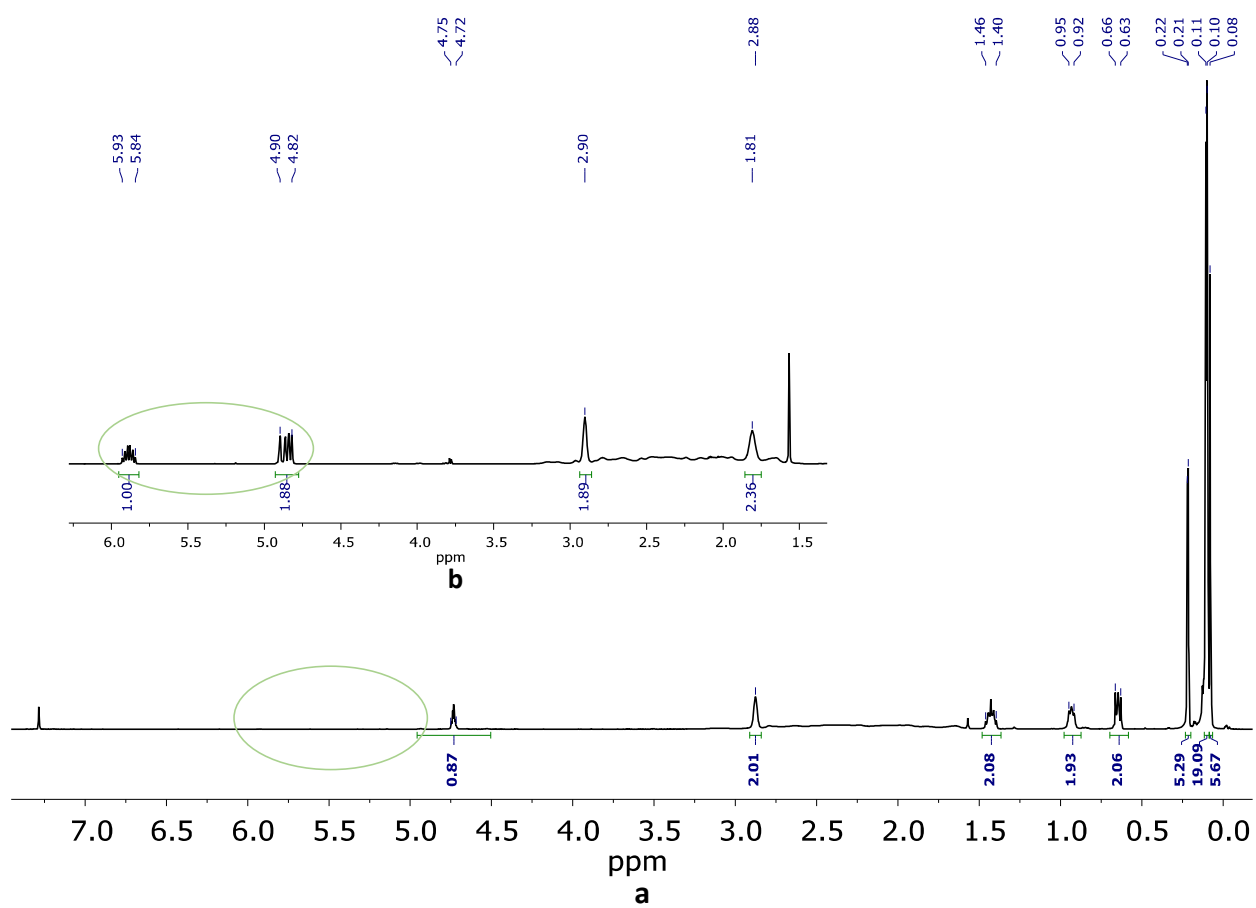


**Рисунок 52.** Общая схема синтеза кремнийорганических производных полиэдрических карборанов **12** – **14** по реакции гидросилилирования.

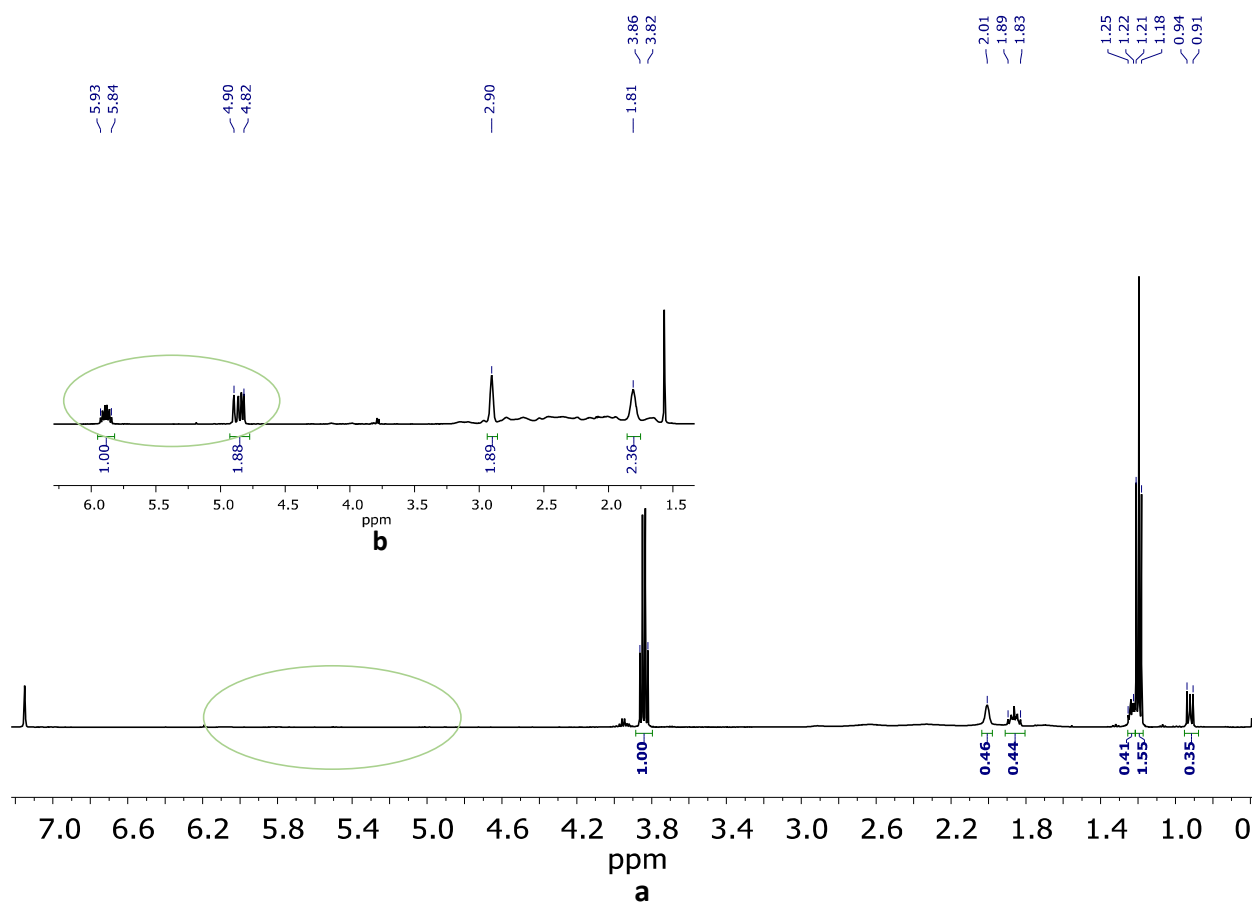


**Рисунок 53.**  $^1H$  ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>) соединения **12** (а) и исходного 9-аллил-*m*-карборана **8** (b).





**Рисунок 54.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **13** (а) и исходного 9-аллил-*m*-карборана **8** (b).

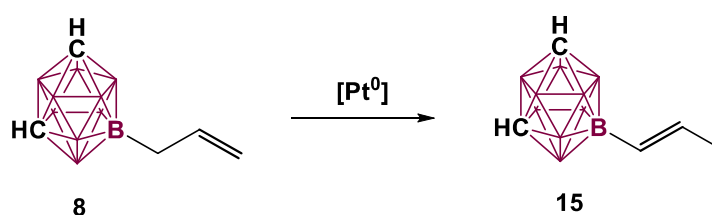


**Рисунок 55.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) соединения **14** (а) и исходного 9-аллил-*m*-карборана **8** (b).

Соединения **12**, **13** и **14** были выделены с хорошими выходами (87 – 92%) и представляли собой прозрачные жидкости. Реакция гидросилилирования протекала региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Структура и чистота всех синтезированных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ - ЯМР, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, элементным анализом [134]. Наличие связей Si-H в соединениях **12** и **13** указывает на возможность их применения для модификации полимеров по реакции гидросилилирования, наряду с дегидросилилированием, а также по реакции Пирса-Рубинштейна. Так, соединения **12** и **13** в дальнейшем могут быть использованы для получения новых элементоорганических дендримеров с комплексом специфических физико-химических свойств. Соединение **14** может быть использовано в качестве связующего и прекурсора для

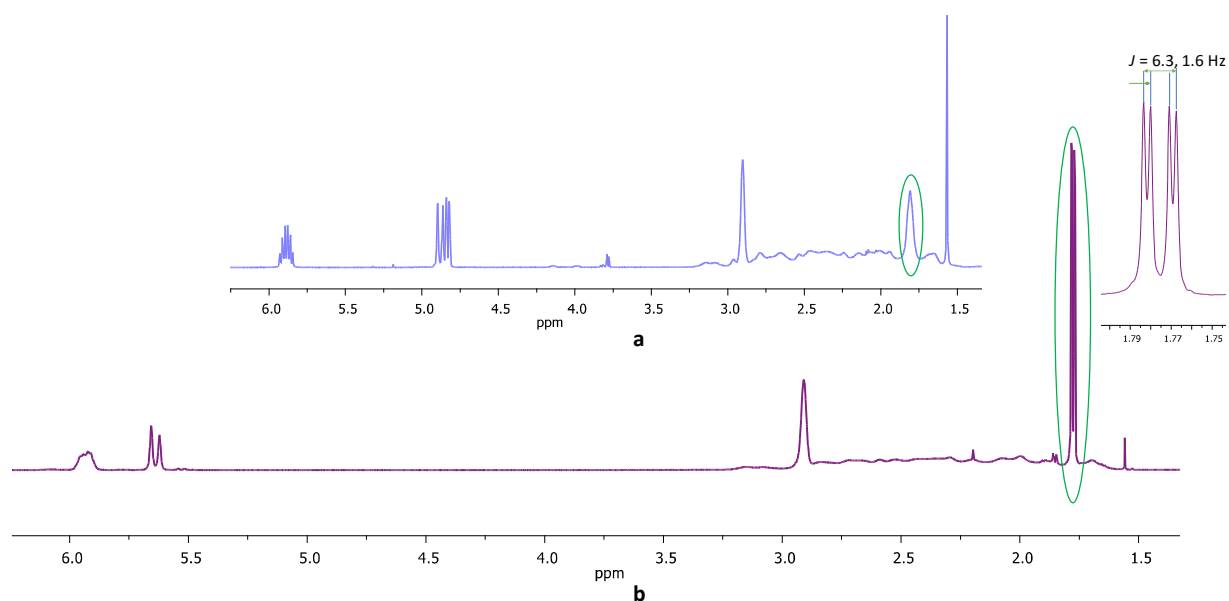
создания элементоорганических аэрогелей, крайне востребованных в современном материаловедении.

Однако стоит отметить, что в присутствии избытка катализатора Карстеда по сравнению с количеством катализатора, необходимым в реакции гидросилилирования (соотношение карборан : катализатор 5.4 :  $9.13 \times 10^{-4}$  ммоль), наблюдается протекание побочной реакции миграции аллильной двойной связи в карборане **8** из терминального в интернальное положение с образованием 9-пропенил-*m*-карборана **15** (рис. 56).



**Рисунок 56.** Схема каталитической миграции двойной связи в 9-аллил-*m*-карборане.

Для соединений, содержащих аллильную группу, аналогичное явление было описано ранее, миграция двойной связи во внутреннее положение наблюдалась в присутствии комплексов переходных металлов, в том числе палладия, родия, железа и др. [135–138], но, по всей видимости, карборановые полиэдры интенсифицируют этот процесс. Следует также отметить, что этот процесс интенсифицируется с повышением температуры. Миграцию двойной связи идентифицировали с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии по появлению характерного сигнала дублета дублетов в диапазоне 1.70 – 1.69 м.д. ( $J = 6.3, 1.6$  Гц), соответствующего протонам концевой метильной группы в соединении **15** (рис. 57). Это кристаллическое соединение, в отличие от исходного 9-аллил-*m*-карборана (прозрачное масло).



**Рисунок 57.** <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) спектр 9-аллил-*m*-карборана **8** (а) и 9-пропенил-*m*-карборана **15** (b).

Миграция двойной связи является нежелательным процессом для реакции гидросилилирования, поскольку внутренняя двойная связь не взаимодействует с гидридсодержащими кремнийорганическими соединениями. В данной работе [134] найдены оптимальные условия подавления этого процесса. Также стоит отметить, что все полученные карборансодержащие кремнийорганические модельные соединения также имеют в своей структуре реакционноспособные -СН группы в карборановых полиэдрах.

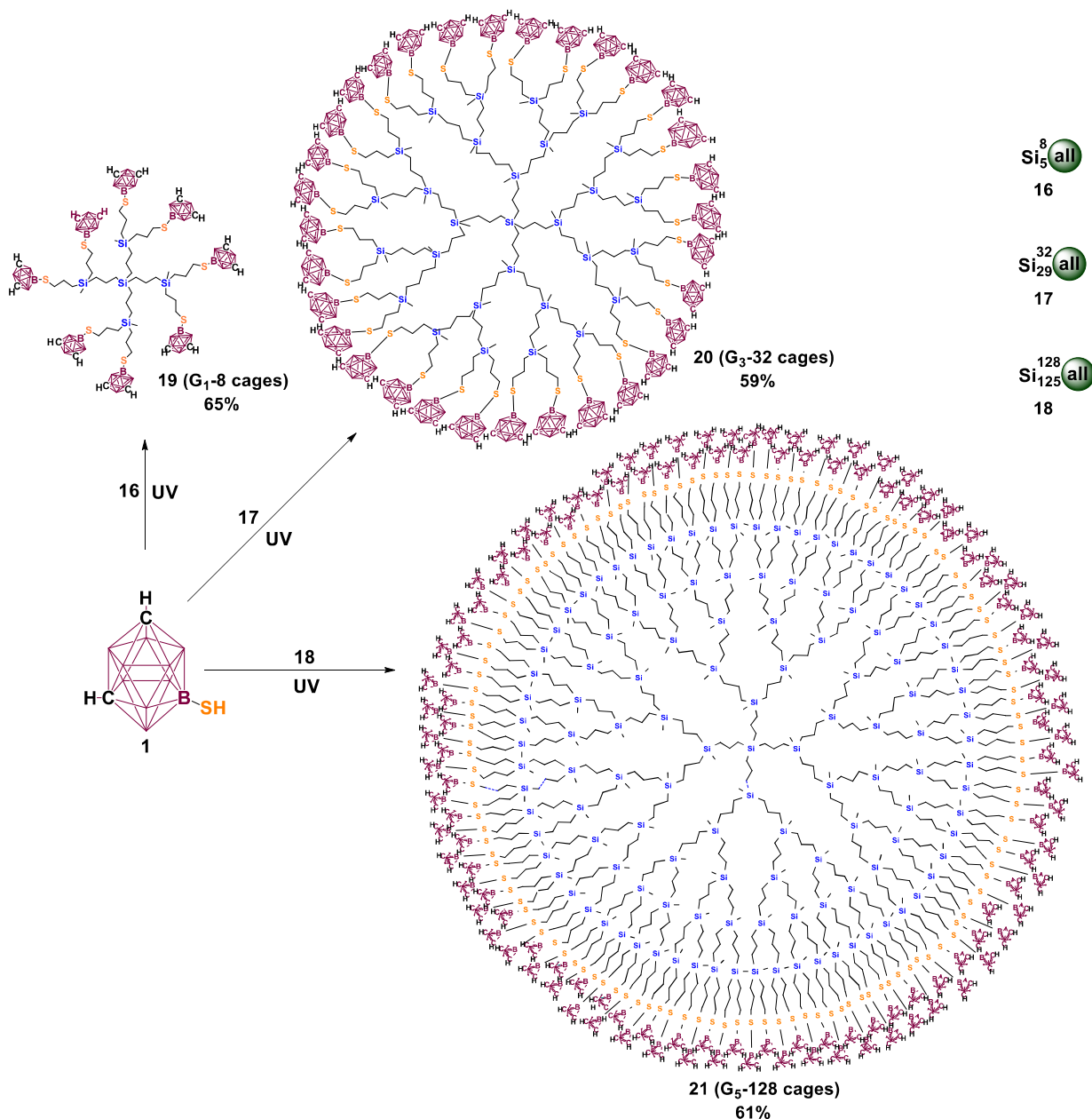
Таким образом, было изучено протекание реакций гидротиилирования и гидросилилирования модельных кремнийорганических соединений меркапто и аллильными бор-замещенными производными полиэдрических карборанов и подобраны оптимальные условия проведения данных процессов.

## 3.2 Синтез карборансодержащих карбосилановых дендримеров с различным типом внешней оболочки

### 3.2.1 Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров по реакции гидротииолирования

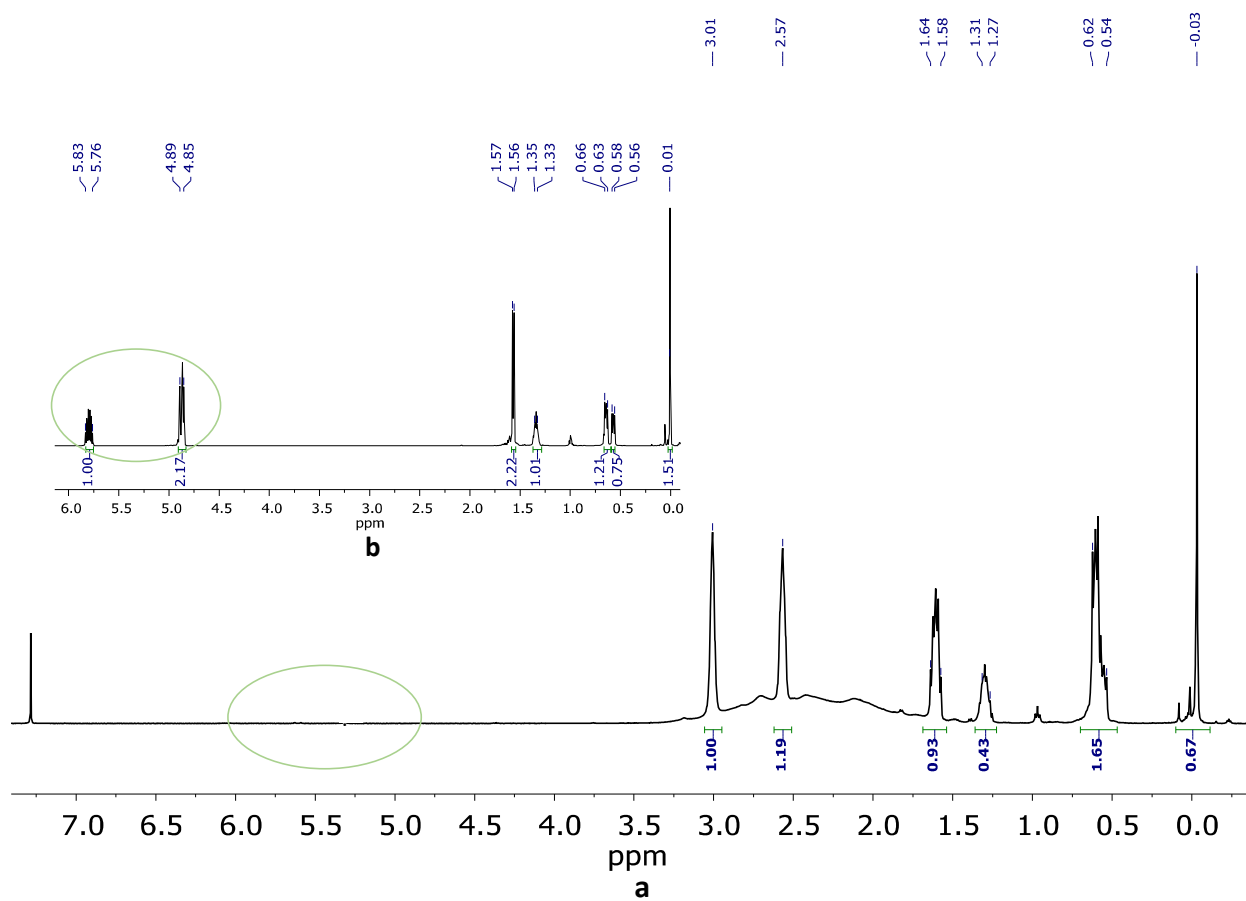
В данном разделе описан синтез дендримеров с коротким спейсером между карбосилановой и карборановой составляющими на основе полиалликарбосилановых дендримеров и бор-замещенного меркаптопроизводного полиэдрического карборана, в качестве моделей гибридных дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка».

В качестве карбосилановых прекурсоров были использованы дендримеры первой  $\text{Si}_5^8(\text{all})$  (**16**), третьей  $\text{Si}_{29}^{32}(\text{all})$  (**17**) и пятой  $\text{Si}_{125}^{128}(\text{all})$  (**18**) генераций с аллильными функциональными группами на периферии, синтезированные по известной методике.<sup>35</sup> Карборанкарбосилановые дендримеры первой  $G_1$ -8 cages (**19**), третьей  $G_3$ -32 cages (**20**) и пятой  $G_5$ -128 cages (**21**) генераций были получены по реакции гидротииолирования соответствующих карбосилановых дендримеров 9-меркапто-*m*-карбораном (рис. 58), инициируемой УФ-облучением ( $\lambda = 365$  нм) и ДМФА при комнатной температуре в растворе ТГФ.

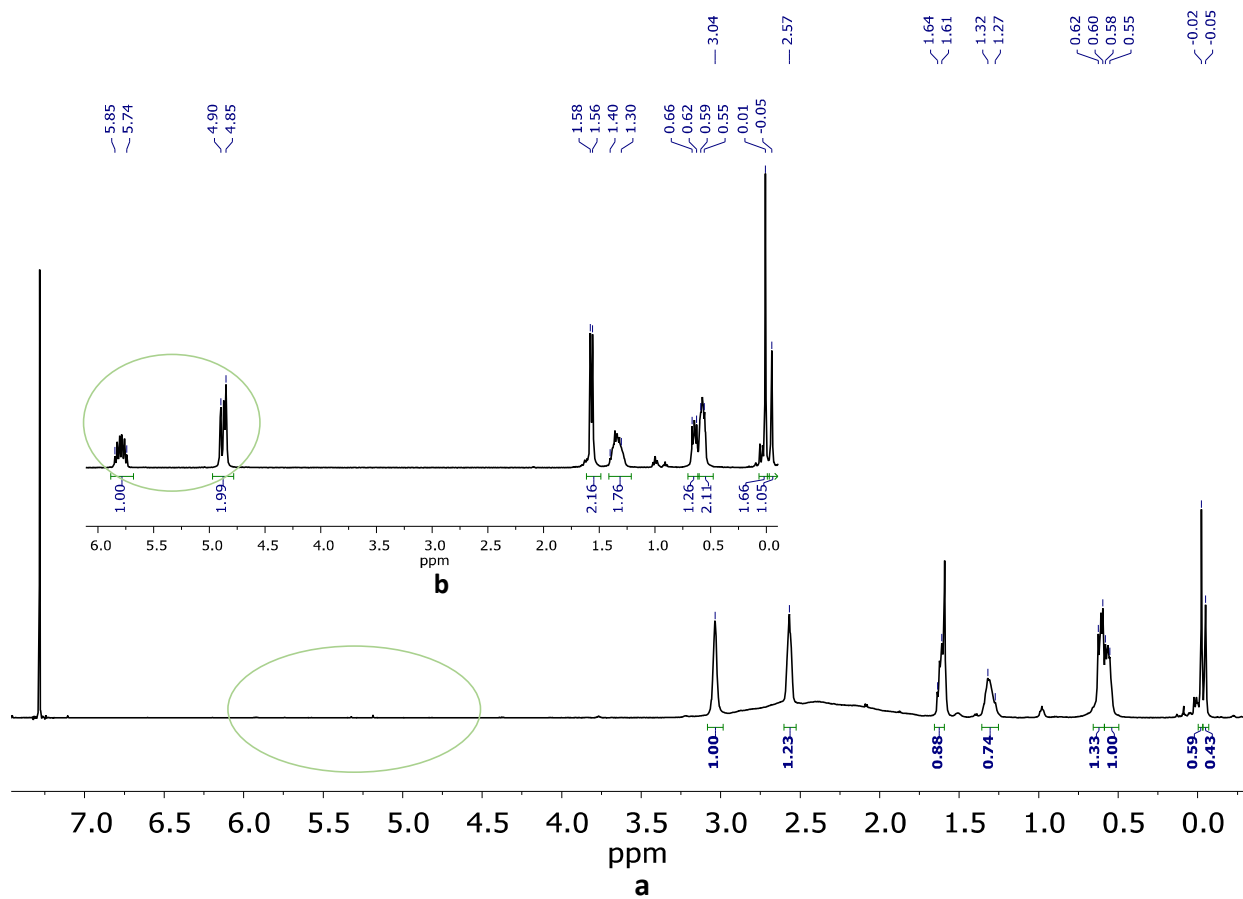


**Рисунок 58.** Общая схема синтеза бор-замещенных карборанкарбосилоновых дендримеров G<sub>1</sub>-8 cages (19), G<sub>3</sub>-32 cages (20) и G<sub>5</sub>-128 cages (21) по реакции гидротииолирования.

Время проведения реакции варьировалось в пределах 10 – 30 минут в зависимости от генерации дендримера. Ход реакции контролировали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аллильных групп (рисунки 59 – 61). Реакции протекали региоселективно против правила Марковникова.

