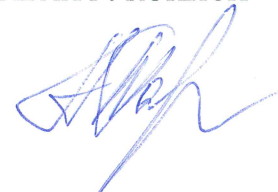


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСПИ РАН)

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

ТАРАСЕНКОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ



**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ
КАРБОСИЛАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДЕНДРИМЕРОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Академик РАН, д.х.н., Музафаров А.М.

Москва – 2017

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Общая характеристика тиол-ен реакции.....	10
1.2. Основные области применения тиол-ен химии.....	14
1.2.1. Тиол-ен реакция в синтезе и модификации полимеров.....	14
1.2.2. Тиол-ен реакция в модификации поверхности.....	15
1.2.3. Применение тиол-ен химии для получения сшитых сеток.....	16
1.3. Поиск новых катализаторов для проведения тиол-ен реакций.....	18
1.4. Применение тиол-ен химии в синтезе полимеров сверхразветвленной структуры.....	23
1.4.1. Применение тиол-ен химии в синтезе статистических сверхразветвленных полимеров.....	25
1.4.1.1. Применение тиол-ен химии в синтезе исходных мономеров для получения статистических сверхразветвленных полимеров.....	25
1.4.1.2. Применение тиол-ен химии для постполимеризационной модификации статистических сверхразветвленных полимеров.....	26
1.4.1.3. Применение тиол-ен химии непосредственно для формирования структуры статистических сверхразветвленных полимеров.....	32
1.4.1.4. Гидротиолирование в синтезе разветвленных силоксановых полимеров.....	36
1.4.2. Применение тиол-ен химии в синтезе дендримеров.....	39
1.4.2.1. Применение тиол-ен химии для модификации дендримеров.....	39

1.4.2.2. Применение тиол-ен химии для формирования структуры дендримеров.....	42
1.5. Стабилизация металлических наночастиц сверхразветвленными серусодержащими системами.....	48
1.5.1. Стабилизация металлических наночастиц меркаптодендронами.....	50
1.5.2. Стабилизация металлических наночастиц серусодержащими статистическими сверхразветвленными полимерами.....	53
1.5.3. Стабилизация металлических наночастиц серусодержащими дендримерами.....	54
1.6. Выводы из литературного обзора.....	58
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	59
2.1. Исходные реагенты.....	59
2.2. Методы исследования.....	59
2.3. Методики получения соединений.....	62
2.3.1. Синтез карбосилановых тиолов.....	62
2.3.2. Синтез серусодержащих карбосилановых дендримеров.....	69
2.3.3. Синтез серусодержащих СР ПКС.....	73
2.3.4. Проведение процессов комплексования и восстановления неорганических солей в присутствии серусодержащих СР ПКС и дендримеров	79
2.3.5. Получение магнитных жидкостей.....	81
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	82
3.1. Общая характеристика метода проведения тиол-ен присоединения.....	82
3.2. Синтез карбосилановых тиолов.....	83
3.3. Получение серусодержащих карбосилановых дендримеров.....	92
3.4. Получение серусодержащих СР ПКС.....	98
3.5. Молекулярные и теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров.....	108

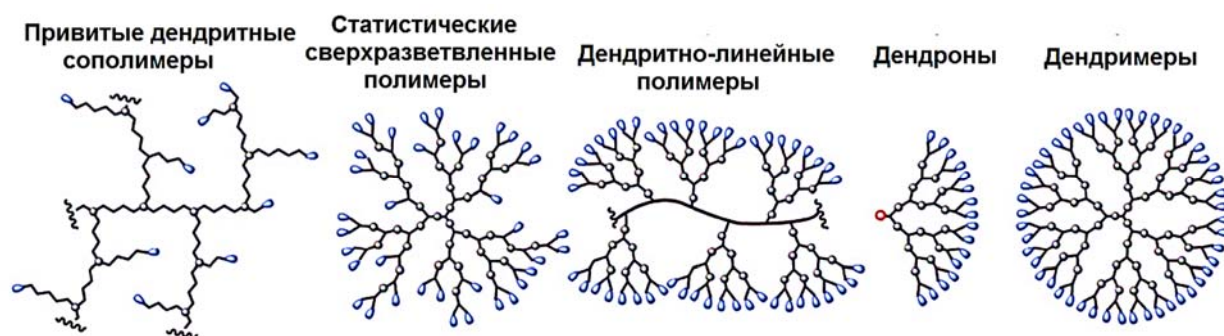
3.5.1. Молекулярные характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров.....	108
3.5.2. Теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров.....	110
3.6. Исследование комплексообразующей и стабилизирующей способности полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров.....	114
3.6.1. Исследование комплексообразования полученных серусодержащих полимеров с хлоридом меди (II).....	114
3.6.2. Восстановление хлорида меди (II) в присутствии полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров	123
3.6.3. Экстракция нитрата серебра в раствор серусодержащего полимера с последующим восстановлением ионов серебра.....	128
3.7. Исследование реологических свойств серусодержащих СР ПКС и магнитных композиций на их основе.....	130
3.7.1. Реология серусодержащих СР ПКС.....	131
3.7.2. Магнитореологические свойства магнитных композиций.....	134
3.7.3. Динамические свойства магнитных композиций.....	137
4. ВЫВОДЫ.....	141
БЛАГОДАРНОСТИ.....	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ГЖХ – газо-жидкостная хроматография
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- ДАК – динитрил азо-бис-изомасляной кислоты
- ДМСО - диметилсульфоксид
- ДМФА – N,N-диметилформамид
- ДМФА-кат. – 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДСР – динамическое светорассеяние
- ЛАГ – литий алюмогидрид
- MeOH - метанол
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир
- МУНР - малоугловое нейтронное рассеяние
- МУРР - малоугловое рентгеновское рассеяние
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПДМС - полидиметилсилоксан
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СР ПКС – сверхразветвленный поликарбосилан
- ТГА – термографиметрический анализ
- ТГФ - тетрагидрофуран
- ТЭА - триэтиламин
- УФ - ультрафиолет
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Дендритные макромолекулы сочетают в себе свойства частиц и молекул. Увеличение степени разветвленности изменяет пространственное распределение звеньев цепи от статистического клубка к более плотной упаковке с внешней ориентацией концов цепи и градиентом в распределении сегментов:



Сверхразветвленные («hyperbranched») полимеры представляют собой особый тип дендритных полимеров, имеющих в качестве общего признака очень высокую плотность ветвления с потенциалом ветвления в каждом повторяющемся звене. Статистические сверхразветвленные полимеры обычно получают одностадийным синтезом в условиях контроля молекулярной массы и плотности ветвления [1,2], что приводит к наличию полидисперсных продуктов с распределением по молекулярным массам и разветвлению. Это отличает их от своих регулярных монодисперсных аналогов – дендримеров, получаемых путем последовательности реакционных стадий, приводящих к точно определенной молекулярной структуре [3-5]. В последние 25 лет оба класса соединений – дендримеры и статистические сверхразветвленные полимеры - привлекают к себе повышенное внимание благодаря своей молекулярной архитектуре и наличию большого числа функциональных групп. В отличие от дендримеров, чей многостадийный синтез требует тщательного подхода на каждой генерации с получением идеальных объектов исследования, статистические сверхразветвленные полимеры привлекают внимание также простотой получения, и, как следствие, перспективностью их практического применения в различных областях науки и промышленности, в том числе в инкапсулировании [6]. Дендримеры же благодаря своей монодисперсности и высокоупорядоченной контролируемой структуре в сочетании с наличием разряженного ядра и плотной оболочки макромолекулы имеют потенциальное применение в различных областях нанотехнологий [7-9]. Среди достоинств рассматриваемых объектов можно

отметить их хорошую растворимость в органических растворителях, совместимость с линейными полимерами, сравнительно низкую вязкость их растворов, особые реологические свойства в блоке, высокую концентрацию концевых функциональных групп.

Интерес к таким системам вызван тем, что, несмотря на их известность уже более 25 лет, наши представления о связи структура – свойства таких полимеров развиты недостаточно. Работы в этой области можно отнести к решению общей фундаментальной задачи по выявлению комплекса свойств, определяемых необычной молекулярной структурой полимеров этого типа. Особенность нового этапа в развитии химии сверхразветвленных полимеров заключается в распространении новых подходов к синтезу функциональных систем с заданными свойствами, что позволит расширить область возможных применений. Тиол-ен химия открывает широкие возможности получения и функционализации сверхразветвленных полимеров и введения в их структуру атомов серы, о чем подробнее будет рассмотрено в литературном обзоре.

Несмотря на огромный интерес к серусодержащим полимерам, химия серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров развита незначительно. Функционализация таких полимеров гетероатомами серы открывает возможности для использования их в качестве компонентов смазочных материалов, обладающих хорошей адгезией к металлам, а гетероатомы серы в составе полимера позволяют вводить ионы переходных металлов во внутреннюю сферу полимера и стабилизировать нанокластеры при их восстановлении благодаря своей сверхразветвленной структуре. Полученные таким образом наночастицы металлов будут защищены от агрегации и представляют интерес в частности для каталитических применений. В этом ракурсе сверхразветвленные полиаллильные карбосилановые полимеры представляют повышенный интерес благодаря наличию непредельных групп, и могут быть легко превращены в серусодержащие полимеры.

Поэтому, исходя из актуальности проблемы, **цель работы** заключалась в синтезе и исследовании серусодержащих сверхразветвленных полимеров и дендримеров с различным пространственным экранированием атомов серы.

В задачи работы входило:

1. Адаптировать тиол-ен химию для введения атомов серы в синтезированные ранее полиаллильные сверхразветвленные матрицы

2. Получить и охарактеризовать карбосилановые объекты сверхразветвленной структуры регулярного и нерегулярного строения, содержащие в своем составе атомы серы с различной степенью экранирования.

3. Исследовать влияние наличия атомов серы на физико-химические свойства полученных объектов.

4. Исследовать связывающую и стабилизирующую способности полученных соединений относительно ионов переходных металлов и их нульвалентных кластеров.

Степень достоверности и апробация работы. Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР, элементного анализа, ГПХ.

Отдельные материалы работы представлены на II Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты» (Московская область, 2010 г.), XIV Международном симпозиуме IUPAC по макромолекулярным комплексам «ММС-14» (Хельсинки, 2011 г.), III Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты», (Московская область, 2011 г.), XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва, 2015 г.), VI Бакеевской всероссийской с международным участием конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты» (Московская область, 2016 г.).

По результатам работы опубликованы статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

Tarasenkov, A. Thioether Derivative s of Carbosilane Dendrimers of Lower Generations: Synthesis and Complexation with CuCl_2 / A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova, N. Surin, A. Muzafarov // Macromol. Symp. - 2012, Vol. 317-318. – P. 293–300.

Тарасенков, А.Н. Синтез тиоэфирных производных сверхразветвленного карбосиланового полимера / А.Н. Тарасенков, Е.В. Гетманова, М.И. Бузин, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2011. - № 12. – С. 2495-2500.

Тарасенков, А.Н. Исследование реологических свойств серосодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и магнитных композиций на их основе / А.Н. Тарасенков, В.Г. Васильев, М.И. Бузин, Е.В. Гетманова, Г. Г. Пак, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2016. - № 4. – С. 1086-1096.

Александров, А.И. Комплексы CuCl_2 с дендримером низкой генерации G1-4S-Vu. Расчеты строения и физико-химических свойств методом DFT / А.И. Александров, И. Ю. Метленкова, **А.Н. Тарасенков**, Ю.А. Борисов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2016. - № 2. – С. 407-413.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 169 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей и списка литературы. Библиография насчитывает 254 литературных источника.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общая характеристика тиол-ен реакции

Тиол-ен реакция или реакция *гидротиолирования* заключается в гидридном присоединении меркаптогруппы по ненасыщенной связи (рис. 1.1).

Реакции серусодержащих соединений с алкенами известны давно. Вулканизация природных (поли-цис-изопреновых) каучуков серой, заявленной *Charles Goodyear*, была запатентована еще в середине 19 века. Этот процесс был зарождением классической тиол-ен химии, воспринимаемой сейчас как выше описанный процесс. Однако активное использование ее для синтеза и модификации полимеров началось лишь в последние двадцать лет.

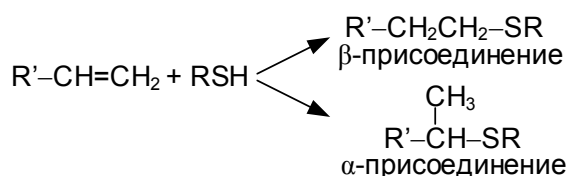
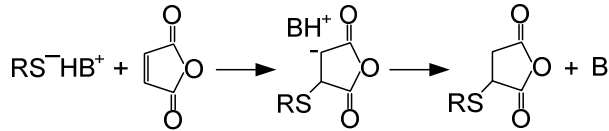
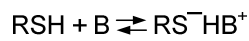
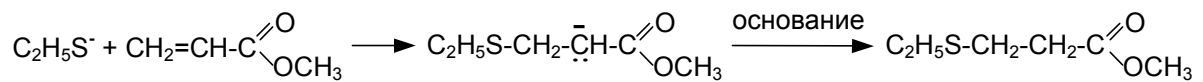


Рисунок 1.1. Схема реакции гидротиолирования.

Достаточно подробно механизм реакции был изучен уже в середине 20 в. В частности, применительно к кремнийорганической химии, в 1950 г. Burkhard сообщает о тиол-ен присоединении тиогликольной кислоты, метилтиогликолята и п-метилтиофенола к различным аллилсиланам и винилтриметилсилану [10]. Далее в издании [11] были подробно описаны данная реакция и условия ее проведения. Гидротиолирование может проходить как по радикальному, так и по ионному (в условиях электрофильного и нуклеофильного присоединений) механизмам. *Электрофильное присоединение* эффективно для олефинов, содержащих электроноакцепторные группы и проводится в условиях основного катализа, при этом преобладает β -присоединение (против правила Марковникова). *Нуклеофильное присоединение* проходит в условиях кислотного катализа, при этом легкость присоединения тиола зависит от строения олефина, а основным продуктом является продукт α -присоединения (по правилу Марковникова) (рис. 1.2).

электрофильное присоединение:



нуклеофильное присоединение:

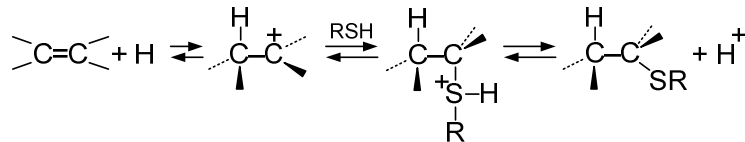


Рисунок 1.2. Схемы электрофильного и нуклеофильного механизмов тиол-ен присоединения.

Проведение гидротиолирования по ионному механизму сопровождается тщательным подбором условий реакции и наличием низкомолекулярных продуктов, что усложняет выделение продуктов. Поэтому впоследствии стало появляться все больше работ [12-14] по изучению кинетических закономерностей данной реакции в условиях *радикального инициирования*, в частности сополимеризации винилсодержащих и тиолсодержащих мономеров различной функциональности [15]. При наличии многофункциональных мономеров со средней функциональностью более двух, происходит формирование сшитых полимерных сеток через ступенчатый механизм роста.

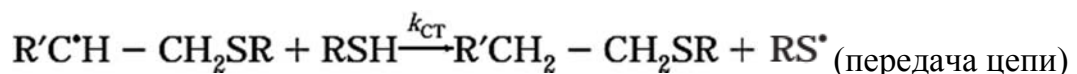
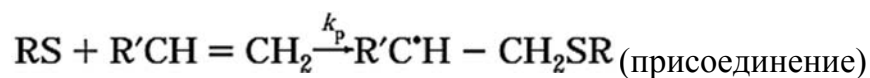


Рисунок 1.3. Ступенчатый механизм радикально инициируемой тиол-ен полимеризации.

Который включает в себя присоединение тиольного радикала RS^* по винильной группе с последующей передачей цепи от полученного углеродного радикала к другой тиольной группе, тем самым регенерируя новый тиольный радикал и т.д. (рис. 4). Эти

последовательные шаги присоединения/передачи цепи служат основой для ступенчатого механизма радикально инициируемой тиол-ен полимеризации.

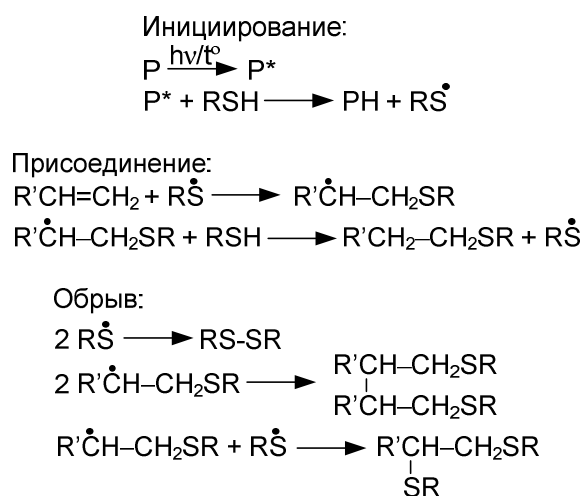


Рисунок 1.4. Стадии процесса присоединения монофункциональных тиолов к полиненасыщенным соединениям.

Для случая присоединения монофункциональных тиолов к полиненасыщенным соединениям характерны те же стадии процесса, что и для стандартных радикальных реакций: инициирование, присоединение и обрыв. Обрыв при этом может происходить рекомбинацией различных радикалов, присутствующих в данный момент в реакционной массе. В общем смысле весь цикл реакций можно изобразить рисунком 5. Радикально инициируемое гидротиолирование может протекать как в присутствии термо- или фотоактивных катализаторов, так и без них, что определяется спецификой строения тиола и внешними условиями проведения процесса.

Радикально инициируемое гидротиолирование относят к типу т.н. «клик-реакций» [16], нетребовательных к условиям проведения процесса, отличающихся высокими выходами по целевому продукту и характеризующихся малым количеством побочных продуктов. Поэтому в подавляющем большинстве современных работ, касающихся гидротиолирования, используется именно радикальный механизм, имеющий ряд достоинств:

- низкая энергия активации реакции

- малое влияние кислорода воздуха, что является принципиальным отличием радикально-инициируемого гидротииолирования от стандартных радикально-полимеризационных процессов
- возможность использования различных источников образования радикалов: УФ-излучение, γ -облучение (высокий КПД, возможность промышленного использования), рентгеновское излучение, температура
- применение классических доступных радикальных инициаторов, таких как ДАК, бензофенон, ДМФА-кат., органические перекиси
- возможность проведения реакции без использования фотоинициаторов [14, 17]
- стереоспецифичность многих реакций.
- образование преимущественно продукта β -присоединения (против правила Марковникова)

В работе [18] приведены данные по исследованию влияния строения сомономеров на скорость и полноту протекания радикальной тиол-ен полимеризации, откуда следуют два основных правила для свободно радикальной тиол-ен реакции. Во-первых, общая конверсия реакции непосредственно связана с электронной плотностью на винильной группе: с ее повышением скорость процесса значительно больше. Исключением являются высокосопряженные двойные связи, по-видимому из-за стабильности «центрально-углеродного» аллильного радикала, образующегося при присоединении тиольного радикала к углерод-углеродной двойной связи. Во-вторых, установлено, что реакционная способность с данным винильным производным тиола RSH возрастает с увеличением полярности R .

Несмотря на достоинства радикального процесса в последние годы внимание исследователей все больше привлекает использование также тиол-ен электрофильного присоединения, именуемого в мировой литературе как «присоединение тиола по Михаэлю», в частности для синтеза и модификации полимеров [19,20]. В настоящее время проводятся исследования как по применению и влиянию различных оснований для проведения процесса, среди которых наиболее удобными являются амины (реже фосфины) [21], так и исследования по более детальному установлению механизма реакции [22] (рис. 1.5).

функциональных групп [28,29] и расширила диапазон исходных модифицируемых материалов от промышленных полимеров, таких как полибутадиеновые гомополимеры, сополимеры и блокполимеры [30,31], до систем на основе хитозана [32], полиоксазолина [33] и полипептидов [34,35]. Посредством гидротииолирования можно получать линейные политиоэферы [36], а также проводить полимераналогичные превращения линейных полимеров, придавая им необходимые свойства, к примеру, вводить в их структуру биологически-активные молекулярные фрагменты [30,34,37,38].

1.2.2. Тиол-ен реакция в модификации поверхности

Гидротииолирование является эффективным способом модификации различных поверхностей для придания им специфических свойств, таких как гидрофобность, повышенная адгезия, проводимость, антибактериальные свойства и др. Среди таких поверхностей встречаются пористые кремнеземные пластины [39,40], стекло [41], и даже нержавеющая сталь [42].

Отдельно можно выделить такое направление как «молекулярный импринтинг» («soft imprint lithography»). Молекулярная литография является эффективным методом для формирования молекулярных слоев на определенных участках поверхности. Данное направление является перспективным в области модификации физико-химических свойств определенных участков поверхности, а также в области микроэлектроники. Тиол-ен химия позволяет значительно упростить данный процесс. Кампос и др. [43] описал метод приготовления высококачественной молекулярной литографии на основе полисилоксана и полиэтиленгликоля в течение нескольких минут с использованием тиол-ен химии (рис. 1.6).

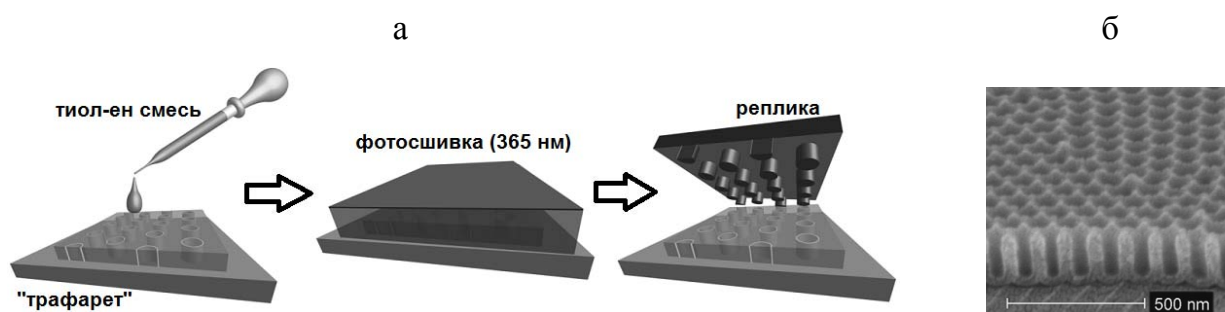


Рисунок 1.6. Иллюстрация применения тиол-ен химии в молекулярном импринтинге (а) и изображение СЭМ (б) полученного слоя на алюминиевой подложке [43].