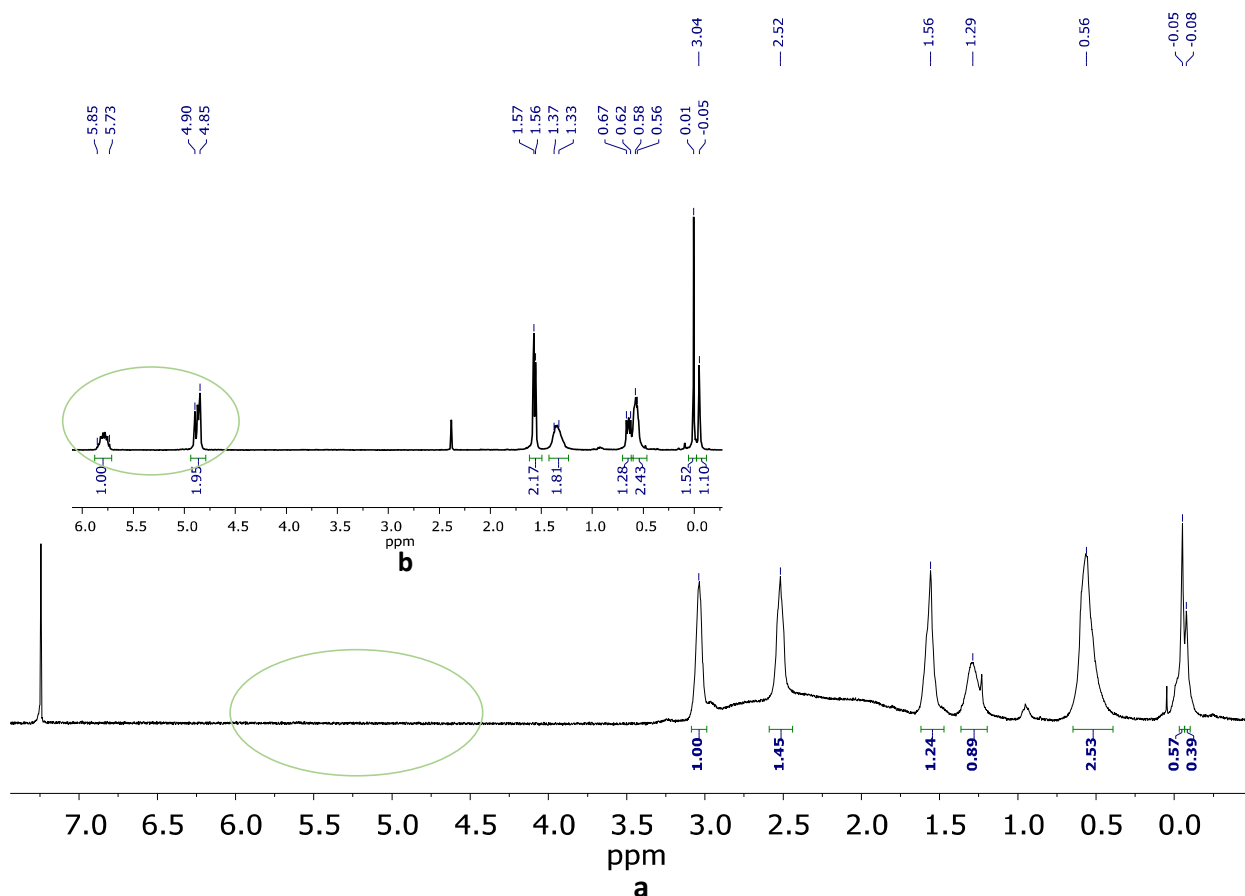


**Рисунок 59.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) дендримера  $\text{G}_1\text{-8 cages}$  (a) и исходного дендримера  $\text{Si}_5^8(\text{all})$  (b).



**Рисунок 60.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) дендримера **G<sub>3</sub>-32 cages** (a) и исходного дендримера **Si<sub>29</sub><sup>32</sup>(all)** (b).





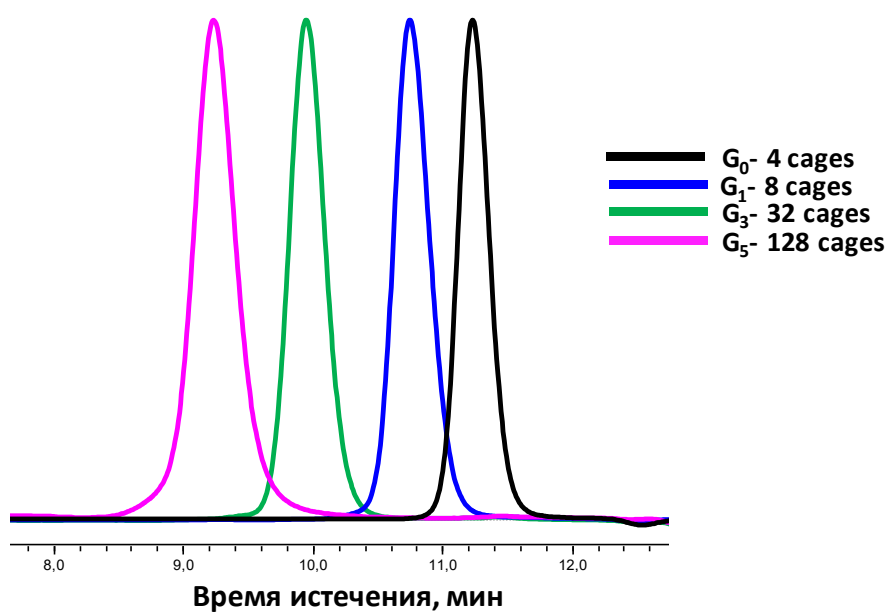
**Рисунок 61.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) дендримера **G<sub>5</sub>-128 cages** (a) и исходного дендримера **Si<sub>125</sub><sup>128</sup>(all)** (b).

Таким образом, были синтезированы карборанкарбосилановые дендримеры первой, третьей и пятой генераций, содержащие 8, 32 и 128 карборанильных фрагментов соответственно. Все полученные карборанкарбосилановые дендримеры были очищены методом препаративной хроматографии. Чистота синтезированных дендримеров и эффективность их препаративной очистки контролировалась методом ГПХ (табл. 3). Выходы карборанкарбосилановых дендримеров после очистки составили 60 – 65 %. Также в таблице представлены молекулярно-массовые характеристики модельного дендримера нулевой генерации **G<sub>0</sub>-4 cages** (соединение **6**). Данные соединения представляют собой белые порошки и хорошо растворяются в таких растворителях как дихлорметан, толуол, бензол, хлороформ, ТГФ.

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые характеристики исследуемых соединений.

Соединение	Обозначение дендримера	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	Выход продукта после преп. очистки, %
6	<b>G<sub>0</sub>-4 cages</b>	0.9	0.95	1.05	62
19	<b>G<sub>1</sub>-8 cages</b>	1.5	1.6	1.03	65
20	<b>G<sub>3</sub>-32 cages</b>	4.2	4.4	1.03	59
21	<b>G<sub>5</sub>-128 cages</b>	10.1	10.7	1.06	61

Кривые ГПХ синтезированных дендримеров представлены на рисунке 62.



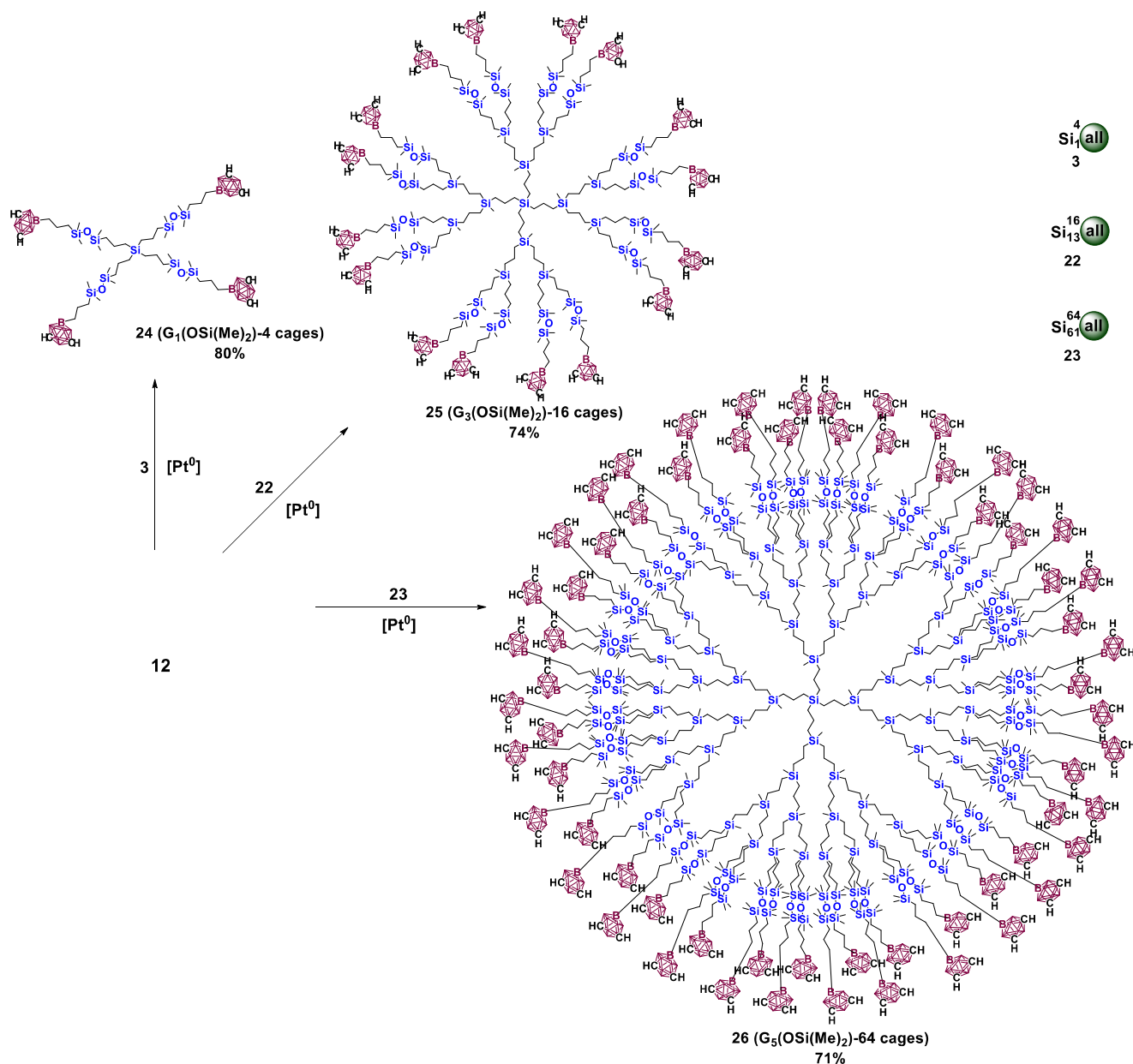
**Рисунок 62.** Кривые ГПХ синтезированных дендримеров после хроматографической очистки.

Очищенные соединения были охарактеризованы методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии, а также исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА), динамического рассеяния света (ДРС), вискозиметрии в растворе [133].

### 3.2.2 Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров по реакции гидросилилирования

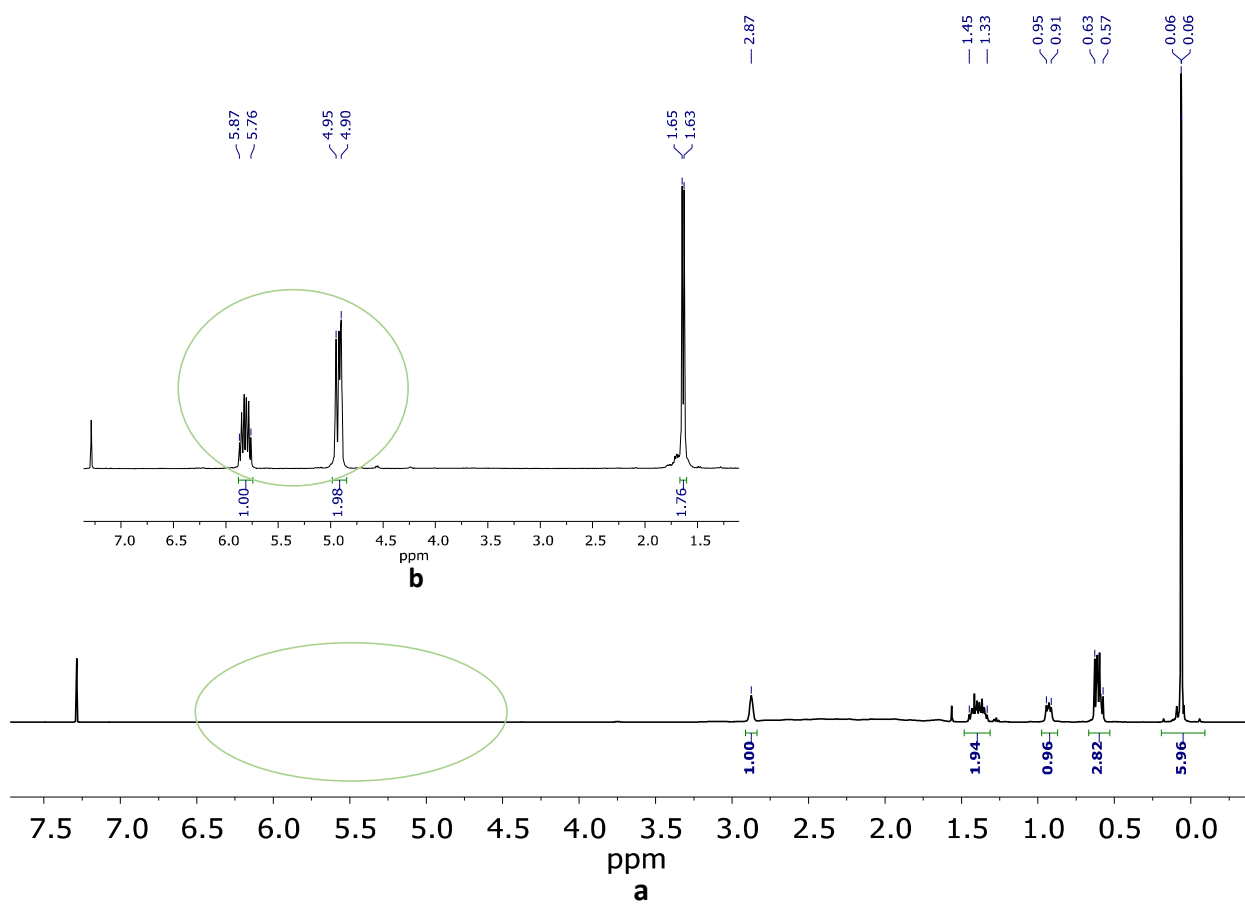
В данном разделе описан синтез дендримеров на основе полиалликарбосилановых дендримеров и 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*м*-карборанил)пропил)дисилоксана (соединение **12**). Введение гибкого силоксанового спейсера увеличивает подвижность оболочки и расстояние между карбосилановой и карборановой составляющими таких дендримеров, что позволяет отнести их к типу **«карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»**.

В качестве карбосилановых прекурсоров были использованы тетрааллилсилан  $\text{Si}(\text{All})_4$  (**3**) и дендримеры второй  $\text{Si}_{13}^{16}(\text{all})$  (**22**) и четвертой  $\text{Si}_{61}^{64}(\text{all})$  (**23**) генераций с аллильными функциональными группами на периферии, синтезированные по известной методике.<sup>35</sup> Карборанкарбосилановые дендримеры первой (**24**), третьей (**25**) и пятой (**26**) генераций были получены по реакции гидросилилирования соответствующих карбосилановых дендримеров соединением **12** в присутствии катализатора Карстеда при комнатной температуре в растворе толуола (рис. 63).

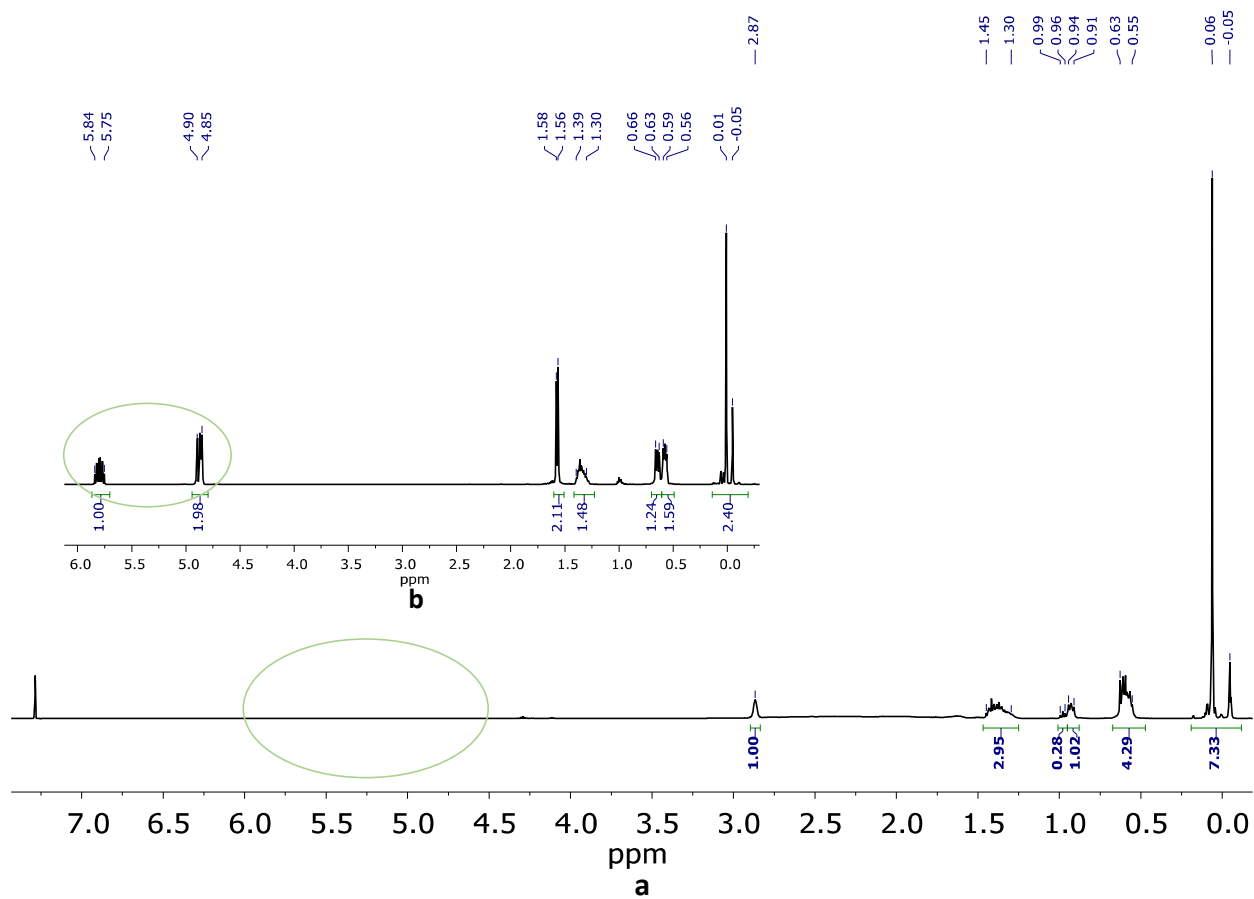


**Рисунок 63.** Общая схема синтеза бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров  $G_1(OSi(Me)_2)$ -4 cages (24),  $G_3(OSi(Me)_2)$ -16 cages (25) и  $G_5(OSi(Me)_2)$ -64 cages (26) по реакции гидросилилирования.

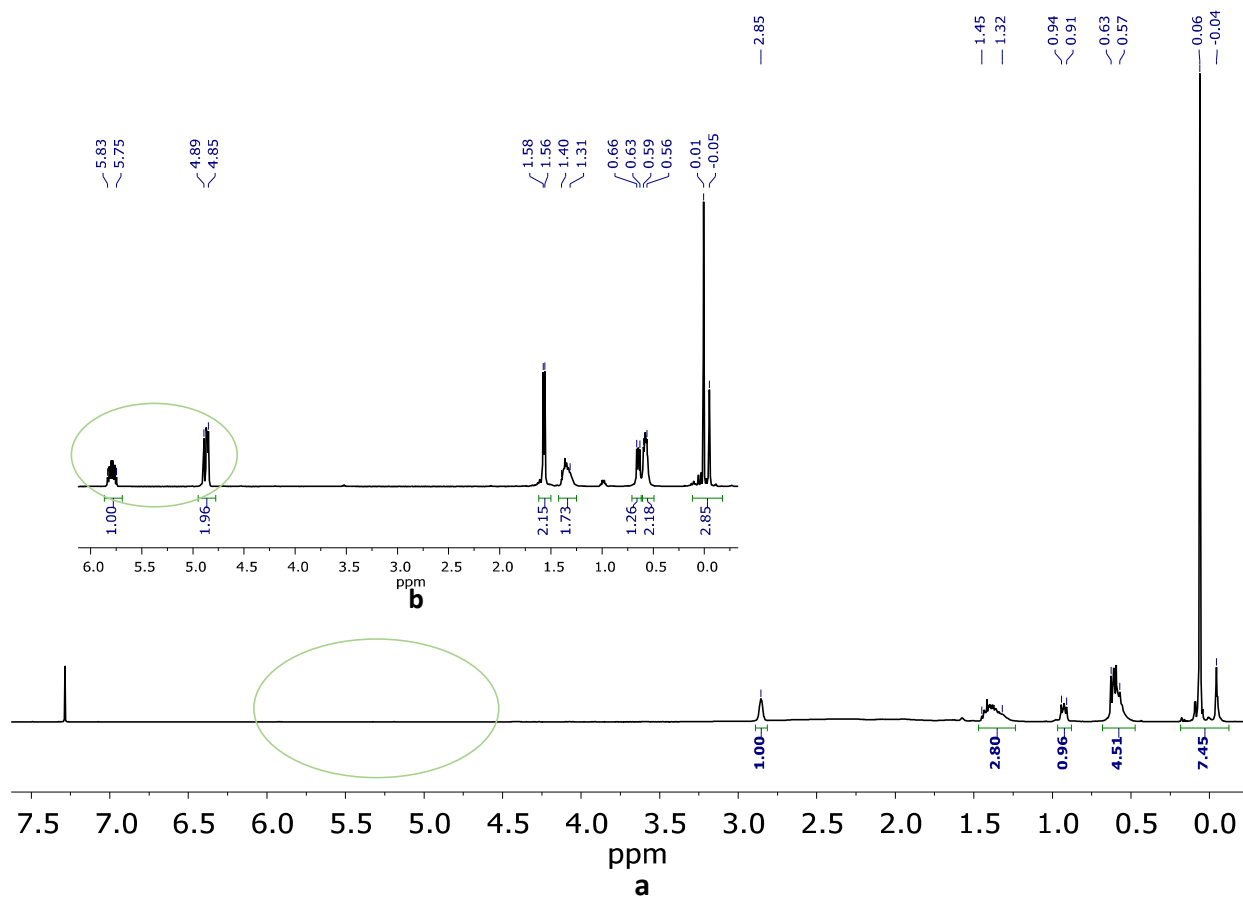
Время проведения реакции варьировалось от 4 до 8 часов в зависимости от генерации дендримера. Ход реакции контролировали с помощью  $^1H$  ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аллильных групп (рис. 64 – 66). Реакции протекали региоселективно в соответствии с правилом Фармера.



**Рисунок 64.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) дендримера  $\text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$  (a) и исходного тетрааллилсилана (b).

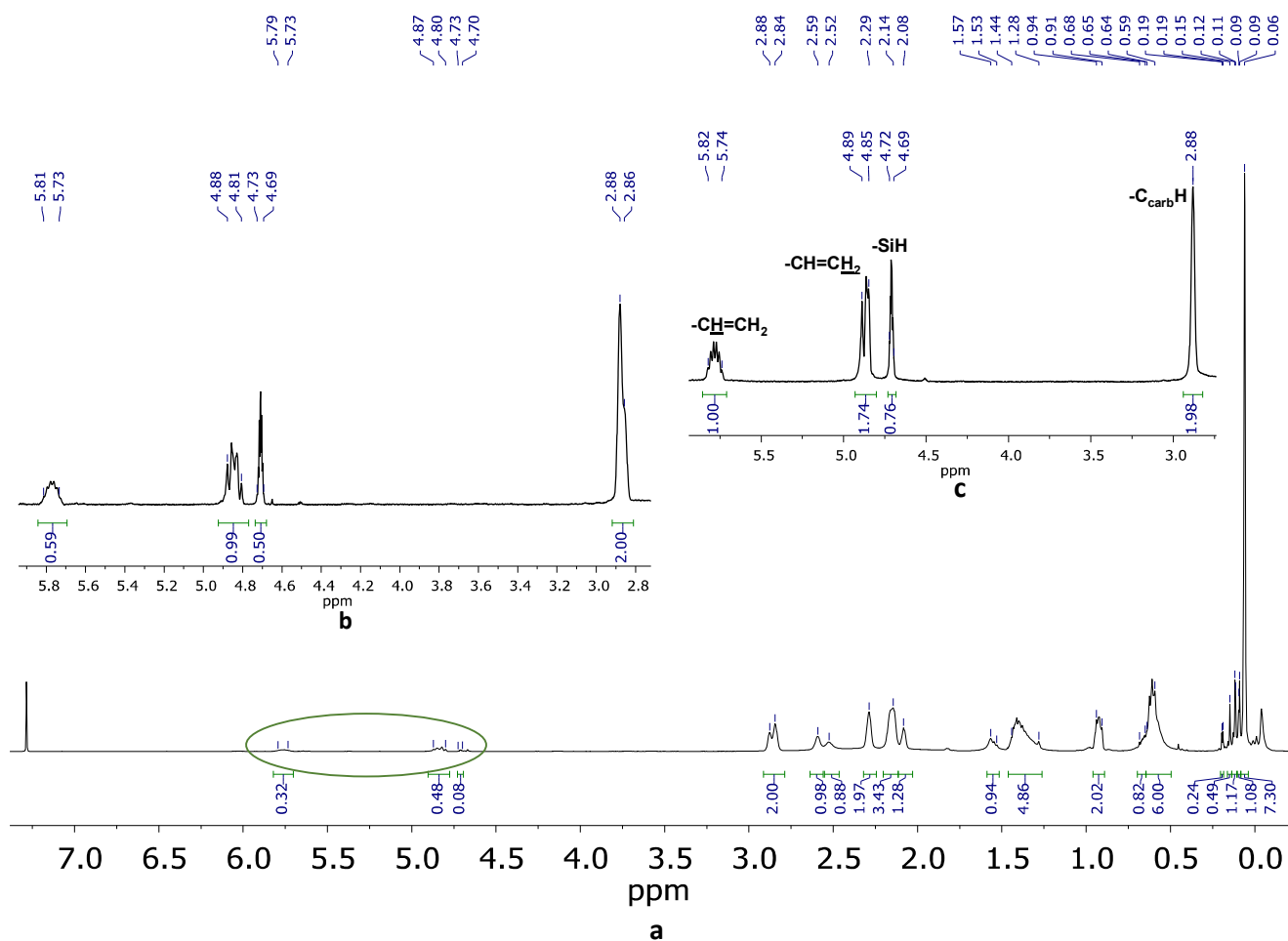


**Рисунок 65.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) дендримера  $\text{G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$  (a) и исходного дендримера  $\text{Si}_{13}^{16}(\text{all})$  (b).



**Рисунок 66.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ) дендримера  $\text{G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$  (a) и исходного дендримера  $\text{Si}_{61}^{64}(\text{all})$  (b).

Также в рамках данного исследования была предпринята попытка получить дендример седьмой генерации  $\text{G}_7(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-256 cages}$  с разреженной карборанильной оболочкой по описанной выше методике. В качестве карбосиланового прекурсора был использован дендример шестой генерации  $\text{Si}_{253}^{256}(\text{All})$ . Однако при проведении реакции при комнатной температуре конверсия аллильных групп, определенная методом  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  ЯМР спектроскопии, составила 41 %. Повышением температуры до 80 °C удалось достичь 68-ти % конверсии, однако дальнейшего протекания реакции гидросилилирования не наблюдалось (рис. 67).



**Рисунок 67.**  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ) реакционной смеси при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (a), реакционной смеси при комнатной температуре (b) и исходной смеси реагентов до начала проведения реакции (c).

Вероятно, полученный результат обусловлен насыщением карборанильной оболочки, приводящим к экранированию непрореагировавших аллильных групп дендримера, а также протеканием побочной реакции дегидроконденсации карборанильного прекурсора в условиях реакции. Можно заключить, что для получения карборанкарбосилансилоксановых дендримеров высших генераций требуется проведение отдельной оптимизации процесса.

Таким образом, были синтезированы карборанкарбосилансилоксановые дендримеры первой, третьей и пятой генераций, содержащие 4, 16 и 64 карборанильных фрагмента соответственно, а также гибкий силоксановый спейсер между карбосилановыми и карборанильными составляющими. Все полученные карборанкарбосилансилоксановые дендримеры были очищены методом

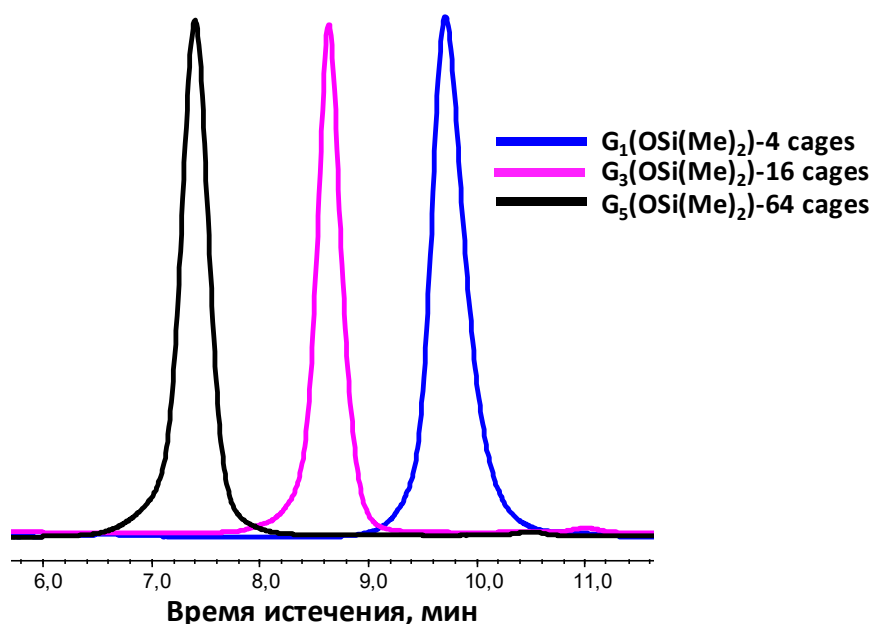


препаративной хроматографии. Чистота синтезированных дендримеров и эффективность их препаративной очистки контролировалась методом ГПХ (табл. 4). Выходы карборанкарбосилансилоксановых дендримеров после очистки составили 71 – 80 %. Данные соединения представляют собой прозрачные вязкие жидкости и хорошо растворяются в таких растворителях как дихлорметан, толуол, бензол, хлороформ, ТГФ.

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики исследуемых соединений.

Соединение	Обозначение дендримера	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	Выход продукта после преп. очистки, %
24	$G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages	1.6	1.7	1.04	80
25	$G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages	6.3	6.4	1.03	74
26	$G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages	13.7	14.0	1.02	71

Кривые ГПХ синтезированных дендримеров представлены на рисунке 68.



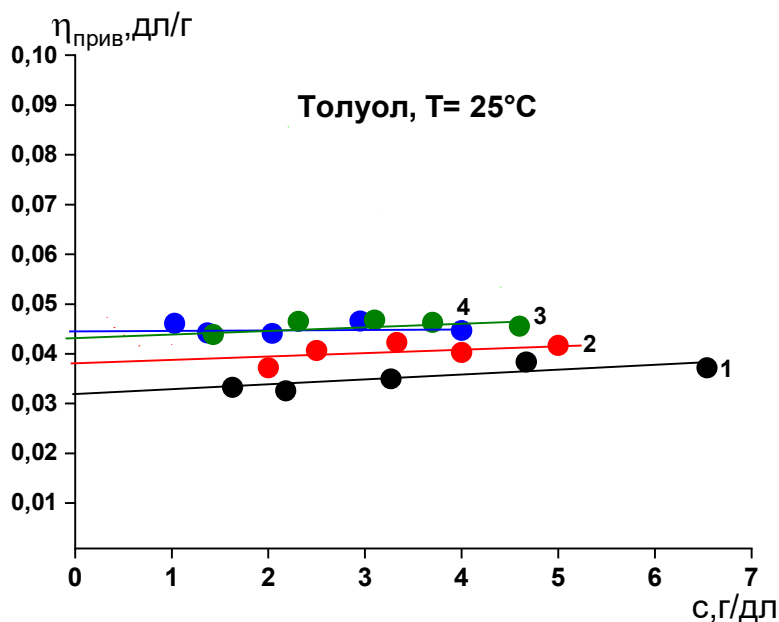
**Рисунок 68.** Кривые ГПХ синтезированных дендримеров после хроматографической очистки.

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

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

#### 3.3.1 Вискозиметрия в растворе

Приведенные вязкости растворов дендримеров в толуоле при различных концентрациях были определены методом вискозиметрии в растворе (рис. 69).



**Рисунок 69.** Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов G<sub>0</sub>-4 cages (1), G<sub>1</sub>-8 cages (2), G<sub>3</sub>-32 cages (3), G<sub>5</sub>-128 cages (4) в толуоле.

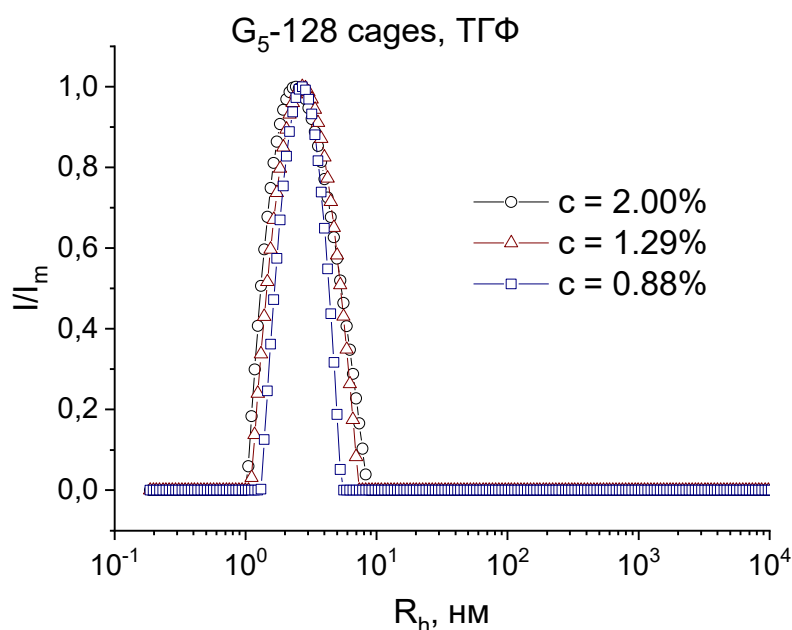
Значения приведенных вязкостей практически не зависят от концентрации исследуемых растворов дендримеров, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [34]. Значения характеристических вязкостей растворов дендримеров были определены экстраполяцией зависимости  $\eta_{\text{прив}} = f(c)$  к нулевой концентрации. Полученные для различных генераций дендримеров значения  $[\eta]$  приведены в таблице 5. Гидродинамические радиусы макромолекул были

рассчитаны по уравнению  $R_h = (3[\eta]M/10\pi N_A)^{1/3}$ , где  $N_A$  (число Авогадро) =  $(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> (табл. 5).

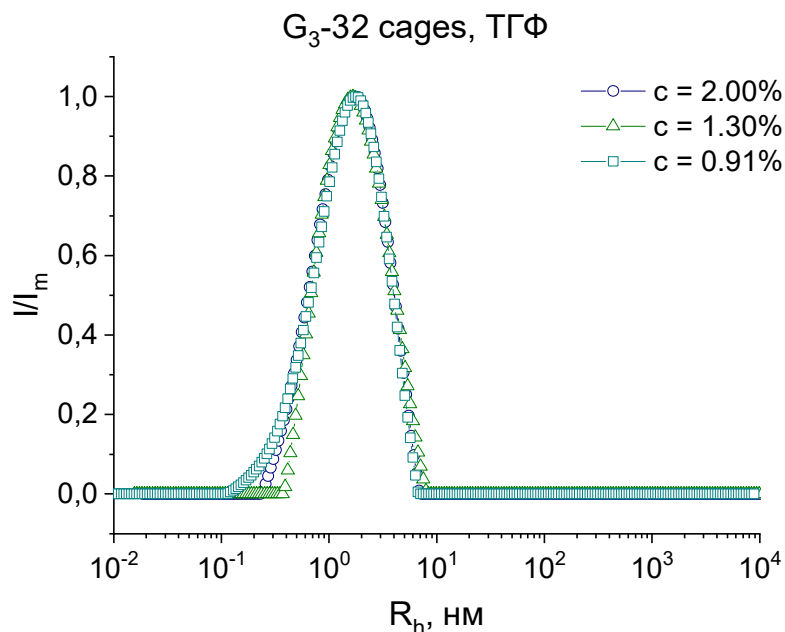
### 3.3.2 Исследование гидродинамических параметров методом динамического светорассеяния

Для оценки гидродинамических параметров полученных дендримеров нами был использован альтернативный метод – метод динамического рассеяния света. Эксперименты по ДРС проводили для растворов карборанкарбосилановых дендримеров в ТГФ при различных концентрациях ( $c_1 = 2.00$  %,  $c_2 = 1.29$  %,  $c_3 = 0.88$  %) в интервале величин угла рассеяния  $\theta$  50 – 140° с шагом 10° при 25°C. Коэффициенты диффузии  $D$  определяли из угловой зависимости времени релаксации согласно соотношению  $D = 1/\tau q^2$ , где  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  – волновой вектор рассеяния. Соответствующие гидродинамические радиусы  $R_h$  вычисляли из соотношения Стокса-Эйнштейна  $R_h = kT/6\pi\eta D$ , где  $\eta$  – вязкость растворителя.

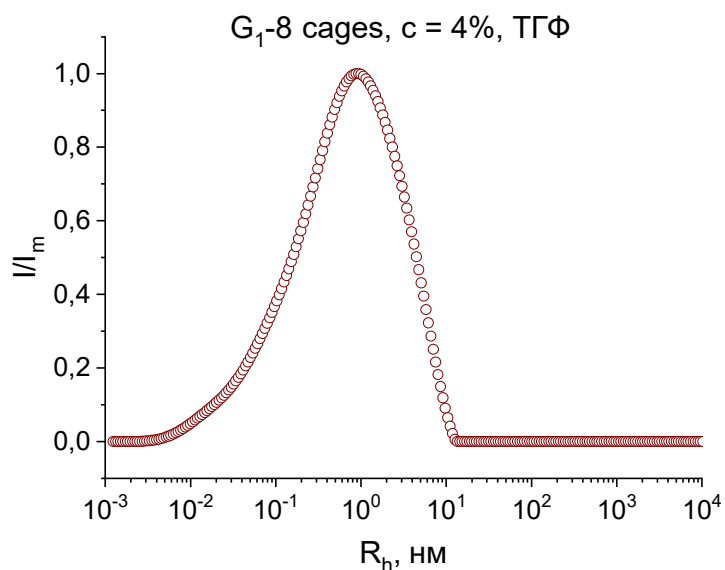
Распределения по гидродинамическому радиусу при разных концентрациях раствора дендримеров **G<sub>1</sub>-8 cages**, **G<sub>3</sub>-32 cages** и **G<sub>5</sub>-128 cages** при угле рассеяния 90° представлены на рисунках 70 – 72.



**Рисунок 70.** Распределения по гидродинамическому радиусу при разных концентрациях дендримера **G<sub>5</sub>-128 cages**.



**Рисунок 71.** Распределения по гидродинамическому радиусу при разных концентрациях дендримера **G<sub>3</sub>-32 cages**.



**Рисунок 72.** Распределения по гидродинамическому радиусу при концентрации  $c = 4.00\%$  дендримера **G<sub>1</sub>-8 cages**.

В таблице 5 представлены значения коэффициента диффузии  $D$  и гидродинамического радиуса  $R_h$ , полученные при разных концентрациях раствора дендримеров **G<sub>1</sub>-8 cages**, **G<sub>3</sub>-32 cages** и **G<sub>5</sub>-128 cages**.

**Таблица 5.** Значения характеристических вязкостей и гидродинамических параметров дендримеров **G<sub>1</sub>-8 cages**, **G<sub>3</sub>-32 cages** и **G<sub>5</sub>-128 cages**.

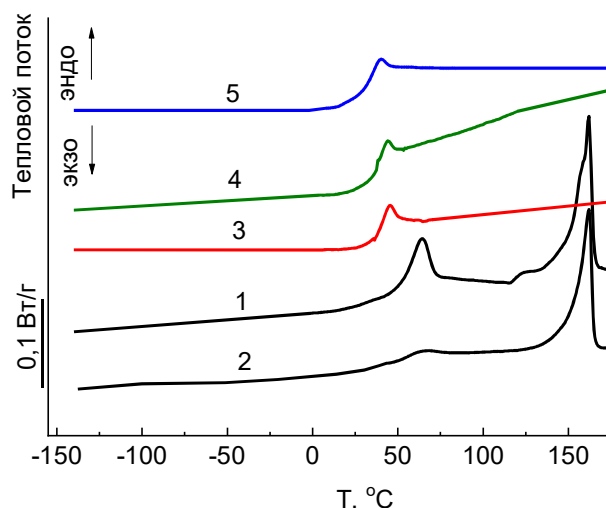
Дендример	$[\eta]$	$R_h^{[\eta]}$ , нм	$R_h^{[DPC]}$ , нм			$D \times 10^{-10}$ , м <sup>2</sup> /с		
<b>G<sub>5</sub>-128 cages</b>	0.045	3.0	$c =$ 2.00 %	$c =$ 1.29%	$c =$ 0.88%	$c =$ 2.00 %	$c =$ 1.29%	$c =$ 0.88%
			$2.72 \pm$ 0.03	$2.82 \pm$ 0.03	$2.83 \pm$ 0.04	$1.67 \pm$ 0.02	$1.611 \pm$ 0.015	$1.60 \pm$ 0.02
			2.8			1.6		
<b>G<sub>3</sub>-32 cages</b>	0.043	1.8	$c =$ 2.00%	$c =$ 1.30%	$c =$ 0.91%	$c =$ 2.00%	$c =$ 1.30%	$c =$ 0.91%
			$1.50 \pm$ 0.02	$1.57 \pm$ 0.08	$1.5 \pm$ 0.1	$3.03 \pm$ 0.05	$2.90 \pm$ 0.15	$3.00 \pm$ 0.20
			1.6			2.9		
<b>G<sub>1</sub>-8 cages</b>	0.038	1.0	$c = 4.00\%$					
			$0.61 \pm 0.03$			$7.4 \pm 0.4$		
<b>G<sub>0</sub>-4 cages</b>	0.031	0.77	–			–		

Из приведенных данных видно, что значения коэффициента диффузии  $D$  и гидродинамического радиуса  $R_h$  для образцов **G<sub>5</sub>-128 cages** и **G<sub>3</sub>-32 cages** не зависят от концентрации дендримера в растворе. Для дендримера **G<sub>1</sub>-8 cages** наблюдается широкое распределение по  $R_h$  уже при концентрации раствора  $c = 4.00\%$ , что свидетельствует о низкой интенсивности рассеяния света, обусловленной маленьким размером исследуемых частиц. Также стоит отметить, что значения гидродинамических параметров исследуемых дендримеров, определенные различными методами, хорошо коррелируют между собой.

### 3.3.3 Термические исследования

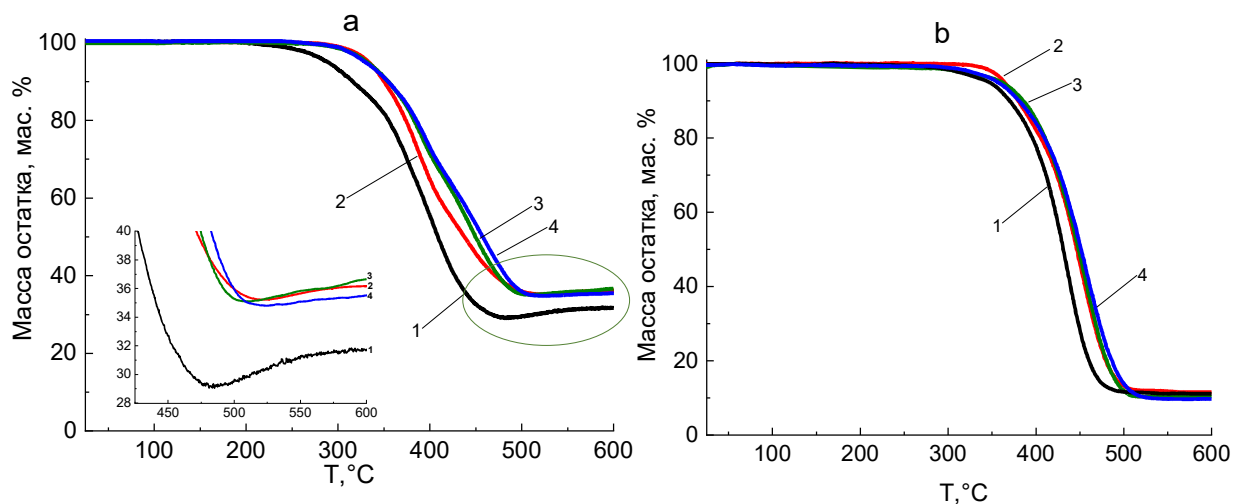
Термические свойства синтезированных карборанкарбосилановых дендримеров были изучены методами ДСК и ТГА.

Исследование синтезированных дендримеров методом ДСК показало, что на кривой ДСК для **G<sub>0</sub>-4 cages** присутствуют три тепловых перехода, первый – скачок теплоемкости при 54 °С, экзотермический пик с минимумом при 115 °С и эндотермический пик при 162 °С (рис. 73, кривая 1), которые следует соотнести с температурой стеклования, холодной кристаллизацией и плавлением кристаллической фазы этого соединения. Отметим, что пик плавления расположен на 20 °С ниже температуры плавления 9-меркапто-*m*-карборана, которая, согласно [139], равна 182 – 185 °С. При повторном нагревании **G<sub>0</sub>-4 cages** экзотерма холодной кристаллизации на кривой ДСК не наблюдается, однако скачок теплоемкости и эндотерма плавления присутствуют (рис. 73, кривая 2). Теплота плавления кристаллической фазы карборанильной оболочки в **G<sub>0</sub>-4 cages** практически не меняется (табл. 6). Таким образом, стеклование **G<sub>0</sub>-4 cages** следует соотнести со стеклованием жесткой карборанильной оболочки в присутствии гибкого карбосиланового ядра. Отметим, что на кривых ДСК ни **G<sub>0</sub>-4 cages**, ни **G<sub>1</sub>-8 cages - G<sub>5</sub>-128 cages** температуры стеклования карбосиланового ядра в области отрицательных температур не наблюдается. Можно предположить, что в синтезированных дендримерах формируется совместная карборанкарбосилановая аморфная фаза. Температура стеклования **G<sub>1</sub>-8 cages – G<sub>5</sub>-128 cages** (рис. 73, кривые 3-5, табл. 6) равна 46, 40 и 33 °С, соответственно. Следовательно, этот переход можно соотнести с депрессией температуры стеклования этой совместной аморфной фазы. Отметим, что эндотермические пики, на кривых ДСК для **G<sub>1</sub>-8 cages - G<sub>5</sub>-128 cages**, которые можно соотнести с плавлением кристаллической фазы 9-меркапто-*m*-карборана, отсутствуют. Очевидно, что внешний слой, состоящий из объемных карборанильных полиэдров, приводит к внутримолекулярным взаимодействиям в дендримерах, замораживающим молекулярную подвижность в их карбосилановых ядрах.



**Рисунок 73.** Кривые ДСК для дендримеров **G<sub>0</sub>-4 cages** (1, 2), **G<sub>1</sub>-8 cages** (3), **G<sub>3</sub>-32 cages** (4) and **G<sub>5</sub>-128 cages** (5) при 1-ом нагревании (1) и 2-ом нагревании (2-5) при скорости нагревания 10 °С/мин в среде аргона.

Исследование дендримеров методом ТГА (рис. 74) показало, что в аргоне температура начала разложения дендримеров всех синтезированных генераций практически одинакова (табл. 6) и несколько ниже значений, наблюдаемых для термической деструкции карбосилановых фрагментов [140]. Еще более низкие температуры начала разложения наблюдаются при проведении ТГА на воздухе (табл. 6). Можно предположить, что это является следствием присутствия в химической структуре синтезированных дендримеров гетероатома – серы, как это наблюдали ранее [141]. Следует отметить, что на воздухе, после окончания термоокислительных превращений в карбосилановом ядре, на кривых ТГА присутствует участок увеличения массы образцов, который следует связать с деструкцией *m*-карборанильного внешнего слоя и присоединения кислорода воздуха к атомам бора [142].



**Рисунок 74.** Кривые ТГА дендримеров **G<sub>0</sub>-4 cages** (1), **G<sub>1</sub>-8 cages** (2), **G<sub>3</sub>-32 cages** (3) and **G<sub>5</sub>-128 cages** (4) на воздухе (а) и в среде аргона (б) при скорости нагревания 10 °С/мин.

**Таблица 6.** Термические характеристики дендримеров **G<sub>1</sub>-8 cages**, **G<sub>3</sub>-32 cages** и **G<sub>5</sub>-128 cages**.

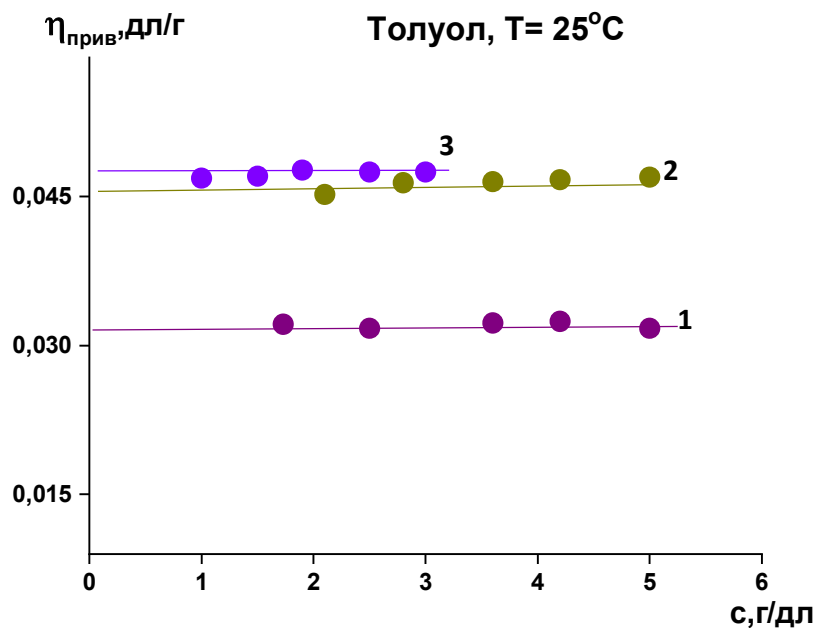
Образец	T <sub>c</sub> , °C	Холодная кристаллизация		Плавление		T <sub>d</sub> <sup>5%</sup> , °C	
		T <sub>к</sub> , °C	ΔH <sub>к</sub> , Дж/г	T <sub>п</sub> , °C	ΔH <sub>п</sub> , Дж/г	Воздух	Аргон
<b>G<sub>0</sub>-4 cages</b>	54/54	115/-	1.4/-	162/162	9.5/8.7	287	348
<b>G<sub>1</sub>-8 cages</b>	46	-	-	-	-	332	366
<b>G<sub>3</sub>-32 cages</b>	40	-	-	-	-	332	366
<b>G<sub>5</sub>-128 cages</b>	33	-	-	-	-	332	366



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

#### 3.4.1 Вискозиметрия в растворе

Приведенные вязкости растворов дендримеров в толуоле при различных концентрациях были определены методом вискозиметрии в растворе (рис. 75).



**Рисунок 75.** Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов дендримеров  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages (1),  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages (2),  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages (3) в толуоле.

В данном случае значения приведенных вязкостей также практически не зависят от концентрации исследуемых растворов дендримеров. Значения характеристических вязкостей растворов дендримеров были определены экстраполяцией зависимости  $\eta_{\text{прив}} = f(c)$  к нулевой концентрации. Полученные для различных генераций дендримеров значения  $[\eta]$  и рассчитанные значения приведены  $R_h$  в таблице 7.

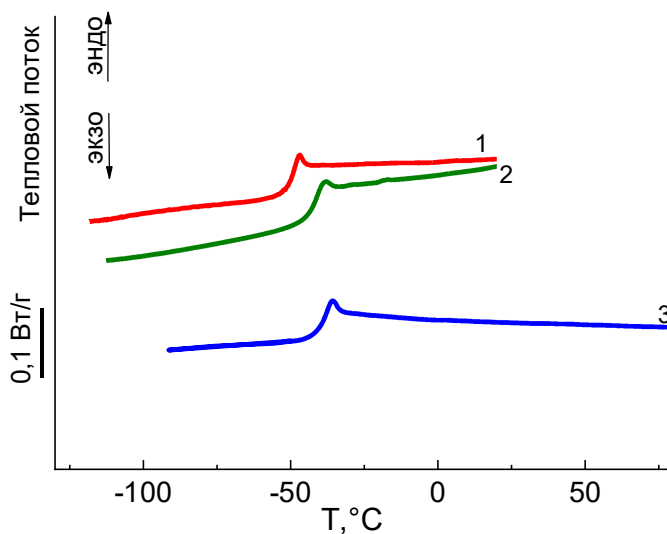
**Таблица 7.** Значения характеристической вязкости и гидродинамических радиусов дендримеров **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages**, **G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages**, **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages**.