В работе [44] на примере поверхности с привитыми к ней винил-концевыми молекулярными щетками показана возможность функционализировать ее различными группами на разных участках за счет гидротииолирования винильных групп щеток различными тиолами.

С помощью тиол-ен химии проводят модификацию поверхности наночастиц, в частности, наночастиц кремнезема. Как правило частицы кремнезема содержат на поверхности остаточные гидроксильные группы, по которым проводят модификацию, с генерированием на поверхности меркапто-групп или ненасыщенных связей. Полученные частицы могут быть сшиты в более крупные агрегаты посредством гидротииолирования в присутствии многофункциональных ненасыщенных соединений или политиолов соответственно [45,46], либо модифицированы по поверхности [47,48].

1.2.3. Применение тиол-ен химии для получения сшитых сеток

Получение сшитых систем является, пожалуй, самой распространенной областью применения тиол-ен химии. Технологическая простота и нетребовательность к условиям проведения процесса определяют повышенный интерес исследователей к использованию данной реакции. Существует несколько очень важных преимуществ физических и механических эксплуатационных параметров сеток на основе тиол-ен реакций, таких как сравнительно позднее наступление желирования при тиол-ен полимеризации, что обуславливает снижение напряжения в получаемых пленках, и, как следствие, увеличению адгезии пленки к данному субстрату; однородность в плотности сетевых сшивок; относительная нечувствительность к кислородному ингибированию; достаточно высокая термоокислительная стабильность [18]. Низкое напряжение тиол-ен сшитых сеток обусловлено полимеризацией, происходящей перед желированием, в то время как реакционная смесь остается все еще низкомолекулярной массой, вязкой жидкостью. Следовательно, есть высокая адгезия к большинству субстратов. Кроме того, сформированные тиоэфирные связи гибкие и склонны к адгезии с различными поверхностями, включая металлы [50].

Смысл процесса заключается в использовании полифункциональных реагентов: политиолов и полиолефинов. Многие из используемых политиолов являются коммерчески доступными, в частности, широко применяются сложноэфирные

тиопропионатные производные (рис. 1.7), где в силу электронного строения ослаблена связь $-S-H$, что влечет за собой увеличение скорости процесса сшивания. Многофункциональные тиолы используют для получения сшитых сетей [50,51]. При этом в качестве сомономеров могут выступать и сверхразветвленные полиены и полиолы, в частности полиэфиры [52,53] и полиэтилениминные полимеры [54], причем, варьируя количество функциональных групп, можно влиять на свойства конечной сшитой системы [55]. В работах [56,57] в качестве исходных материалов использовали природное сырье – сою и лимонен.

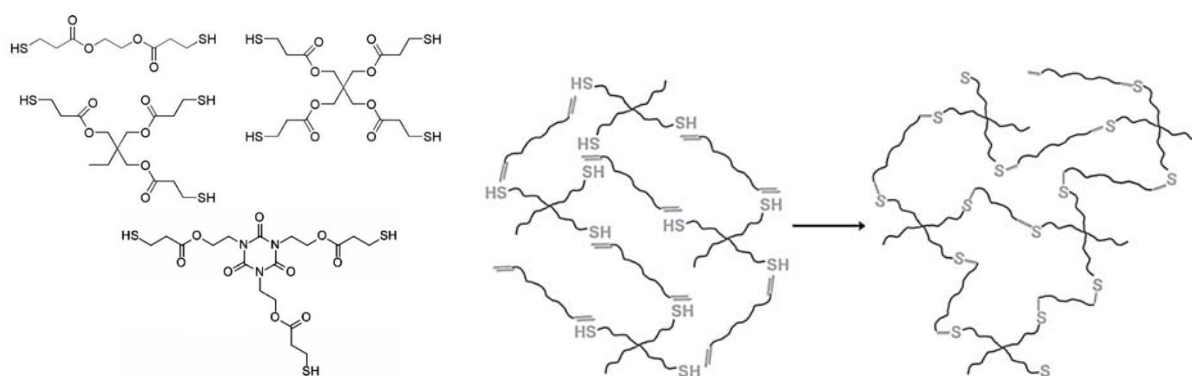


Рисунок 1.7. Примеры коммерчески доступных политиолов и схема формирования сеток тиол-ен взаимодействием.

В общем смысле выбор исходных мономеров определяет свойства конечного материала. К примеру, дендритно-линейные полиненасыщенные полиэтиленгликоли были использованы для получения гидрогелей [58,59]. Было показано, что длина линейного этиленгликольного фрагмента влияет на частоту сшивки и физические свойства геля, а также конечный продукт может быть модифицирован по остаточным ненасыщенным связям с приданием ему специальных свойств. На основе полиэфир-полиэтиленгликолей [60], полисилилэфиров [61] и политиоэфиров [62] были получены биоразлагаемые сетки. С использованием бис-бензилцианоацетамида и тритиола удалось получить самозаживляющиеся пленки, способные при нагреве до $60^{\circ}C$ восстанавливать структуру в месте нанесения повреждений в виде царапин [63]. Также при помощи тиол-ен химии получают мембраны, пригодные для газоразделения [64] и хроматографии [65], и микрогели [66], способные участвовать в процессах доставки лекарств.

Примечательно, что проводить процесс сшивки в зависимости от целей исследования можно как в массе без использования катализаторов [14], так и в эмульсии [67,68], инициирование можно проводить как УФ излучением [13,14], так и химическим воздействием, например, аминами (по Михаэлю) [62].

Несмотря на очевидный недостаток в виде неприятного остаточного запаха сшитых композиций, при определенном выборе реагентов они обладают высокой окислительной и термической стабильностью и имеют потенциально широкий ряд применений.

Также гидротиирование широко применяется в синтезе соединений биомедицинского назначения [69-71].

1.3. Поиск новых катализаторов для проведения тиол-ен реакций

Одним из немаловажных направлений в развитии тиол-ен химии в данный момент является поиск новых катализаторов, обеспечивающих направленный и контролируемый синтез новых продуктов. Несмотря на то, что тиол-ен химия известна достаточно давно, только лишь в последние годы начались интенсивные исследования по поиску и применению альтернативных катализаторов для проведения данной реакции. Исследования направлены в первую очередь на расширение области применения гидротиирования в элементоорганических реакциях, особенно там, где необходимо присоединение по т.н. «электронно дезактивированным» ненасыщенным связям, где классические методы проведения данной реакции бессильны [72]. Кроме того, ввиду многообразия меркаптанов, тиол-ен реакция является быстрым и удобным способом введения различных групп и функциональностей в органические молекулы без выделения при этом низкомолекулярных продуктов.

Итак, кроме уже упомянутых кислотно-основного и свободнорадикального способов проведения реакции, в настоящее время в основной массе работ исследуется использование соединений переходных металлов [73,74]. И если традиционные методы обеспечивают присоединение тиола против правила Марковникова (β -присоединение), то новые подходы направлены на противоположный результат – против правила Марковникова (α -присоединение), причем с большей стереоспецифичностью. Среди наиболее применяемых переходных металлов можно выделить соединения Rh, Ru, Pd, Au, Sc, In.

В литературе очень часто встречаются данные по работе с соединениями родия в виде различных хелатных комплексов. Приводятся исследования гидридного присоединения тиола к концевым алкинам [75,76]. В работе [77] показано, что система «Hydroxo–Rhodium–N-Heterocyclic Carbene Complex/пиридин», работает селективно на получение α -винилсульфидов при тиолировании ряда алкинов и тиолов в мягких условиях. В частности, на примере тиолирования фенилацетилена тиофенолом удалось добиться выхода до 99% с селективностью по α -присоединению до 94%. Было продемонстрировано, что биядерные комплексы родия (I) с гидрофильными фосфинами могут применяться в гидротиолировании алкинов алифатическими тиолами в водной-эфирной среде [78]. Использование биядерного катализатора в данном случае позволило обеспечить направленность процесса на стереоселективное присоединение по Марковникову с высокими выходами (до 96%), авторами при этом был предложен механизм процесса (рис. 1.8).

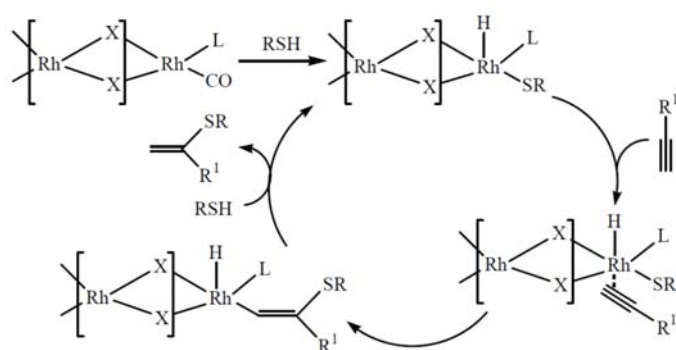


Рисунок 1.8. Предложенный механизм катализа тиол-ен присоединения биядерными комплексами родия (I) [78].

В работе [79] приводятся данные по подбору различных лигандов для родиевого катализатора с целью гидротиолирования органических алленов с получением прекурсоров для последующего синтеза аллильных сульфонов в энантиомерно чистой форме. Такие соединения являются перспективными для фармацевтики в аспекте получения лекарственных средств.

Активно исследуется применение соединений палладия. В частности, ацетат палладия $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ показал свою эффективность при тиолировании N-виниллактамов ароматическими тиолами, где двойные связи сопряжены с атомом азота [80] в среде ТГФ и мягких реакционных условиях, что позволило получить N,S-ацетали с новым

стереоспецифичным центром. Также была показана эффективность $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ при получении изотиохроманов и изотиохроменов, как интересных перспективных биологически активных веществ и прекурсоров широкого спектра функциональных молекул [81].

Описано также успешное применение сложных фосфиновых комплексов рутения [82] и золота [83] для гидротииолирования концевых алкинов и неактивированных алкенов фенил- и бензилтиолами в эфирной и водно-эфирной средах соответственно. Все реакции протекают в мягких условиях с хорошими выходами и стереоселективностью.

Стоит отметить, что активно производятся DFT (Density Functional Theory) расчеты по установлению предполагаемого механизма катализа тиолирования соединениями палладия и золота [84-86]. Также приводятся данные по изучению методами EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) и ЭПР переходных состояний процесса на примере тиолирования тиофенолом алкенов в присутствии CuBr_2 [87]. Доказан факт одноэлектронного переноса между CuX_2 и тиофенолом с образованием переходного комплекса $[\text{X-Cu-X}]^{\text{H}^+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), служащего в качестве ключевого промежуточного звена переноса протона.

Наряду с катализом комплексами переходных металлов, возможен и катализ кислотами Льюиса, среди которых основную массу занимают соли переходных металлов. К примеру, было показано, что соединения индия (III) [88] активны в селективном α -присоединении тиоуксусной кислоты к т.н. «неактивированным олефинам», т.е. содержащим внутренние двойные связи. Тот же эффект был получен авторами при использовании трифторметансульфоната индия (III) [89]. *Трифторметансульфонаты (или трифлаты)* переходных металлов являются наиболее перспективными кислотами Льюиса в области тиол-ен химии, поскольку обладают высокой реакционной способностью и селективностью во многих химических процессах, проходящих в мягких условиях. В патенте [90] приводятся данные об активности трифлата галлия $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ относительно тиолирования неактивированных алкенов различными тиолами, приводящей к получению преимущественно продукта α -присоединения. Однако в данном случае, для успешного проведения процесса требуется трифторуксусная кислота в качестве сокатализатора. Индивидуальное использование катализатора показано на примере трифлатов индия [91] и скандия [92]. Использование $\text{In}(\text{OTf})_3$ впервые позволило провести гидридное α -присоединение тиолов к бромалкинам с абсолютной регио-

стереоселективностью. Среди достоинств процесса отмечается малое время реакции, хорошие выходы, применимость к широкому спектру исходных веществ, отсутствие необходимости инертной атмосферы, а также отсутствие побочных соединений. Трифлат скандия $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ показал свою эффективность в тиолировании олефинов, имеющих в своем составе различные функциональные группы, а также в отношении аллил- и этинилсиланов [93]. Процесс также оказался нечувствительным к кислороду, а наиболее лучшие результаты дает проведение процесса в массе. Было, однако, обнаружено, что трифлат висмута (III) проявляет активность в отношении рекомбинации ароматических тиолов с получением симметричных дисульфидов [94]. Возможно применение трифлатов в качестве сокатализаторов. Так, показано, что трифлат меди (II) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ может использоваться как сокатализатор для $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [95] – такая система показывает свою активность в тиолировании ароматических алкенов и алкинов.

Возможно также применение кислот Льюиса, не содержащих атомы металла. В работе [96] авторами были использованы метокси-производные соли тритильного катиона $[(\text{MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{C}][\text{BF}_4]$ и $[(\text{MeOC}_6\text{H}_4)\text{CPh}_2][\text{BF}_4]$ для процесса присоединения тиолов к 1,1-дизамещенным и тризамещенным олефинам. Примечательно, что сами катализаторы стабильны на воздухе, реакционные условия достаточно мягкие, при этом в отдельных случаях конверсия достигает 99%. Также обеспечивается стереоспецифичность процесса.

Описан синтез сложного органического бифункционального катализатора [97], позволяющего энантиоселективно присоединять тиокислоты к енонам практически с количественными выходами (рис. 1.9).

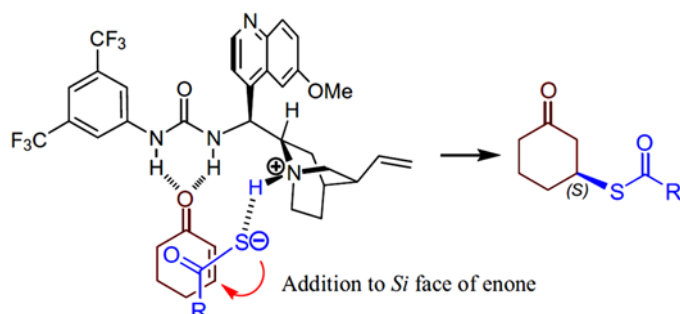


Рисунок. 1.9. Схема присоединения тиола к енону на органическом бифункциональном катализаторе [97].

Ведутся также поиски катализатора для проведения гидротииолирования в радикальных условиях. Задача является актуальной для биомедицинских целей. В этой связи важными являются вопросы нетоксичности катализатора, его эффективности, и возможности проведения реакции в мягких условиях для сохранения целостности молекулярной структуры. В литературе приводятся данные по использованию в этих целях оксидов TiO_2 и Bi_2O_3 в качестве катализаторов, работающих в условиях видимой области излучения [98,99]. Описанные методы позволяют проводить реакцию в гетерогенных условиях с возможностью регенерации катализатора. В случае оксида висмута, в качестве сокатализатора выступает $BrCCl_3$. Реакции проводятся в полярных средах при комнатной температуре. При этом стоит отметить длительность реакции и более низкие выходы по сравнению с классическими методами радикального инициирования. В основной массе здесь также получают продукты β -присоединения.

В общем смысле использование вышеописанных каталитических систем для гидротииолирования оправдано для той области элементоорганической химии, где требуется стереоспецифичность и где зачастую классические методы проведения процесса не работают. В качестве достоинства подходов стоит отметить возможность контролируемого моно-присоединения тиолов в случае использования алкинов в качестве субстратов. Однако в большинстве случаев конверсия варьируется в широких пределах в зависимости от строения субстрата и тиола и очень редко достигает количественных значений, поэтому использование данных подходов мало применимо для полимерной химии, где зачастую требуется полная конверсия и присутствуют стерические затруднения. К тому же большая часть приведенных каталитических систем является достаточно дорогостоящей.

Необходимо упомянуть и о развитии такого направления, как «зеленая химия» в области тиол-ен процессов. Интересно оно тем, что оказывается возможным проведение гидротииолирования в водной среде без применения каких-либо катализаторов. В работе [100] описано тиолирование алкинов широким спектром различных алифатических и ароматических тиолов. В случае неактивированных алкинов тиолирование протекает при комнатной температуре стереоселективно против правила Марковникова. Тиолирование концевых алкинов дитиолами при $80^\circ C$ приводит к получению дитиоланов, т.е. идет двойное присоединение к тройной связи (рис. 1.10). Авторами был также предложен

механизм реакции в водной среде. Выходы продуктов варьируются от 67 до 96%. Отмечаются также достаточно малые времена процесса.

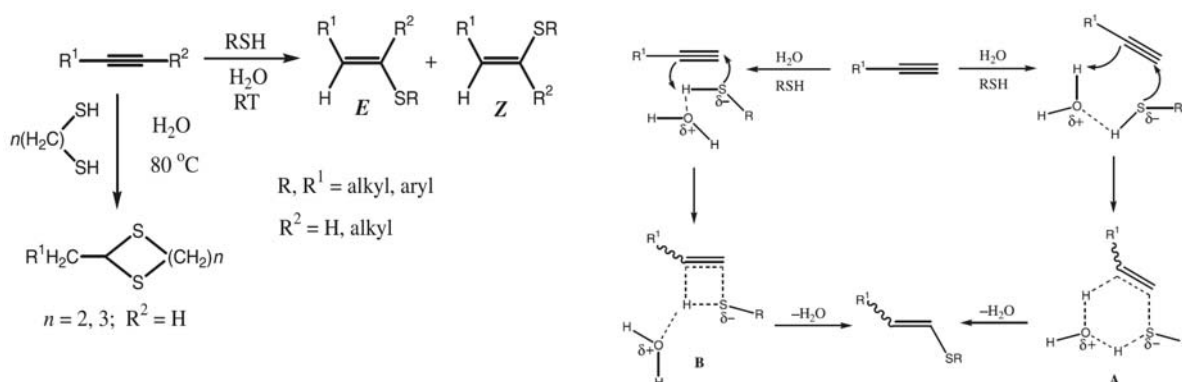


Рисунок 1.10. Схема тиолирования неактивированных и концевых алкинов моно и дитиолами в водной среде и предполагаемый механизм процесса [100].

Продемонстрировано тиолирование концевых алкинов 2,2'-дитиосалициловой к-той в водной среде [101]. Подобным образом проводят и присоединение тиолов к замещенным акрилатам [102]. Среди достоинств метода также отмечается малое время реакции и ее стереоспецифичность, причем установлено протекание процессов стереоизомеризации продуктов при длительном кипячении реакционной смеси. В приведенных исследованиях не используются агрессивные для окружающей среды растворители, и удается обойтись без дорогостоящих катализаторов. Однако, метод ограничен водорастворимостью исходных соединений.

1.4. Применение тиол-ен химии в синтезе полимеров сверхразветвленной структуры

В начале данного раздела стоит отметить, что введение атомов серы в структуру сверхразветвленных полимеров как для специальных целей, так и для введения необходимых функций в структуру соединения посредством использования тиол-содержащих субстратов, в большинстве случаев проводится тиол-ен «клик» присоединением. Однако и до недавнего времени можно было встретить работы, где введение серы осуществляется путем нуклеофильного замещения. Подобный подход использовался, к примеру, для модификации хлоралкил-концевых сверхразветвленных

полиглицеролов с целью последующего исследования инкапсулирования [103,104]. Аналогичный подход находит применение и в химии дендримеров. В работах [105,106] продемонстрировано получение водорастворимых и амфифильных карбосилановых дендримеров с использованием доступных тиолов. Также возможно нуклеофильное замещение при «сборке» дендримеров. В работе [107] описан конвергентный синтез пептидного дендримера в качестве модельного катализатора гидролиза сложных эфиров или альдольных реакций. В общем плане образование тиоэфирных связей здесь происходит как правило посредством взаимодействия тиольной и галогеналкильной групп в полярной среде в присутствии щелочи (рис. 1.11).

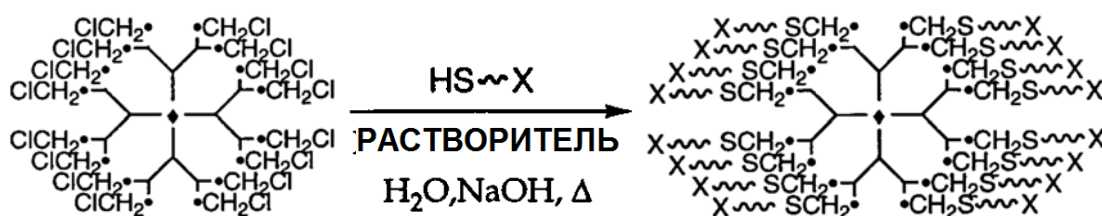


Рисунок 1.11. Общая схема введения атомов серы в структуру карбосилановых дендримеров путем нуклеофильного замещения.

Ввиду того, что до последнего времени внимание исследователей было сконцентрировано в основном на использовании тиол-ен химии для формирования сшитых полимерных сеток и гидрогелей, применение гидротиолирования в области синтеза сверхразветвленных растворимых структур только начинает набирать обороты, и с каждым годом работ подобного характера становится все больше. Высокий синтетический потенциал и многочисленные достоинства тиол-ен реакции позволили успешно использовать ее при получении таких объектов. В литературе встречается примерно одинаковое количество сообщений по синтезу как сверхразветвленных статистических полимеров, так и дендримеров с применением тиолирования, поэтому рассмотрим эти области отдельно друг от друга. Кроме того, данных по синтезу карбосилановых серосодержащих сверхразветвленных полимеров достаточно мало, поэтому будем рассматривать их в общем контексте.

1.4.1. Применение тиол-ен химии в синтезе статистических сверхразветвленных полимеров

Всю имеющуюся литературу по данной тематике можно условно разделить на три ветви: использование тиолирования для синтеза исходных мономеров; для модификации уже полученных полимеров (самая многочисленная); и непосредственно для формирования сверхразветвленной структуры.

1.4.1.1. Применение тиол-ен химии в синтезе исходных мономеров для получения статистических сверхразветвленных полимеров

Многообразие коммерчески доступных тиолов, позволяет вводить необходимые функциональные группы в индивидуальные соединения, получая тем самым мономеры AB_2 типа или сомономеры для дальнейшего ступенчатого роста с образованием сверхразветвленной структуры. В литературе имеется ряд публикаций по использованию гидроксил-содержащих тиолов – 2-меркаптоэтанола и 1-тиоглицерола для синтеза таких мономеров. 2-меркаптоэтанол вводили в структуру для получения циклических карбонильных соединений (рис. 1.12) для дальнейшего получения сверхразветвленных полиолов [108,109].

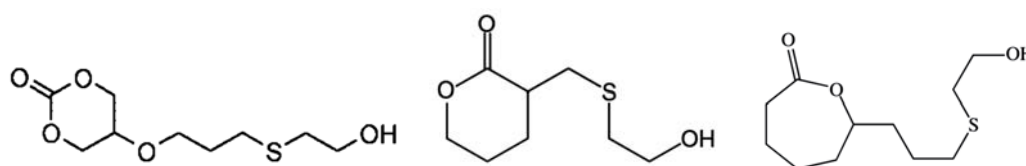


Рисунок 1.12. Серусодержащие мономеры AB_2 типа для получения сверхразветвленных поликарбоната [108] и полиэфира [109] полимеризацией с раскрытием кольца.

Тиол присоединяли в условиях радикального УФ излучения без растворителя. Реакцию проводили как в присутствии фотосенсибилизатора (1-гидроксициклогексилфенилкетон), так и в его отсутствие. Полимеризацию с раскрытием кольца осуществляли в присутствии этилгексаноата олова (II) в качестве катализатора. Тиоглицерол-1 применяли для получения полиэфир-полиолов. В работе [110] синтезирован сверхразветвленный полиэфир конденсацией серусодержащего AB_2

мономера в присутствии кислот Льюиса. Мономер получали под действием УФ излучения (365 нм) в присутствии ДМФА. Сообщается также о использовании серусодержащего мономера АВ₃ типа для полимеризации с раскрытием цикла с получением политиоэфир-полиола [111]. Мономер получали термическим радикальным иницированием в присутствии ДАК. Показано, что соседство тиоэфирной и гидроксильных групп может быть использовано для связывания алкоксида титана в матрице полимера с последующим формированием наноразмерных пористых частиц диоксида титана.

1.4.1.2. Применение тиол-ен химии для постполимеризационной модификации статистических сверхразветвленных полимеров

Наиболее обширной областью применения тиол-ен химии применительно к сверхразветвленным системам является их постполимеризационная модификация (полимераналогичные превращения) по внешним ненасыщенным связям. Тиол-ен процессы, благодаря своей простоте и направленности, зачастую позволяют решать проблемы придания полимерам каких-либо специфических свойств, прививая к матрице различные функциональные группы.

Пожалуй, наибольшее число работ приходится на модификацию различных винил-концевых простых и сложных полиэфиров. В одной из сравнительно ранних работ [112] сообщается о создании сверхразветвленной структуры по типу «ядро-оболочка» путем первичной функционализации разветвленного полиглицерола введением в его структуру аллильных функций с последующим присоединением по периферии длинных этиленоксидных или алкиламинных фрагментов посредством тиолирования соответствующими тиолами в условиях термического радикального иницирования. В работах группы S. Ramakrishnan и др. [113-115] были продемонстрированы широкие возможности варьирования свойств конечных соединений в зависимости от функциональности присоединенных тиолов. Модификации подвергались винил-концевые ароматические полиэферы различного молекулярного состава. В работах применяются широкий спектр органических тиолов – функциональных и нефункциональных. Показано, что в условиях фотоиницирования в присутствии 2,2'-диметокси-2-фенилацетона процесс протекает практически количественно, при

этом не нарушается целостность молекулярной структуры полимера. В случае использования 2-меркаптоэтанола отмечено некоторое уплотнение молекул полимера предположительно за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Отмечено, однако, что в случае тиолирования электронно-дефицитных аллилокси-групп по завершении процесса имеется остаточное количество (<5%) двойных связей, что было установлено по спектрам ^1H ЯМР. Авторам удалось синтезировать амфифильные полимеры, а также создать на их основе сшитые растворимые наногели (рис. 1.13), контролируя конверсию двойных связей и варьируя органическое обрамление тиола.

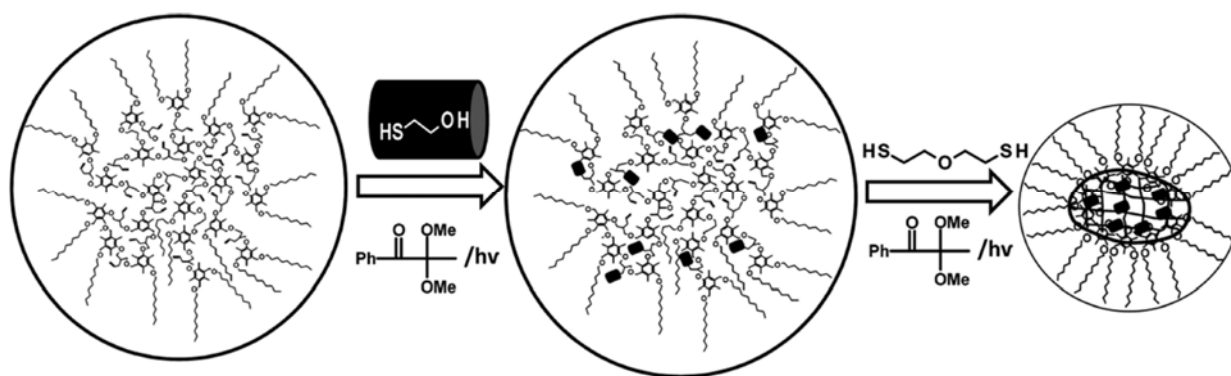


Рисунок 1.13. Формирование наногеля из амфифильного сверхразветвленного ароматического полиэфира [115].

Встречаются сообщения по тиолированию полиаминоэфиров для придания специальных свойств конечным соединениям. В работе [116] посредством фотоиницируемого тиол-ен присоединения 3-(4-бензоилфенокси)пропил-2-меркаптоацетата в структуру полимера вводят каталитически активные группы и тем самым получают на выходе макроинициатор. Авторы продемонстрировали его высокую активность на примере фотополимеризации 1,6-гександиолдиакрилата по сравнению со стандартным методом активации процесса. Ведение же в структуру сверхразветвленного о-нитробензил содержащего полиаминоэфира 11-меркаптоундецилфосфорилхолина приводит к получению биоразлагаемого под действием света полимера [117]. Ввиду фоточувствительности исследуемого полимера само гидротииолирование проводилось в отсутствие фотоинициатора и без доступа света в среде метанола, при этом процесс успешно протекает за счет наличия электронно-дефицитных двойных связей. Полученный полимер способен самоорганизовываться в мицеллы и является

потенциальным средством доставки лекарств и их высвобождения за счет самораспада под действием УФ света.

Гликополимеры – полимеры, содержащие фрагменты сахаров в боковой цепи – становятся все более привлекательным классом материалов для биомедицинских применений, благодаря тому, что фрагменты сахаров играют значительную роль в ряде важных биологических процессов, таких как воспаление, межклеточные контакты, передача сигналов и др. К тому же такие полимеры обладают гидрофильностью и хорошей биосовместимостью. Была разработана методика получения 1-тио-β-D-глюкозы (рис. 1.14), а также продемонстрирована возможность введения ее в вследствие структуру уже синтезированных карбоцепных и полиамидаминных (ПАМAM) сверхразветвленных полимеров [118,119].

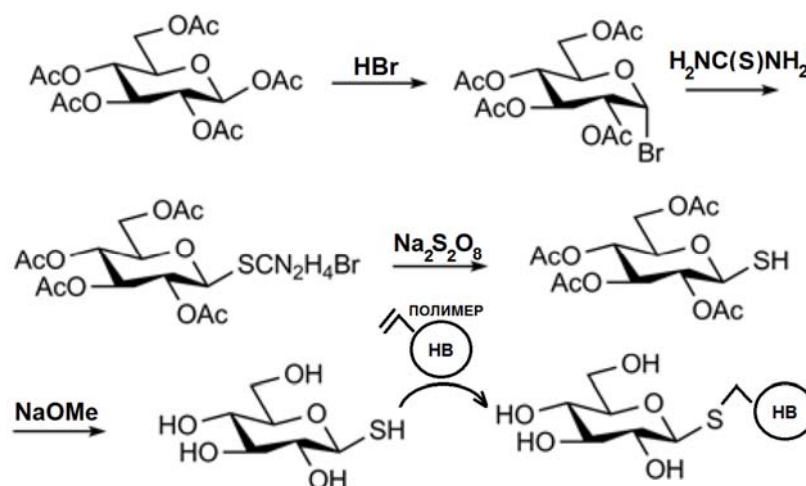


Рисунок 1.14. Получение 1-тио-β-D-глюкозы и гликополимера на ее основе.

В случае карбоцепных полимеров было показано, что тиол-ин присоединение тиоглюкозы успешно протекает как в присутствии диметилфенилфосфина (по Михаэлю), так при радикальном фотоиницировании, причем гидротиолирование дает более хорошие выходы конечного продукта, чем использование азид-алкинового присоединения азидоэтилгалактозы к той же матрице. Конечный полимер приобретает водорастворимость. При модификации же ПАМAM полимера в присутствии ТЭА показано, что полной конверсии двойных связей можно достичь при использовании избытка тиогликольных групп относительно винильных, равного 1.4. При

стехиометрическом взаимодействии конверсия достигает лишь 85% при длительном времени реакции.

В литературе встречаются работы по модификации других классов полиненасыщенных сверхразветвленных полимеров тиол-ен реакцией. В работе [120] описывается разработка синтетической стратегии $[AB_2 + B_3]$ получения полимера, каждая молекула которого содержит концевые аллилоксидные группы и одну этинильную группу в фокальной точке.

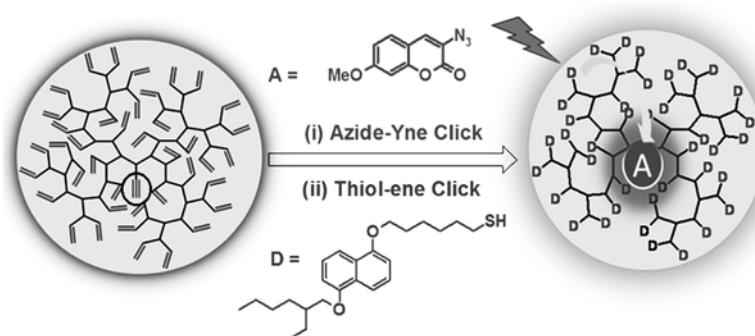


Рисунок 1.15. Схема получения сверхразветвленного полимера с двумя типами хромофоров с использованием тиол-ен реакции.

Селективной функционализацией ядра (азид-алкин клик реакция) и периферии (тиол-ен клик реакция) с помощью двух различных типов хромофоров (рис. 1.15) было достигнуто возникновение передачи энергии посредством флуоресцентного резонанса между донором и акцепторными хромофорами.

В работе [121] проведена модификация сверхразветвленного полифениленового серусодержащего полимера, полученного путем радикальной полимеризации с раскрытием кольца S_8 в присутствии 1,3-диизопропенилбензола. Тиол-ен реакция (в сочетании с реакцией Меншуткина) здесь использовалась для введения полярных концевых аминных групп для придания водорастворимости. Благодаря высокому содержанию серы и хорошей растворимости в широком спектре растворителей, подобные системы были апробированы на предмет их возможного применения в Li-S батареях в качестве катод-активного материала.

Постполимеризационная функционализация дендронизированных полиаллильных полимеров представлена в работе [122]. Тиол-ен реакция использовалась здесь для

введения этиленоксидных групп на периферию полимера (рис. 1.16) и попытки придания ему гидрофильных свойств.

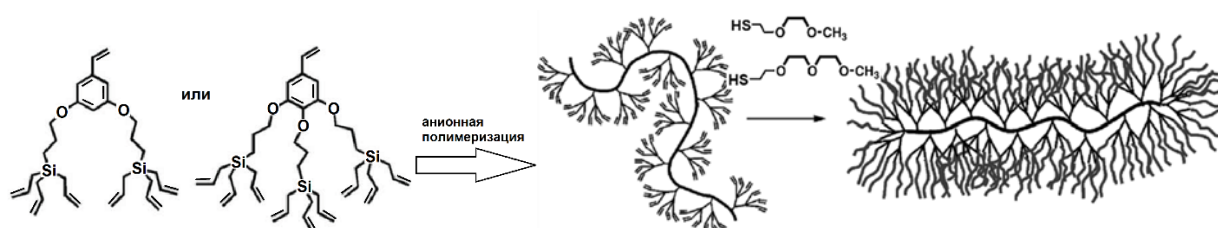


Рисунок 1.16. Модификация дендронизированных полиаллильных полимеров [122].

Такие полимеры привлекательны своей специфической молекулярной организацией и имеют высокую плотность этиленоксидных хвостов на каждое звено. Поведение полученных соединений в растворе было подробно изучено методами МУРР и МУНР, по результатам которых модель молекулы была определена как «сферо-цилиндрическая». Одна из синтезированных серий полимеров показала термочувствительное поведение в растворе в зависимости от плотности этиленоксидного слоя. Данные работы наглядно иллюстрируют возможности реакции гидротиирования по внедрению специфических групп в полимерную молекулу с целью получения желаемых свойств.

Все вышеописанные примеры иллюстрируют присоединение монотиолов к полиненасыщенным матрицам. Однако, существует ряд работ, где модифицируют политиольные матрицы. В работе [123] тиольные функции вводили по периферии коммерчески доступного сверхразветвленного полиэфир-полиола (Boltorn™ P1000) нуклеофильным замещением с использованием тиогликолевой кислоты. К полученному политиолу присоединяли одновременно 3-(4-бензиолфенокси)пропилакрилат и N,N-диметиламиноэтилакрилат в различных соотношениях в среде CH_2Cl_2 в отсутствие катализаторов. Исследования полученных таким образом матриц показали, что они являются перспективными фотоинициаторами полимеризационных процессов при получении УФ-отверждаемых композиций. Для получения политиольных матриц также используются различные дитиолы, в частности, их вводили тиол-ен присоединением к сверхразветвленным винил-содержащим полиэфир-полиолам (рис. 1.17).

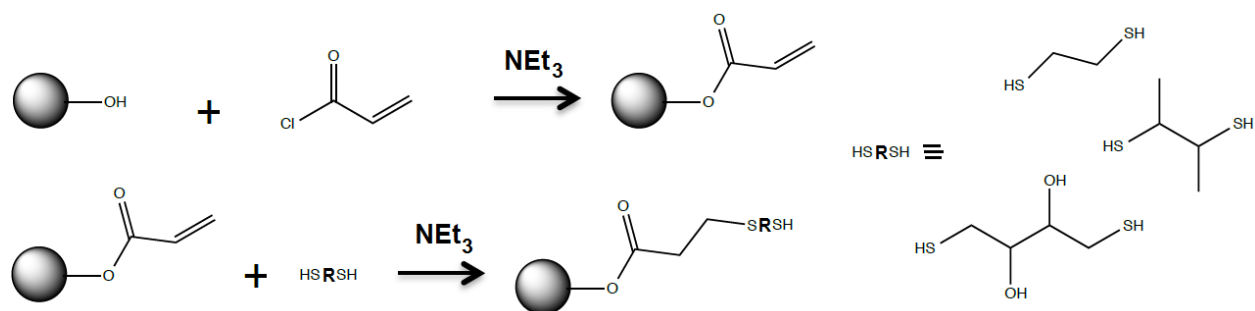


Рисунок 1.17. Получение сверхразветвленных политиолов тиол-ен присоединением.

Гидротиолирование дитиолами в данном случае осуществлялось по Михаэлю в присутствии ТЭА в полярных средах (ДМФА, ацетон), возможность которого обусловлена наличием электроннодефицитных ненасыщенных связей [124,125]. Полученные соединения были модифицированы с получением S-нитрозополитиолов ($-\text{R-S-N=O}$) нитрозированием политиола нитритом натрия в присутствии диэтилентриаминпентауксусной кислоты, а также в один из таких политиолов ввели предварительно модифицированный (ен-концевой) противоопухолевый препарат SN38 (7-этил-10-гидроксикамптотецин). В первом случае полученные объекты могут выступать в качестве доноров нитрозоний катионов NO^+ и NO для применения в медицинских целях, во втором случае они способны образовывать мицеллы, высвобождающие лекарственные группы при воздействии H_2O_2 , являясь при этом перспективными в противораковой терапии.

Необходимо отметить, что тиол-ен химия способна также решать проблемы контролируемого синтеза функциональных полимеров. В работе [126] осуществлен управляемый синтез эпокси-концевых сверхразветвленных полимеров с азот-фосфор-содержащим скелетом с различной степенью ветвления. Контроль степени ветвления (от 0 до 1) в данном случае обеспечивался на стадии синтеза полимера NPHOH (рис. 1.18), полученного тиол-ен присоединением по Михаэлю между меркапто-группами AB и AB_2 мономеров и метакрилатными группами мультифункционального мономера TMPPM – варьированием мольного соотношения AB и AB_2 мономеров. В данном случае гидротиолирование использовалось как для синтеза одного из мономеров, так и для модификации промежуточного политиола.

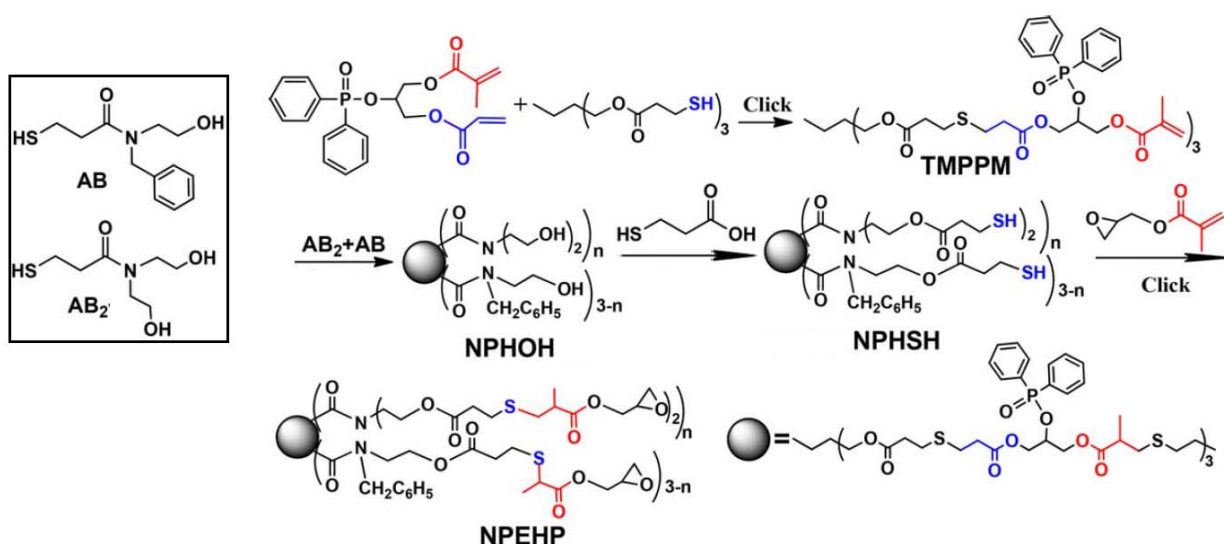


Рисунок 1.18. Схема получения эпокси-концевых сверхразветвленных полимеров с азот-фосфор-содержащим скелетом [126].

1.4.1.3. Применение тиол-ен химии непосредственно для формирования структуры статистических сверхразветвленных полимеров

Как видно из вышеприведенных работ, гидротиирование в большинстве случаев призвано обеспечить легкое и направленное введение необходимых функциональностей конечным полимерам. Однако, непосредственно тиол-ен реакцией может быть получена сама сверхразветвленная структура полимера - полиприсоединением мономера AB_x типа аналогично синтезу сверхразветвленных поликарбосиланов гидросилилированием [127,128], при этом такой подход имеет ряд преимуществ. В случае полиприсоединения короткоцепных мономеров гидросилилированием процесс может сопровождаться перегруппировками и реакциями восстановительного элиминирования, и приводить к сшиванию, что, в свою очередь, приводит к мультимодальному ММР конечного полимера. Кроме того, реакция чувствительна к влаге, используемые платиновые катализаторы слишком дороги и могут усложнять процесс, если в мономере присутствуют дополнительные функциональные группы. Тиол-ен реакция лишена данных недостатков. Тем не менее, подобного рода работ достаточно мало.

Впервые такой подход по отношению к «клик»-синтезу сверхразветвленного полимера был применен авторами работы [129], в которой реализована *тиол-ин* реакция. Для получения полимера использованы алкин-содержащие мономеры AB₂ типа, где в качестве группы A выступает меркапто-группа, а в качестве групп B – каждая из π-связей

этинильной группы (рис. 1.19), т.е. вторая группа *B* появляется в процессе полиприсоединения.

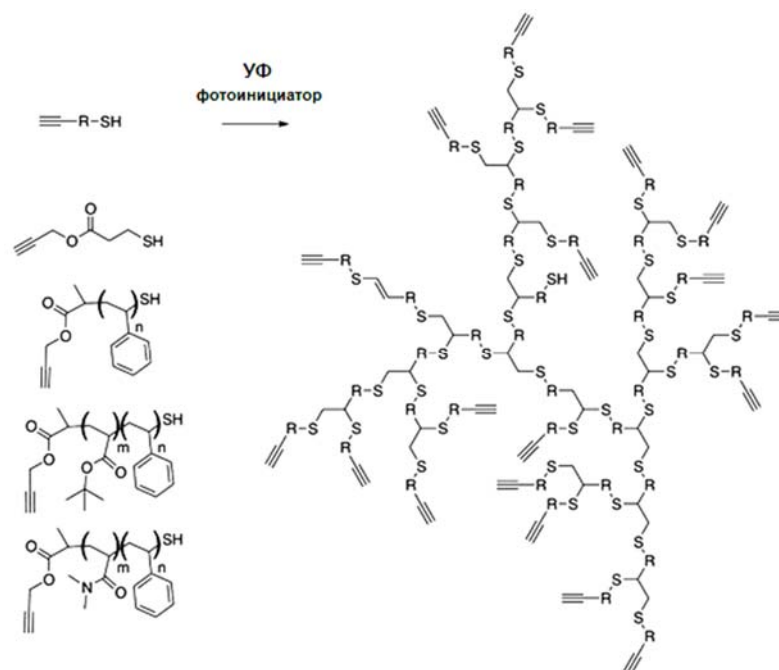


Рисунок 1.19. Схема синтеза полиэтинильного полимера и мономеры, использованные для реакции [129].