Соединение	[η]	R <sub>h</sub> <sup>[η]</sup> , нм
<b>G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages</b>	0.047	2.8
<b>G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages</b>	0.046	1.7
<b>G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages</b>	0.032	0.9

### 3.4.2 Термические исследования

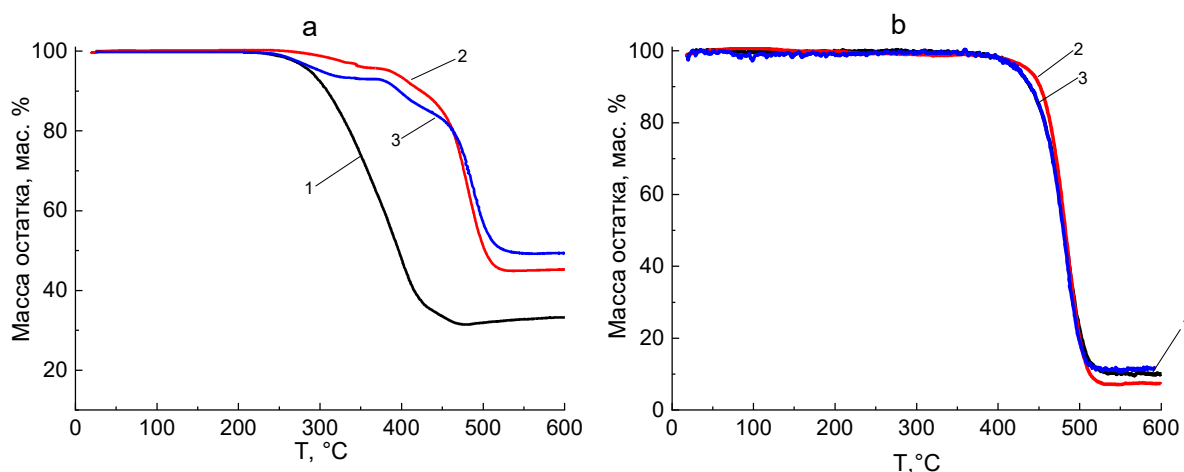
Термические свойства синтезированных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров были изучены методами ДСК и ТГА.

Исследование методом ДСК показало, что для всех исследуемых образцов наблюдается только один тепловой переход – скачок теплоемкости при -51 °С, -44 °С и -41 °С для дендримеров **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages**, **G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages** и **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages** соответственно (рис. 76, табл. 8). Данный переход соответствует температуре стеклования дендримеров. Также стоит отметить, что, как и в случае дендримеров **G<sub>1</sub>-8 cages**, **G<sub>3</sub>-32 cages** и **G<sub>5</sub>-128 cages** с «плотной оболочкой», не наблюдается температура стеклования карбосиланового ядра. Однако, смещение значений температур стеклований дендримеров с «разреженной оболочкой» в область отрицательных температур, свидетельствует о том, введение силоксанового спейсера в структуру внешней оболочки карборанкарбосилановых дендримеров приводит к увеличению ее молекулярной подвижности, что в свою очередь снижает влияние объемных карборанильных полиэдров на теплофизические свойства дендримеров **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages**, **G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages** и **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages**.



**Рисунок 76.** Кривые ДСК для дендримеров  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages (1),  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages (2),  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages (3) при скорости нагрева 10 °С/мин в среде аргона.

Исследование дендримеров методом ТГА показало, что температура начала разложения дендримеров ( $T_d$ ) на воздухе нелинейно зависит от генерации (рис. 77а, табл. 8). Разложение на воздухе происходит в два этапа, наиболее ярко выраженных для образцов  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages и  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages. Это указывает на взаимосвязь второго этапа разложения с карборановым внешним слоем. Деструкция в аргоне происходит в один этап, развивающийся в области 425 °С (рис. 77b) и превышает значения  $T_d$  дендримеров  $G_1$ -8 cages,  $G_3$ -32 cages и  $G_5$ -128 cages.



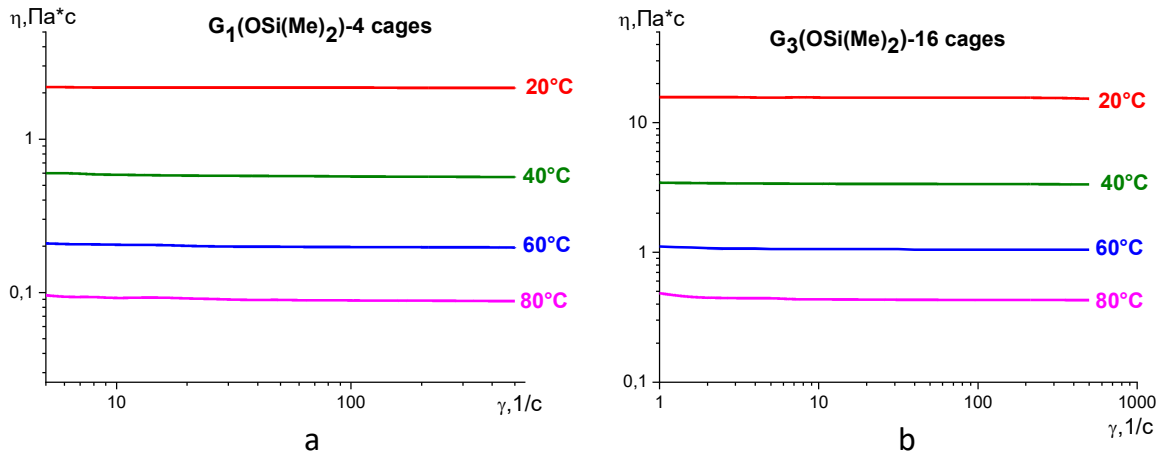
**Рисунок 77.** Кривые ТГА дендримеров  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages (1),  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages (2),  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages (3) на воздухе (а) и в среде аргона (b) при скорости нагревания 10 °C/мин.

**Таблица 8.** Термические характеристики дендримеров  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages,  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages и  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages.

Образец	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>d</sub> <sup>5%</sup> , °C	
		Воздух	Аргон
$G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages	-51	290	424
$G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages	-44	380	435
$G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages	-41	307	426

### 3.4.3 Реологические исследования расплавов дендримеров

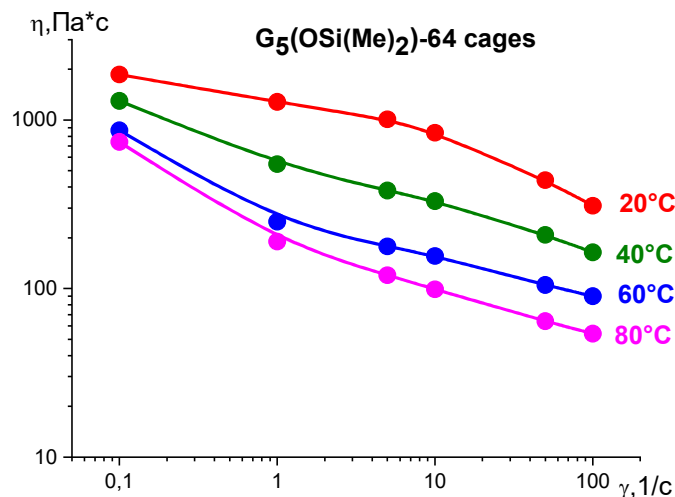
Результаты исследования реологических свойств дендримеров  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages,  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages и  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages при нескольких температурах приведены на рисунках 78 – 79.



**Рисунок 78.** Кривые течения образцов дендримеров  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$  (a) и  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$  (b) при разных температурах.

Из приведенных графиков видно, что  $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$  и  $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$  ведут себя как Ньютоновские жидкости, т.е. вязкость этих полимеров не зависит от скорости сдвига.

При переходе к дендримеру  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$  реологическое поведение меняется. Дендример ведет себя как псевдопластичная жидкость, т.е. вязкость системы уменьшается при увеличении напряжений сдвига (рис. 79).



**Рисунок 79.** Кривые течения образца дендримера  $G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$  при разных температурах.

Следует отметить, что достижение установившегося течения у **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages** происходит гораздо медленнее, чем у дендримеров низких генераций (более 5 минут по сравнению с десятками секунд для 1-ой и 3-й генераций). Вследствие высокой вязкости **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages** режим ламинарного течения удалось реализовать при скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  не больше  $100 \text{ c}^{-1}$ , т.к. при больших значениях  $\dot{\gamma}$  течение становится турбулентным и установившийся режим не достигается.

На основании температурных зависимостей вязкости дендримеров была рассчитана энергия активации вязкого течения ( $E_a$ ) согласно уравнению Аррениуса:

$$\eta = A e^{E_a/RT},$$

где  $\eta$  – вязкость,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, выраженная в К.

Значения  $E_a$  приведены в таблице 9.

**Таблица 9.** Зависимость значения энергии активации вязкого течения (при  $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$ ) дендримеров **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages**, **G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages** и **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages** от молекулярной массы.

Дендример	$M_{\text{расч}}$ , а.е.м.	Содержание карборанов, мас. %	$E_a$ , кДж/моль
<b>G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages</b>	1472.8	50.46	46.1
<b>G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages</b>	6829.3	43.53	51.8
<b>G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages</b>	28255.3	42.08	25.1

В таблице представлены значения  $E_a$  для трех исследованных дендримеров, обращает на себя внимание тот факт, что наименьшую величину  $E_a$  имеет **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages**. Снижение  $E_a$  происходит с увеличением молекулярной массы (ММ) дендримера и уменьшением содержания карборанильной оболочки. Поскольку увеличение ММ не должно приводить к снижению  $E_a$ , то можно предположить, что при переходе к дендримеру 5-ой генерации меняется механизм

межмолекулярного взаимодействия дендримеров друг с другом, что, в свою очередь, приводит к изменению характера вязкого течения.

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

Как было упомянуто в литературном обзоре, бор-замещенные кремнийорганические производные карборанов имеют большой потенциал с практической точки зрения, так как имеют реакционноспособные СН-группы карборанового полиэдра. Пониженная электронная плотность на атомах углерода в полиэдрах обуславливает высокую кислотность связи С–Н и, соответственно, возможность замещения металлом атомов водорода СН-групп под действием металлирующих агентов, таких как натрий в жидком аммиаке или бутиллитий. Таким образом, далее была изучена возможность получения новых функциональных соединений на основе бор-замещенных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов.

В качестве инструмента функционализации карборанового остова бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров в данном исследовании была выбрана реакция литирования – классическая реакция химии элементоорганических соединений [143–146].

В первую очередь была изучена возможность функционализации карборанового остова на примере модельного соединения **5**. По реакции литирования **5** *n*-бутиллитием, с последующим блокированием винилдиметилхлорсиланом (рис. 80) было получено производное **27**.

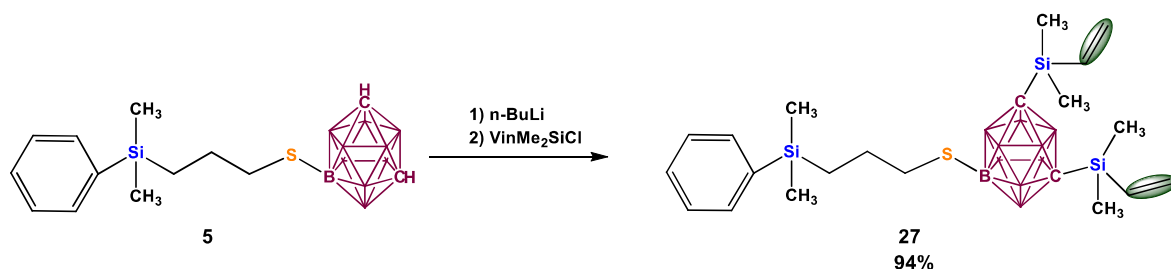


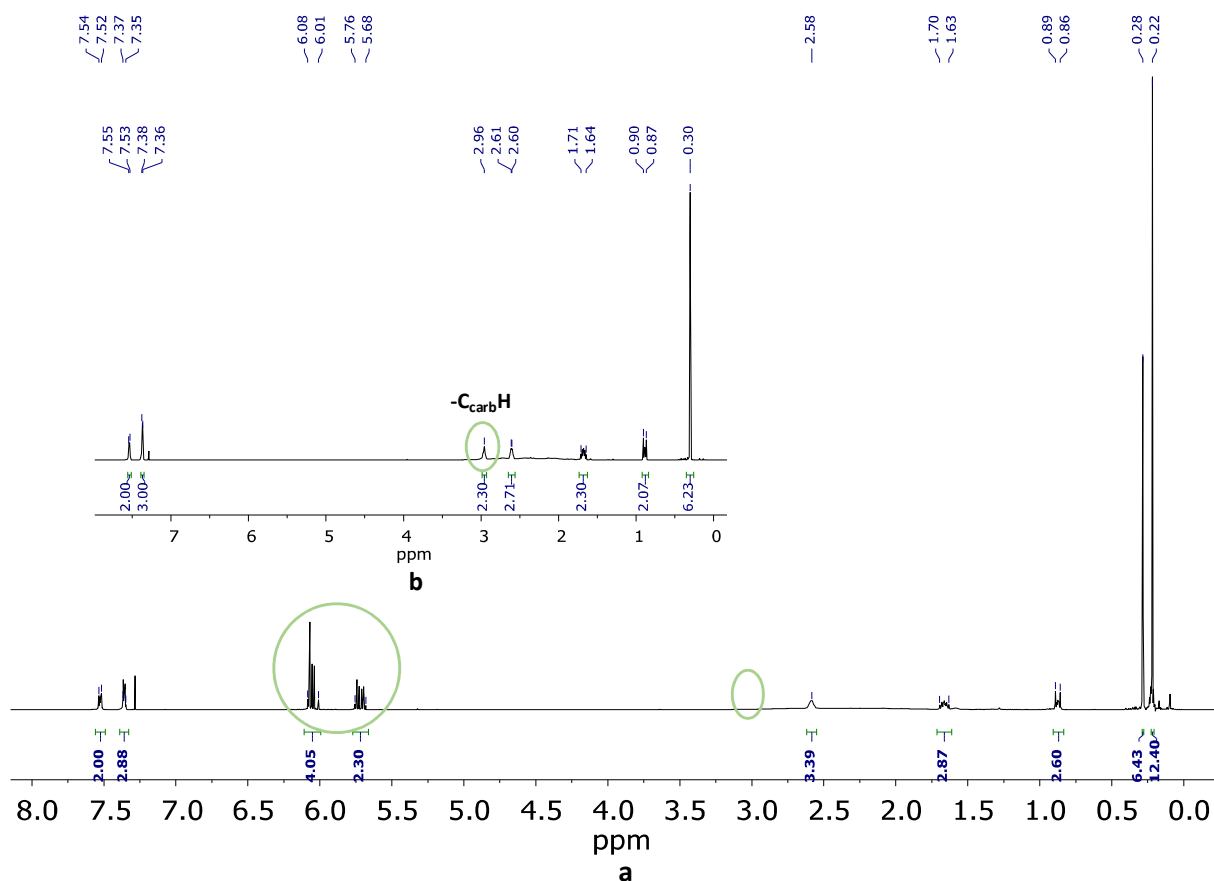
Рисунок 80. Схема синтеза соединения **27**.

На примере данной реакции были подобраны оптимальные условия для проведения такой функционализации.

Для проведения реакции литирования СН-групп карборанильного остова на первом этапе в качестве растворителя был выбран тетрагидрофуран, как один из классических растворителей для данной реакции. Это обусловлено тем, что в растворе ТГФ агрегация бутиллития значительно снижается, за счет координации лития с атомами кислорода эфирных растворителей (в растворе ТГФ бутиллитий находится в тетрамерной форме). Однако в процессе проведения реакции было зафиксировано потемнение реакционной смеси и при дальнейшем анализе продукта методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии целевого соединения не было обнаружено. В связи с этим было решено изменить условия проведения реакции, а именно, в качестве растворителя был выбран диэтиловый эфир. Он также является хорошим растворителем для проведения реакции литирования, как и ТГФ способствует дезагрегации бутиллития, при этом позволяет проводить реакцию в более мягких условиях, так как бутиллитий проявляет к нему меньшую реакционную способность (при комнатной температуре ТГФ легко депротонируется по  $\alpha$ -атому углерода с последующим распадом на этилен и енолят ацетальдегида).

Так, в новых условиях, было получено целевое соединение **27**, что было подтверждено методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (рис. 81).





**Рисунок 81.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **27** (а) и исходного соединения **5** (b).

Также стоит отметить, что использование  $\text{Et}_2\text{O}$  позволяет значительно упростить проведение стадии блокирования, так как нет необходимости нагревать реакционную смесь, а также процесс выделения целевого продукта.

Далее, оптимизированная методика была перенесена на более сложную систему – бор-замещенный карборанкарбосиловый дендример нулевой генерации **6** (рис. 82).

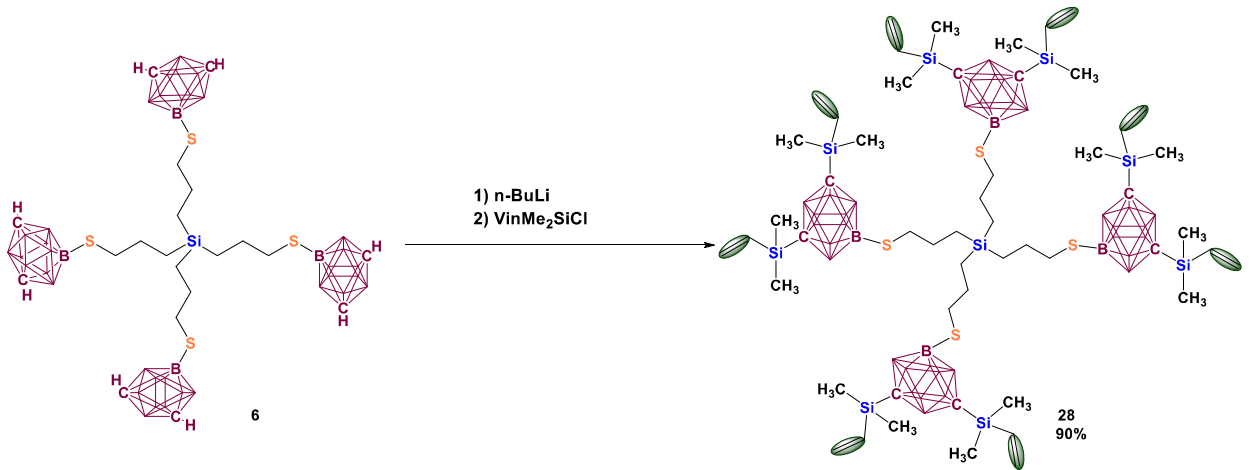


Рисунок 82. Схема синтеза соединения **28**.

Выход целевого продукта **28** по ЯМР составил 90% (рис. 83).

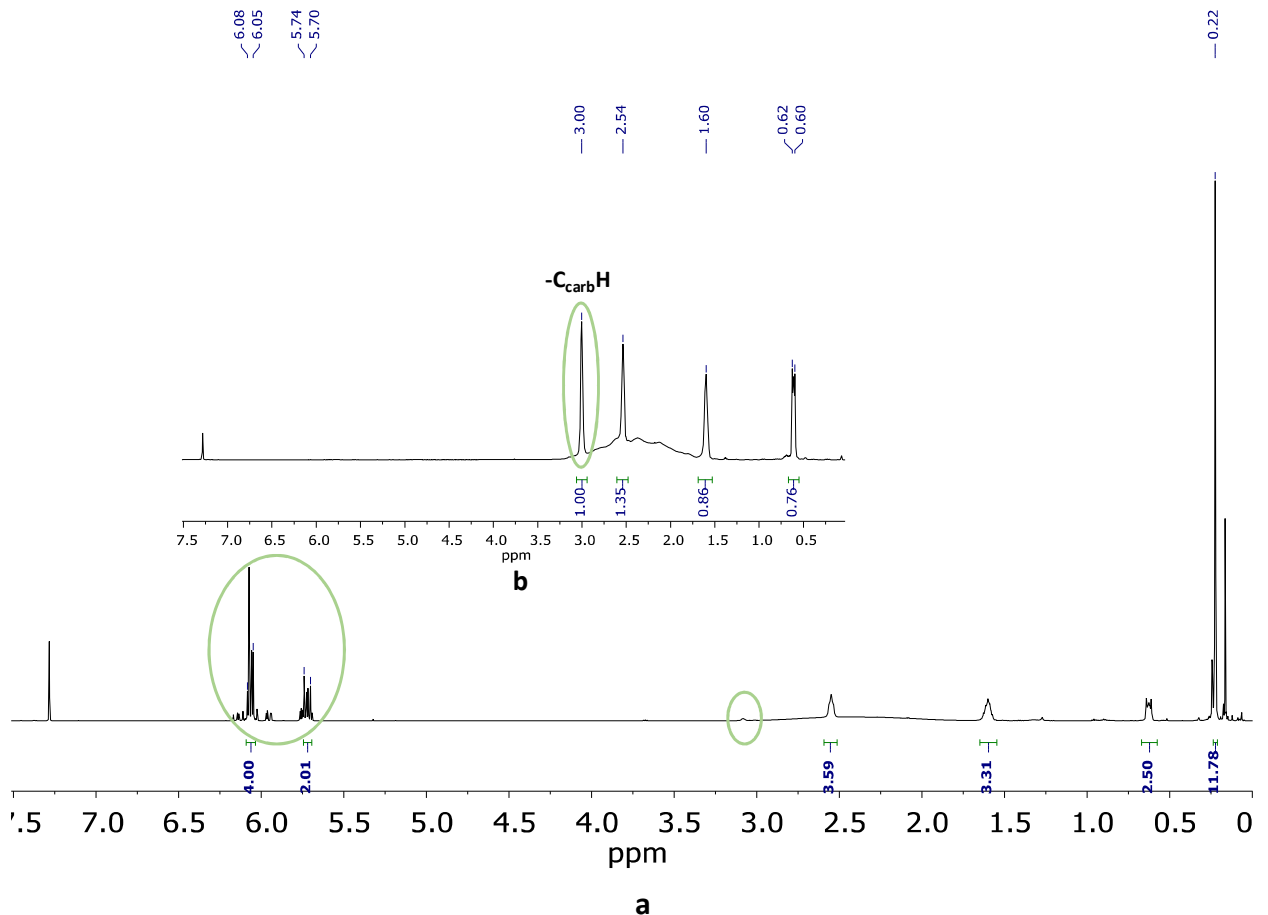


Рисунок 83. <sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>) соединения **28** (а) и исходного дендримера **G<sub>0-4</sub> cages** (b).

Таким образом, на примере функционализации СН-групп карборанового остова дендримера **G<sub>0-4</sub> cages** была показана возможность получения

функциональных соединений на основе бор-замещенных карбосилановых дендримеров [147].

### **3.6 Перспективы практического применения карборанкарбосилановых дендримеров**

Одним из инновационных подходов к получению силиконовых эластомерных композиций является создание так называемых «молекулярных композитов» [148–158]. В данных системах полимерная матрица и наполнитель представляют из себя молекулярные структуры, имеющие строго определенное строение и химическое сродство. Благодаря этому способ их приготовления принципиально отличается от традиционных, в которых используются твердые мелкодисперсные или волокнистые наполнители, которые необходимо диспергировать, что является отдельной и сложной задачей. При этом важно, что в зависимости от способа диспергирования зависят свойства целевого материала. При переходе к наноразмерным наполнителям задача еще более усложняется, поскольку поверхностная энергия наполнителя и его склонность к агрегации возрастают, что приводит к резкому скачку свойств целевого материала. Формирование молекулярного композита основано на смешении в растворе полимерной матрицы и молекулярного наполнителя, что позволяет проводить совмещение через молекулярное диспергирование с последующим удалением растворителя и, таким образом, избегать агрегации наполнителя. Еще одним преимуществом молекулярных композитов является то, что, модифицируя структуру полимерной матрицы и наполнителя, возможно регулировать степень их сродства и энергию взаимодействия.

Полученные в данной диссертационной работе результаты исследования физико-химических свойств синтезированных дендримеров с плотной и разреженной карборанильной оболочкой показали, что в данных системах возможно регулирование межмолекулярных взаимодействий за счет изменения типа спейсера и генерации дендримера. Благодаря этому, они представляются

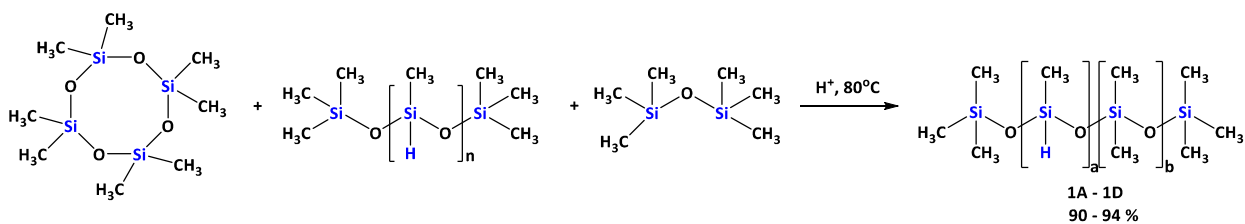
идеальными наполнителями для моделирования карборансилоксановых молекулярно-наполненных систем.

Однако нельзя не отметить, что для уже известных полисилоксанов, содержащих в структуре полиэдрические карбораны [128; 129; 159; 160], отсутствует четкое понимание взаимосвязи «структура – свойства». Очевидно, что количество карборановых фрагментов и их распределение по силоксановой цепи играет ключевую роль в свойствах целевых полимеров. Поэтому для получения карборансилоксановых молекулярных композитов необходимо разработать подход к синтезу поликарборансилоксанов определенного состава и структуры, установить влияния содержания карборанильных фрагментов на свойства целевых полимеров и изучить совокупность их термических и реологических характеристик.

Таким образом, для реализации поставленной задачи в рамках диссертационного исследования был синтезирован ряд поликарборансилоксанов, содержащих в своей структуре различное количество карборанильных фрагментов [161].

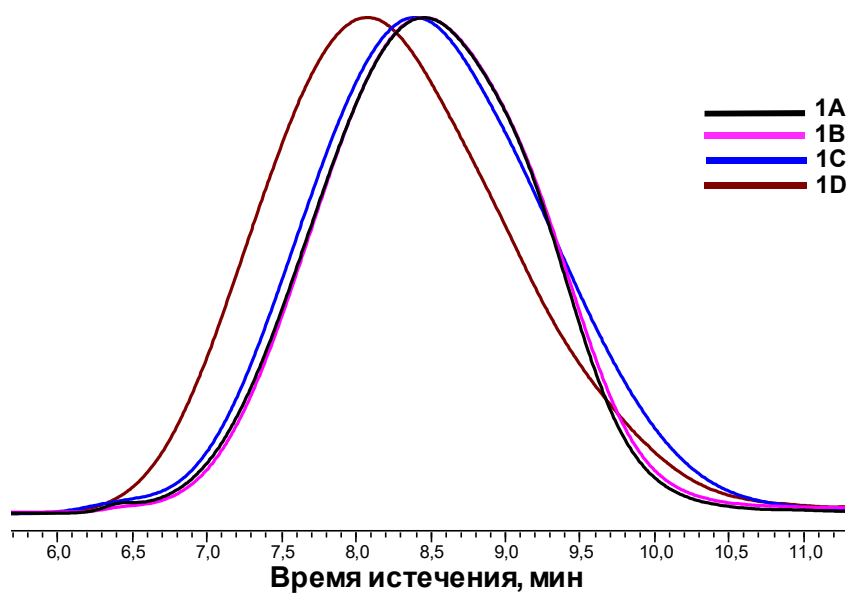
### **3.6.1 Синтез полимеров с распределенными метилгидридсилильными звеньями**

Полидиметилсилоксаны с различным соотношением диметилсилильных и метилгидридсилильных звеньев были получены по реакции равновесной катионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) и полиметилгидридсилоксана с использованием гексаметилдисилоксана (ГМДС) в качестве ограничителя роста цепи и сульфокатионитной смолы Amberlist 15 в качестве инициатора (рис. 84). Реакции проводили в течение 8 часов при температуре 80 °С. Полноту протекания реакций контролировали методом ГПХ.



**Рисунок 84.** Общая схема синтеза соединений **29 – 32** (полимеры **1A – 1D**).

Целевые сополимеры были выделены методом переосаждения в системе «толуол – этанол». Продукты **1A – 1D** представляют собой прозрачные вязкие жидкости. Молекулярно-массовые характеристики (ММХ) полученных сополимеров были определены методом ГПХ (рис. 85, табл. 10). Соотношение метилгидридсилильных и диметилсилильных (a/b) звеньев определяли методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (рис. 86, табл. 10).



**Рисунок 85.** кривые ГПХ сополимеров **1A – 1D** после переосаждения.

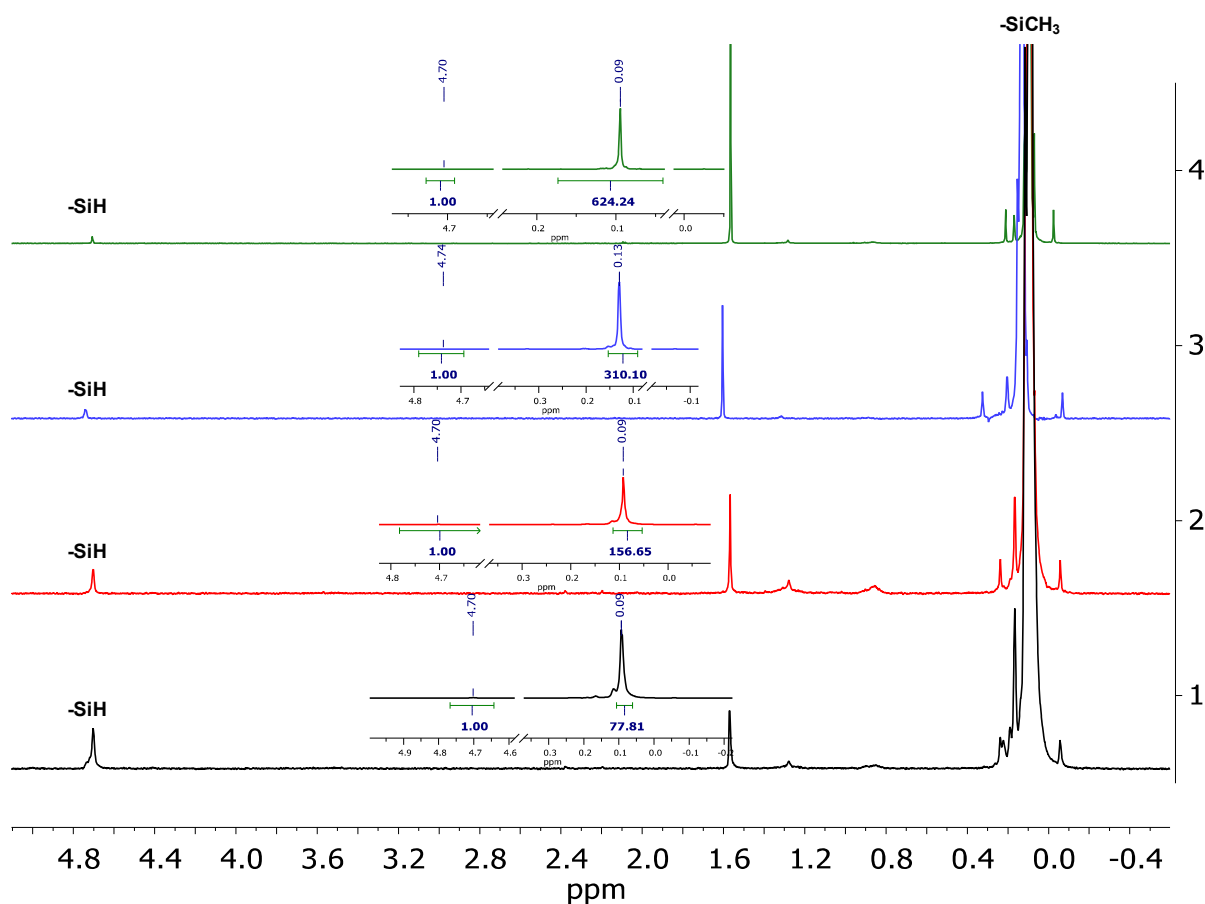


Рисунок 86.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ) сополимеров **1A** (1), **1B** (2), **1C** (3), **1D** (4).

Таблица 10. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров **1A** – **1D**.

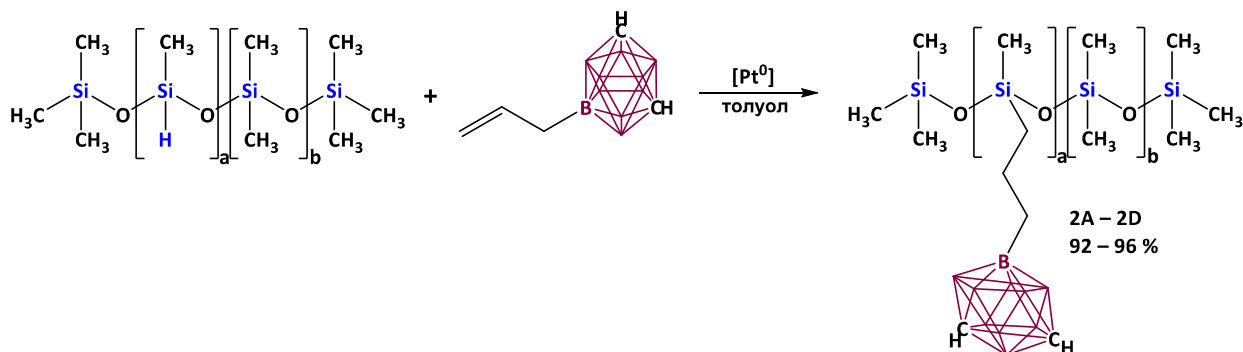
соединение	Обозначение полимера	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	Соотношение a/b
<b>29</b>	<b>1A</b>	28.7	40.4	1.4	1/13
<b>30</b>	<b>1B</b>	28.0	39.3	1.4	1/26
<b>31</b>	<b>1C</b>	26.7	40.0	1.5	1/52
<b>32</b>	<b>1D</b>	25.2	40.0	1.6	1/104

Таким образом, были получены 4 сополимера с различным соотношением метилгидридсилильных и диметилсилильных звеньев.

### 3.6.2 Синтез полимеров с распределенными карборансодержащими звеньями

Для получения карборансодержащих полисилоксанов была выбрана реакция гидросилилирования. Так, были получены поликарборансилоксаны **2A** – **2D** (соединения **33** – **36**) по реакции гидросилилирования сополимеров **1A** – **1D** 9-

аллил-*m*-карбораном (соединение **8**) при комнатной температуре в присутствии катализатора Карстеда (рис. 87).



**Рисунок 87.** Общая схема синтеза соединений **33** – **36** (полимеры **2A** – **2D**).

Во всех случаях процесс присоединения протекал региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Степень завершения реакции контролировали методом  $^1\text{H}$  ЯМР по исчезновению сигналов протонов  $-\text{SiH}$  групп (рис. 88). ММХ полученных полимеров **2A** – **2D** были определены методом ГПХ (рис. 89, табл. 11). Отсутствие изменения молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров свидетельствует об отсутствии побочных реакций межцепного взаимодействия. Таким образом, были получены 4 поликарборансилоксана с различным содержанием карборанильных фрагментов в структуре.

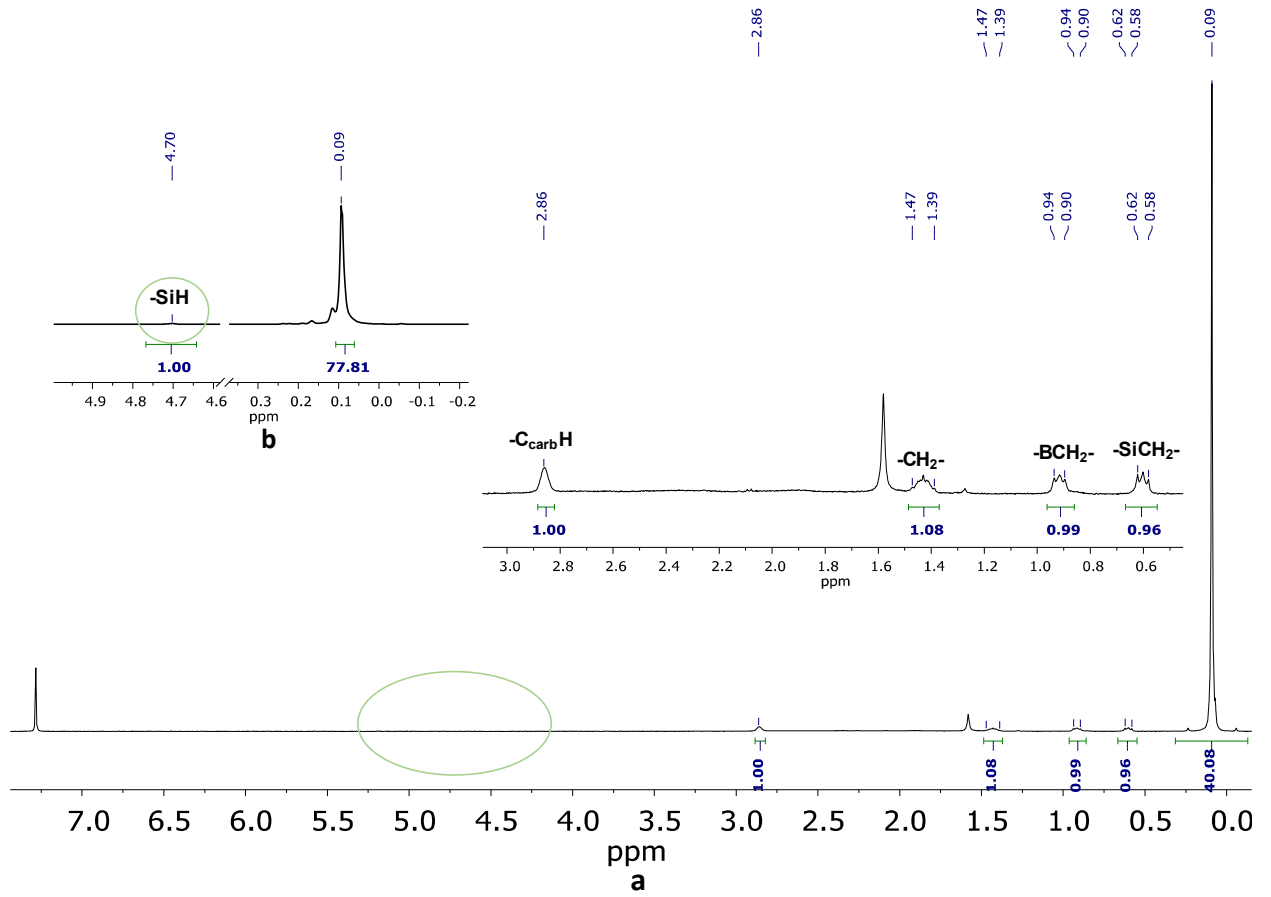


Рисунок 88.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ЯМР спектр полимера 2А (а) и фрагмент спектра исходного гидридсодержащего полимера 1А (b).

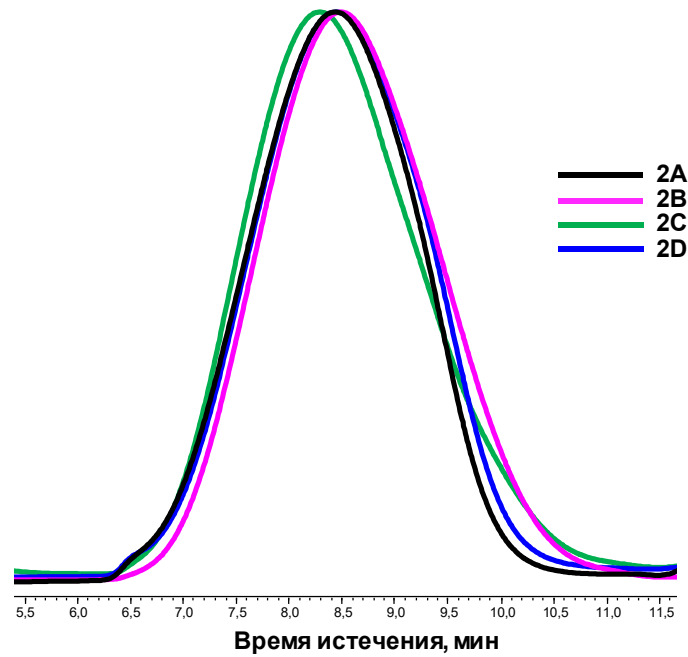


Рисунок 89. Кривые ГПХ полимеров 2А – 2D.



Таблица 11. Молекулярно-массовые характеристики полимеров 2A – 2D.

Соединение	Обозначение полимера	M <sub>n</sub> , кДа	M <sub>w</sub> , кДа	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	* Содержание карборанильных фрагментов, мас. %
33	2A	31.3	45.9	1.5	15
34	2B	29.3	43.7	1.5	9
35	2C	28.6	45.0	1.6	5
36	2D	25.5	39.7	1.5	2

\*общее содержание рассчитано исходя из содержания в составном полимерном звене

Было установлено, что с увеличением содержания карборанов в структуре полимеров, наблюдается появление опалесценции (рис. 90). Так, полимеры **2C** (5 % карб.) и **2D** (2 % карб.) представляют собой прозрачные вязкие жидкости. Для образца **2B** (9 % карб.) наблюдается помутнение, а образец **2A** (15 % карб.) представляет собой мутную вязкую жидкость. Это может быть объяснено тем, что с увеличением содержания карборанильных фрагментов в системе происходит их постепенная агрегация и формирование отдельной карборановой фазы.



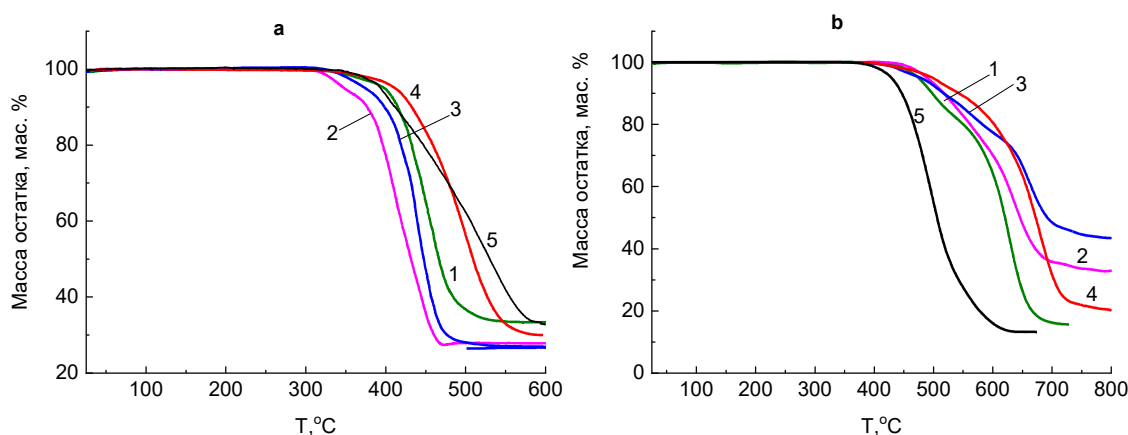
Рисунок 90. Фотографии образцов полимеров 2A – 2D.

### 3.6.3 Исследование физико-химических свойств поликарборансилоксанов

#### 3.6.3.1 Термические исследования поликарборансилоксанов

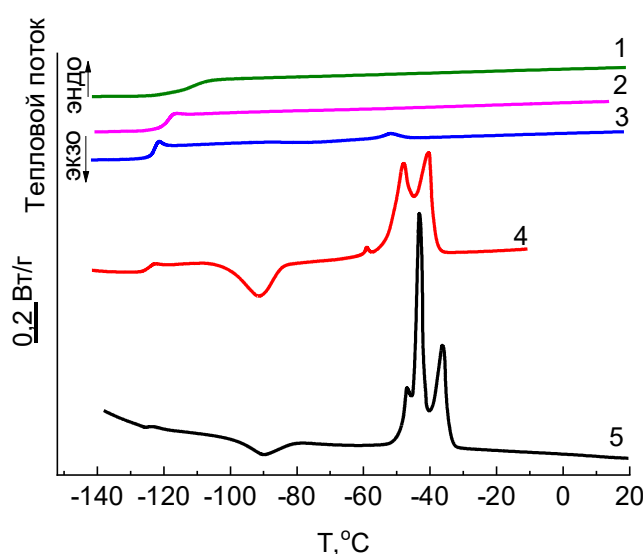
Термические свойства синтезированных поликарборансилоксанов **2А – 2D** были изучены методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Методом ТГА показано, что температура начала разложения на воздухе нелинейно зависит от количества введенных карборанильных заместителей в силоксановую цепь. При содержании карборановых фрагментов 2 масс. % (образец **2D**) наблюдается ее заметное возрастание по сравнению с линейным не модифицированным полидиметилсилоксаном (ПДМС) соответствующей молекулярной массы (ПДМС **3** в таблице 12), после чего она заметно снижается вплоть до содержания 9 масс. % (образец **2B**) и возрастает при достижении содержания карборана 15. масс % (образец **2A**). Температура начала разложения в аргоне возрастает на 50 °С по сравнению с ПДМС **3** при минимальном содержании карборана (2 масс. %) и достигает 490°С при увеличении содержания карборановых заместителей до 5 – 15 масс. % (рис. 91, табл. 12). Такое поведение может быть связано с тем, что объемные карборанильные заместители создают стерические затруднения, препятствующие протеканию деструкционных процессов.



**Рисунок 91.** Кривые ТГА для образцов **2А** (1), **2В** (2), **2С** (3), **2D** (4), **3** (5) при скорости нагревания 10°С/мин на воздухе (а) и в аргоне (б).

Исследование методом ДСК показало, что температура стеклования возрастает с увеличением содержания карборанильных заместителей (рис. 92, табл. 12), что указывает на повышение жесткости макромолекулярной цепи. Полимеры с содержанием *m*-карборана 2 и 5 масс. % (**2D** и **2C** соответственно) способны образовывать кристаллическую фазу, причем температура плавления понижается с увеличением содержания *m*-карборана по сравнению с линейным ПДМС. Также следует отметить, что пик плавления на термограммах ДСК вырождается при увеличении содержания карборанильных заместителей с 2 до 5 масс. %.



**Рисунок 92.** Кривые ДСК для образцов **2A** (1), **2B** (2), **2C** (3), **2D** (4), ПДМС **3** (5) при скорости нагревания 10°C/мин.

**Таблица 12.** Термические свойства полимеров **2A – 2D**.

Образец	Содержание карб., % масс.	M <sub>n</sub> , кДа	T <sub>с</sub> , °C	T <sub>к</sub> , °C	T <sub>п</sub> , °C	T <sub>д</sub> <sup>5%</sup> , °C	
						воздух	аргон
<b>2A</b>	15	31.3	-110	-	-	400	489
<b>2B</b>	9	29.3	-117	-	-	345	492
<b>2C</b>	5	28.6	-121	-76	-51	369	490
<b>2D</b>	2	25.5	-124	-91	-48/-41	414	475
<b>ПДМС 3</b>	0	36.0	-125	-90	-44/-37	388	425

Проведенные исследования показали, что при содержании карборанов 9 масс. % (**2B**) и выше достигается подавление кристаллизации силоксановой цепи.

### 3.6.3.2 Реологические исследования поликарборансилоксанов

Для синтезированных поликарборансилоксанов **2A** – **2D** были исследованы реологические свойства в расплаве.

На рисунке 93 приведены кривые течения поликарборансилоксанов **2D** (а) и **2A** (b) с содержанием карборановых фрагментов 2 и 15 масс. % соответственно. Видно, что при малом содержании карборанов поликарборансилоксан **2D** ведет себя как Ньютонская жидкость, т.е. вязкость такого полимера не зависит от скорости сдвига (такой же характер течения наблюдается для полимеров **2B** (рис. 93c) и **2C** (рис. 93d)). При увеличении содержания карборановых фрагментов при малых скоростях сдвига для образца **2A** характер течения соответствует Неньютоновским жидкостям.

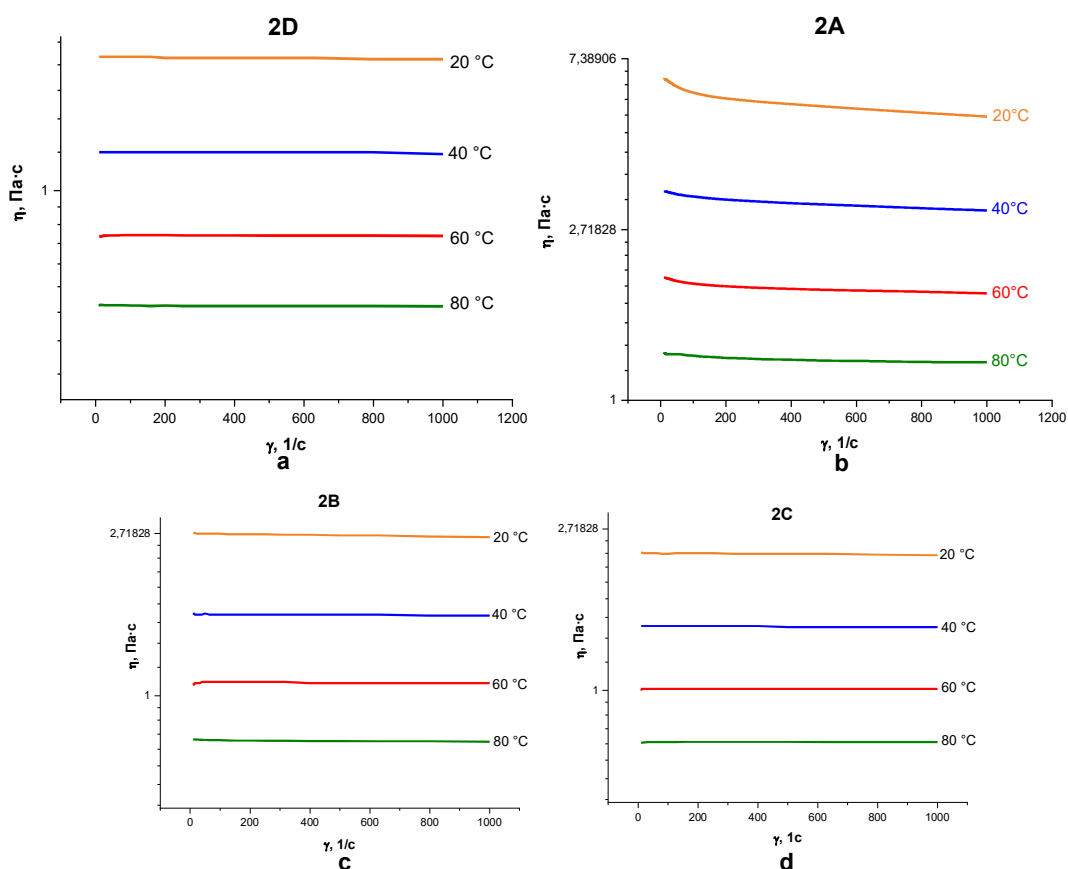
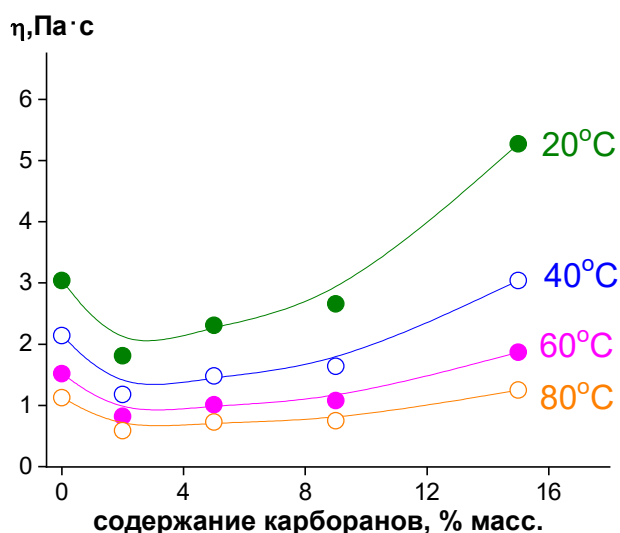


Рисунок 93. Кривые течения образцов **2D** (а), **2A** (b), **2B** (c), **2C** (d) при разных температурах.

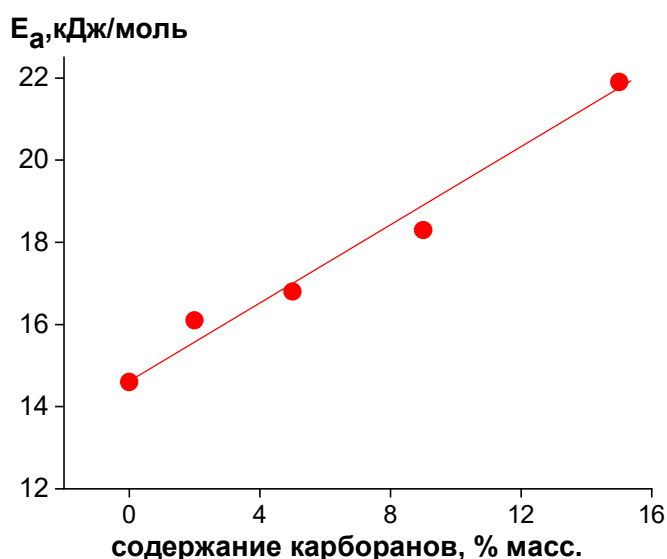
На рисунке 94 приведены температурные зависимости динамической вязкости от состава поликарборансилоксанов (значения взяты в области ньютоновского течения). Следует отметить, что при всех температурах наблюдается падение значения вязкости при переходе от ПДМС **3** к поликарборансилоксану **2D** с содержанием карборановых фрагментов 2 масс. %. С дальнейшим увеличением содержания карборанов возрастают вязкость и, как было показано выше (рис. 91), мутность исследуемых поликарборансилоксанов. Аналогичное экстремальное изменение вязкости, либо замедление темпа роста вязкости в зависимости от состава наблюдали в смесях полимеров при переходе системы из гомогенного состояния в гетерогенное в работах Ю.С. Липатова и В.Н. Кулезнева [162; 163]. Поскольку между карборановыми и силоксановыми фрагментами в поликарборансилоксанах существуют химические связи, то можно, вероятно, говорить о микрофазовом разделении между ними, что наиболее характерно проявляется при температуре 20 °С и практически нивелируется при ее повышении до 80 °С.