В ходе исследований методом ^1H ЯМР было обнаружено отсутствие двойных связей в реакционной смеси в любой момент времени. Это говорит о том, что образующиеся в ходе процесса двойные связи более охотно вступают в реакцию гидротиирования, а также о том, что в конечном полимере присутствует очень мало линейных фрагментов, что может указывать на степень ветвления, большую 0.5, характерную для полимеризации AB_2 мономеров. Показана возможность использование в качестве AB_2 мономеров олигомерных молекул. Исследование динамики реакции показало увеличение молекулярной массы на всем протяжении процесса, причем при использовании мономера с длинными спейсерами скорость процесса снижается, а средневесовая молекулярная масса растет быстрее среднечисловой, что объясняет большую полидисперсность. Таким образом, варьируя длину спейсера, можно контролировать степень ветвления полимера. Полученный полимер может быть в дальнейшем функционализирован, по внешним алкильным группам. Данная работа показывает преимущество использования реакции гидротиирования для полимеризации алкин-содержащих мономеров, т.к. позволяет

получать полимер, функционализированный только на периферии, в отличие от гидросилилирования, для которого образующиеся двойные связи в ходе процесса не реакционноспособные.

Выявленные преимущества тиол-ин полиприсоединения дали толчок дальнейшему развитию данного направления. В работе [130] был показан быстрый и эффективный способ формирования сверхразветвленной структуры последовательным применением тиол-ен (для синтеза мономера) и тиол-ин химии из коммерчески доступных реагентов: 1,6-гексантиола и пропаргилакрилата. При этом тиол-ен присоединение проводили по Михаэлю (в присутствии ТЭА), а тиол-ин – термическим и фотохимическим радикальным иницированием в присутствии катализаторов (ДАК, ДМФА-кат). Отмечается, что в суммарное время тиолирования для этих двух процессов составило 9 часов. Интересный подход был использован при синтезе полиамидной сверхразветвленной матрицы из D,L-гомоцистеинтиолактона и 2-пропинамина: в условиях фотохимического иницирования происходит *in situ* образование АВ₂ мономера посредством тиол-ен присоединения по Михаэлю, а само формирование сверхразветвленной структуры индуцируется фотохимически (рис. 1.20).

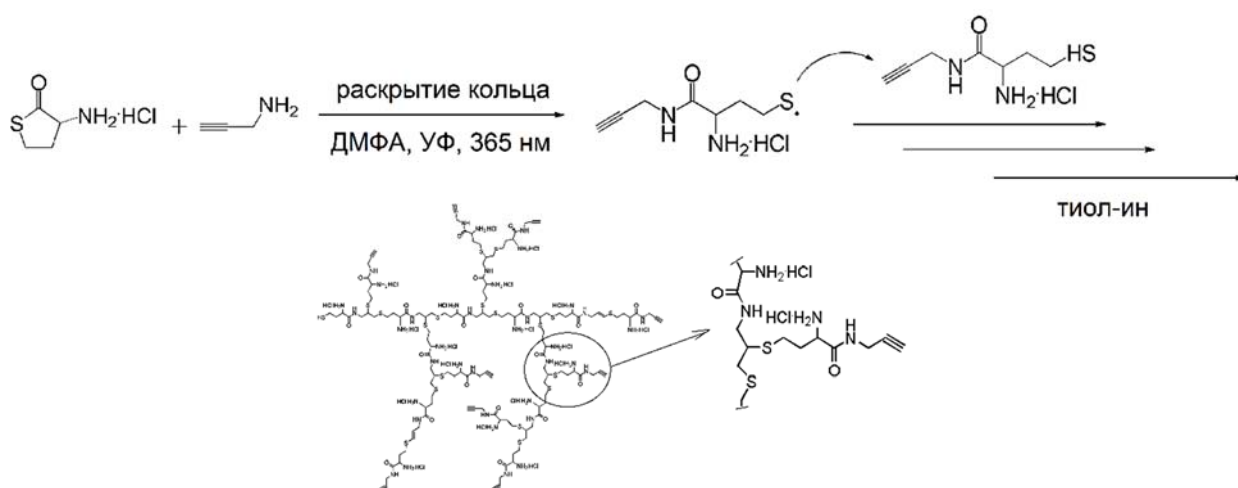


Рисунок 1.20. Формирование *in situ* сверхразветвленного полиамида [130].

После формирования сверхразветвленной матрицы посредством тиол-ин полиприсоединения в структуре молекулы остается одна тиольная группа в т.н. фокальной точке, и внешние тройные связи. Показано [131], что можно проводить постполимеризационную модификацию полимера по этим остаточным группам посредством тиол-ен (в фокальной группе) и азид-алкинового (внешние группы)

присоединений, вводя необходимые функциональные группы в полимер, придавая тем самым ему нужные свойства.

Относительно получения карбосилановых сверхразветвленных статистических полимеров имеются данные по использованию тиол-ен подхода к формированию матрицы. В работе [132] в качестве мономеров использовались 3-меркаптопропилметилдиаллилсилан (AB_2 мономер) и 3-меркаптопропилтриаллилсилан (AB_3 мономер), полученные из соответствующих коммерчески доступных метоксисилильных меркаптанов посредством реакции Гриньяра, после чего под действием УФ света (365 нм) был получен статистический серусодержащий полимер с аллильными

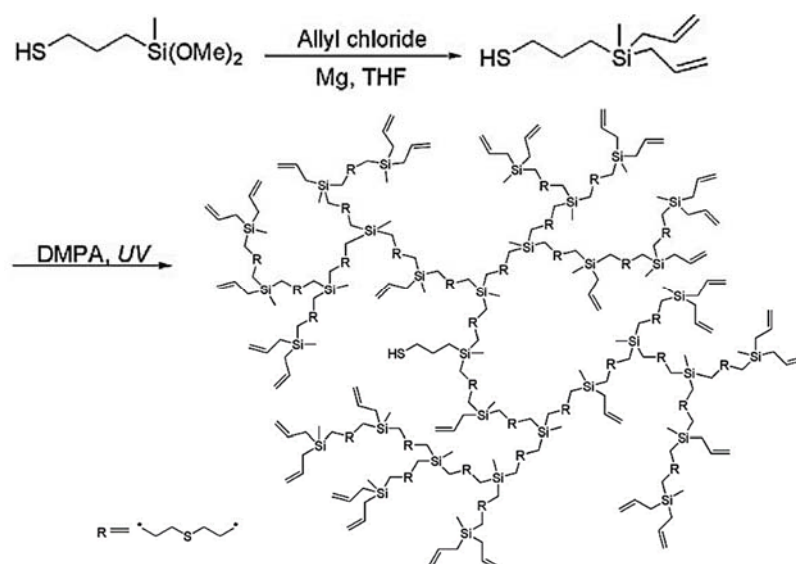


Рисунок 1.21. Получение сверхразветвленного серусодержащего полиаллилкарбосилана тиол-ен клик реакцией [132].

группами на периферии (рис. 1.21), сверхразветвленное строение которого было подтверждено методом спектроскопии ЯМР. При этом, однако, имеются «дополнительные» сигналы на спектре ^{29}Si ЯМР, наличие которых авторы связывают с протеканием побочного процесса присоединения углеродного радикала по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, в большей степени характерного для AB_3 мономера. В качестве достоинств метода авторами отмечается высокая скорость процесса и отсутствие необходимости в применении дорогостоящих катализаторов. Для полученных полимеров была продемонстрирована возможность их дальнейшей модификации, а также отмечается их

достаточно высокая термостойкость и перспективность в использовании для связывания ионов тяжелых металлов.

Также встречаются данные по формированию макромолекул наночастиц путем внутримолекулярного тиол-ен присоединения по Михаэлю предварительно синтезированного линейно-сверхразветвленного полифосфоэфира [133].

1.4.1.4. Гидротиолирование в синтезе разветвленных силоксановых полимеров

Еще в 80-х годах прошлого века группой Воронкова и др. [134-136] было продемонстрировано успешное тиолирование моно- и дитиолами винилалкоксисиланов в условиях фотоинициирования. К настоящему моменту также было показано, что гидротиолирование винилхлорсиланов различными коммерчески доступными меркаптанами не приводит к получению силилтиозэфир-содержащих побочных продуктов [137], что открыло перспективы для создания на основе полученных соединений серусодержащих силоксановых полимеров с заданными свойствами. С конца 90-х годов XX в. Тиол-ен химия начала активно применяться для синтеза и модификации силоксан-содержащих полимеров. В работе [138] был получен ряд силксан-содержащих тиолов, посредством которых можно получать силоксан-содержащие сетки, вводить силоксановую компоненту в различные соединения, а также стабилизировать металлические наночастицы. Одним из основных направлений является получение линейных полисилоксанов содержащих атомы серы как по концам цепи, так и в составных повторяющихся звеньях. Существует ряд работ по получению таких систем путем гидротиолирования винил-содержащих силоксановых циклов и их последующей полимеризации [139], так и тиол-ен модификации линейных винил-содержащих ПДМС [140-142] для придания им специфических свойств, таких как оптическая [143] и стабилизирующая [144] активности, амфифильность [145] (рис. 1.22). Аналогично использование политиолов, в том числе и силоксановых, в совокупности с винил-содержащими силоксановыми мономерами и полимерами в условиях свободнорадикального сшивания может использоваться для получения силоксан-содержащих эластомеров [146-148]. Показано, что в условиях фотоинициирования, такие процессы с успехом протекают в блоке.

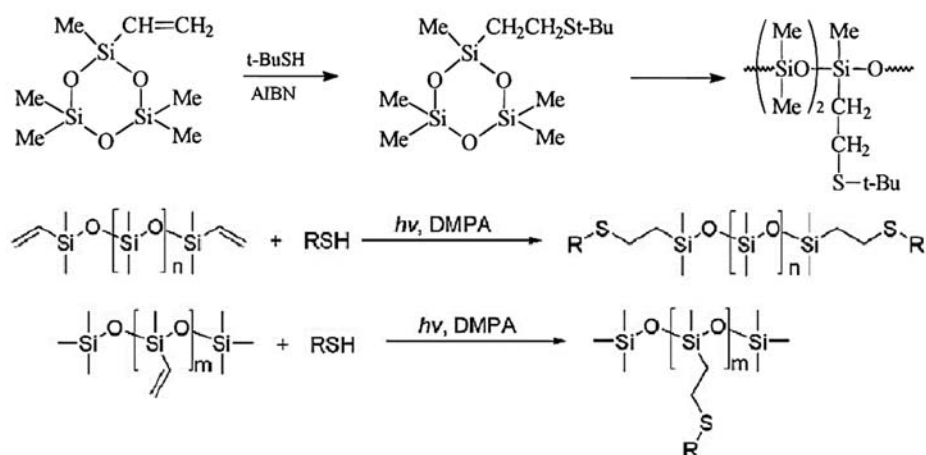


Рисунок 1.22. Пути получения серусодержащих линейных полисилоксанов.

Возможность получения линейных полимеров и макроциклов с использованием дитиолов была показана на примере тиол-ен полиприсоединения 2,2'-(этилендиокси)диэтантиола и дивинилдиферроценилдисилоксана [149].

Применительно к разветвленным силоксановым системам, тиол-ен химия главным образом представлена в виде модификации винильных производных полиэдральных органосилесквиоксанов (ПОСС) с получением гибридных органо-неорганических соединений. Тиол-ен химия здесь выступает в качестве удобного метода введения необходимых функциональностей по периферии конечного соединения. Возможность успешного тиолирования такой структуры функциональными тиолами в условиях радикального фотоиницирования (УФ 365нм, ДМФА-кат.) была продемонстрирована на примере моновинильного производного изобутилПОСС (T_8) – все продукты были получены практически с количественными выходами [150]. В основном проводят модификацию октавинил-ПОСС (рис. 1.23).

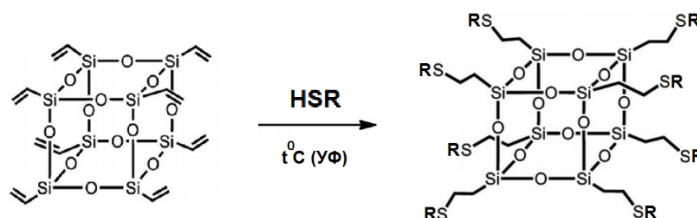


Рисунок 1.23. Схема тиол-ен модификации октавинил-ПОСС.

Ряд работ посвящен получению глико- и пептид-производных ПОСС. Такие соединения интересны прежде всего их потенциальным биологическим применением. В

работе [151] был синтезирован ряд глико- и пептидо-конъюгатов тиолированием цистеин- и гликозид-меркаптанами как непосредственно октавинил-ПОСС, так и его аллилокси-производного, полученного предварительным тиол-ен присоединением гидроксил-концевого этиленоксидного меркаптана с последующим нуклеофильным замещением аллилбромидом. Синтез алкильного производного позволил в дальнейшем получить более разветвленную структуру глико-производного ПОСС [152]. Схожий подход был использован в работе с применением промежуточного амид-содержащего меркаптана [153]. Приведенные работы показали, что гидротиолирование является эффективным методом при создании органо-неорганических биосовместимых материалов.

Сочетание тиолирования 3-(диметиламимно)-1-пропантиолом с последующей реакцией Меншуткина позволило получить водо- и органорастворимые производные ПОСС с различными группами на периферии [154]. Дальнейшее азид-алкин «клик» присоединение относительно алкильного производного ПОСС привело к получению системы, способной инкапсулировать и доставлять лекарственные средства. 3-меркаптопропилтриметоксисилан использовали как для тиол-ен модификации октавинил-ПОСС [155], так и для синтеза окта(3-меркаптопропил)-ПОСС [156]. Оба соединения являются прекурсорами для формирования на их основе сшитых сеток путем конденсационных процессов в первом случае и тиол-ен процессов во втором.

Данных относительно тиол-ен модификации статистических сверхразветвленных силоксан-содержащих систем крайне мало. В работе [157] сообщается о постполимеризационной модификации сверхразветвленного полисилоксисилана (рис. 1.24) тиолированием 2-меркаптоэтанолом с получением гидроксил-концевой матрицы. Сама полиаллильная матрица была получена полиприсоединением силоксанового мономера АВ₂ типа в присутствии катализатора Карстеда. На основе модифицированного полимера получали родамин-Б-производное, обладающее потенциальным применением в лазерной технике.

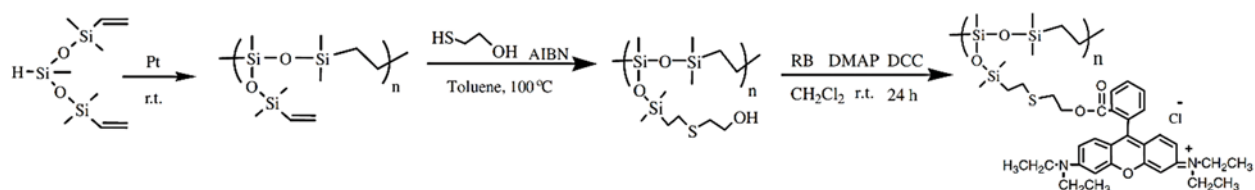


Рисунок 1.24. Схема модификации сверхразветвленного полисилоксисилана [157].

Гидротиолирование также использовалось для синтеза карбосилан-силоксанового дендримера, о чем будет подробнее описано в следующем разделе.

1.4.2. Применение тиол-ен химии в синтезе дендримеров

1.4.2.1. Применение тиол-ен химии для модификации дендримеров

Впервые свободнорадикальная тиол-ен реакция была использована для модификации аллильных карбосилановых дендримеров с 0-й по 3-ю генерации в работе [158]. Идея состояла во введении в идеальную структуру дендримера мезогенные перфторгексильные группы, используя в качестве фторирующего агента 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтор-н-октил меркаптан (рис. 1.25) и оценить поведение таких систем. Для инициирования использовался ДАК. Уже тогда было отмечено отсутствие протекания побочных процессов, приводящих к изменению структуры исходных дендримеров. Полученные соединения имеют тепловые характеристики, характерные как для низкомолекулярных органических соединений, способных кристаллизоваться, так и для сильно разветвленных макромолекул с амфифильной геометрией ядро-оболочка, образующих различные надмолекулярные структуры, в зависимости от генерации. Исследования показали, что модифицированные дендримеры способны образовывать мезофазы: от смектической слоистой структуры (1-я генерация) до гексагонально расположенных цилиндров (3-я генерация). Данный факт позволил наглядно выделить в молекуле дендримера две структурные области: ядро и оболочку.

Сложившаяся стратегия дивергентного синтеза карбосилановых дендримеров предполагает получение на каждой генерации полиненасыщенных производных [159], поэтому такие объекты позволяют придавать молекулам дендримера различного размера нужную функционализацию для получения желаемых свойств. Группой испанских исследователей были получены функциональные производные карбосилановых дендримеров 0-3 генераций [160-163], содержащих либо кремневый, либо феноксидный центр (рис. 1.26). В приведенных работах реализуется попытка создания полианионных и поликатионных дендримеров, предположительно обладающих противовирусной и бактерицидной активностью.

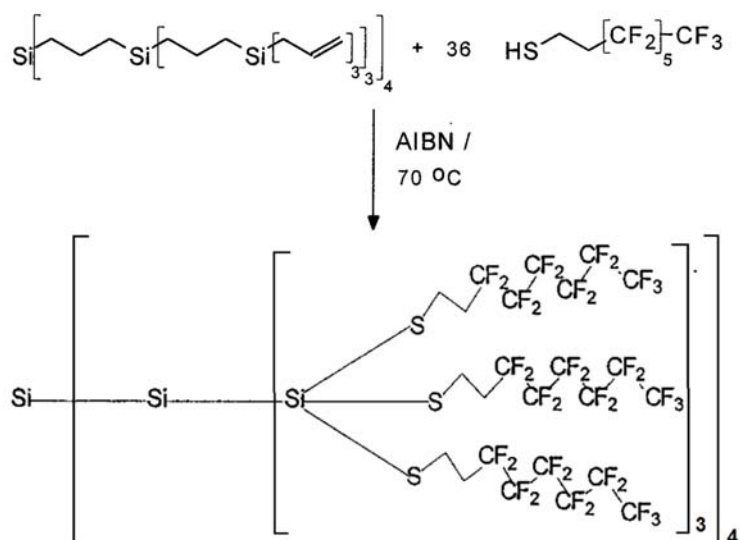


Рисунок 1.25. Тиол-ен модификация карбосиланового дендримера 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтор-н-октил меркаптаном.

Введение полярных групп проводили посредством тиол-ен присоединения коммерчески доступными тиолами с полярными концевыми сульфонатровыми, ацетатными и аммонийными группами (3-меркапто-1-пропансульфонат, метилтиогликолят, 2-(диметиламино)этантиол гидрохлорид, цистамин гидрохлорид) в условиях УФ излучения в присутствии ДМФА-кат. в среде метанол-ТГФ или метанол-ТГФ-вода. Все дендримеры получены с достаточно высокими выходами (>60%).

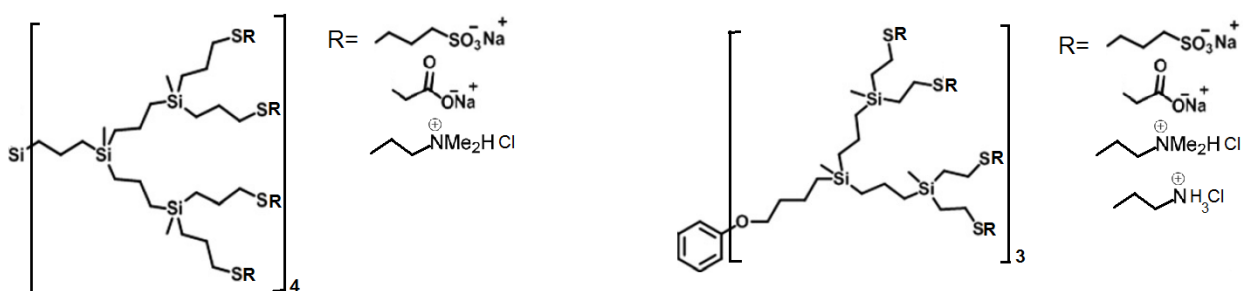


Рисунок 1.26. Примеры карбосилановых дендримеров, обладающих антибактериальными и противовирусными свойствами.

В частности, были проведены исследования, показавшие, что полианионные производные обладают активностью в связывании белка ВИЧ и препятствуют его репликации. Катионные же производные показали антибактериальную активность в

отношении кишечной палочки и стафилококка, причем установлено, что с ростом генерации дендримера активность падает.

Дендримерная химия также активно развивается в сторону области средств целевой доставки лекарств в организме. Тиол-ен процессы находят применение и здесь. В работе [164] гидротиолирование является одним из этапов конструирования биоразлагаемого полимера, на основе которого формируются нано-капсулы с лекарственным средством, в данном случае обладающим противораковой активностью. Посредством тиол-ен присоединения здесь формируют оболочку молекулы. В аспекте медицинского применения активно ведутся исследования по снижению цитотоксичности дендримеров, т.е. снижения пагубного воздействия их на клетки млекопитающих, в частности за счет модификации периферии макромолекул. И здесь важным является момент сохранения при этом их биологической активности. В работах [165,166] группой исследователей предложен быстрый и эффективный метод получения биосовместимых дендримеров низких генераций с полиаминным ядром с использованием биологически инертных фрагментов молекул. Тиол-ен химия здесь используется для как раз для введения различных функциональных групп по концам молекул дендримера с использованием коммерчески доступных тиолов и тем самым снижения цитотоксичности. Примечательно, что гидротиолирование в данном случае проводили в условиях микроволнового излучения.

Подобно статистическим сверхразветвленным полимерам получают гликодендримеры, выстраивая их внешнюю оболочку из фрагментов сахаров. В работе [167] модифицировали алкен- и алкин-концевые полиэфирные дендримеры 1-4 генераций 2-ацетамидо-2-деокси-1-тио- β -D-глюкозой (GlcNAc-SH) для последующего исследования их в области биологических применений.

Тиол-ен реакцию применяли на одной из стадий модификации полиаминоэфирного дендримера - для введения концевых гидроксильных групп с целью проведения дальнейших превращений [168]. Для реакции использовался 3-меркапто-1,2-пропандиол и присоединение проводили с фотоиницированием.

В случае дендримеров также существуют примеры их получения в виде политиольных матриц [169,170]. Такие матрицы как правило получают через гидротиолирование и используют как в качестве промежуточных соединений, подвергающихся на следующем этапе дальнейшему гидротиолированию с целью

придания соединению необходимой функциональности или проведения дальнейшей модификации, либо в качестве матриц для получения макроинициаторов путем связывания метал-органических комплексов [171].

1.4.2.2. Применение тиол-ен химии для формирования структуры дендримеров

Гидроотиолирование используется не только в качестве удобного способа для быстрого и направленного введения атомов серы и необходимых функций во внешнюю оболочку дендримера, но также может непосредственно участвовать в формировании структуры дендримера на всех этапах роста генераций. В большинстве случаев исследователи применяют дивергентную схему получения макромолекул [172].

Впервые надежность и эффективность тиол-ен реакции для формирования сверхразветвленной структуры были продемонстрированы Хокером и др. [173] на примере синтеза полиэфирного дендримера (рис. 1.27) из аллильного производного триазида путем чередования реакций гидроотиолирования тиоглицеролом с последующей обработкой ангидридом 4-пентеновой кислоты:

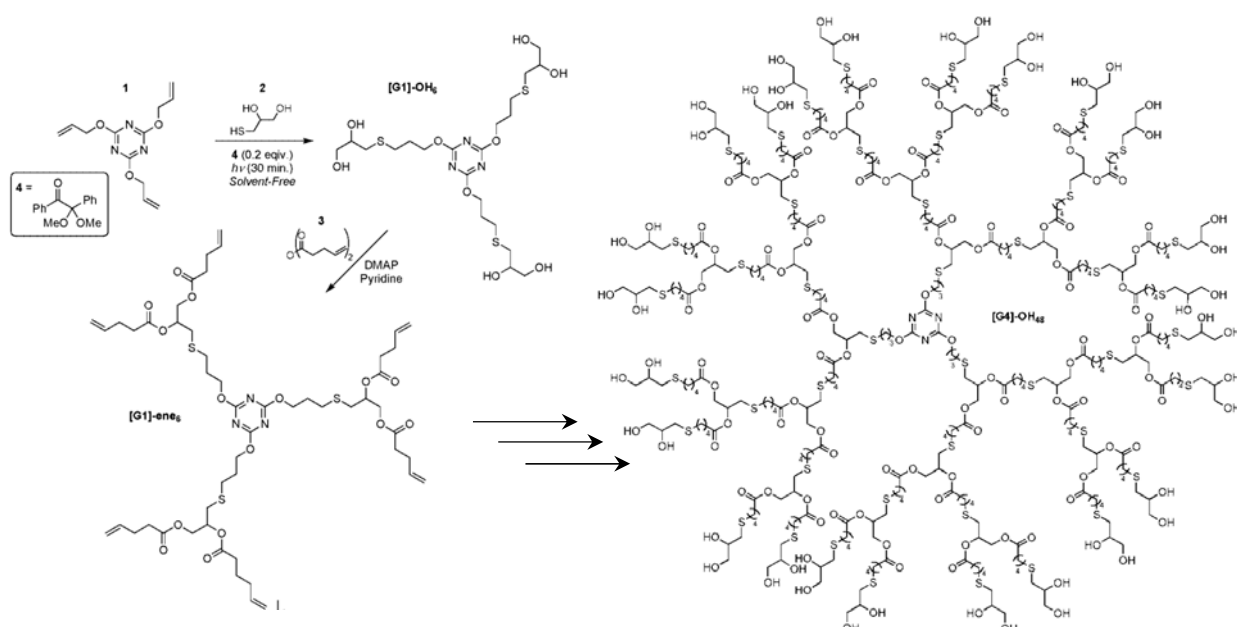


Рисунок 1.27. Схема синтеза полиэфирного дендримера [173].

Пользуясь преимуществом высоких выходов и упрощенных требований очистки, авторы показали достаточно быстрый синтез дендримеров высокой чистоты, главным

достоинством которого было отсутствие потребности в хроматографической очистке. Всего было синтезировано 5 поколений. Позже в работе [174] теми же авторами была проделана схожая работа с использованием других реагентов. Было расширен ряд коммерчески доступных продуктов, из которых, как было показано, можно синтезировать в короткие сроки дендример, не требующий очистки. В следующем сообщении [175] авторы продемонстрировали возможность синтеза дендримеров высоких поколений с использованием комбинации клик реакций: азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого медью, и гидротииолирования. При этом центральный разветвляющийся центр *a*, тиол *б* и аллилирующий агент *в* были синтезированы отдельно (рис. 1.28).

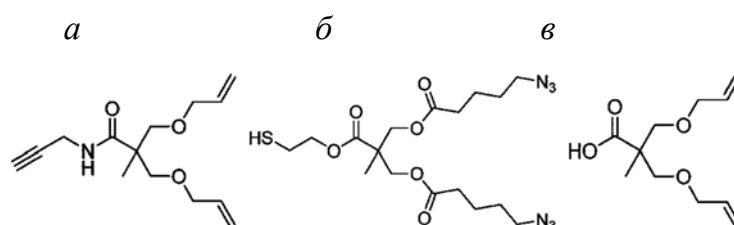


Рисунок. 1.28. Сомономеры для получения полиэфирного дендримера, используя клик-реакции [175].

Время, потраченное на синтез и очистку каждой генерации, составило 3 часа, в результате чего общее время синтеза дендримера шестой генерации не занимает и суток. Таким образом показана возможность того, что дендримеры высоких поколений могут быть доступными при выборе правильной стратегии синтеза.

Примерно в это же время возможности тиол-ен химии применительно к синтезу карбосилановых дендримеров были показаны Соном и др. На начальной стадии исследования авторы показали возможность гидридного присоединения широкого спектра коммерчески доступных функциональных меркаптанов к тетравинилсилану в условиях радикального иницирования [17]. Большинство реакций проходили с количественным выходом, а функциональность полученных соединений давала возможность дальнейших химических превращений полученных соединений. На основе одного из таких соединений авторы синтезировали винил-концевые карбосилановые тиоэфирные дендримеры с 1-й по 5-ю генерации, используя традиционную конвергентную схему синтеза карбосилановых дендримеров [159], лишь заменив стадию гидросилилирования на гидротииолирование [176] (рис. 1.29). Все полученные

дендримеры очищались переосаждением, таким образом отсутствовала необходимость в препаративной хроматографии. Блокирование винил-концевого дендримера 3-й генерации коммерчески доступным 2-меркаптоэтанолом по реакции гидротииолирования привело к получению дендримера, растворимого в высокополярных средах, таких как ДМСО, что дает возможность таким соединениям реализовать одно из их потенциальных применений - инкапсулирование.

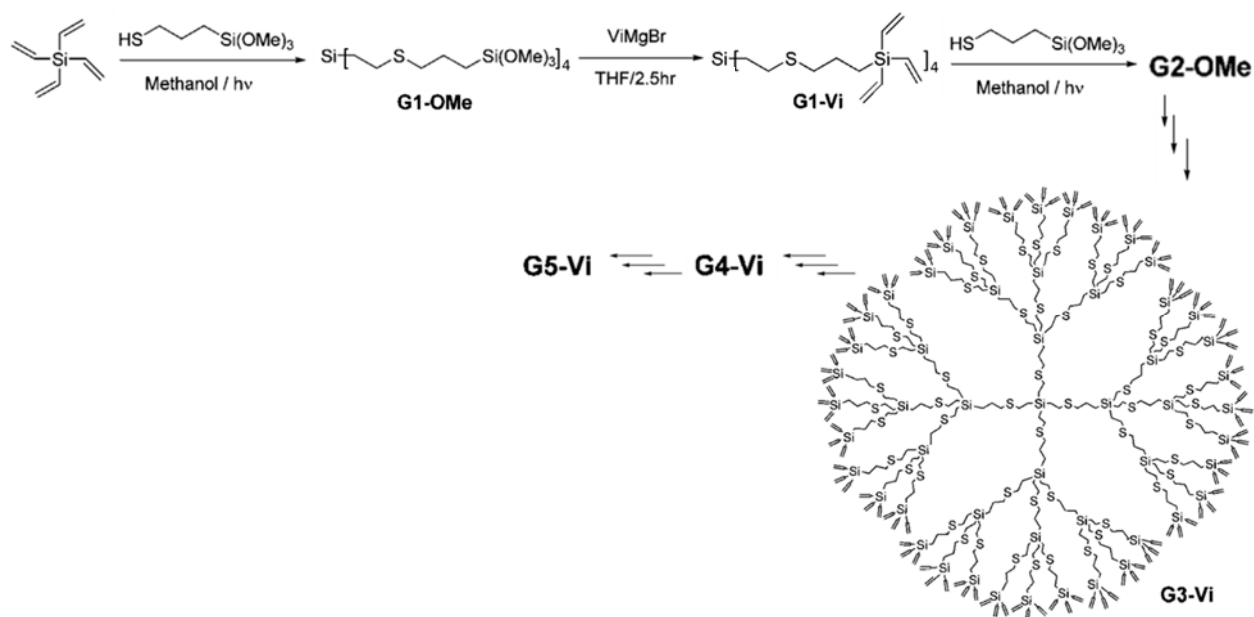


Рисунок 1.29. Схема синтеза тиоэфирных производных карбосилановых дендримеров [176].

Впоследствии были разработаны синтетические подходы для быстрого и эффективного синтеза дендримеров различной природы, где ключевую роль в быстроте формирования молекулярного скелета играла тиол-ен химия. В работе [177] приводится синтез полиэфирного ОН-концевого дендримера чередованием реакций этарификации и тиол-ен (рис. 1.30). Полимер выделяли без хроматографической очистки на каждой из стадий, однако коэффициент полидисперсности для третьей генерации составил 1.35, что говорит о направленности происходящих процессов. Полученный полимер был опробован в качестве макроинициатора при отверждении коммерчески доступных эпоксидных смол.

Используя подход, описанный ранее [178], был получены ОН-концевые гликодендримеры 1^й и 2^й генераций [179] (рис. 1.31).

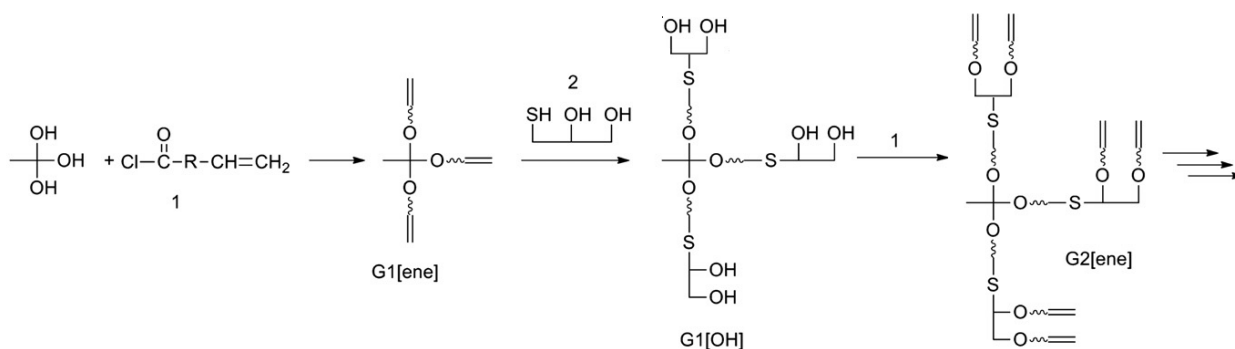


Рисунок 1.30. Синтез полиэфирного ОН-концевого дендримера чередованием реакций этарификации и тиол-ен [177].

Получали их чередованием реакций S_N^2 -замещения тиацетокси-производных N-(2-(глюкозилоксиэтил)-2-хлорацетамидом, содержащим четыре аллильные группы, с последующим тиолированием тиауксусной кислотой с получением снова тиацетокси-производного и т.д. Блокирование дендримера осуществляли тиолированием гидроксил-содержащими тиолами. Тиол-ен присоединение шло практически количественно, осуществляли его фотоиницированием (УФ излучение – 365 нм, ДМФА-кат.). При такой стратегии синтеза отпадает необходимость проведения дополнительных реакций защиты групп и снятия защиты. Полученные дендримеры имели коэффициент полидисперсности, равный 1.064.

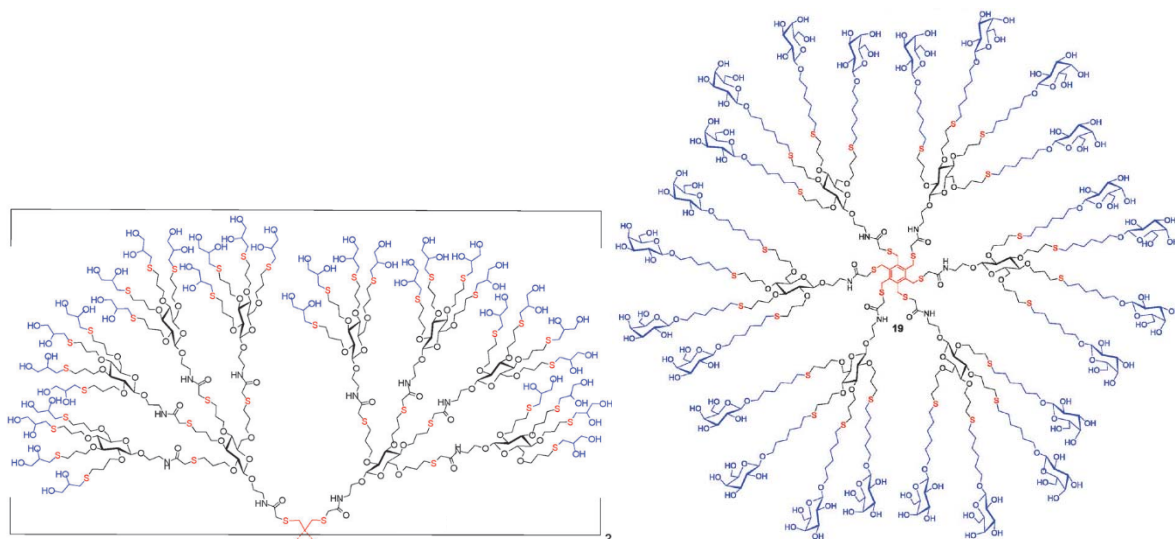


Рисунок 1.31. Синтезированные серусодержащие глико-дендримеры [179].

Разработаны методики получения дендримеров, где, в отличие от предыдущих работ, при тиол-ен присоединении мономер содержит ненасыщенную группу, а растущая матрица представляет собой политиол. Таким образом был получен полиэфирный серусодержащий дендример [180] чередованием реакций этарификации полиола меркаптопропионовой кислотой с получением политиола и реакции гидротиолирования 3-аллилокси-1,2-пропандиолом (УФ, 365нм, ДМФА-кат.) с получением полиола большей генерации. Полученный таким образом SH-концевой дендример 2^й генерации был исследован на предмет формирования сшитых сеток под действием УФ излучения со следующими сомономерами: 1,6-гександиолдиакрилат, пентаэритролтриакрилат, триаллилцианурат. Было показано, что содержащиеся в дендримере тиоэфирные группы определяют высокую подвижность меркапто-групп и тем самым ускоряют процесс получения сеток - высокая конверсия достигается уже после 10 секунд облучения системы. Более усовершенствованный подход позволил получить кремнийорганические полиэфирные карбосилан-силоксановые винил-концевые дендримеры 1-5 генерации [181]. Формирование молекулярной структуры здесь осуществлялось только лишь последовательным тиол-ен присоединением мономеров M1 и M2 (рис. 1.32), полученных из коммерчески доступных реагентов. Мономер M1 содержал четыре винильные группы, три из которых находятся у атома кремния, а одна у полярной сложноэфирной группы. M2 представлял собой этандитиол. Используя разные механизмы тиол-ен присоединения, сначала меркапто-группа M2 реагирует с электронно-дефицитной (при сложноэфирной группе) двойной связью M1 в условиях присоединения по Михаэлю (1,8-диаза-7-бицикло[5.4.0]ундецен, ТГФ) с получением поливинильной матрицы, к которой затем присоединяют M2 по одной из меркапто-групп в условиях радикального фотоинициирования (УФ 365 нм, ДМФА-кат., ТГФ) с получением политиольной матрицы и т.д. На низких генерациях присоединение по Михаэлю проходило при соотношениях M1/тиол = 1.2:1 и конверсия составляла ок. 80%. Радикальное фотоприсоединение проходило в течение 10 минут практически количественно. Винил-концевые производные очищали колоночной хроматографией, а тиольные производные простым упариванием от летучих.

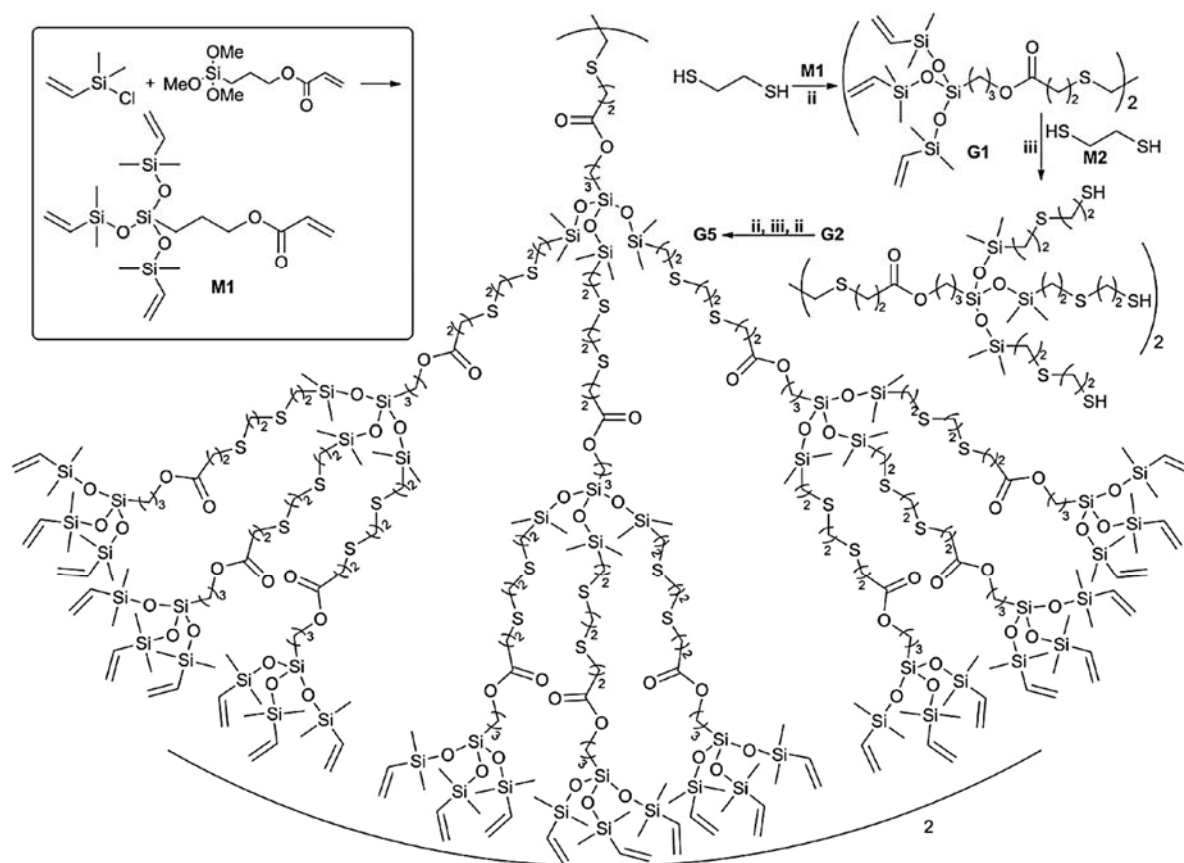


Рисунок 1.32. Получение кремнийорганических полиэфирных карбосилан-силоксановых винил-концевых дендримеров [181].

Все вышеприведенные работы по синтезу дендримеров используют дивергентный подход к формированию структуры макромолекулы. Отдельно стоит отметить применение тиол-ен химии для « сборки » дендримеров, т.е. реализации конвергентного способа их синтеза [182,183].

В литературе приводятся данные по синтезу карбосилановых дендронов с различными группами в фокальной точке, в т.ч. содержащие меркапто-группу [184-186], которые можно применить для получения дендримеров. В работе [187] описан синтез ряда новых макротиолов молекулярной массой до 2140 г/моль в виде монодендронов с меркапто-группой в фокальной точке из соответствующих дисульфидов. Продемонстрированы возможности тиол-ен химии для прямого получения дендримеров путем присоединения монодендрона к разветвляющему мультиаллильному центру, а также линейных дендронизированных полимеров. Все соединения были получены с высокой чистотой и хорошим выходом при проведении реакций в мягких условиях и за

короткое время. Универсальность такого подхода позволяет создавать сложные дендритные каркасы как в водных, так и в органических средах и делает метод привлекательным для широкого диапазона применений.

1.5. Стабилизация металлических наночастиц сверхразветвленными серусодержащими системами

Наночастицы переходных металлов играют важную роль в различных областях науки и техники, в том числе в катализе [188,189]. Их получают, как правило, путем восстановления соли металла в присутствии стабилизаторов [190,191]. Цель использования стабилизаторов (полимеры, лиганды и ПАВ), заключается в контроле размера частиц и предотвращении их агрегации из-за наличия высокой поверхностной энергии. Тем не менее, стабилизаторы сами могут пассивировать поверхность наночастиц. Для некоторых областей применения, включая катализ, желательно получать небольшие, стабильные, но не полностью пассивированные частицы, чтобы субстраты могли получать доступ к поверхности частиц. Соответственно, возникают две важные проблемы: разработка методов стабилизации наночастиц путем устранения агрегации без блокирования большей части активных центров на поверхности наночастицы и контроль размера наночастиц, распределения по размеру. В качестве таких стабилизаторов могут выступать сверхразветвленные полимеры [192] и, в особенности, дендримеры [193], [194], т.к. сами по себе они монодисперсные и имеют ярко-выраженную архитектуру «ядро-оболочка», что позволяет успешно осуществлять контроль размера частиц [195-197] а также, в случае каталитических применений, контролировать доступ субстрата к поверхности наночастиц [198]. Дендримеры, в зависимости от размера макромолекулы, могут выступать в роли либо подложки, когда наночастицы находятся внутри макромолекулы, либо поверхностно-активного вещества, когда наночастицы стабилизируются между макромолекулами [199].

Основной метод получения и стабилизации металлических наночастиц полимерами заключается в предварительном связывании ионов металла внутри макромолекулы с последующим их восстановлением (рис. 1.33). При необходимости возможно даже извлечение наноразмерных металлических кластеров из молекулы дендримера посредством меркаптанов [200].