**Рисунок 94.** Зависимость динамической вязкости (при скорости сдвига  $\dot{\gamma}=158 \text{ с}^{-1}$ ) от состава поликарборансилоксанов **2A – 2D** при разных температурах.

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

поликарборансилоксанов представлена рисунке 95. Из приведенных данных видно, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре исследуемых полимеров приводит к возрастанию энергии активации вязкого течения и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами.



**Рисунок 95.** Зависимость энергии активации вязкого течения от состава поликарборансилоксанов **2А – 2D**.

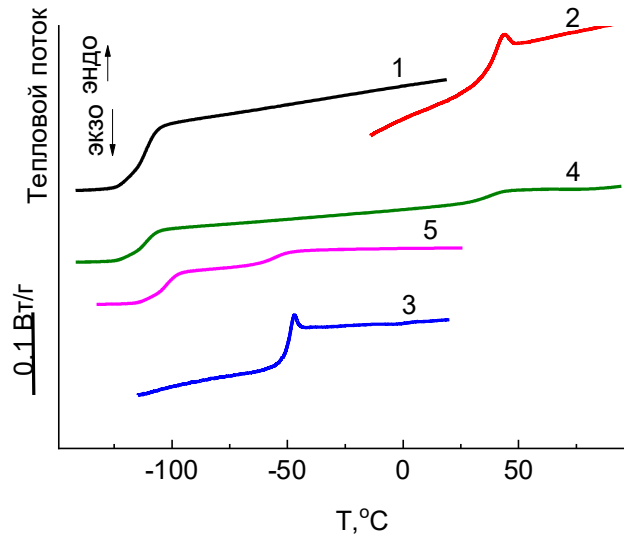
Таким образом, из полученных данных можно предположить, что для ПДМС, содержащих в своей структуре фрагменты полиэдрических карборанов, в зависимости от их состава характерно микрофазовое разделение силоксановых и карборанильных составляющих. Изменение характера температурных зависимостей вязкого течения от состава поликарборансилоксанов также может свидетельствовать о том, что карбораны формируют физические узлы, которые разрушаются с увеличением температуры. Изучение реологических и термических свойств поликарборансилоксанов в расплаве показало, что наличие карборанов в структуре таких полимеров обуславливает появление дополнительных, хотя и очень слабых, взаимодействий в таких системах, проявляющихся при измерении термических и реологических характеристик.

### 3.6.4 Получение карборансилоксановых «молекулярных композитов»

Для изучения возможности получения молекулярных композитов на основе синтезированных поликарборансилоксанов, в качестве модельной матрицы был выбран полимер **2A** (соединение **33**), для которого наиболее четко наблюдается микрофазовое разделение силоксановой и карборановой составляющих. В качестве молекулярных наполнителей были выбраны низкомолекулярные дендримеры первой генерации **G<sub>1</sub>-8 cages** – «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка» (соединение **19**), и **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** – «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка» (соединение **24**), как наиболее удобные модели для изучения уровня взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Так, для проведения тестового опыта в карборансилоксановую матрицу **2A** смешением в растворе толуола было введено 50 мас. % наполнителя **G<sub>1</sub>-8 cages**. Методом ДСК было установлено, что для данной смеси **2A/ G<sub>1</sub>-8 cages** не наблюдается изменения температуры стеклования компонентов, что свидетельствует о том, что совмещения в такой системе не происходит (рис. 97, табл. 13). По всей видимости, это обусловлено тем, что плотная оболочка дендримера не позволяет карборанильным полиэдрам полимерной матрицы и наполнителя взаимодействовать между собой.

Для системы, в которой в качестве молекулярного наполнителя выступает дендример **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** наблюдается иная картина. При аналогичном соотношении «матрица : наполнитель» (50 мас. %) исследование композиции **2A/G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** методом ДСК показало, что температура стеклования компонентов меняется, повышаясь для полимерной матрицы **2A** и понижаясь для дендримерного наполнителя **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** (рис. 96, табл. 13).



**Рисунок 96.** Кривые ДСК для образцов **2A** (1), **G<sub>1</sub>-8 cages** (2), **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** (3), **2A/ G<sub>1</sub>-8 cages** (4), **2A/ G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** (5) при скорости нагревания 10 °С/мин.

**Таблица 13.** Температуры стеклования отдельных компонентов смесей и смесевых композиций.

образец	Содержание наполнителя, мас. %	T <sub>с</sub> , °С
<b>2A</b>	-	-110
<b>G<sub>1</sub>-8 cages</b>	-	46
<b>G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages</b>	-	-50
<b>2A/ G<sub>1</sub>-8 cages</b>	50	-110/46
<b>2A/ G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages</b>	50	-102/-57

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



## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Реагенты и методы исследования

#### 4.1.1 Реагенты

Все растворители были очищены перед использованием методами, описанными ранее [164].

ДМФА (2,2-диметокси-2-фенилацетофенон), аллилдиметилфенилсилан, октавинилоктасилсесквиоксан ( $T_8$ ), катализатор Карстеда (раствор платинового комплекса (0) в ксилоле с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, Pt ~2%) – коммерческие продукты (Aldrich).

Триэтоксисилан – коммерческий продукт (Acros Organics).

1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, *n*-бутиллитий (2.5 М раствор в гексане), винилдиметилхлорсилан, октаметилциклотетрасилоксан ( $D_4$ ), гексаметилдисилоксан, полиметилгидридсилоксан (ПМГС) сульфокатионит Amberlyst 15 – коммерческие продукты (abcГ GmbH).

9-меркапто-*m*-карборан синтезирован по описанной ранее методике [139].

9-аллил-*m*-карборан синтезирован по описанной ранее методике [165].

1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксан синтезирован по описанной ранее методике [166].

Тетрааллилсилан синтезирован по описанной ранее методике [36].

Карбосилановые дендримеры первой  $Si_5^8$ (all), второй  $Si_{13}^{16}$ (all), третьей  $Si_{29}^{32}$ (all), четвертой  $Si_{61}^{64}$ (all), пятой  $Si_{125}^{128}$ (all) генераций синтезированы по описанной ранее методике [37].

#### 4.1.2 Методы исследования

$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ ,  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектры регистрировали на приборах Bruker Avance™ 500 и Bruker Avance™ 600 (Германия) (при 500.13 и 600.22, 160.46, 125.47, и 99.36 МГц для  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{29}\text{Si}$ , соответственно). Химические сдвиги  $^1\text{H}$  были измерены относительно ТМС с использованием остаточного сигнала растворителей  $\text{CDCl}_3$  (7.26 м.д.) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (7.16 м.д.). Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  были измерены относительно ТМС с использованием сигнала растворителей  $\text{CDCl}_3$  (77.16 м.д.) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (128.06 м.д.). Химические сдвиги  $^{29}\text{Si}$  были измерены относительно ТМС, использованного в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги  $^{11}\text{B}$  были измерены относительно  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , использованного в качестве внешнего стандарта.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Bruker "Tensor 37" с Фурье-преобразователем. Образцы готовили путем прессования таблеток с KBr.

Масс-спектры высокого разрешения измеряли с помощью прибора Bruker micrOTOF II с ионизацией электроспреем (ESI) (Германия).

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографах: "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор – рефрактометр RID - 20А, колонка (Phenogel) – аналитическая  $10^4 \text{ \AA}$  (размер 300 x 8 мм), калибровка по полистирольным стандартам (PSS), элюент – тетрагидрофуран; "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор – рефрактометр RID - 20А, колонка (Phenogel) – аналитическая  $10^4 \text{ \AA}$  (размер 300 x 8 мм), калибровка по полистирольным стандартам (PSS), элюент – толуол.

Хроматографическую очистку соединений проводили с использованием препаративного хроматографа «Reveleris PREP», колонки «Agilent», сорбент Phenogel (10 мкм), размер пор от  $100 \text{ \AA}$  до  $104 \text{ \AA}$ .

Исследования методом ДСК проводили на приборе DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе Derivatograph-S (MOM, Венгрия) на воздухе и в среде аргона при скорости нагревания 10 град/мин.

Эксперименты по динамическому рассеянию света проводили на приборе “PhotoCor Complex” (фирма “ФотоКор”, Россия), снабженном автоматическим гониометром, псевдо-кросскорреляционной системой счета фотонов “PhotoCor-PC2”, одноплатным мультитременным коррелятором времени “PhotoCor-FC”, и гелий-неоновым лазером “Uniphase 1135P” мощностью 10 мВт с длиной волны 633 нм. Измерения проводили в интервале величин угла рассеяния  $\theta$  50 – 140° с шагом 10° при 25°C. Исследуемые образцы обеспыливали фильтрованием через мембранный фильтр PTFE (“CROMAFIL®Xtra”) с номинальным размером пор 0.2 мкм.

Приведенную вязкость разбавленных растворов полученных соединений определяли в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде с “висящим” уровнем в диапазоне концентраций 1-7 г/дл при 25±0,05°C.

Реологические исследования были проведены на реометре Anton Paar MCR 302 (Австрия) в режиме постоянной скорости сдвига; режим измерения плоскость-плоскость, конус CP-25-1, диаметр - 25 мм, угол 1°.

## 4.2 Синтез модельных соединений

### *Синтез соединения 5*

В кварцевую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 20 мл ТГФ, 1 г (5.67 ммоль) аллилдиметилфенилсилана и 1.1 г (6.23 ммоль) 9-меркапто-*м*-карборана. Реакцию инициировали с помощью ДМФА и ультрафиолетового излучения ( $\lambda = 365$  нм). Перемешивание продолжалось в течение 10 мин. После этого растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50°C/354 мбар. Избыток карборана удаляли при температуре 120°C/1 мбар. Продукт был получен в виде прозрачной жидкости с выходом 95% (1.89 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.55-7.53 (m, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.38-7.36 (m, 3H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2.96 (br s, 2H,  $-\text{C}_{\text{carb}}-\text{H}$ ); 2.61-2.60 (d, 2H,  $-\text{SCH}_2-$ ); 3.0-1.8 (9H, B-H); 1.71-1.64 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.90-0.87 (m, 2H,  $-\text{SiCH}_2-$ ); 0.30 (s, 6H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125.47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  139.23, 133.60, 128.84, 127.75, 53.93, 36.64, 26.34, 15.53, -3.06.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99.36 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -3.04.

$^{11}\text{B}$  ЯМР (160.46 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.49, -6.52, -9.83, -13.15, -13.99, -17.64, -20.61.

ИК ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2602 (v B-H), 3056 (v C-H).

Элементный анализ: Найдено, %: C, 44.31; H, 8.01; B, 30.64; S, 9.06; Si, 7.98; Рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{SSi}$  %: C, 44.28; H, 8.00; B, 30.66; S, 9.09; Si, 7.96.

Масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS (ESI))  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{SSi}$   $[(\text{M}+n\text{NH}_4)^+]$ : 370.65, найдено 371.29;  $[(\text{M}+n\text{Na})^+]$ : 375.61, найдено 377.25.

### ***Синтез соединения 6 (дендример $G_0-4$ cages)***

В кварцевую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 20 мл ТГФ, 1.61 г (9.1 ммоль) 9-меркапто-*m*-карборана, 0.4 г (2.1 ммоль) тетрааллилсилана и 0.04 г (2% масс.) ДМФА. Затем реакцию инициировали УФ-излучением ( $\lambda = 365$  нм). Перемешивание продолжалось в течение 10 мин. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/357 мбар. Затем продукт очищали методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде белого порошка с выходом 62% (1.16 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.00 (br s, 8H,  $-\text{C}_{\text{carb}}-\text{H}$ ); 3.0–1.8 (36H, B-H); 2.54 (s, 8H,  $-\text{SCH}_2-$ ); 1.60 (s, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.62–0.60 (d, 8H,  $-\text{SiCH}_2-$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  54.00, 36.73, 26.46, 12.19.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.53.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (160 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.51, - 6.50, - 9.81, - 13.17, - 13.98, - 17.60, - 20.70.

ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3040.26 ( $\nu$   $\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 2920.44 ( $\nu$   $\text{C-H}$ ); 2598.21 ( $\nu$   $\text{B-H}$ ); 1430.58 ( $\delta$   $\text{C-H}$ ).

Масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS (ESI))  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{68}\text{B}_{40}\text{S}_4\text{Si}$  [(M + nH) $^+$ ]: 898.45, найдено 898.80.

### *Синтез соединения 7*

В кварцевую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 2.65 мл ТГФ, 0.1 г (0.11 ммоль)  $\text{T}_8$  и 0.16 г (0.85 ммоль) 9-меркапто-*m*-карборана. Затем реакцию инициировали с помощью ДМФА и ультрафиолетового излучения ( $\lambda = 365$  нм). Перемешивание продолжалось в течение 15 минут. После этого растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре  $50^\circ\text{C}/354$  мбар. Затем продукт очищали методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде белого порошка с выходом 65% (0.17 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.04 (br s, 2H,  $-\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 3.0-1.8 (9H, B-H); 2.66 (s, 16H,  $-\text{SCH}_2-$ ); 1.12-1.08 (m, 16H,  $-\text{SiCH}_2-$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125.47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  54.11, 27.20, 16.02.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99.36 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -69.48.

$^{11}\text{B}$  ЯМР (160.46 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.39, -6.72, -9.63, -13.09, -13.93, -17.57, -20.42.

ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2602 ( $\nu$   $\text{B-H}$ ), 3048 ( $\nu$   $\text{C-H}$ ).

Элементный анализ: Найдено %: C, 18.75; H, 6.27; B, 42.13; S, 12.53; Si, 10.96; Рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{128}\text{B}_{80}\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Si}_8$  %: C, 18.74; H, 6.29; B, 42.16; O, 9.36; S, 12.50; Si, 10.95.

### ***Синтез соединения 12***

В пробирку, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 1 г (5.4 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана, 14.46 г (108 ммоль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 5 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание продолжалось в течение 1 часа. Избыток 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана удаляли при температуре 80°C/1 мбар. Продукт был получен в виде прозрачной жидкости с выходом 97% (1.68 г).

<sup>1</sup>H ЯМР (500.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 4.73-4.70 (m, 1H, -SiH); 2.88 (br s, 2H, -C<sub>carb</sub>-H); 3.00-1.80 (9H, B-H); 1.46-1.40 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 0.95-0.92 (m, 2H, -BCH<sub>2</sub>-); 0.66-0.63 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-); 0.20-0.19 (d, J = 2.8 Hz, 6H, -SiCH<sub>3</sub>); 0.09 (s, 6H, -SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C ЯМР (125.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 54.01, 23.94, 21.63, 19.93, 0.94, 0.22.

<sup>29</sup>Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 9.78, -7.06.

<sup>11</sup>B {H} ЯМР (160.46 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.04, -6.53, -10.05, -13.28, -14.08, -17.71, -20.45.

ИК (v/cm<sup>-1</sup>): 2958.52, 2917.36, 2598.00, 2120.87, 1254.16, 1065.46, 1036.11, 908.82, 838.83.

Элементный анализ: Найдено, %: C, 33.95; H, 9.51; B, 33.90; Si, 17.62; Рассчитано для C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>OSi<sub>2</sub> %: C, 33.93; H, 9.49; B, 33.93; O, 5.02; Si, 17.63

Масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS (ESI)) m/z рассчитано для C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>OSi<sub>2</sub> [(M+nNH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>]: 338.28, найдено 338.31; [(M+nNa)<sup>+</sup>]: 343.28, найдено 343.27.

### ***Синтез соединения 13***

В пробирку, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 0.5 г (2.7 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана, 9.63 г (27 ммоль) 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксана и 8 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание продолжалось в течение 1 часа. Избыток 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксана удаляли при температуре 80°C/1 мбар. Продукт был получен в виде прозрачной жидкости с выходом 97% (1.42 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.75-4.72 (dp,  $J = 5.5, 2.8$  Hz, 1H, -SiH); 2.88 (br s, 2H, - $\text{C}_{\text{carb}}$ -H); 3.00-1.80 (9H, B-H); 1.46-1.40 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ -); 0.95-0.92 (m, 2H, - $\text{BCH}_2$ -); 0.66-0.63 (m, 2H, - $\text{SiCH}_2$ -); 0.22-0.21 (d,  $J = 2.7$  Hz, 6H, - $\text{SiCH}_3$ ); 0.11 (m, 18H, - $\text{SiCH}_3$ ); 0.08 (s, 6H, - $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125.47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  53.98, 23.97, 21.79, 19.90, 1.19, 1.07, 0.88, 0.71, 0.35.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99.36 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.40, -6.90, -19.84, -21.69, -21.93.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР (160.46 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.11, -6.54, -10.07, -13.31, -14.11, -17.74, -20.52.

ИК ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2961.50, 2917.36, 2598.84, 2127.51, 1258.92, 1085.41, 1036.11, 911.15, 800.16.

Элементный анализ: Найдено, %: C, 33.21; H, 9.14; B, 19.97; Si, 25.87; Рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{49}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{Si}_5$  %: C, 33.24; H, 9.11; B, 19.94; O, 11.81; Si, 25.90.

Масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS (ESI))  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{49}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{Si}_5$  [(M-nH)]: 540.98, найдено 541.33; [(M+nNH $_4$ ) $^+$ ]: 560.03, найдено 560.37; [(M+nNa) $^+$ ]: 564.98, найдено 565.32.

### *Синтез соединения 14*

В пробирку, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 0.1 г (0.54 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана, 0.2 мл (1.1 ммоль) триэтоксисилана и 5 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание продолжалось в течение 1 часа. Избыток триэтоксисилана удаляли при температуре 50°C/1 мбар. Продукт был получен в виде прозрачной жидкости с выходом 98% (0.18 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500.13 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  3.86-3.82 (q,  $J = 7.0$  Hz 6H, - $\text{OC}_2\text{H}_5$ ); 3.00-1.80 (9H, B-H); 2.01 (br s, 2H, - $\text{C}_{\text{carb}}$ -H); 1.89-1.83 (dt,  $J = 16.5, 8.2$  Hz, 2H, - $\text{BCH}_2$ -); 1.25-1.22 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ -); 1.21-1.18 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9H, - $\text{OC}_2\text{H}_5$ ); 0.94-0.91 (m, 2H, - $\text{SiCH}_2$ -).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125.47 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  58.08, 53.95, 24.00, 19.98, 18.31, 14.31.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99.36 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  -45.55.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР (160.46 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  1.14, -6.52, -9.87, -13.28, -14.07, -17.92, -20.67.

ИК ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3047.97, 2974.56, 2925.47, 2886.21, 2596.49, 1390.22, 1340.55, 1167.20, 1102.64, 1076.55, 958.75, 784.36.

Элементный анализ: Найдено, %: С, 37.88; Н, 9.27; В, 31.05; Si, 8.03; Рассчитано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{O}_3\text{Si}$  %: С, 37.90; Н, 9.25; В, 31.01; О, 13.77; Si, 8.06.

Масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS (ESI))  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{O}_3\text{Si}$   $[(\text{M}+\text{nH})^+]$ : 349.57, найдено 351.31;  $[(\text{M}+\text{nNH}_4)^+]$ : 366.59, найдено 368.34;  $[(\text{M}+\text{nNa})^+]$ : 371.55, найдено 373.29.

### 4.3 Синтез дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»

#### *Синтез соединения 19 (дендример G1-8 cages)*

В кварцевую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 16 мл ТГФ, 1.11 г (6.3 ммоль) 9-меркапто-*m*-карборана, 0.5 г (0.72 ммоль)  $\text{Si}_5^8(\text{all})$  и 0.03 г (2% масс.) ДМФА. Затем реакцию инициировали УФ-излучением ( $\lambda = 365$  нм). Перемешивание продолжалось в течение 15 мин. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/357 мбар. Затем продукт очищали методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде белого порошка с выходом 65% (0.98 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.01 (br s, 16H,  $-\text{C}_{\text{carb}}-\text{H}$ ); 3.0–1.8 (72H, B–H); 2.58 (s, 16H,  $-\text{SCH}_2-$ ); 1.61 (s, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.30–1.27 (d, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.61 (s, 32H,  $-\text{SiCH}_2-$ ), – 0.03 (s, 12H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  54.01, 36.90, 36.82, 26.52, 19.02, 18.97, 18.80, 18.58, 17.68, 13.75, – 5.03, – 5.07.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.52, 0.33.



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (160 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.53, – 6.52, – 9.82, – 13.15, – 14.01, – 17.62, – 20.52.

ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3038.38 ( $\nu$   $\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 2914.48 ( $\nu$   $\text{C-H}$ ); 2599.85 ( $\nu$   $\text{B-H}$ ); 1411.87 ( $\delta$   $\text{C-H}$ ).

### ***Синтез соединения 20 (дендример $G_3\text{-}32$ cages)***

В кварцевую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 19 мл ТГФ, 1.15 г (6.5 моль) 9-меркапто-*m*-карборана, 0.7 г (0.19 ммоль)  $\text{Si}_{29}^{32}(\text{all})$  и 0.037 г (2% масс.) ДМФА. Затем реакцию инициировали УФ-излучением ( $\lambda = 365$  нм). Перемешивание длилось 20 мин. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/357 мбар. Затем продукт очищали методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде белого порошка с выходом 59% (1.03 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.04 (br s, 64H,  $-\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 3.0–1.8 (288H,  $\text{B-H}$ ); 2.57 (s, 64H,  $-\text{SCH}_2\text{-}$ ); 1.64–1.59 (m, 112H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ); 1.32–1.27 (d, 8H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ); 0.62–0.55 (m, 176H,  $-\text{SiCH}_2\text{-}$ ), – 0.02–(– 0.05) (m, 84H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  54.16, 36.82, 26.54, 25.62, 19.29, 19.06, 18.99, 18.73, 18.53, 13.76, – 4.81, – 4.99.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.52, 0.86, 0.79.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (160 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.53, – 6.51, – 9.80, – 13.05, – 13.95, – 17.52, – 20.43.

ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3040.43 ( $\nu$   $\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 2912.91 ( $\nu$   $\text{C-H}$ ); 2600.52 ( $\nu$   $\text{B-H}$ ); 1411.83 ( $\delta$   $\text{C-H}$ ).

### ***Синтез соединения 21 (дендример $G_5\text{-}128$ cages)***

В кварцевую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 21 мл ТГФ, 1.25 г (7.1 ммоль) 9-меркапто-*m*-карборана, 0.8 г (0.05 ммоль)  $\text{Si}_{125}^{128}(\text{all})$  и 0.041 г (2% масс.) ДМФА. Затем реакцию инициировали УФ-излучением ( $\lambda = 365$  нм). Перемешивание продолжали в течение 30 мин. По окончании процесса

растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/357 мбар. Затем продукт очищали методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде белого порошка с выходом 61% (1.18 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.04 (br s, 256H,  $-\text{C}_{\text{carb}}-\text{H}$ ); 3.0–1.8 (1152H, B–H); 2.52 (s, 256H,  $-\text{SCH}_2-$ ); 1.56 (s, 496H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.28–1.23 (d, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.56 (s, 744H,  $-\text{SiCH}_2-$ ), – 0.05–(– 0.08) (d, 372H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  54.14, 36.82, 26.54, 18.99, 18.74, 18.57, 13.76, – 4.71, – 4.90.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.51, 0.87, 0.79.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (160 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.52, – 6.48, – 9.83, – 13.18, – 14.02, – 17.58, – 20.49.

ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3041.57 ( $\nu \text{C}_{\text{carb}}-\text{H}$ ); 2913.00 ( $\nu \text{C}-\text{H}$ ); 2601.80 ( $\nu \text{B}-\text{H}$ ); 1411.88 ( $\delta \text{C}-\text{H}$ ).

#### 4.4 Синтез дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»

##### *Синтез соединения 24 (дендример $G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages)*

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 24 мл толуола, 0.1 г (0.52 ммоль) тетрааллилсилана, 0.29 г (0.93 ммоль) 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*m*-карборанил)пропил)дисилоксана и 10 мкл катализатора Карстедта. Перемешивали в течение 4 часов при температуре 40 °C. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °C/77 мбар. Затем продукт был очищен методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 80 % (0.59 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.87 (br s, 8H,  $-\text{C}_{\text{carb}}-\text{H}$ ); 3.00–1.80 (36H, B–H); 1.45–1.33 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.95–0.91 (m, 8H,  $-\text{BCH}_2-$ ); 0.63–0.57 (m, 24H,  $-\text{SiCH}_2-$ ); 0.06 (s, 48H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125.47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  53.98, 24.07, 23.49, 21.94, 20.07, 18.02, 17.27, 0.61, 0.54.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99.36 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.04, 6.59, 0.67.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР (160.46 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.16, -6.52, -10.05, -13.29, -14.09, -17.72, -20.47.

ИК ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3067.81 ( $\text{v C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 2914.81 ( $\text{v C-H}$ ); 2597.11 ( $\text{v B-H}$ ); 1410.33 ( $\delta$  C-H).

### ***Синтез соединения 25 (дендример $G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages)***

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 40 мл толуола, 0.85 г (0.48 ммоль)  $\text{Si}_{13}^{16}(\text{all})$ , 2.95 г (9.22 ммоль) 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*m*-карборанил)пропил)дисилоксана и 10 мкл катализатора Карстеда. Перемешивали в течение 6 часов при температуре 40 °С. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Затем продукт был очищен методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 74 % (2.44 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.87 (br s, 32H,  $-\text{C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 3.00–1.80 (144H, B-H); 1.45–1.30 (m, 88H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ); 0.99 –0.96 (m, 8H,  $-\text{SiCH}_2\text{-}$ ) 0.94–0.91 (m, 32H,  $-\text{BCH}_2\text{-}$ ); 0.63–0.55 (m, 136H,  $-\text{SiCH}_2\text{-}$ ); 0.06 (s, 192H,  $-\text{OSiCH}_3$ ); -0.05 (s, 36H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125.47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  53.97, 24.07, 23.30, 21.94, 20.33, 19.12, 19.04, 18.56, 17.95, 0.65, 0.60, -4.95.