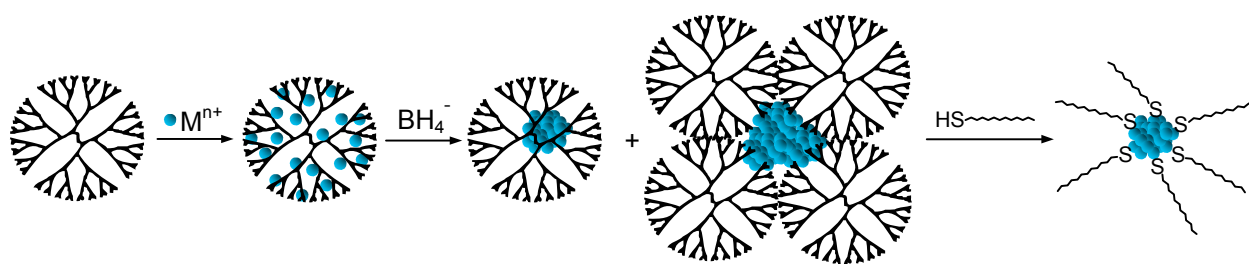


Рисунок 1.33. Формирование металлических наночастиц в присутствии сверхразветвленных полимеров и дендримеров.

Необходимым условием успешного связывания ионов металлов является наличие лигандов внутри молекулы полимера для обеспечения комплексования. В качестве лигандов могут выступать как атомы с неподеленными электронными парами, такие как азот [201] или сера, так и ненасыщенные связи [202]. В данном разделе рассмотрим стабилизацию серусодержащими сверхразветвленными системами там, где основную роль в стабилизации играют атомы серы.

Комплексование низкомолекулярных серусодержащих соединений с ионами переходных металлов известно достаточно давно, при этом наиболее сильными лигандами относительно металлов являются меркаптаны [203], [204]. В литературе можно встретить также исследования по комплексованию тиоэфир-содержащих моносоединений, в частности, с солями меди [205], золота [206] и серебра [207]. Отдельно можно выделить краун-тиоэфиры, специфика молекулярного строения которых определяет их высокую координационную активность в отношении переходных металлов [208].

Встречаются также сообщения по применению в качестве стабилизаторов наночастиц металлов линейных серусодержащих полимеров. В работах [209, 210] были получены водорастворимые линейные полимеры с достаточно узким ММР, функционализированные по концам тиоэфирными или тиольными группами и использованы для получения наноразмерных частиц золота в водной среде. Было показано, что, меняя условия процесса, такие как молекулярная масса полимера, его природа, концентрация в растворе, соотношение металл/лиганд, рН раствора, можно целенаправленно получать частицы заданного размера и узкого распределения по размерам. В частности, наиболее эффективной стабилизирующей матрицей оказалась модифицированная полиметакриловая кислота – на ее основе удалось получить частицы золота размером ок. 5 нм. Также было установлено, что функционализация внешними

тиольными группами приводит к более широкому распределению частиц по размеру, нежели функционализация экранированными тиоэфирными группами (рис. 1.34). Аналогично тиол-функционализированная полиметакриловая кислота использовалась для стабилизации наноразмерных частиц кобальта [211].

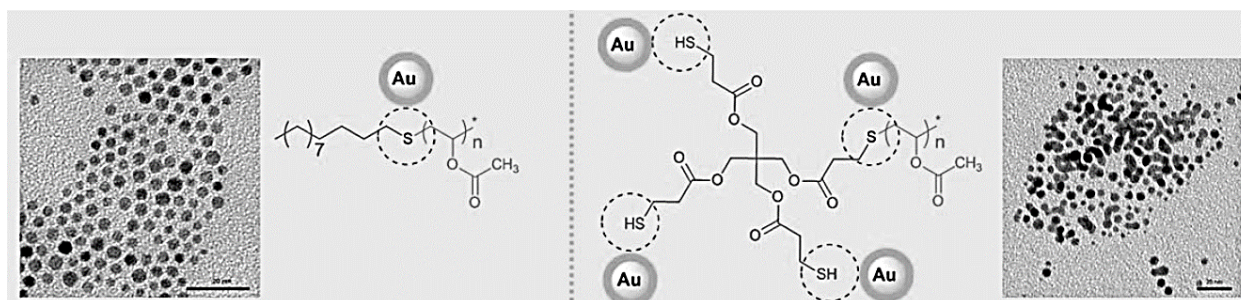


Рисунок 1.34. ПЭМ изображения частиц золота, полученных стабилизацией додецилтио- и меркапто-концевой полиметакриловой кислотой [209,210].

Влияние длины алкилтиольного заместителя на стабилизирующую активность полимера была показана в работе [212] на примере линейных полисиланов при стабилизации частиц золота и формировании биметаллических частиц золото-палладий. Получены частицы со средним размером ок. 5 нм и продемонстрирована их агрегация во времени.

Интересный подход формирования монослоя на поверхности наночастиц золота описан в работе [213]. Стабилизацию частиц проводили дисульфидом - 11,11'-дитиодиундецилдипропеонатом – с последующим превращением концевых групп лиганда в норборнен. Далее формировали либо линейный, либо сетчатый полимерный монослой полимеризацией норборнен-концевых групп.

1.5.1. Стабилизация металлических наночастиц меркаптодендронами

Как уже было отмечено, меркапто-группа проявляет очень сильные комплексообразующие свойства относительно поверхности металлических частиц, поэтому одним из способов их стабилизации является использование дендронов с HS-группой в фокальной точке. Наиболее активно меркаптаны реагируют с золотом [214] и даже способны реагировать с уже стабилизированными дендримерами золотыми частицами, меняя их размер и распределение по размеру [215], поэтому большая часть

работ в этом направлении касается именно стабилизации наноразмерных частиц золота. К тому же повышенный интерес к наноразмерному золоту обусловлен его потенциально возможным применением в различных областях нанотехнологий [216].

Впервые влияние размера меркапто-дендрона на морфологию частиц золота было показано на примере ПАМAM систем [217]. Стабилизация наночастиц при восстановлении HAuCl_4 диметиламинбораном достигалась при генерации дендрона G2.5-SH и не достигалась при использовании дендрона меньшей генерации G0.5-SH (в данном случае имело место быть мгновенное выпадение частиц золота из раствора). Были получены частицы размером 3-4 нм. При этом при добавлении меркапто-дендрона к уже ПАМAM-дендример-стабилизированным частицам золота, не происходило сильных изменений в распределении частиц по размеру, что связано, вероятно, с разветвленным строением дендрона. Подобный эффект, однако, достигался при добавлении алифатических тиолов.

Использование совместной стабилизации частиц золота алифатическими и дендронизированными тиолами показано в работах [218,219]. В работах сообщается о получении дендример-подобных молекулах с ядром-наночастицей золота. Получали такие системы совместной стабилизацией наночастиц алкилтиолами и дендронизированными тиолами различных генераций. Было показано, что данные объекты могут быть получены как восстановлением HAuCl_4 в присутствии тиолов обоих типов, так и замещением алкилтиола на дендрон в уже стабилизированной алкилтиолами частице (рис. 1.35). В зависимости от типа дендрона, были получены молекулы с силилферроценовым и аллильным обрамлением. Восстановление металла в присутствии дендрона хорошо стабилизирует наночастицу дендритным монослоем и в дальнейшем такие системы могут иметь каталитическое применение. Возможность же замещения лиганда в уже восстановленных частицах открывает перспективы для создания систем с заданными свойствами.

Восстановление тетрахлоаурата в присутствии карбосилановых меркапто-дендронов 1^й и 2^й генераций (D1 и D2) по кремнию позволяет стабилизировать в толуольной среде частицы со средним размером 2.5 нм (рис. 1.36) в независимости от генерации [220].

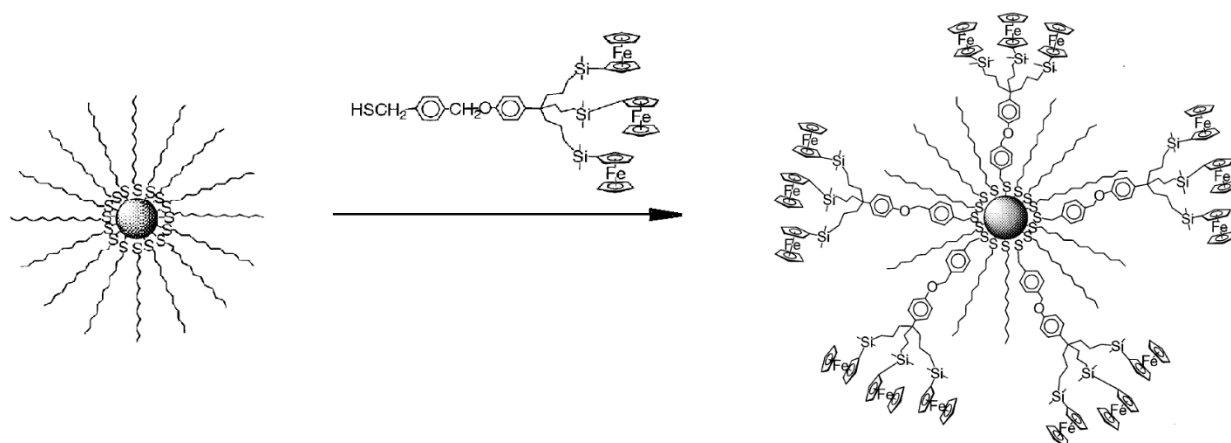


Рисунок 1.35. Замещение алкилтильного лиганда на дендронизированный в предварительно стабилизированной частице золота [218,219].

Интересно, что в этом случае степень замещения части дендритных карбосиловых лигандов додекантиолом была крайне мала – ок. 3%. При этом *in situ* стабилизация частиц эквимольным количеством тиолов [додекантиол]=[Dn] приводила к получению частиц с половинным (в случае D1) и следовым (в случае D2) содержанием дендритного лиганда, т.о. было наглядно показано влияние разветвленности меркапто-дендрона на способность вытеснения алкилтильных лигандов с поверхности наночастиц.

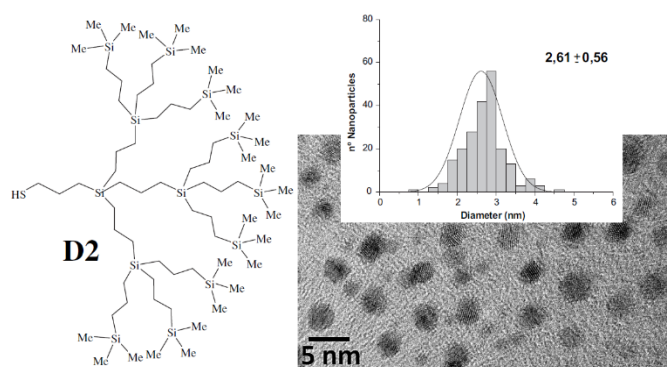


Рисунок 1.36. Стабилизация наночастиц золота карбосиловым меркаптодендроном 2^й генерации [220].

Кроме получения металлических наночастиц, меркаптодендроны могут применяться и для стабилизации наноразмерных частиц неорганических солей, в частности сульфида и селенида кадмия (CdS, CdSe). Данные соединения привлекают исследователей наличием люминесцентных свойств [221]. В работах [222,223] показана возможность контроля размера предварительно стабилизированных частиц CdSe и CdSe-

CdS путем введения в систему ПАМAM-дендронов, а также полного замещения ими исходных лигандов на дендронизированные с получением как водорастворимых нанокристаллов, так и нанокристаллов с органическим сетчатым обрамлением.

1.5.2. Стабилизация металлических наночастиц серусодержащими статистическими сверхразветвленными полимерами

Статистические сверхразветвленные полимеры благодаря своей архитектуре могут с успехом использоваться в качестве инкапсулирующих матриц для широкого спектра применения, в том числе и для стабилизации металлических наночастиц [192]. Однако работ, касающихся использования именно серусодержащих систем, довольно мало, при этом спектр исследуемых металлов здесь шире, нежели при использовании дендронов.

В литературе имеется ряд работ, где сверхразветвленные матрицы функционализируют тиоэфирными группами по периферии молекул. В ранее упомянутых работах [103,104] говорилось о получении сверхразветвленных серусодержащих полиглицеролов. Данные соединения выступили в качестве матриц для стабилизации наночастиц золота, а также сульфида и селенида кадмия. На основе амфифильного полиглицерола с додецилтиильными концевыми группами удалось получить частицы золота средним размером ок. 5 нм посредством химического восстановления HAuCl_4 . А также было показано, что изменение соотношения «полярное ядро-гидрофобная оболочка» у фракций полимера с разной молекулярной массой влияет на размер и распределение получаемых частиц. Получение CdS и CdSe реакцией $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Na_2S (или Na_2Se) в присутствии водорастворимого серусодержащего полиглицерола привело к формированию частиц размером ок. 2.7 нм, причем размер частиц зависел от длины концевых этиленоксидных групп. Аналогично химическим восстановлением $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , HAuCl_4 натрийборгидридом в присутствии додецилтиил-концевого сверхразветвленного полиглицерола были получены нульвалентные частицы Cu^0 (средний размер ок. 2 нм), Ag^0 (ок. 1.6 нм), Au^0 (ок. 12 нм) [224]. Связывание ионов металла вели в толуоле при теоретических стехиометрических соотношениях M^{n+}/S . Полученные системы были охарактеризованы УФ-видимой спектроскопией, ЭПР, ПЭМ. В случае меди и серебра полимер выступает в роли «нанореактора», а в случае золота – «нанодиспергатора» (рис. 1.37).

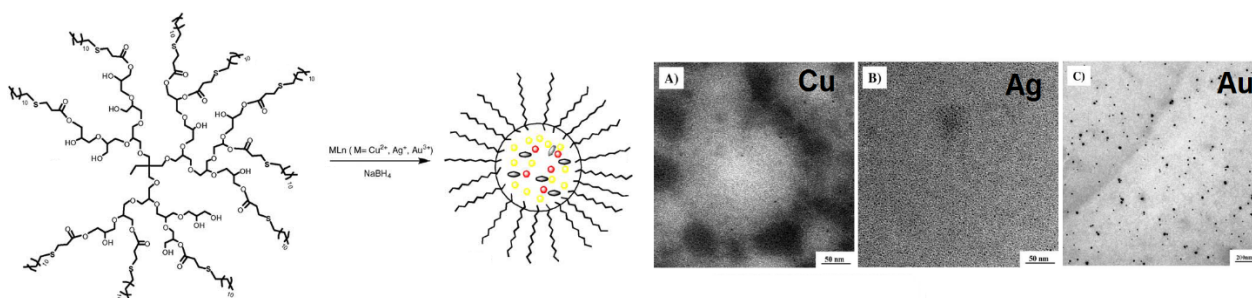


Рисунок 1.37. ПЭМ изображения восстановленных в присутствии додецилтиил-концевого сверхразветвленного полиглицерола частиц Cu^0 , Ag^0 , Au^0 [224].

Используя аналогичный подход, сверхразветвленный полифениленсульфидный полимер, содержащий атомы серы по всему объему молекулы, был использован для получения наноразмерных частиц палладия [225]. Коэффициент полидисперсности исходной матрицы равнялся 1.009, что в конечном итоге определило получение частиц с узким распределением по размеру. В зависимости от исходного соотношения PdCl_2 :полимер (0.018, 0.09 и 0.14) получали разный средний размер частиц (2.0 ± 0.4 , 2.8 ± 0.8 и 3.8 ± 1.4 нм соответственно). Конечный нанокompозит показал небольшое снижение термостойкости относительно чистого полимера, что делает его перспективным для высокотемпературных применений, например, при высокотемпературном каталитическом окислении выхлопных газов автомобиля.

Наличие тиоэфирных групп в ядре звездообразного полиамидоэфирного полимера с поли[2-(диметиламино)этилметакрилат]ными лучами позволило хорошо *in situ* стабилизировать и восстановить HAuCl_4 без использования каких-либо химических восстановителей [226]. Авторы предполагают, что первоначально координация и восстановление соли происходит у amino-групп на периферии, а тиоэфирные группы обеспечивают затем стабилизацию и формирование частиц. Способность таких матриц образовывать плотные мицеллы и агрегаты размером 10 нм и выше позволила получить наночастицы золота размером менее 10 нм и хорошо их стабилизировать.

1.5.3. Стабилизация металлических наночастиц серусодержащими дендримерами

То небольшое количество сообщений по стабилизации металлических наночастиц серусодержащими дендримерами, где сера играет ключевую роль в связывании ионов металлов, касается стабилизации золота и серебра. При этом в большинстве случаев

используемые дендримеры содержат атомы серы либо в разветвляющем центре, либо по всему объему молекулы.

В работах [227,228] сообщается о получении систем «дендример-ядро-наночастица золота» на основе полиарилэфирных дендримеров 1-5 генераций с дисульфидным разветвляющим центром. Восстановление тетрахлоуроата водорода проводили натрийборгидридом в толуоле. Аналогичные эксперименты в присутствии бромид-дендронов приводили к выпадению больших частиц из реакционной смеси. Также предполагалось, что из-за малой доли сульфида в молекуле, реакция восстановленного золота и сульфида будет проходить медленно и приведет к формированию крупных частиц и их высаждению. Однако, вопреки ожиданиям, процесс позволил получить малые золотые частицы нанометрового размера (рис. 1.38). Полученные нанокомпозиты были растворимы в органических растворителях и были стабильны в растворе в течение месяца. Показано, что с ростом экранирования разветвляющего центра, размер получаемых частиц увеличивается и также меняется положение пика плазмона на УФ-видимом спектре.

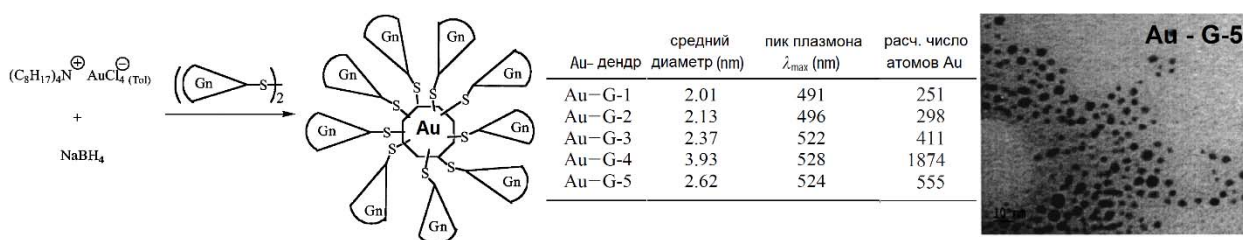


Рисунок 1.38. Схема получения и характеристика частиц золота, стабилизированных дисульфидными дендримерами [227,228].

Группой Marcel Mayor и др. [229,230] были проведены исследования стабилизации золотых частиц полибензил-тиоэфирными дендримерами 2 и 4 генераций, атомы серы у которых распределены по всему объему молекулы. Показано, что варьируя генерацию дендримера, можно получать частицы различного размера, при этом на более высокой генерации (в отличие от более низкой) при восстановлении HAuCl_4 в соотношении $\text{Au}:\text{S} = 1:2$ не наблюдалось образование и выпадение больших кластеров нульвалентного золота. Однако отмечено, что и стабилизированные 4^й генерацией частицы со временем агрегируют. Использование аналогичных дендронов 1^й и 2^й генераций с жестким фениленэтиниленовый фрагментом в фокальной точке позволило получить на второй

генерации «двухъядерные» наночастицы средним диаметром 1.3 нм (рис. 1.39) путем первичной стабилизации частиц дендроном с последующим химическим сдваиванием полученных наноконкомпозитов по этим фрагментам.

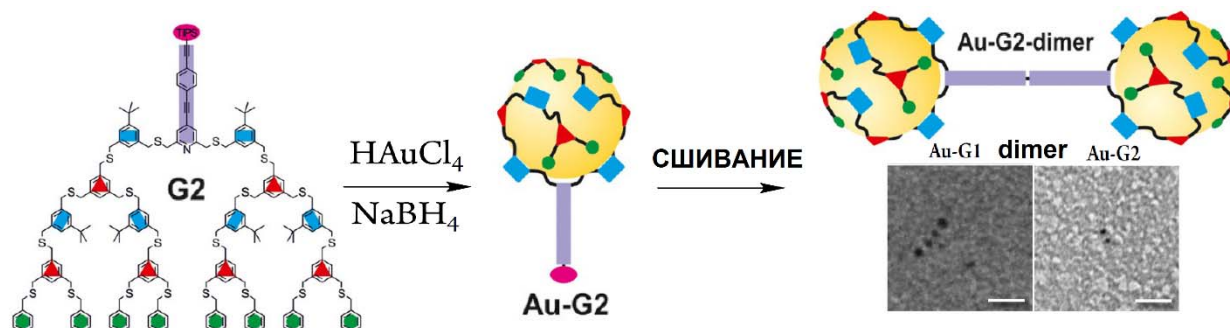


Рисунок 1.39. Схема получения и ПЭМ изображения «двухъядерных» наночастиц золота [230].

На основе полученных в работе [176] винил-концевых карбосилановых тиоэфирных дендримеров 2^й и 3^й генераций были получены наноконкомпозиты «дендример-серебро» [231]. Стабилизацию частиц проводили в условиях радикального, термического и химического восстановлений солей серебра в водной и органической средах. Для проведения процесса в водной (или водно-метанольной) среде винил-концевые дендримеры были модифицированы 3-меркапто-1-пропансульфонатровой солью в условиях свободно-радикальной тиол-ен реакции для придания им водорастворимости, в качестве соли серебра использовали AgNO_3 , восстановление проводили химически, фотохимически и термически. Для получения наноконкомпозитов в органической среде использовали винил- и сульфо-концевые дендримеры и трифлат серебра, восстанавливали соль химически. Размер частиц колебался в зависимости от генерации дендримера и условий получения. Химическое восстановление дает крупные частицы - средний размер для 2^й генерации 31.8 нм, что говорит о межмолекулярной стабилизации частиц. Фотовосстановление приводит к получению малых частиц средним размером 4.3 нм, что говорит о внутримолекулярной стабилизации, причем размер стабилизированных частиц уменьшается во времени облучения (рис. 1.40). Частицы оказались стабильны во времени, а также показали выраженные антибактериальные свойства.

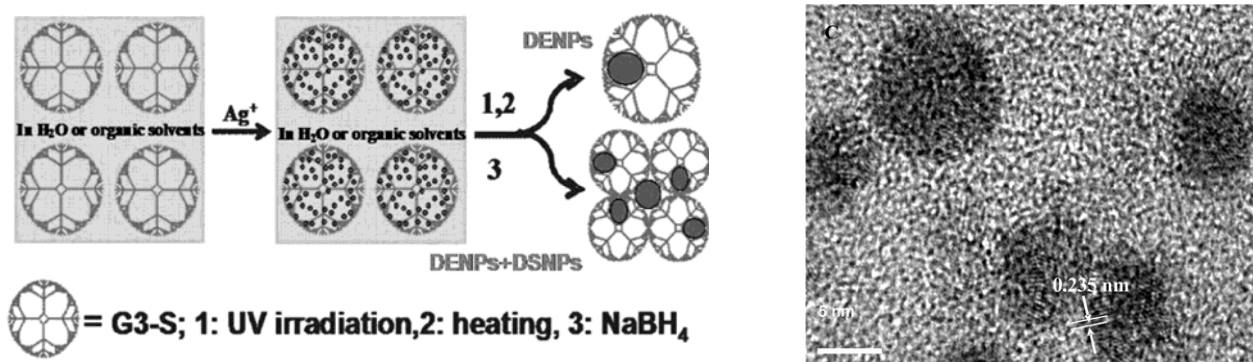


Рисунок 1.40. Схема восстановления частиц серебра в присутствии карбосилан-тиоэфирного дендримера и ПЭМ изображение частиц, полученных УФ-восстановлением [231].

В последующих работах [232,233] эти же винил-концевые дендримеры использовали для функционализации ими микросфер, представляющих собой сополимер полистирола микрометрового размера с дендримером. В полученные микросферы иммобилизовывали наноразмерный сульфид кадмия или нульвалентное серебро за счет связывающей способности тиоэфирных групп с получением т.н. нанокристаллов, обладающих рядом полезных свойств и имеющих потенциальное применение в фотонике.

Для стабилизации наноразмерных частиц золота использовали также ПАМAM дендример 4^й генерации, модифицированный различным количеством меркаптогрупп по периферии молекулы, доля которых составляла 10, 20 и 100% [234]. Стабилизируя частицы золота, такие дендримеры образуют монослои на поверхности металла. Рентгенологические исследования монослоев дендримеров с различным содержанием меркапто-групп показали, что их молекулы очень подвижны и способны эффективно стабилизировать частицы даже при небольшом содержании функциональностей. При этом получаемый размер частиц заметно меньше (1-2 нм), чем при стабилизации полностью amino-концевыми аналогами, а сама система стабильнее.

Необходимо отметить, что во всех приведенных случаях с использованием монодисперсных матриц – дендримеров – практически везде на выходе получается довольно широкое распределение металлических наночастиц по размерам, что можно объяснить наличием атомов серы прежде всего на периферии макромолекулы.

1.6. Выводы из литературного обзора

1. Тиол-ен реакция (гидротиолирование) является удобным инструментом в различных областях синтетической химии и находит все более широкое применение, в частности, для синтеза молекулярной структуры полимеров и их постполимеризационной модификации.

2. Кроме формирования молекулярной структуры, гидротиолирование является удобным и быстрым способом введения атомов серы в структуру различных полимеров, являющихся достаточно сильными лигандами относительно ряда ионов переходных металлов и, тем самым, придания конечному соединению комплексообразующих свойств.

3. Серусодержащие полимеры сверхразветвленной архитектуры могут использоваться для стабилизации наноразмерных металлических частиц, в частности, таких как золота, меди, серебра.

4. Химия карбосилановых серусодержащих сверхразветвленных полимеров представлена в литературе крайне мало, при этом отсутствуют систематические исследования относительно возможности тиол-ен присоединения объемных тиолов к сверхразветвленным полиненасыщенным матрицам достаточно большой молекулярной массы и влияния экранирования атомов серы на процессы комплексования и стабилизации наноразмерных металлических частиц.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

Растворители - ТГФ, МТБЭ, гексан, толуол, метанол, этанол - перед использованием сушили длительным кипячением и перегонкой над CaH_2 в токе аргона. ДМФА выдерживали сутки над молекулярными ситами 3 Å, затем кипятили и перегоняли над ВаО при пониженном давлении. Хлороформ перегоняли над фосфорным ангидридом в токе аргона. Все растворители в дальнейшем хранили над молекулярными ситами 3 Å. Хлорсиланы (метилдихлорсилан, диметилхлорсилан, метилвинилдихлорсилан), тионилхлорид, 1-бромгексан перегоняли в токе аргона непосредственно перед реакцией. Аллилхлорид (98%, «Acros organics») выдерживали сутки над безводным хлористым кальцием и затем перегоняли в токе аргона над медной проволокой. Сульфат натрия и карбонат калия прокачивали перед использованием. Хлорид меди (II) обезвоживали прокачиванием на воздухе с последующим прогревом в вакууме. Нитрат серебра перекристаллизовывали из метанола и хранили без доступа света.

Следующие коммерческие реактивы применяли без предварительной очистки: 1-бутантиол (98%, «Acros organics»), 1-декантиол (96%, «Aldrich Chemical Co.»), циклогексилмеркаптан (>99%, «Acros organics»), 3-меркаптопропилметилдиметоксисилан (95%, «abc Co.»), тиоуксусная кислота (97%, «abc Co.»), 1-бромдекан (98%, «Acros organics»), н-бутиллитий (1.6 М раствор в гексане, «Acros organics»), бензофенон (99%, «Sigma Aldrich»), ЛАГ (95%, «Acros organics», порошок), ундеценол-1 (97%, «Fluka chemika»), катализатор Карстеда (комплекс дивинилтетраметилдисилоксанплатина(0), раствор в ксилоле, 2.1-2.4 % Pt, «abc Co.»), магний (мелкие гранулы, 99.9%, «Acros organics»), силикагель («Химмед», 0.04-0.063 мм), гидрид кальция (93%, «Acros organics»), натрийборгидрид (>98%, «Scharlau»), концентрированная соляная кислота, хлорид аммония.

2.2. Методы исследования

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутную энергосберегающую УФ-лампу «Camelion LH26-3U» (26W).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker WP 250 SY» (250.13 МГц). Двумерные спектры ^1H - ^{13}C и спектры ^{29}Si ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker Avance II 300» (с частотами 300.17/75.48/59.64 МГц для $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ соответственно). Образцы растворяли в CDCl_3 , внутренний стандарт – CHCl_3 (δ 7.25 м.д.).

Анализ методом ГПХ осуществляли на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления «СТАЙЕР» серия 2 («Аквилон», Россия), рефрактометрического детектора «RIDK 102» (Чехия) и термостата колонок «JETSTREAM 2 PLUS» («KNAUER», Германия). Температура термостатирования 40°C , элюент — ТГФ, скорость потока $1 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Использовали колонку размером $300\times 7.8 \text{ мм}$, заполненную сорбентом Phenogel («Phenomenex», США). Размер пор 104 \AA . Паспортный диапазон разделения 5—500000.

Ручная препаративная хроматографическая система для очистки веществ состояла из насоса высокого давления «Shimadzu» LC-20AT (Япония), рефрактометрического детектора RIDK-102 (Чехия) и препаративных колонок размером $300\times 21.2 \text{ мм}$, заполненных сорбентом Phenogel («Phenomenex», США), с размером частиц 10 мкм . В зависимости от молекулярных масс компонентов разделяемых смесей использовались колонки с размером пор 103 \AA , 104 \AA и 105 \AA . Элюент – ТГФ, комнатная температура, скорость потока $5 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Характеристическую вязкость полимеров измеряли на капиллярном вискозиметре Уббелодде «Schott» № 531 01 (Германия) с диаметром капилляра 0.53 мм . Измерения осуществляли при 25°C с точностью калибровки температуры 0.1°C .

Гидродинамические радиусы и средневязкостные молекулярные массы полимеров были определены при помощи метода универсальной калибровки, описанного в работе [235] и основанного на том тезисе, что молекула, имеющая определенное время удерживания t_x на хроматограмме, имеет такой же гидродинамический радиус R , что и молекула полистирола с таким же временем удерживания для данной хроматографической колонки (откалибрована по полистирольному стандарту). Установив из значений характеристической вязкости, что мы имеем дело с глобулярными объектами, можем использовать в расчетах уравнение Энштейна-Сима, связывающее характеристическую вязкость $[\eta]$ с молекулярной массой M_η и гидродинамическим радиусом R :

$$[\eta] = 2.5 \frac{4}{3} \pi \frac{R^3 N_A}{M} \quad (2.1)$$

Комбинируя его с уравнением Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (2.2)$$

и используя значения k и α для полистирола [236] в среде ТГФ, получаем соотношение:

$$R = 0.01204M^{0.575} \quad (2.3)$$

подставляя которое в уравнение калибровочной прямой хроматографической колонки для полистирола:

$$\lg M = 8.79 - 0.57t_x \quad (2.4)$$

(где M – молекулярная масса полистирола) получаем зависимость гидродинамического радиуса R макромолекулы от времени удерживания t_x для данной колонки:

$$\lg R = 3.10 - 0.33t_x \quad (2.5)$$

из которого находим значения радиусов R , зная время удерживания t_x . Комбинируя уравнения (1) и (5), находим *средневязкостную молекулярную массу* M_n пика.

Реологические характеристики полимеров в температурном интервале от 10 до 80°C измерены на реометре «Anton Paar-MCR 302» (Австрия) в режиме постоянной скорости сдвига, измерительный узел плоскость—плоскость с диаметром 50 мм. Магнитореологические свойства магнитных композиций на основе разветвленных полимеров изучены на реометре с использованием магнитной ячейки. Однородное магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости сдвига, создавали электромагнитом, ток в котором регулировали в интервале от 0 до 5 А. Согласно спецификации прибора магнитное поле в ячейке растет линейно с увеличением тока, достигая значения 1 Тл при максимальном значении тока 5 А. В присутствии образца магнитной жидкости магнитное поле в ячейке изменялось незначительно. В дальнейшем магнитореологический отклик образцов изучали в зависимости от величины тока электромагнита, который легко контролировался. Измерения комплексного динамического модуля магнитных композиций проводили в динамической моде сдвиговых осцилляций. Определяли зависимости модулей накопления (G') и потерь (G'') от частоты и амплитуды осцилляций, а также от величины приложенного внешнего магнитного поля.

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

Термогравиметрические исследования проводили на приборе «DerivatographC» (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе и в атмосфере аргона на образцах массой ~10 мг.

Спектры поглощения были получены на спектрометре «Shimadzu-UV2501PC» (Япония). Применялись кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см.

Исследование методом ЭПР проводили на спектрометре «Bruker EMX» (Германия).

Исследование методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе «JEM-1011» (Япония), с ускоряющим напряжением до 100 кВ и разрешающей способностью 0.3 нм. Фиксация изображений осуществлялась посредством цифровой камеры бокового расположения «Gatan Erlangshen ES500W» с автоматической коррекцией контраста.

Исследование методом ДСР проводили на спектрометре «Zetatrac» (Microtrac, США) и использовали ПО «Microtrac» V 10.5.3.

2.3. Методики получения соединений

2.3.1. Синтез карбосилановых тиолов

Метилвинилдидецилсилан. Все синтетические операции проводили в атмосфере аргона. К суспензии 25 г (1.0283 моль) магния в виде стружки, предварительно прогретого и активированного кристалликом йода, в 50 мл осушенного ТГФ медленно при интенсивном перемешивании прикапывали раствор 124.66 г (0.5636 моль) 1-бромдекана в 250 мл осушенного ТГФ. Для запуска реакции на начальном этапе прикапывания смесь слегка подогрели, далее на всем протяжении процесса прикапывания наблюдался саморазогрев образующейся смеси. По окончании прикапывания дождались, пока смесь остынет до комнатной температуры, после чего к полученной суспензии медленно (в течение ~ 1 ч) прикапали раствор 31.80 г (0.2254 моль) метилвинилдихлорсилана в 100 мл осушенного гексана. В процессе прикапывания наблюдался разогрев реакционной смеси

и выпадение осадка. Далее кипятили смесь при перемешивании в течение 7 часов. После разложили остаточный реактив Гриньяра –децилмагнийбромид – и скоагулировали образовавшийся осадок, медленно прикапав к смеси 80 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl . Раствор отделили от осадка декантацией, осадок трижды промыли небольшим количеством гексана и соединили вытяжку с раствором. Полученный раствор отмывали водой с высаливателем (NaCl) до нейтральной реакции промывных вод. Органический слой выдерживали сутки над безводным Na_2SO_4 , затем отфильтровали и упарили от летучих в вакууме (1 Торр). Остаток разгоняли на вакууме (1 Торр): целевая фракция с температурой кипения $t_{\text{кип.}} = 188^\circ\text{C}$ при давлении $p = 1$ мбар. Получили 41.91 г прозрачной бесцветной жидкости. Чистота по методу ГЖХ составила более 99%. Выход целевого продукта составил 53%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.01 (с, 3H, SiCH_3); 0.45-0.62 (м, 4H, SiCH_2); 0.87 (т, 3H, CH_3 , $J=6.5$ Гц); 5.64 (дд, 1H, $\text{CH}=\text{CHH}$, $^2J=4.6$ Гц, $^3J=19.6$ Гц); 5.88-6.20 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CHH}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.5, 13.8, 14.1, 22.7, 23.8, 29.3, 29.6, 29.7, 31.9, 33.6, 76.5, 76.9, 77.4, 131.5, 138.5. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -4.73. Найдено (%): C, 78.31; H, 13.53; Si, 7.69. $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{Si}$. Вычислено (%): C, 78.32; H, 13.72; Si, 7.96.

1-тиоацетокси-2-[метил(дидецил)силил]этан (2). Раствор 17.66 г (0.0501 моль) метилвинидидецилсилана, 5.72 г (0.0752 моль) тиоуксусной кислоты и 0.46 г (0.0025 моль) бензофенона в 55 мл осушенного ТГФ облучали УФ лампой (длина волны 365 нм) при перемешивании и комнатной температуре в течение 14 часов в атмосфере аргона. Контроль реакции осуществляли по исчезновению сигналов протонов винильных групп (δ 5.64 и 5.88-6.20 м.д.) в спектре ^1H ЯМР. Полученную смесь упарили от летучих в вакууме (1 Торр), к остатку добавили 2 мл осушенного ТГФ и высадили смесь 40 мл метанола. Остаток высадили еще 40 мл метанола. Верхний слой отделили. Остаток упарили от летучих в вакууме (1 Торр). Получили 19.30 г прозрачной желтой жидкости с сернистым запахом. Чистота по методу ГПХ составила 100% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта составил 90%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.03, -0.01 (оба с, 3H, SiCH_3); 0.45-0.60 (м, 4H, SiCH_2); 0.79-0.93 (м, 8H, CH_3 , $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1.19-1.36 (м, 32H, CH_2); 2.29, 2.31 (оба с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$), 2.81-2.93 (м, 2H, SCH_2 , $\text{SCH}(\text{CH}_3)$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.3, 13.6, 14.1, 14.8, 22.7, 23.8, 25.5, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 30.6, 31.9, 33.7, 76.6, 77.0, 77.4. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 ,

δ , м.д.): 3.01, 5.80. Найдено (%): C, 69.85; H, 12.34; S, 7.25; Si, 6.65. $C_{25}H_{52}OSSi$. Вычислено (%): C, 70.02; H, 12.22; S, 7.48; Si, 6.55.

1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этан (3). Все синтетические операции проводили в атмосфере аргона, минимизируя контакт реакционной смеси с солнечным светом. К суспензии 5.12 г (0.1350 моль) ЛАГ в 50 мл осушенного ТГФ при перемешивании медленно прикапали раствор 19.28 г (0.0450 моль) соединения **2** в 120 мл осушенного ТГФ. В процессе прикапывания и далее в течение ~1 ч наблюдался легкий разогрев смеси. По окончании прикапывания перемешивали смесь при комнатной температуре в течение 5 ч. Далее разложили избыточный ЛАГ и скоагулировали образовавшийся осадок, медленно (по каплям) добавив к смеси при перемешивании (в сильном токе аргона и в присутствии ледяной бани 0-5⁰С) 64 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl . Раствор отделили от осадка декантацией, осадок трижды промыли небольшим количеством гексана и соединили вытяжку с раствором. Полученный раствор однократно (промывные воды нейтральные) отмыли водой с высаливателем ($NaCl$). Органический слой выдерживали сутки над безводным Na_2SO_4 , затем отфильтровали и упарили от летучих в вакууме (1 Торр). Получили 16.62 г прозрачной бесцветной жидкости с характерным сернистым запахом. Чистота по методу ГПХ составила 100% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта 96%.

Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): -0.06, -0.00 (оба с, 3H, $SiCH_3$); 0.41-0.65 (м, 4H, $SiCH_2$); 0.80-0.99 (м, 8H, CH_3 , $SiCH_2CH_2S$); 1.15-1.38 (м, 32H, CH_2); 1.49 (т, 1H, HS, $J=6.7$); 2.51-2.64 (м, 2H, SCH_2 , $SCH(CH_3)$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): -5.3, 13.6, 14.1, 20.6, 20.8, 22.7, 23.7, 29.2, 29.3, 29.6, 31.9, 33.7, 76.5, 77.0, 77.4. ^{29}Si ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.15, 6.46. Найдено (%): C, 71.40; H, 13.07; S, 8.20; Si, 7.37. $C_{23}H_{50}SSi$. Вычислено (%): C, 71.42; H, 13.03; S, 8.29; Si, 7.26.

10-хлороундецен. Соединение было получено в соответствии с методикой [128] из 50 г (0.30 моль) ундеценола-1 и 107.07 г (0.90 моль) тионилхлорида. Целевой продукт выделяли вакуумной разгонкой при $p = 1$ mbar. Целевую фракцию собирали при $T = 76-78^{\circ}C$. Получили 38.44 г прозрачной бесцветной жидкости. Чистота по методу ГЖХ >99%. Выход целевого продукта 68%.

Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.20-1.50 (м, 12H, CH_2); 1.69-1.83 (м, 2H, $HOCH_2CH_2$); 2.03 (квадр, 2H, $CH_2CH=CH_2$, $J=7.0$); 3.52 (т, 2H, $ClCH_2$, $J=6.8$); 4.88-5.04 (м, 2H, $=CH_2$); 5.71-5.89 (м, 1H, $=CH$).

Аллилмагнийхлорид. Все операции проводились в среде аргона. К суспензии 46 г (1.8922 моль) магния в виде стружки, предварительно прогретого и активированного кристалликом йода, в 50 мл осушенного ТГФ при интенсивном перемешивании прикапывали раствор 47.93 г (0.6264 моль) аллилхлорида в 150 мл осушенного ТГФ со скоростью 1 капля/сек. На всем протяжении процесса прикапывания наблюдался разогрев смеси. По окончании прикапывания охладили смесь до комнатной температуры, после чего перенесли раствор декантацией в заранее градуированную колбу. Получили ~200 мл раствора. Содержание аллилмагнийхлорида в полученном растворе определяли методом обратного титрования. Для этого 1 мл раствора аллилмагнийхлорида нейтрализовали в 25 мл 0.1 Н водного раствора HCl. Полученную смесь титровали водным раствором NaOH с нормальностью 0.0955 Н в присутствии индикатора бромфенолового синего. Молярную концентрацию (C_{AlMgCl} , моль/л) аллилмагнийхлорида вычисляли по следующей формуле:

$$C_{AlMgCl} = \frac{C_{HCl}}{V_{AlMgCl}} \left[V_{HCl} - \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{C_{HCl}} \right] \quad (2.6)$$

где C_{HCl} и C_{NaOH} – молярные концентрации растворов HCl и NaOH, моль/л;

V_{HCl} и V_{NaOH} – объемы растворов HCl (исходный) и NaOH (пошедший на титрование), мл;

V_{AlMgCl} – исследуемый объем раствора аллилмагнийхлорида, мл.

Содержание аллилмагнийхлорида в растворе составило 2.20 моль/л (~0.44 моль). Выход продукта ~70%.

10-хлороундецилметилдиаллилсилан (4). Все синтетические операции проводились в среде аргона. К смеси, содержащей 20 г (0.1060 моль) 10-хлороундецена, 13.46 г (0.1170 моль) метилдихлорсилана и 120 мл осушенного гексана при перемешивании добавили 150 мкл раствора катализатора Карстеда. Перемешивали смесь при комнатной температуре в течение 4 часов. Ход реакции контролировали по исчезновению сигналов двойных связей в спектрах 1H ЯМР. Полученный раствор при перемешивании и температуре 0-5°C медленно прикапали к 200 мл раствора аллилмагнийхлорида (0.44 моль) в ТГФ. По окончании прикапывания перемешивали полученную смесь при 0-5°C в течение 5 ч, после чего разложили остаточный реактив Гриньяра и скоагулировали образовавшийся осадок, добавив к смеси 80 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl . Раствор отделили от осадка декантацией, осадок промыли гексаном и вытяжку соединили с основным раствором. Суммарный раствор отмывали водой с высаливателем (NaCl) до нейтральной реакции промывных вод. Органический

слой выдерживали в течение суток над безводным Na_2SO_4 , затем упарили от летучих и пропустили через слой силикагеля от остатков платинового катализатора, элюент – толуол. Раствор снова упарили от летучих в вакууме ($p = 1 \text{ mbar}$). Целевой продукт выделяли вакуумной разгонкой остатка при $p = 1 \text{ mbar}$ в атмосфере аргона. Целевую фракцию собирали при $T = 172\text{-}174^\circ\text{C}$. Получили 27.40 г прозрачной бесцветной жидкости. Чистота по методу ГЖХ $>99\%$. Выход целевого продукта 82%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.03 (с, 3H, SiCH_3); $0.45\text{-}0.62$ (м, 2H, SiCH_2); $1.15\text{-}1.48$ (м, 16H, CH_2); $1.52, 1.55$ (д, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=7.7$); $1.68\text{-}1.82$ (м, 2H, ClCH_2CH_2); 3.52 (т, 2H, ClCH_2 , $J=6.8$); 4.74 (т, 4H, $=\text{CH}_2$, $J=8.7$); $5.66\text{-}5.87$ (м, 2H, $=\text{CH}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): $-5.9, 13.0, 21.4, 23.5, 26.9, 28.9, 29.2, 29.4, 29.5, 32.6, 33.6, 45.1, 76.6, 77.0, 77.4, 112.9, 134.8$. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.90 . Найдено (%): C, 68.46; H, 11.15; Cl, 11.41; Si, 9.12. $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ClSi}$. Вычислено (%): C, 68.63; H, 11.20; Cl, 11.25; Si, 8.92.