$^{29}\text{Si}$  ЯМР (99.36 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.00, 6.56, 1.00, 0.82.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР (160.46 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.21, -6.50, -10.04, -13.30, -14.09, -17.74, -20.54.

ИК ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3067.86 ( $\text{v C}_{\text{carb}}\text{-H}$ ); 2913.62 ( $\text{v C-H}$ ); 2596.85 ( $\text{v B-H}$ ); 1411.08 ( $\delta$  C-H).

**Синтез соединения 26 (дендример  $G_5(OSi(Me)_2)$ -64 cages)**

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 35 мл толуола, 1.07 г (0.14 ммоль)  $Si_{61}^{64}(all)$ , 3.44 г (10.75 ммоль) 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*m*-карборанил)пропил)дисилоксана и 10 мкл катализатора Карстедта. Перемешивали в течение 8 часов при температуре 40 °С. По окончании процесса растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при температуре 50 °С/77 мбар. Затем продукт был очищен методом препаративной хроматографии. После очистки продукт был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 71 % (2.79 г).

$^1H$  ЯМР (500.13 МГц,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  2.85 (br s, 128H,  $-C_{carb}-H$ ); 3.00–1.80 (576H, B-H); 1.45–1.32 (m, 376H,  $-CH_2-$ ); 0.94–0.91 (m, 128H,  $-BCH_2-$ ); 0.63–0.57 (m, 624H,  $-SiCH_2-$ ); 0.06 (s, 768H,  $-OSiCH_3$ ); -0.04 (s, 180H,  $-SiCH_3$ ).

$^{13}C$  ЯМР (125.47 МГц,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  53.96, 24.08, 23.30, 21.94, 20.07, 19.20, 19.02, 18.54, 17.97, 0.70, 0.66, -4.90.

$^{29}Si$  ЯМР (99.36 МГц,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  6.95, 6.53, 1.00, 0.81.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР (160.46 МГц,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  1.12, -6.60, -10.02, -13.26, -14.10, -17.74, -20.43.

ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3067.80( $\nu C_{carb}-H$ ); 2913.29 ( $\nu C-H$ ); 2596.88 ( $\nu B-H$ ); 1410.41 ( $\delta C-H$ ).

## 4.5 Функционализация карборанильных полиэдров по –СН группе

### *Синтез соединения 27*

Реакцию проводили в атмосфере аргона. В трехгорлую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 0.2 г (0.57 ммоль) соединения **5** и 200 мл диэтилового эфира для получения 1%-ного раствора. Далее раствор охлаждали до -10 °С и прикапывали 0.54 мл (1.36 ммоль) *n*-BuLi. Реакционную смесь перемешивали при -10°С в течение 15 минут. Далее реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Далее прикапывали 0.45 мл (3.3 ммоль) винилдиметилхлорсилана и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После завершения реакции раствор отфильтровывали через складчатый фильтр для удаления хлорида лития. Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при 50 °С/850 мбар. Побочный продукт – бутил(диметил)винилсилан – удаляли при 30 °С/2 мбар. После очистки продукт был получен в виде вязкой жидкости с выходом 94 % (0.26 г).

<sup>1</sup>H ЯМР (500.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.55 – 7.51 (m, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.38 – 7.34 (m, 3H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.09 – 6.00 (m, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>); 5.72 (dd, J = 16.0, 7.6 Hz, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>); 3.00-1.80 (9H, B-H); 2.59 (s, 2H, -SCH<sub>2</sub>-); 1.70 – 1.61 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0.90 – 0.84 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-); 0.28 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); 0.22 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C ЯМР (125.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 139.19, 134.89, 134.27, 133.57, 128.81, 127.77, 66.10, 36.49, 26.34, 15.38, -2.76, -3.06.

<sup>29</sup>Si ЯМР (99.36 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ -2.09, -3.08.

<sup>11</sup>B {H} ЯМР (160.46 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.14, -2.43, -7.04, -9.51, -10.40, -14.58, -17.08.

ИК (v/cm<sup>-1</sup>): 3053.29, 2954.02, 2596.86, 1408.01, 1253.62, 1095.34, 1006.75, 957.11, 844.37, 812.58, 703.64.

Элементный анализ: Найдено, %: C, 47.25; H, 8.72; B, 21.23; S, 6.26; Si, 16.54; Рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>B<sub>10</sub>SSi<sub>3</sub>: C, 47.20; H, 8.71; B, 21.24; S, 6.30; Si, 16.55.

## **Синтез соединения 28**

Реакцию проводили в атмосфере аргона. В трехгорлую колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 0.2 г (0.23 ммоль) соединения **6** и 200 мл диэтилового эфира для получения 1%-ного раствора. Далее раствор охлаждали до -10 °С и прикапывали 0.87 мл (2.2 ммоль) *n*-BuLi. Реакционную смесь перемешивали при -10°С в течение 15 минут. Далее реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Далее прикапывали 2.9 мл (21 ммоль) винилдиметилхлорсилана и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После завершения реакции раствор отфильтровывали через складчатый фильтр для удаления хлорида лития. Растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при 50 °С/850 мбар. Побочный продукт – бутил(диметил)винилсилан – удаляли при 30 °С/2 мбар. После очистки продукт был получен в виде порошка с выходом 83 % (0.3 г).

<sup>1</sup>H ЯМР (500.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.08 – 6.05 (dd, J = 14.8, 5.9 Hz, 16H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.74 – 5.70 (dd, J = 14.5, 9.1 Hz, 8H, -CH=CH<sub>2</sub>), 3.00-1.80 (9H, B-H); 2.55 (br s, 8H, -SCH<sub>2</sub>-), 1.65 – 1.55 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.67 – 0.59 (m, 8H, -SiCH<sub>2</sub>-), 0.22 (s, 48H, -CH<sub>3</sub>).

### **4.6 Синтез поликарборансилоксанов с различным содержанием карборанов в структуре**

#### **4.6.1 Синтез полидиметилсилоксанов с распределенными метилгидридсилильными группами**

##### ***Синтез соединения 29 (полимер 1А)***

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 15 г (50 ммоль) D<sub>4</sub>, 1.2 г (0.11 ммоль) ПМГС, 0.11 г (0.68 ммоль) ГМДС и 0.49 г (3 мас. %) Amberlyst 15. Перемешивание длилось 8 часов при температуре 80 °С. Затем реакционную смесь растворяли в гексане. Amberlyst 15 удаляли фильтрованием через складчатый фильтр. Далее полимер выделяли переосаждением из системы толуол-этанол в соотношении 1:5, соответственно. Далее остатки растворителей удаляли при 80

°C/2 мбар. Продукт получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 90 % (14.7 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.70 (m, 1H, -Si-H); 0.24 – 0.06 (m, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

### ***Синтез соединения 30 (полимер 1В)***

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 15 г (50 ммоль)  $\text{D}_4$ , 0.53 г (0.05 ммоль) ПМГС, 0.11 г (0.68 ммоль) ГМДС и 0.47 г (3 мас. %) Amberlyst 15. Перемешивание длилось 8 часов при температуре 80 °C. Затем реакционную смесь растворяли в гексане. Amberlyst 15 удаляли фильтрованием через складчатый фильтр. Далее полимер выделяли переосаждением из системы толуол-этанол в соотношении 1:5, соответственно. Далее остатки растворителей удаляли при 80 °C/2 мбар. Продукт получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 89 % (14.0 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.70 (m, 1H, -Si-H); 0.24 – 0.06 (m, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

### ***Синтез соединения 31 (полимер 1С)***

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 15 г (50 ммоль)  $\text{D}_4$ , 0.26 г (0.02 ммоль) ПМГС, 0.11 г (0.68 ммоль) ГМДС и 0.46 г (3 мас. %) Amberlyst 15. Перемешивание длилось 8 часов при температуре 80 °C. Затем реакционную смесь растворяли в гексане. Amberlyst 15 удаляли фильтрованием через складчатый фильтр. Далее полимер выделяли переосаждением из системы толуол-этанол в соотношении 1:5, соответственно. Далее остатки растворителей удаляли при 80 °C/2 мбар. Продукт получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 94 % (14.5 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.70 (m, 1H, -Si-H); 0,24 – 0,06 (m, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

### *Синтез соединения 32 (полимер 1D)*

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 15 г (50 ммоль)  $D_4$ , 0.13 г (0.01 ммоль) ПМГС, 0.11 г (0.68 ммоль) ГМДС и 0.46 г (3 мас. %) Amberlyst 15. Перемешивание длилось 8 часов при температуре 80 °С. Затем реакционную смесь растворяли в гексане. Amberlyst 15 удаляли фильтрованием через складчатый фильтр. Далее полимер выделяли переосаждением из системы толуол-этанол в соотношении 1:5, соответственно. Далее остатки растворителей удаляли при 80 °С/2 мбар. Продукт получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 87 % (13.3 г).

$^1H$  ЯМР (500,13 МГц,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  4.70 (m, 1H, -Si-H); 0.24 – 0.06 (m, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

### **4.6.2 Синтез поликарборансилоксанов**

#### *Синтез соединения 33 (полимер 2A)*

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 27 мл толуола, 2 г (0.058 ммоль) полимера **1A**, 0.76 г (4.1 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана и 15 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание длилось 8 часов при температуре 40 °С. Затем катализатор Карстеда удаляли фильтрованием через силикагель. Избыток 9-аллил-*m*-карборана отгоняли при температуре 120 °С/1 мбар. Продукт получен в виде мутной вязкой жидкости с выходом 92 % (2.2 г).

$^1H$  ЯМР (500,13 МГц,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  2.86 (br s, 2H, -C<sub>carb</sub>-H); 3.00 – 1.80 (9H, B-H); 1.47 – 1.39 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 0.94 – 0.90 (m, 2H, -BCH<sub>2</sub>-); 0.62–0.58 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-); 0.09 (s, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3068,29 ( $\nu$  C<sub>carb</sub>-H); 2963.13 ( $\nu$  C-H); 2599.34 ( $\nu$  B-H); 1410.84 ( $\delta$  C-H).



### *Синтез соединения 34 (полимер 2B)*

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 24 мл толуола, 2 г (0.058 ммоль) полимера **1B**, 0.37 г (2 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана и 15 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание длилось 6 часов при температуре 40°C. Затем катализатор Карстеда удаляли фильтрованием через силикагель. Избыток 9-аллил-*m*-карборана отгоняли при температуре 120 °C/1 мбар. Продукт получен в виде вязкой опалесцирующей жидкости с выходом 96 % (2.1 г).

<sup>1</sup>H ЯМР (500,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.86 (br s, 2H, -C<sub>carb</sub>-H); 1.47 – 1.38 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 3.00 – 1.80 (9H, B-H); 0.94 – 0.90 (m, 2H, -BCH<sub>2</sub>-); 0.62 – 0.58 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-); 0.09 (s, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3068,35 (ν C<sub>carb</sub>-H); 2963.28 (ν C-H); 2599.80 (ν B-H); 1411.25 (δ C-H).

### *Синтез соединения 35 (полимер 2C)*

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 24 мл толуола, 2 г (0.052 ммоль) полимера **1C**, 0.22 г (1.19 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана и 10 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание длилось 5 часов при температуре 40°C. Затем катализатор Карстеда удаляли фильтрованием через силикагель. Избыток 9-аллил-*m*-карборана отгоняли при температуре 120 °C/1 мбар. Продукт получен в виде вязкой прозрачной жидкости с выходом 96 % (2 г).

<sup>1</sup>H ЯМР (500,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.82 (br s, 2H, -C<sub>carb</sub>-H); 3.00 – 1.80 (9H, B-H); 1.42 – 1.36 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 0.89 – 0.87 (m, 2H, -BCH<sub>2</sub>-); 0.58 – 0.54 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-); 0.05 (s, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3068,36 (ν C<sub>carb</sub>-H); 2963.52 (ν C-H); 2600.14 (ν B-H); 1411.44 (δ C-H).

### *Синтез соединения 36 (полимер 2D)*

В колбу, оснащенную магнитной мешалкой, загружали 24 мл толуола, 2 г (0.053 ммоль) полимера **1D**, 0.11 г (0.59 ммоль) 9-аллил-*m*-карборана и 10 мкл катализатора Карстеда. Перемешивание длилось 4 часа при температуре 40°C.

Затем катализатор Карстеда удаляли фильтрованием через силикагель. Избыток 9-аллил-*m*-карборана отгоняли при температуре 120 °C/1 мбар. Продукт получен в виде вязкой прозрачной жидкости с выходом 94 % (1.92 г).

<sup>1</sup>H ЯМР (500,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.82 (br s, 2H, -C<sub>carb</sub>-H); 3.00 – 1.80 (9H, B-H); 1.43 – 1.36 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 0.90 – 0.86 (m, 2H, -BCH<sub>2</sub>-); 0.58 – 0.54 (m, 2H, -SiCH<sub>2</sub>-); 0.05 (s, 3H, -SiCH<sub>3</sub>).

ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3069,12 (ν C<sub>carb</sub>-H); 2963.62 (ν C-H); 2600.15 (ν B-H); 1411.56 (δ C-H).

#### 4.7 Получение смесей «полимер – молекулярный наполнитель»

##### *Получение смеси «2A – G<sub>1</sub>-8 cages»*

В одну колбу загружали 0.1 г (0.083 ммоль) полимера **2A**, который затем растворяли в 1 мл толуола. В другую колбу помещали 0.05 г (0.024 ммоль) **G<sub>0</sub>-4 cages**, который растворяли в 0.5 мл толуола. Далее полученные растворы перемешивались и объединялись под действием ультразвука (УЗ). Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при 50 °C/77 мбар. Полученная смесь представляла собой белую пасту.

##### *Получение смеси «2A – G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages»*

В одну колбу загружали 0.1 г (0.083 ммоль) полимера **2A**, который затем растворяли в 1 мл толуола. В другую колбу помещали 0.05 г (0.035 ммоль) **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages**, который растворяли в 0.5 мл толуола. Далее полученные растворы перемешивались и объединялись под действием ультразвука (УЗ). Затем растворитель отгоняли на роторном вакуумном испарителе при 50 °C/77 мбар. Полученная смесь представляла собой опалесцирующую пасту.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Впервые получены кремнийорганические карборанильные производные с выходами 62 – 95 % по реакции гидротииолирования 9-меркапто-*m*-карбораном кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи. Синтезирован ряд кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, содержащих функциональные гидридные и этокси группы с выходами 87 – 92%, по реакции гидросилилирования кремнийгидридных групп кремнийорганических соединений 9-аллил-*m*-карбораном. Строение полученных соединений подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР–, ИК–спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Все синтезированные соединения имеют реакционноспособные -CH группы карборанового полиэдра, экспериментально подтвержден потенциал их последующей модификации;

2. Синтезированы два ряда карборансодержащих карбосилановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций с выходами 60 – 80 %, отличающиеся структурой и плотностью внешней карборанильной оболочки. Комплексное изучение свойств полученных дендримеров и их сопоставление позволило количественно оценить различия между «плотной» и «разреженной» упаковкой карборанильных фрагментов на периферии дендримеров. Показано, что удлинение спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримеров с «разреженной» оболочкой приводит к смещению значений температуры стеклования в область отрицательных температур ( $T_c \text{ G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages} = -51 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c \text{ G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages} = -44 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c \text{ G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages} = -41 \text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с ее значениями для соответствующих дендримеров с «плотной» оболочкой ( $T_c \text{ G}_1\text{-8 cages} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c \text{ G}_3\text{-32 cages} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c \text{ G}_5\text{-128 cages} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$ );

3. Реологическое поведение расплавов дендримеров с «разреженной» оболочкой существенно отличается по мере роста номера генерации:  $\text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$  и  $\text{G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages}$  ведут себя как Ньютоновские жидкости, а дендример  $\text{G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages}$  – псевдопластичная жидкость. Снижение значения энергии активации вязкого течения ( $E_a \text{ G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages} =$

46.1 кДж/моль,  $E_a \text{ G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages} = 51.8$  кДж/моль,  $E_a \text{ G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages} = 25.1$  кДж/моль), более чем в два раза при переходе от первой генерации к пятой наглядно иллюстрирует изменение характера межмолекулярного взаимодействия исследуемых объектов по мере уплотнения внешней оболочки молекулярной структуры дендримеров;

4. Синтезирован ряд поликарборансилоксановых полимерных матриц, отличающихся содержанием в структуре полиэдрических карборанов (**2 – 15 мас. %**), изучены их физико-химические свойства. Показано, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре полимеров приводит к возрастанию энергии активации вязкого течения ( $E_a \text{ 2D} = 16.1$  кДж/моль,  $E_a \text{ 2C} = 16.8$  кДж/моль,  $E_a \text{ 2B} = 18.3$  кДж/моль,  $E_a \text{ 2A} = 18.3$  кДж/моль) и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами;

5. На примере двух систем «линейная поликарборансилоксановая матрица : карборансодержащий молекулярный наполнитель», методом совмещения в растворе с последующим удалением растворителя, получены первые молекулярные композиты на основе карборансилоксанов. Показано, что наибольшим сродством «матрица – наполнитель» обладает композиция на основе полимерной матрицы **2A** и дендримерного наполнителя  $\text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages}$  ( $T_c \text{ 2A} = -110$  °C,  $T_c \text{ G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages} = -51$  °C,  $T_c \text{ 2A/G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages} = -102/-57$  °C).

**Перспективы** дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в продолжении изучения особенностей формирования карборансилоксановых молекулярных композитов. Предполагается модификация полимерных матриц путем введения силоксанового спейсера между основной силоксановой цепью и карборанильными фрагментами, а также расширение ряда потенциальных молекулярных наполнителей – будут использованы как карборанкарбосилановые и карборанкарбосилансилоксановые дендримеры различных генераций, так и соединения не дендримерной структуры, такие как

полиэдрические карборансилсесквиоксаны. Будет проведена оптимизация систем «полимерная матрица : молекулярный наполнитель» и исследованы физико-химических свойств полученных композиций.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dendrimers and Other Dendritic Polymers / eds. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia. – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 688 p.
2. Tomalia D. A. Dendrimers, Dendrons, and Dendritic Polymers / D. A. Tomalia, J. B. Christensen, U. Boas; eds. D. A. Tomalia, J. B. Christensen, U. Boas. – Cambridge : Cambridge University Press, 2012. – 412 p.
3. Flory P. J. Introduction to branched molecules / P. J. Flory // Annals of the New York Academy of Sciences. – 1953. – Vol. 57. – № 4. – P. 327-331.
4. Vogtle F. Cascade and Nonskid-Chain-Like Syntheses of Molecular Cavity Topologies / F. Vogtle, E. W. Buhleier, W. Wehner // Synthesis. – 1978. – Vol. 2. – P. 155-158.
5. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules / D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald [et al.] // Polymer Journal. – 1985. – Vol. 17. – № 1. – P. 117-132.
6. Tomalia D. A. Dense star polymers and dendrimers / D. A. Tomalia, J. R. Dewald // Polymer. – 1984. – Vol. 15. – № 6. – P. 1088-1093.
7. Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol / G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta // The Journal of Organic Chemistry. – 1985. – Vol. 50. – № 11. – P. 2003-2004.
8. Brabander-van den Berg E. M. M. de. Poly(propylene imine) Dendrimers: Large-Scale Synthesis by Heterogeneously Catalyzed Hydrogenations / E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1993. – Vol. 32. – № 9. – P. 1308-1311.
9. Музафаров А. М. Объемнорастущие полиорганосилоксаны. Возможности молекулярного конструирования в высокофункциональных системах / А. М. Музафаров, Е. А. Ребров, В. С. Папков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – С. 1596-1612.
10. Schlenk C. Carbosilane Dendrimers — Synthesis, Functionalization, Application / C. Schlenk, H. Frey // Silicon Chemistry. – Vienna : Springer Vienna, 1999. – P. 3-14.

11. Frey H. Silicon-Based Dendrimers / H. Frey, C. Schlenk. – 2000. – P. 69-129.
12. Lang H. Siloxane and Carbosiloxane Based Dendrimers: Synthesis, Reaction Chemistry, and Potential Applications / H. Lang, B. Lühmann // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol. 13. – № 20. – P. 1523.
13. Majoral J.-P. Divergent Approaches to Phosphorus-Containing Dendrimers and their Functionalization / J.-P. Majoral, A.-M. Caminade. – 1998. – P. 79-124.
14. Accelerated methods of synthesis of phosphorus-containing dendrimers / V. Maraval, R. Laurent, P. Marchand [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 690. – № 10. – P. 2458-2471.
15. Majoral J.-P. Dendrimers Containing Heteroatoms (Si, P, B, Ge, or Bi) / J.-P. Majoral, A.-M. Caminade // *Chemical Reviews*. – 1999. – Vol. 99. – № 3. – P. 845-880.
16. Caminade A.-M. Water-soluble phosphorus-containing dendrimers / A.-M. Caminade, J.-P. Majoral // *Progress in Polymer Science*. – 2005. – Vol. 30. – № 3-4. – P. 491-505.
17. Hawker C. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules / C. J. Hawker, J. M. J. Frechet // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112. – № 21. – P. 7638-7647.
18. Hirsch A. Dendrimers with Carbon Rich-Cores / A. Hirsch, O. Vostrowsky. – 2001. – P. 51-93.
19. Nierengarten J. F. Fullerodendrimers: Fullerene-Containing Macromolecules with Intriguing Properties / J. F. Nierengarten // *Dendrimers V. Topics in Current Chemistry* / eds. C. A. Schalley, F. Vögtle. – Springer Berlin Heidelberg, 2003. – P. 87-110.
20. Chiral Dendrimers / D. Seebach, P. Beat Rheiner, G. Greiveldinger [et al.] // 20. – 1998. – P. 125-164.
21. Lee J. W. Rotaxane Dendrimers / J. W. Lee, K. Kim // *Dendrimers V. Topics in Current Chemistry* / eds. C. A. Schalley, F. Vögtle. – Springer Berlin Heidelberg, 2003. – P. 111-140.

22. Poly(carbosilane) Dendrimers and Other Silicon-containing Dendrimers / P. Ortega, J. Sánchez-Nieves, J. Cano [et al.]. – 2020. – P. 114-145.
23. Muzafarov A. Polysiloxane and Siloxane-Based Dendrimers / A. Muzafarov, E. Rebrov // Silicon-Containing Dendritic Polymers / eds. P. R. Dvornic, M. J. Owen. – Dordrecht : Springer Netherlands, . – P. 21-30.
24. Kim C. Carbosilane and Carbosiloxane Dendrimers / C. Kim, J. Hong // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – № 9. – P. 3719-3730.
25. Son D. Y. Polycarbosilazane and Related Dendrimers and Hyperbranched Polymers / D. Y. Son // Silicon-Containing Dendritic Polymers / eds. P. R. Dvornic, M. J. Owen. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2009. – P. 97-103.
26. Silicon-Containing Dendritic Polymers : Advances in Silicon Science. Vol. 2. Silicon-Containing Dendritic Polym. / eds. P. R. Dvornic, M. J. Owen. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2009.
27. Roovers J. Carbosilane Dendrimers / J. Roovers, J. Ding // Silicon-Containing Dendritic Polymers / eds. P. R. Dvornic, M. J. Owen. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2009. – P. 31-74.
28. Рябков М. В. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой и второй генерации с концевыми аллильными группами в области 0-340 К / М. В. Рябков, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев // Журнал Физической Химии. – 2001. – Т. 75. – № 12. – С. 2165-2173.
29. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой—пятой генераций с концевыми аллильными группами / Б. В. Лебедев, М. В. Рябков, Е. А. Татарина [и др.] // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2003. – № 3. – С. 523-529.
30. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров шестой и седьмой генераций с концевыми аллильными группами в области 6-340 К / Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, Н. М. Храмова [и др.] // Журнал Физической Химии. – 2004. – Т. 78. – № 8. – С. 1369.



31. Thermodynamic properties of carbosilane dendrimers of the third to the sixth generations with terminal butyl groups in the range from  $T \rightarrow 0$  to 600K / N. N. Smirnova, O. V. Stepanova, T. A. Bykova [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 440. – № 2. – P. 188-194.
32. Made A. W. van der. Silane dendrimers / A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1992. – № 19. – P. 1400.
33. Dendrimeric silanes / A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. de Wilde, R. A. C. Brandes // *Advanced Materials*. – 1993. – Vol. 5. – № 6. – P. 466-468.
34. Zhou L. L. Synthesis of novel carbosilane dendritic macromolecules / L. L. Zhou, J. Roovers // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26. – № 5. – P. 963-968.
35. Roovers J. Synthesis of carbosilane dendrimers and its application on the preparation of 32-arms and 64-arms star polymers / J. Roovers, P. M. Toporowski, L. L. Zhou // *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 203. – P. 200.
36. Кремнийорганические дендримеры: объемно-растущие полиаллилкарбосиланы / А. М. Музафаров, О. Б. Горбацевич, Е. А. Ребров [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1993. – Т. 35. – С. 1867–1872.
37. Синтез и изучение свойств гомологического ряда полиаллилкарбосилановых дендримеров и их нефункциональных аналогов / Е. А. Татарина, Е. А. Ребров, В. Д. Мякушев [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 2004. – № 11. – С. 2484-2493.
38. An unprecedented jump in the viscosity of high-generation carbosilane dendrimer melts / V. G. Vasil'ev, E. Y. Kramarenko, E. A. Tatarinova [et al.] // *Polymer*. – 2018. – Vol. 146. – P. 1-5.
39. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров седьмой и девятой генераций с концевыми бутильными группами в области температур от  $T \rightarrow 0$  до 600 К / Н. Н. Смирнова, О. В. Степанова, Т. А. Быкова [и др.] // *Известия*

- Академии Наук. Серия Химическая. – 2007. – № 10. – С. 1924-1928.
40. Novel Water-Soluble Carbosilane Dendrimers: Synthesis and Biocompatibility / P. Ortega, J. F. Bermejo, L. Chonco [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 2006. – № 7. – P. 1388-1396.
41. Water-Soluble Carbosilane Dendrimers: Synthesis Biocompatibility and Complexation with Oligonucleotides; Evaluation for Medical Applications / J. F. Bermejo, P. Ortega, L. Chonco [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2007. – Vol. 13. – № 2. – P. 483-495.
42. Kim C. Diels–Alder reaction of anthracene on carbosilane dendrimer / C. Kim, K.-I. Lim, C.-G. Song // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 690. – № 13. – P. 3278-3285.
43. Synthesis of degradable cationic carbosilane dendrimers based on Si–O or ester bonds / T. Rodríguez-Prieto, A. Barrios-Gumiel, F. J. de la Mata [et al.] // *Tetrahedron*. – 2016. – Vol. 72. – № 39. – P. 5825-5830.
44. Amine and ammonium functionalization of chloromethylsilane-ended dendrimers. Antimicrobial activity studies / P. Ortega, J. L. Copa-Patiño, M. A. Muñoz-Fernandez [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2008. – Vol. 6. – № 18. – P. 3264.
45. Synthesis of Highly Charged Organometallic Dendrimers and Their Characterization by Electrospray Mass Spectrometry and Single-Crystal X-ray Diffraction / J. W. Kriesel, S. König, M. A. Freitas [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 47. – P. 12207-12215.
46. Синтез карбосиланового дендримера с функциональной внутренней сферой / Е. А. Водопьянов, Е. А. Татарина, Е. А. Ребров, А. М. Музафаров // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 2004. – № 2. – С. 344-349.
47. Redox-Active Heterometallic Ferrocenylalkynyl Carbosilane Dendrimers Incorporating Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub> Clusters / Á. Nievas, M. Medel, E. Hernández [et al.] // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29. – № 19. – P. 4291-4297.

48. Soluble Iron/Gold Cluster Containing Carbosilane Dendrimers / M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Glòria Segalés // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18. – № 24. – P. 5191–5193.
49. Arylimido niobium(V) complexes: mononuclear and dendritic derivatives / J. M. Benito, E. de Jesús, F. Javier de la Mata [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – Vol. 664. – № 1-2. – P. 258-267.
50. Synthesis of Highly Charged Organometallic Dendrimers and Their Characterization by Electrospray Mass Spectrometry and Single-Crystal X-ray Diffraction / J. W. Kriesel, S. König, M. A. Freitas [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 47. – P. 12207-12215.
51. Kim C. Preparation of dendritic carbosilanes with peripheral ethynyldicobalt hexacarbonyl tetrahedrane C<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> / C. Kim, I. Jung // *Inorganic Chemistry Communications*. – 1998. – Vol. 1. – № 11. – P. 427-430.
52. Preparation of carbosilane dendrimers with peripheral acetylenedicobalt hexacarbonyl substituents / D. Seyferth, T. Kugita, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap // *Organometallics*. – 1995. – Vol. 14. – № 11. – P. 5362-5366.
53. Organometallic dendrimers with transition metals / I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1999. – Vols. 193-195. – P. 395-445.
54. Syntheses and Vero toxin-binding activities of carbosilane dendrimers periphery-functionalized with galabiose / A. Yamada, K. Hatano, K. Matsuoka [et al.] // *Tetrahedron*. – 2006. – Vol. 62. – № 21. – P. 5074-5083.
55. Hatano K. Carbosilane glycodendrimers / K. Hatano, K. Matsuoka, D. Terunuma // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – № 11. – P. 4574-4598.
56. Krupková A. Carbosilane Metallodendrimers with Cyclopentadienyldichlorotitanium(IV) End Groups / A. Krupková, J. Čermák // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2012. – Vol. 22. – № 2. – P. 470-477.

57. Nakajima Y. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives / Y. Nakajima, S. Shimada // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 26. – P. 20603-20616.
58. Zhang C. Hydrosilylation of Allyl Alcohol with  $[\text{HSiMe}_2\text{OSiO}_{1.5}]_8$ : Octa(3-hydroxypropyldimethylsiloxy)octasilsesquioxane and Its Octamethacrylate Derivative as Potential Precursors to Hybrid Nanocomposites / C. Zhang, R. M. Laine // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122. – № 29. – P. 6979-6988.
59. Синтез и сравнение свойств карбосилановых дендримеров с диундецилсилильными, диундецилсилоксановыми и тетраилоксановыми концевыми группами / А. С. Терещенко, Г. С. Тупицына, Е. А. Татарина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52. – № 1. – С. 132-140.
60. Реология карбосилановых дендримеров с различным типом концевых групп / М. В. Миронова, А. В. Семаков, А. С. Терещенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52. – № 11. – С. 1960-1966.
61. Синтез и исследование свойств карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций с этиленоксидным поверхностным слоем в блоке и в монослоях на границе раздела фаз вода-воздух / Н. А. Новожилова, Ю. Н. Малахова, М. И. Бузин [и др.] // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2013. – Т. 11. – С. 2514-2526.
62. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой и третьей генераций с концевыми фенилдиоксолановыми группами / Н. Н. Смирнова, С. С. Сологубов, Ю. А. Сармини [и др.] // Журнал Физической Химии. – 2017. – Т. 91. – № 12. – С. 2030-2038.
63. Calorimetric study of carbosilane dendrimers of the third and sixth generations with phenylethyl terminal groups / S. S. Sologubov, A. V. Markin, N. N. Smirnova [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Vol. 125. – № 2. – P. 595-606.
64. Макромолекулярные нанобъекты – перспективное направление химии

- полимеров / А. М. Музафаров, Н. Г. Василенко, Е. А. Татарина [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1217-1230.
65. Synthesis and Properties of Hybrid Carbosilane Dendrimers with Cyclosiloxane External Shells / E. Y. Katarzhnova, G. M. Ignatyeva, A. A. Kalinina [et al.] // *INEOS OPEN.* – 2021. – Vol. 3. – № 6. P. 219–225.
66. Hybrid Polycarbosilane-Siloxane Dendrimers: Synthesis and Properties / S. A. Milenin, E. V. Selezneva, P. A. Tikhonov [et al.] // *Polymers.* – 2021. – Vol. 13. – № 4. – P. 606.
67. Синтез и свойства карбосилановых дендримеров с перфторгексильными группами во внешнем слое молекулярной структуры / Н. А. Шереметьева, О. А. Серенко, Е. А. Татарина [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия Химическая.* – 2018. – Т. 67. – № 8. – С. 1440-1444.
68. Omotowa B. A. Preparation, Characterization, and Thermal and Surfactant Studies of Polyfluorinated Amphiphilic Carbosilane Dendrimers / B. A. Omotowa, J. M. Shreeve // *Macromolecules.* – 2003. – Vol. 36. – № 22. – P. 8336-8345.
69. Carbosilane Dendrimers with Perfluoroalkyl End Groups. Core–Shell Macromolecules with Generation-Dependent Order / K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt // *Macromolecules.* – 1997. – Vol. 30. – № 22. – P. 6860-6868.
70. Fluorine-Containing Organosilicon Polymers of Different Architectures. Synthesis and Properties Study / N. A. Sheremetyeva, N. V. Voronina, A. V. Bystrova [et al.] // *Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials* / eds. S. J. Clarson [et al.] 70. – Washington, DC : ACS American Chemical Society, 2010. – P. 111-134.
71. Extraction of a hydrophilic compound from water into liquid CO<sub>2</sub> using dendritic surfactants / A. I. Cooper, J. D. Londono, G. Wignall [et al.] // *Nature.* – 1997. – Vol. 389. – № 6649. – P. 368-371.
72. Синтез и свойства фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких поколений / Н. А. Шумилкина, В. Д. Мякушев, Е. А. Татарина [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2006. – Т. 48. – № 12. – С. 2102-

2110.

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

74. Электрофильное присоединение тиолов к олефинам. Теоретическое и экспериментальное исследование / Ю. А. Борисов, А. К. Дюсенгалиев, К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков // *Журнал Физической Химии*. – 2008. – Т. 82. – № 12. – С. 2319-2324.

75. Metal free thiol–maleimide 'Click' reaction as a mild functionalisation strategy for degradable polymers / R. J. Pounder, M. J. Stanford, P. Brooks [et al.] // *Chemical Communications*. – 2008. – № 41. – P. 5158.

76. Thiol-Michael addition in polar aprotic solvents: nucleophilic initiation or base catalysis? / G. B. Desmet, M. K. Sabbe, D. R. D'hooge [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 8. – № 8. – P. 1341-1352.

77. End group transformations of RAFT-generated polymers with bismaleimides: Functional telechelics and modular block copolymers / M. Li, P. De, S. R. Gondi, B. S. Sumerlin // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46. – № 15. – P. 5093-5100.

78. Nucleophile-Initiated Thiol-Michael Reactions: Effect of Organocatalyst, Thiol, and Ene / J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, M. Bowman // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – № 15. – P. 6381-6388.

79. Thiol–Ene Photopolymerization Kinetics of Vinyl Acrylate/Multifunctional Thiol Mixtures / T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jonsson [et al.] // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – № 10. – P. 3606-3613.

80. Okay O. Molecular Weight Development during Thiol–Ene Photopolymerizations / O. Okay, S. K. Reddy, C. N. Bowman // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 10. – P. 4501-4511.

81. Cramer N. B. Photopolymerizations of Thiol–Ene Polymers without

Photoinitiators / N. B. Cramer, J. P. Scott, C. N. Bowman // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – № 14. – P. 5361-5365.

82. Lowe A. B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis / A. B. Lowe // *Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 17-36.

83. Rissing C. Thiol–Ene Reaction for the Synthesis of Multifunctional Branched Organosilanes / C. Rissing, D. Y. Son // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – № 20. – P. 5394-5397.

84. Novel Spherical Assembly of Gold Nanoparticles Mediated by a Tetradentate Thioether / M. M. Maye, S. C. Chun, L. Han [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 18. – P. 4958-4959.

85. Size-Controlled Assembly of Gold Nanoparticles Induced by a Tridentate Thioether Ligand / M. M. Maye, J. Luo, I.-I. S. Lim [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 33. – P. 9906-9907.

86. Mediator–Template Assembly of Nanoparticles / M. M. Maye, I.-I. S. Lim, J. Luo [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 5. – P. 1519-1529.

87. Oligothia Dendrimers for the Formation of Gold Nanoparticles / A. D’Aléo, R. M. Williams, F. Osswald [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2004. – Vol. 14. – № 12. – P. 1167-1177.

88. Peripheral SH-functionalisation of carbosilane dendrimers including the synthesis of the model compound dimethylbis(propanethiol)silane and their interaction with rhodium complexes / J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2005. – № 18. – P. 3092.

89. Heterofunctionalized Carbosilane Dendritic Systems: Bifunctionalized Dendrons as Building Blocks versus Statistically Decorated Dendrimers / M. Galán, E. Fuentes-Paniagua, F. J. de la Mata, R. Gómez // *Organometallics*. – 2014. – Vol. 33. – № 15. – P. 3977-3989.

90. Thioether Derivatives of Carbosilane Dendrimers of Lower Generations:

Synthesis and Complexation with CuCl<sub>2</sub> / A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova [et al.] // *Macromolecular Symposia*. – 2012. – Vols. 317-318. – № 1. – P. 293-300.

91. Комплексы CuCl<sub>2</sub> с дендримером низкой генерации G1-4S-Bu. Расчеты строения и физико-химических свойств методом DFT / А. И. Александров, И. Ю. Метленкова, А. Н. Тарасенков, Ю. А. Борисов // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 2016. – № 2. – С. 407-413.

92. Синтез тиоэфирсодержащих карбосилановых дендримеров с пространственным экранированием атомов серы / А. Н. Тарасенков, Е. В. Гетманова, Е. А. Татаринова [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 2017. – № 9. – С. 1675-1685.

93. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes / V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – № 14. – P. 2596-2599.

94. Tornøe C. W. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides / C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – Vol. 67. – № 9. – P. 3057-3064.

95. Controllable Synthesis of Hybrid Dendrimers Composed of a Carbosilane Core and an Aromatic Shell: Does Size Matter? / S. N. Ardabevskaia, E. S. Chamkina, I. Y. Krasnova [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23. – № 24. – P. 15461.

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

97. Synthesis of anionic carbosilane dendrimers via “click chemistry” and their antiviral properties against HIV / E. Arnáiz, E. Vacas-Córdoba, M. Galán [et al.] //



Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2014. – Vol. 52. – № 8. – P. 1099-1112.

98. New Polysilyl Dendritic Precursors of Triazolylferrocenyl and Triazolylcobalticenium Dendrimers—Comparative Electrochemical Study and Stabilization of Small, Catalytically Active Pd Nanoparticles / S. Gatard, C. Deraedt, A. Rapakousiou [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34. – № 9. – P. 1643-1650.

99. Morgenroth F. Polyphenylene Dendrimers: From Three-Dimensional to Two-Dimensional Structures / F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1997. – Vol. 36. – № 6. – P. 631-634.

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

101. Wade K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry / K. Wade // 101. – 1976. – P. 1-66.

102. Zakharkin L. I. On the Specificities of Thermal Isomerization of 3-Substituted 1,2-Dicarba Closo Dodecaboranes(12) into B-Substituted 1,7-Dicarba Closo Dodecaboranes(12) / L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, N. I. Kobel'kova // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. – 1976. – Vol. 6. – № 2. – P. 91-103.

103. Papetti S. Vapor Phase Isomerization of o-Carborane / S. Papetti, C. Obenland, T. L. Heying // *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1966. – Vol. 5. – № 4. – P. 334.

104. Bregadze V. I. Dicarba-closo-dodecaboranes C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> and their derivatives / V. I. Bregadze // *Chemical Reviews*. – 1992. – Vol. 92. – № 2. – P. 209-223.

105. The medicinal chemistry of carboranes / J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2002. – Vol. 232. – № 1-2. – P. 173-230.

106. Grimes R. Carboranes / R. Grimes. – 2nd ed. – Elsevier Inc, 2011.

107. Калинин В. Н. Некоторые аспекты химического поведения икосаэдрических карборанов / В. Н. Калинин, В. А. Ольшевская // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2008. – № 4. – С. 801-822.
108. Захаркин Л. И. Порядок замещения при электрофильном галоидировании баренов (карборанов) / Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин // Известия Академии Наук СССР. Серия химическая. – 1965. – № 7. – С. 1287.
109. Smith H. D. Chemistry of Decaborane-Phosphorus Compounds. V. Bromocarboranes and Their Phosphination / H. D. Smith, T. A. Knowles, H. Schroeder // Inorganic Chemistry. – 1965. – Vol. 4. – № 1. – P. 107-111.
110. Yamazaki H. Regioselective synthesis of triiodo-o-carboranes and tetraiodo-o-carborane / H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo // Tetrahedron Letters. – 2005. – Vol. 46. – № 17. – P. 3119-3122.
111. Захаркин Л. И. Радикальное и электрофильное галоидирование барена и фенилбарена / Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова // Известия Академии Наук СССР. Серия химическая. – 1966. – № 11. – С. 1946-1954.
112. Захаркин Л. И. О галоидировании баренов и необаренов / Л. И. Захаркин, Ка // Известия Академии Наук СССР. Серия химическая. – 1966. – № 3. – С. 575-577.
113. Order of Electrophilic Substitution in 1,2-Dicarboclovododecaborane(12) and Nuclear Magnetic Resonance Assignment / J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, G. D. Vickers, H. Schroeder // Journal of the American Chemical Society. – 1966. – Vol. 88. – № 3. – P. 628-629.
114. Станко В. И. Различие в каталитическом действии  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$  при электрофильном галогенировании о- и м-карборанов / В. И. Станко, А. И. Климова, Т. П. Климова // Журнал Общей Химии. – 1967. – Т. 37. – С. 2236-2243.
115. Substitution position of a third bromine atom in 1-methyl-9,10-dibromo-m-barene / I. S. Astakhova, Y. T. Struchkov, V. I. Stanko, N. S. Titova // Journal of Structural Chemistry. – 1970. – Vol. 10. – № 6. – P. 943-948.
116. Об электрофильном галогенировании иодом и бромом о- и м-карборанов в

- присутствие  $AlCl_3$  в полихлорметанах / Л. И. Захаркин, В. А. Ольшевская, Т. Ю. Порошина, Е. В. Балагурова // Журнал Общей Химии. – 1987. – №. 57. – С. 2012.
117. Li J. Simple syntheses and alkylation reactions of 3-iodo-o-carborane and 9,12-diiido-o-carborane / J. Li, C. F. Logan, M. Jones // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – Vol. 30. – № 25. – P. 4866-4868.
118. Sequential Nucleophilic–Electrophilic Reactions Selectively Produce Isomerically Pure Nona- B -Substituted o -Carborane Derivatives / G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 2003. – № 8. – P. 1511-1513.
119. Boron-Functionalized Carbosilanes: Insertion of Carborane Clusters into Peripheral Silicon Atoms of Carbosilane Compounds / R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas [et al.] // *Organometallics*. – 2005. – Vol. 24. – № 26. – P. 6351–6357.
120. Modular Construction of Neutral and Anionic Carboranyl-Containing Carbosilane-Based Dendrimers / A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor [et al.] // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – № 16. – P. 5644-5652.
121. Polyanionic Carbosilane and Carbosiloxane Metallodendrimers Based on Cobaltabisdicarbollide Derivatives / E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – № 18. – P. 5550-5559.
122. “Click” Synthesis and Properties of Carborane-Appended Large Dendrimers / R. Djeda, J. Ruiz, D. Astruc [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – № 22. – P. 10702-10709.
123. Gennes P. G. de. Statistics of « starburst » polymers / P. G. de Gennes, H. Hervet // *Journal de Physique Lettres*. – 1983. – Vol. 44. – № 9. – P. 351-360.
124. Naidoo K. J. Computational Investigations into the Potential Use of Poly(benzyl phenyl ether) Dendrimers as Supports for Organometallic Catalysts / K. J. Naidoo, S. J. Hughes, J. R. Moss // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32. – № 2. – P. 331-341.
125. Analysis of the Structure of Dendrimers in Solution by Small-Angle Neutron Scattering Including Contrast Variation / D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner [et al.] //

Macromolecules. – 1999. – Vol. 32. – № 12. – P. 4079-4087.

126. Synthesis of a New Class of Carborane-Containing Star-Shaped Molecules via Silicon Tetrachloride Promoted Cyclotrimerization Reactions / B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane // *Organic Letters*. – 2008. – Vol. 10. – № 11. – P. 2247-2250.
127. Polyfunctional carboranyl substituted octasilsesquioxane: Synthesis and characterization / A. A. Anisimov, V. A. Ol'shevskaya, R. A. Novikov [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 822. – P. 1-4.
128. Carborane–Siloxanes: Synthesis and Properties. New Possibilities for Structure Control / A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [et al.] // *INEOS OPEN*. – 2018. – Vol. 1. – № 2. – P. 71-84.
129. Polydimethylsiloxanes with bulk end groups: synthesis and properties / A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Vol. 26. – № 6. – P. 524-526.
130. Новые полидиметилсилоксаны с объемными концевыми группами: синтез и свойства / А. А. Анисимов, Ю. С. Высочинская, М. И. Бузин [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 2019. – № 6. – С. 1275-1281.
131. Кузнецов Н. Т. Развитие концепции ароматичности / Н. Т. Кузнецов, С. П. Ионов, К. А. Солнцев. – Москва : Наука, 2009. – 486 с.
132. Synthesis of new carboranyl organosilicon derivatives – precursors for the preparation of hybrid organo-inorganic materials / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 928. – P. 121547.
133. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 157. – P. 104746.
134. Synthesis of mono- and polyfunctional organosilicon derivatives of polyhedral carboranes for the preparation of hybrid polymer materials / E. O. Minyaylo, A. I.

Kudryavtseva, V. Y. Zubova [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 46. – P. 11143-11148.

135. Fiorito D. Transition metal-catalyzed alkene isomerization as an enabling technology in tandem, sequential and domino processes / D. Fiorito, S. Scaringi, C. Mazet // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – Vol. 50. – № 2. – P. 1391-1406.

136. Isomerization of allyl aryl ethers to their 1-propenyl derivatives catalysed by ruthenium complexes / S. Krompiec, N. Kuźnik, R. Penczek [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. – Vol. 219. – № 1. – P. 29-40.

137. Murai M. Palladium-catalyzed double-bond migration of unsaturated hydrocarbons accelerated by tantalum chloride / M. Murai, K. Nishimura, K. Takai // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55. – № 19. – P. 2769-2772.

138. Iron Catalyzed Double Bond Isomerization: Evidence for an Fe I /Fe III Catalytic Cycle / C. R. Woof, D. J. Durand, N. Fey [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – № 19. – P. 5972-5977.

139. Plešek J. Chemistry of 9-mercapto-1,7-dicarba-closo-dodecaborane / J. Plešek, Z. Janoušek, S. Heřmánek // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 1978. – Vol. 43. – № 5. – P. 1332-1338.

140. Packirisamy S. Decaborane(14)-based polymers / S. Packirisamy // *Progress in Polymer Science*. – 1996. – Vol. 21. – № 4. – P. 707-773.

141. Undecenoic acid-based polydimethylsiloxanes obtained by hydrosilylation and hydrothiolation reactions / S. A. Milenin, F. V. Drozdov, E. V. Selezneva [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 907. – P. 121074.

142. The stability of poly(m-carborane-siloxane) elastomers exposed to heat and gamma radiation / M. Patel, A. C. Swain, J. L. Cunningham [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – № 3. – P. 548-554.

143. Lochmann L. More efficient metallation of alkylbenzenes by modified superbases from butyllithium and potassium alkoxides. Effect of alkoxide structure and concentration / L. Lochmann, J. Petránek // *Tetrahedron Letters*. – 1991. – Vol. 32. –

№ 11. – P. 1483-1488.

144. Enantioselective Carbometalation of Cinnamyl Derivatives: New Access to Chiral Disubstituted Cyclopropanes— Configurational Stability of Benzylic Organozinc Halides / S. Norsikian, I. Marek, S. Klein [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 1999. – Vol. 5. – № 7. – P. 2055-2068.

145. Štefane B. Selective Addition of Organolithium Reagents to BF<sub>2</sub>-Chelates of β-Ketoesters / B. Štefane // *Organic Letters*. – 2010. – Vol. 12. – № 13. – P. 2900-2903.

146. Roux M. C. Addition conjuguée dans le thf-hmpt d'arylacétonitriles lithies aux cyclohexè-2 ones substituées: intervention des facteurs stériques et électroniques / M. C. Roux, L. Wartski, J. Seyden-penne // *Tetrahedron*. – 1981. – Vol. 37. – № 10. – P. 1927-1934.

147. The CH-functionalization of B-substituted organosilicon derivatives of polyhedral carboranes as a way to obtain new materials / E. O. Minyaylo, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Vol. 33. – № 1. – P. 47-49.

148. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 118-132.

149. New functional metallosiloxanes with partially siloxy substituted metall atom and their use in silicone compositions / A. N. Tarasenkov, N. A. Tebeneva, M. S. Parshina [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 906. – P. 121034.

150. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Gorodov [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 17. – P. 2848.

151. Polyfunctional branched metallosiloxane oligomers and composites based on them / N. A. Tebeneva, I. B. Meshkov, A. N. Tarasenkov [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 868. – P. 112-121.

152. Влияние структуры гафнийалкоксисилоксанового прекурсора дисперсной фазы на морфологию нанокompозитов на основе полиариленэфиркетона / У. С.

- Андропова, Н. А. Тебенева, А. Н. Тарасенков [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 154-161.
153. Nanocomposites based on polyarylene ether ketones from sol–gel process: Characterizations and prospect applications / U. S. Andropova, N. A. Tebeneva, O. A. Serenko [et al.] // *Materials & Design.* – 2018. – Vol. 160. – P. 1052-1058.
154. Структура и свойства нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов / У. С. Андропова, М. С. Паршина, Н. А. Тебенева [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия химическая.* – 2018. – № 2. – С. 230-237.
155. Use of hyperbranched polyethoxysiloxane to improve the resistance of thermoplastic polyimide coatings to atomic oxygen environment / K. B. Vernigorov, A. Y. Alent'ev, I. B. Meshkov [et al.] // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2012. – Vol. 3. – № 2. – P. 81-87.
156. Microencapsulation of Hydrophobic Liquids in Closed All-Silica Colloidosomes / Y. Zhao, Y. Li, D. E. Demco [et al.] // *Langmuir.* – 2014. – Vol. 30. – № 15. – P. 4253-4261.
157. Нанокомпозиты на основе полиэтилена и модифицированных форм кремнезема / Н. И. Никонорова, Е. С. Трофимчук, И. Б. Мешков [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2015. – Т. 10. – № 11-12. – С. 75-80.
158. Получение пленочных композитов на основе крейзованных полимеров и наночастиц силиказоля / Е. С. Трофимчук, Н. И. Никонорова, Е. А. Нестерова [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4. – № 9-10. – С. 164-166.
159. Васнев В. А. Последние достижения в области синтеза поликарборансилоксанов / В. А. Васнев, Г. Д. Маркова // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 192-205.
160. Recent advances in carborane-siloxane polymers / J. Sun, M. Gao, L. Zhao [et al.] // *Reactive and Functional Polymers.* – 2022. – Vol. 173. – P. 105213.
161. Studies on the effect of polyhedral carboranes on the physicochemical properties of polycarboranosiloxanes / E. O. Minyaylo, V. Y. Zubova, A. V. Zaitsev [et al.] //

Polymer Chemistry. – 2023. – P. 1514-1525.

162. Нестеров А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1984. – 300 с.

163. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – Москва : Химия, 1980.

164. Gordon A. J. The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references / Gordon A. J., Ford R. A. – New York, USA : Wiley-VCH Verlag GmbH, 1972.

165. Synthesis of B-organo-substituted 1,2-, 1,7-, and 1,12-dicarboclosododecarboranes(12) / L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Z. S. Shaugumbekova // Journal of Organometallic Chemistry. – 1982. – Vol. 226. – № 3. – P. 217-222.

166. Selective formation of 1,5-disodiumoxyhexamethyltrisiloxane in the reaction of dimethylsiloxanes and sodium hydroxide / E. V. Talalaeva, A. A. Kalinina, N. G. Vasilenko [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 906. – P. 121050.



## 7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах

- 1) **Minyaylo E.O.** Synthesis of new carboranyl organosilicon derivatives – precursors for the preparation of hybrid organo-inorganic materials / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 928. – P. 121547.
- 2) **Minyaylo E.O.** Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 157. – P. 104746.
- 3) **Minyaylo E.O.** Synthesis of mono- and polyfunctional organosilicon derivatives of polyhedral carboranes for the preparation of hybrid polymer materials / E. O. Minyaylo, A. I. Kudryavtseva, V. Y. Zubova [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46. – P. 11143-11148.
- 4) **Minyaylo E.O.** The CH-functionalization of B-substituted organosilicon derivatives of polyhedral carboranes as a way to obtain new materials / E. O. Minyaylo, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [et al.] // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – № 1. – P. 47-49.
- 5) **Minyaylo E.O.** Studies on the effect of polyhedral carboranes on the physicochemical properties of polycarboranosiloxanes / E. O. Minyaylo, V. Y. Zubova, A. V. Zaitsev [et al.] // Polymer Chemistry. – 2023. – Vol. 14. – P. 1514-1525.

### Тезисы докладов

- 1) **Minyaylo E.O.**, Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Milenin S.A., Muzafarov A.M. Carborancarbosilane dendrimers: synthesis and properties // International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019», Moscow, Russia, 18 – 22 November, 2019, с. 338.
- 2) **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Музафаров А.М. Бор-замещенные карборанкарбосилановые дендримеры: синтез и свойства // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». Москва, Россия, 10 – 27 ноября, 2020, с. 288.

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

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

5) Зубова В.Ю., **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Синтез моно- и полифункциональных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», Шерегеш, Россия, 20 – 26 марта, 2022, с. 74.

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