Метилдигексилсилан. Все синтетические операции проводились в среде аргона. К 12.5 г (0.5142 моль) Mg в виде мелкой стружки, предварительно активированному йодом, для инициирования реакции прикапали при перемешивании раствор 5.88 г (0.0356 моль) 1-бромгексана в 30 мл осушенного ТГФ. Дождались начала разогрева и затем при интенсивном перемешивании со скоростью 1 капля/сек прикапали к полученной смеси раствор 19.96 г (0.1735 моль) метилдихлорсилана и 58.80 г (0.3562 моль) 1-бромгексана в 120 мл осушенного ТГФ. По окончании прикапывания добавили к смеси 100 мл осушенного гексана для разбавления смеси и далее кипятили смесь в течение 7 часов. После этого прикапали к смеси 250 мл 1N водного раствора HCl для разложения избытка гексилмагнийбромида и растворения образовавшегося в ходе реакции осадка. Получили двухфазную систему. Органический слой отмывали водой с высаливателем (NaCl) до нейтральной реакции промывных вод, затем сутки выдерживали над безводным Na_2SO_4 , после чего полученный раствор упарили от летучих в вакууме ($p = 1 \text{ mbar}$). Целевой продукт выделяли вакуумной разгонкой остатка при $p = 2 \text{ mbar}$ в атмосфере аргона. Целевую фракцию собирали при $T = 103\text{-}106^\circ\text{C}$. Получили 34.37 г прозрачной бесцветной жидкости. Чистота по методу ГЖХ $>99\%$. Выход целевого продукта 92%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $0.01, 0.03$ (д, 3H, SiCH_3); $0.46\text{-}0.68$ (м, 4H, SiCH_2); 0.87 (т, 6H, CH_3 , $J = 6.8$); $1.18\text{-}1.42$ (м, 16H, CH_2); $3.69\text{-}3.80$ (м, 1H, SiH).

Хлорпроизводное дендрона (5). К смеси 14 г (0.0444 моль) соединения 4 и 19.12 г (0.0891 моль) метилдигексилсилана добавили 100 мкл раствора платинового

катализатора. Перемешивали полученную смесь при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 27 ч, затем добавили еще 10 мкл платинового катализатора и перемешивали еще в течение 6 ч при $T = 50^\circ\text{C}$. Контроль реакции осуществляли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.74 и 5.66-5.87 м.д. на спектре ^1H ЯМР. Полученную смесь дважды пропустили через слой силикагеля для избавления от остатков катализатора, элюент – гексан. Раствор упарили от летучих. Получили 31.31 г прозрачной бесцветной вязкой жидкости. Чистота по методу ГПХ составила 100% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта 95%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.10 (с, 9H, SiCH_3); 0.38-0.59 (м, 18H, SiCH_2); 0.87 (т, 12H, CH_3 , $J = 6.2$); 1.14-1.48 (м, 52H, CH_2); 1.68-1.82 (м, 2H, ClCH_2CH_2); 3.52 (т, 2H, ClCH_2 , $J = 6.6$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.1, -5.0, 13.9, 14.0, 14.1, 18.4, 18.7, 18.8, 22.6, 23.8, 23.9, 26.8, 28.9, 29.3, 29.4, 29.5, 31.5, 32.6, 33.4, 33.8, 45.0, 76.5, 76.9, 77.3. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.61, 2.21. Найдено (%): C, 71.26; H, 12.94; Cl, 4.57; Si, 11.13. $\text{C}_{44}\text{H}_{95}\text{ClSi}_3$. Вычислено (%): C, 71.04; H, 12.87; Cl, 4.76; Si, 11.33.

Тиоацетоксипроизводное дендрона (6). Все синтетические операции проводили в среде аргона. К суспензии 1.67 г (0.0121 моль) K_2CO_3 в 80 мл осушенного ДМФА при перемешивании и в присутствии ледяной бани ($T = 0-5^\circ\text{C}$) прикапали 1.84 г (0.0242 моль) тиоуксусной кислоты. Перемешивали смесь в течение 30 минут при $T = 0-5^\circ\text{C}$, затем еще 30 минут при $T_{\text{комн.}}$ до полного растворения K_2CO_3 . К полученной смеси прикапали раствор 12 г (0.0161 моль) соединения **5** в 80 мл осушенного ТГФ. Перемешивали смесь при $T = 40^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов ClCH_2 - при δ 3.52 м.д. на спектре ^1H ЯМР. Раствор затем отфильтровали от образовавшегося осадка, осадок затем промыли гексаном и вытяжку соединили с основным раствором. Раствор упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Остаток растворили в гексане и полученный раствор 5 раз промыли водой с высаливателем (NaCl). Раствор сутки выдерживали над безводным Na_2SO_4 , после чего упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ mbar). Получили 12.50 г прозрачной оранжевой низковязкой жидкости сернистым запахом. Чистота по методу ГПХ составила 100% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта 99%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.10 (с, 9H, SiCH_3); 0.39-0.58 (м, 18H, SiCH_2); 0.87 (т, 12H, CH_3 , $J = 6.4$); 1.15-1.40 (м, 52H, CH_2); 1.47-1.63 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.31 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$); 2.85 (т, 2H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2$, $J = 7.3$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.1, -5.0,

13.9, 14.0, 14.1, 18.4, 18.7, 18.8, 22.6, 23.8, 23.9, 26.8, 28.8, 29.1, 29.4, 29.5, 29.6, 31.6, 33.5, 33.8, 76.5, 77.0, 77.4. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.61, 2.17. Найдено (%): С, 70.29; Н, 12.52; S, 4.01; Si, 10.79. $\text{C}_{46}\text{H}_{98}\text{OSSi}_3$. Вычислено (%): С, 70.51; Н, 12.61; S, 4.09; Si, 10.75.

Меркаптопроизводное дендрона (7). Соединение получали по методике аналогичной получению соединения **3** восстановлением 12.50 г (0.0160 моль) соединения **6** 2.43 г (0.0640 моль) ЛАГа. Для проведения реакции использовали 120 мл осушенного ТГФ. После выделения получили 11.42 г прозрачной бесцветной изковязкой жидкости с сернистым запахом. Чистота по методу ГПХ составила >99% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта 96%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.09 (с, 9H, SiCH_3); 0.41-0.60 (м, 18H, SiCH_2); 0.88 (т, 12H, CH_3 , $J = 6.3$); 1.17-1.42 (м, 53H, CH_2 , HS); 1.53-1.67 (м, 2H, HSCH_2CH_2); 2.51 (квадр, 2H, HSCH_2 , $J = 7.5$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.01, -4.96, 13.96, 14.0, 14.2, 18.8, 18.9, 22.7, 23.9, 24.0, 24.7, 28.4, 29.1, 29.4, 29.6, 29.7, 31.6, 33.5, 33.9, 34.1, 76.6, 77.0, 77.4. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.60, 2.21. Найдено (%): С, 71.04; Н, 13.02; S, 4.14; Si, 11.40. $\text{C}_{44}\text{H}_{96}\text{SSi}_3$. Вычислено (%): С, 71.26; Н, 13.05; S, 4.33; Si, 11.36.

Диметилдецилсилан. Все синтетические операции проводили в атмосфере аргона. К суспензии 16.06 г (1.5600 моль) магния в виде стружки, предварительно прогретой и активированной небольшим количеством йода, в 100 мл осушенного ТГФ при перемешивании медленно прикапывали раствор 119.3 г (1.2500 моль) 1-бромдекана в 150 мл осушенного ТГФ. На начальном этапе нагревали смесь до кипения для запуска реакции, затем нагрев убрали и процесс шел с саморазогревом. По окончании прикапывания полученную смесь охладили до комнатной температуры и начали медленно прикапывать к ней раствор 40 г (0.4228 моль) диметилхлорсилана в 100 мл осушенного ТГФ. По окончании прикапывания кипятили смесь при перемешивании в течение 4 ч. Далее разложили остаточный реактив Гриньяра – децилмагнибромид - и растворили образовавшийся осадок, медленно добавив к смеси при перемешивании 300 мл 1N водного раствора HCl . Получили двухфазную систему. В органическую фазу добавили 100 мл гексана и далее отмывали ее водой с высаливателем (NaCl) до нейтральной реакции промывных вод. Органический слой выдерживали сутки над безводным Na_2SO_4 , затем упарили от летучих при $p_{\text{атм}}$ до температуры кипения гексана, затем остаток разогнали в вакууме ($p = 1$ Торр). Собрали 36.23 г целевой фракции ($T_{\text{кип}} =$

69⁰С) в виде бесцветной прозрачной жидкости. Содержание основного вещества по ГЖХ 99%. Выход целевого продукта 43%.

Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.04, 0.05 (д, 6H, SiCH₃); 0.50-0.61 (м, 2H, SiCH₂); 0.87 (т, 3H, CH₃, J=6.5 Гц); 1.20-1.37 (м, 16H, CH₂); 3.76-3.87 (м, 1H, SiH).

2.3.2. Синтез серусодержащих карбосилановых дендримеров

Тетрааллилсилан. Получали согласно методике [237]. Все синтетические операции проводили в атмосфере аргона. К смеси 23 г (0.9150 моль) магния в виде стружки, предварительно активированного йодом, и 30 мл осушенного ТГФ при перемешивании прикапали 1.88 г (0.0310 моль) аллилхлорида для активирования реакции. Затем при перемешивании прикапывали смесь 48.30 г (0.8050 моль) аллилхлорида и 22.20 г (0.1310 моль) тетрахлорсилана в 200 мл осушенного ТГФ и 100 мл осушенного гексана, со скоростью, равной скорости скапывания с обратного холодильника. По окончании прикапывания кипятили смесь в течение 20 ч. Разложили избыточный реактив Гриньяра и скоагулировали образовавшийся осадок, прикапав к смеси насыщенный водный раствор NH₄Cl. Раствор отделили от осадка декантацией и промывали водой с высаливателем (NaCl) до нейтральной реакции промывных вод. Органический слой выдерживали сутки над безводным Na₂SO₄. Раствор упарили от летучих в вакууме (p = 1 Торр, T_{комн.}). Остаток разогнали в вакууме (p = 1 Торр). Целевую фракцию собирали при T_{кип}=54-56⁰С. Получили 23.25 г прозрачной бесцветной жидкости. Чистота продукта по методу ГЖХ – 99%. Выход целевого продукта 93%.

Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.59, 1.62 (д, 8H, SiCH₂, J = 8.1), 4.90 (т, 8H, =CH₂, J = 8.3), 5.68-5.88 (м, 4H, =CH).

Дендример G1-4S-Si(Bu)₂. Все синтетические операции проводились в атмосфере аргона. Раствор 1.00 г (0.0052 моль) тетрааллилсилана, 4.13 г (0.0229 моль) 3-(меркаптопропил(метил)диметоксисилана, 0.0512 г (0.281 ммоль) бензофенона в 25 мл осушенного ТГФ облучали УФ лампой в течение 30 минут при перемешивании и комнатной температуре. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.90 и 5.68-5.88 м.д. в спектре ¹Н ЯМР. Полученную после облучения реакционную смесь прибавляли по каплям при перемешивании к 16 мл охлажденного до 0⁰С 1.6 М раствора н-бутиллития в гексане. Смесь перемешивали в

течение 20 минут при 0°C и затем в течение 4 ч при комнатной температуре. Избыточный *n*-бутиллитий разложили 2 мл метанола. Реакционную смесь промывали водой до нейтральной среды и выдерживали сутки над безводным Na₂SO₄. Раствор упарили от летучих в вакууме (p = 1 Торр). Получили 5.08 г прозрачной светло-желтой вязкой жидкости. Содержание целевого вещества в сырце по данным ГПХ составило 87%. Продукт был выделен ручной препаративной хроматографией. После выделения получили 4.15 г вещества. Выход продукта 71%.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): -0.08 (с, 12H, SiCH₃); 0.42-0.70 (м, 32H, SiCH₂); 0.87 (т, 24H, CH₃, J = 6.8); 1.16-1.40 (м, 32H, CH₂); 1.46-1.64 (м, 16H, SCH₂CH₂), 2.49 (т, 16H, SCH₂, J = 7.6). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -5.2 (SiCH₃); 12.0 (SiCH₂CH₂CH₂S); 13.5 (Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃); 13.7 (SCH₂CH₂CH₂SiCH₃); 13.8 (CH₃); 24.4 (CH₂CH₂S); 24.5 (SCH₂CH₂); 26.1 (Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃); 26.7 (Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃); 36.1 (SCH₂). ²⁹Si ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 3.07 (SiCH₂CH₂CH₂S); 3.21 (SiCH₃). Найдено (%): C, 64.45; H, 11.94; S, 11.66; Si, 12.30. C₆₀H₁₃₂S₄Si₅. Вычислено (%): C, 64.21; H, 11.85; S, 11.43; Si, 12.51.

Дендример G1-8S-Dec. Раствор 1.51 г (0.0022 моль) дендримера G1-All, 3.38 г (0.0194 моль) 1-декантиола, 0.0394 г (0.216 ммоль) бензофенона в 23 мл осушенного ТГФ облучали УФ лампой в течение 1 ч при перемешивании в атмосфере аргона при комнатной температуре. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.83 и 5.64-5.86 м.д. в спектре ¹H ЯМР. К облученному раствору добавляли 30 мл осушенного ТГФ и высадили продукт 95 мл этанола. Верхний слой собрали. Остаток упарили от летучих в вакууме (p = 1 Торр). Получили 3.62 г (79 %) вязкой жидкости светло-желтого цвета. Содержание целевого продукта по методу ГПХ составило 100% (элюент – ТГФ).

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): -0.05 (с, 12H, SiCH₃); 0.45-0.67 (м, 32H, SiCH₂); 0.87 (т, 24H, CH₃, J = 6.7); 1.16-1.43 (м, 120H, CH₂); 1.46-1.64 (м, 32H, SCH₂CH₂), 2.47 (т, 16H, SCH₂, J = 7.3); 2.49 (т, 16H, CH₂S, J = 7.4). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -5.2 (SiCH₃); 13.5 (Si(CH₃)CH₂CH₂CH₂S); 14.1(CH₃); 17.6 (SiCH₂); 18.5 (SiCH₂CH₂CH₂Si); 18.8 (SiCH₂CH₂CH₂SiCH₃); 22.6(CH₂CH₃); 24.4 (SiCH₂CH₂CH₂S); 29.0 (S(CH₂)₂CH₂); 29.3 (S(CH₂)₂CH₂(CH₂)₃CH₂); 29.6 (S(CH₂)₄CH₂CH₂); 29.8 (SCH₂CH₂); 31.9 (CH₂CH₂CH₃); 32.2 (SCH₂); 36.1 (CH₂S). ²⁹Si ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0.47 (SiCH₂); 2.52 (SiCH₃). Найдено (%): C,

68.99; H, 12.12; S, 12.11; Si, 6.84. $C_{120}H_{252}S_8Si_5$. Вычислено (%): C, 68.89; H, 12.14; S, 12.26; Si, 6.71.

Дендример G3-32S-Dec. Раствор 1.11 г (0.2980 ммоль) дендримера G3-All, 1.83 г (0.0105 моль) 1-декантиола, 0.0197 г (0.1080 ммоль) бензофенона в 14 мл осушенного ТГФ облучали УФ лампой в течение 3 ч в атмосфере аргона при перемешивании и комнатной температуре. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.85 и 5.66-5.87 м.д. в спектре 1H ЯМР. Облученную смесь упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 2.72 г вязкой жидкости светло-желтого цвета. Содержание целевого продукта в смеси по данным ГПХ составило 72%. Целевой продукт выделяли препаративной хроматографией.

Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): -0.09, -0.05 (оба с, 84H, $SiCH_3$); 0.45-0.66 (м, 176H, $SiCH_2$); 0.87 (т, 96H, CH_3 , $J = 6.3$); 1.15-1.44 (м, 504H, CH_2); 1.46-1.64 (м, 128H, SCH_2CH_2), 2.47 (т, 64H, SCH_2 , $J = 7.5$); 2.49 (т, 64H, CH_2S , $J = 7.4$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): -5.0, -5.1 ($SiCH_3$); 13.5 ($Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2S$); 14.1(CH_3); 17.8 ($SiCH_2$); 18.5 ($SiCH_2CH_2CH_2Si$); 18.9 ($Si(CH_3)CH_2$); 22.7 (CH_2CH_3); 24.3 ($SiCH_2CH_2CH_2S$); 28.9 ($S(CH_2)_2CH_2$); 29.4 ($S(CH_2)_2CH_2(CH_2)_3CH_2$); 29.6 ($S(CH_2)_4CH_2CH_2$); 29.7 (SCH_2CH_2); 31.9 ($CH_2CH_2CH_3$); 32.2 (SCH_2); 36.1 (CH_2S). ^{29}Si ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0.78 ($SiCH_2CH_2CH_2Si$); 0.90 ($Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2Si$); 2.53 ($Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2S$). Найдено (%): C, 67.92; H, 12.04; S, 10.91; Si, 8.95. $C_{528}H_{1116}S_{32}Si_{29}$. Вычислено (%): C, 68.14; H, 12.09; S, 11.02; Si, 8.75.

Дендример G6-256S-Dec. Получали аналогично дендримеру G3-32S-Dec облучением раствора 0.25 г (0.0078 ммоль) дендримера G6-All, 0.49 г (0.0028 моль) 1-декантиола, 0.0046 г (0.0250 ммоль) бензофенона в 7 мл осушенного ТГФ. Облучение вели в течение 5 ч. После удаления летучих из реакционной смеси ($p = 1$ Торр) получили 0.784 г воскообразного вещества белого цвета. Содержание целевого продукта в смеси по данным ГПХ составило 75%. Целевой продукт выделяли препаративной хроматографией (элюент – ТГФ). После очистки получили 0.18 г воскообразного вещества белого цвета. Чистота по методу ГПХ составила 99% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта после очистки составил 31%.

Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): -0.17-0.08 (м, 756H, $SiCH_3$); 0.40-0.69 (м, 1520H, $SiCH_2$); 0.87 (т, 768H, CH_3 , $J = 6.8$); 1.17-1.43 (м, 4600H, CH_2); 1.45-1.66, 1.69-1.89 (м, 512H, SCH_2CH_2), 2.40-2.55 (м, 1024H, SCH_2). Найдено (%): C, 67.70; H, 12.11; S, 10.25; Si, 9.50. $C_{4336}H_{9180}S_{256}Si_{253}$. Вычислено (%): C, 67.95; H, 12.07; S, 10.71; Si, 9.27.

Дендример G4-32S-Si(Dec)₂. Раствор 0.42 г (0.0001 ммоль) дендримера G3-All, 2.82 г (0.0073 моль) 1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этана **3**, 0.0137 г (0.0752 ммоль) бензофенона в 33 мл осушенного ТГФ облучали двумя УФ лампами в течение 11 ч в атмосфере аргона при перемешивании и комнатной температуре. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.85 и 5.66-5.87 м.д. в спектре ¹H ЯМР. Облученную смесь упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Облученную смесь упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Остаток растворили в 20 мл МТБЭ и высадили 50 мл этанола. Верхний слой собрали. Остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 2.03 г сырца в виде прозрачной вязкой желтоватой жидкости. Содержание целевого продукта в сырце по данным ГПХ составило 54%. Целевой продукт выделяли препаративной хроматографией (элюент – ТГФ). После очистки получили 1.10 г прозрачной высоковязкой желтоватой жидкости. Чистота по методу ГПХ составила 99% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта после очистки составил 60%.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): -0.13-0.04 (м, 180H, SiCH₃); 0.44-0.65, 0.79-0.92 (оба м, 560H, SiCH₂, CH₃); 1.17-1.39 (м, 1080H, CH₂); 1.46-1.61, 1.65-1.86 (оба м, 64H, SCH₂CH₂), 2.43-2.71 (м, 128H, SCH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): -5.2, 13.6, 13.7, 14.1, 14.9, 18.4, 22.7, 23.7, 23.8, 24.2, 27.7, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 33.7, 35.8, 76.5, 77.0, 77.4. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 0.86, 1.40, 2.51, 2.62, 2.75, 4.28. Найдено (%): C, 70.22; H, 12.52; S, 6.21; Si, 10.84. C₉₄₄H₂₀₁₂S₃₂Si₆₁. Вычислено (%): C, 70.40; H, 12.59; S, 6.37; Si, 10.64.

Дендример G5-32S-D(Si₂). Получали аналогично дендримеру **G4-32S-Si(Dec)₂** облучением раствора 0.20 г (0.0540 ммоль) дендримера G3-All, 2.55 г (0.0034 моль) тиола **7**, 0.0063 г (0.0346 ммоль) бензофенона в 27 мл осушенного ТГФ двумя УФ лампами в течение 17 ч в атмосфере аргона при перемешивании и комнатной температуре. После однократного высаживания из раствора в МТБЭ этанолами отгонки летучих ($p = 1$ Торр) получили 2.04 г сырца в виде прозрачной вязкой жидкости желто-зеленого цвета. Содержание целевого продукта в сырце по данным ГПХ составило 41%. Целевой продукт выделяли препаративной хроматографией (элюент – ТГФ). После очистки получили 0.69 г прозрачной высоковязкой жидкости желто-зеленого цвета. Чистота по методу ГПХ составила 99% (элюент – ТГФ). Выход целевого продукта после очистки составил 46%.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): -0.14-0.05 (м, 372H, SiCH₃); 0.40-0.67 (м, 752H, SiCH₂); 0.87 (т, 384H, CH₃, $J = 6.7$); 1.17-1.39 (м, 1720H, CH₂); 1.47-1.63, 1.69-1.88

(оба м, 128H, SCH₂CH₂), 2.38-2.78 (м, 128H, SCH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -5.1, -5.0, 13.9, 14.1, 18.5, 18.8, 22.6, 23.9, 24.0, 29.1, 29.5, 29.7, 31.6, 32.3, 33.5, 33.9, 36.1, 76.5, 77.0, 77.4. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0.91, 1.16, 1.40, 1.46, 1.59, 1.77, 1.95, 2.02, 2.20, 2.52, 2.64, 2.78. Найдено (%): C, 70.72; H, 12.91; S, 3.50; Si, 12.52. C₁₆₁₆H₃₄₈₄S₃₂Si₁₂₅. Вычислено (%): C, 70.69; H, 12.79; S, 3.74; Si, 12.78.

2.3.3. Синтез серусодержащих СР ПКС

Сверхразветвленный поли(аллил)карбосилановый полимер ПКС-Ал.
Получали по известной методике [128] с количественным выходом из 49.22 г (0.3898 моль) метилдиаллилсилана растворенного в 70 мл осушенного гексана. в присутствии 70 мкл раствора катализатора Карстеда.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): -0.12-0.02 (м, 3H, SiCH₃); 0.46-0.67 (м, 4H, SiCH₂); 1.21-1.40 (м, 2H, CH₂); 1.52 (т, 2H, SiCH₂CH=CH₂, J = 8.05); 4.75-4.90 (м, 2H, =CH₂); 5.65-5.87 (м, 1H, =CH).

Сверхразветвленный поли(бутилтио)карбосилановый полимер ПКС-S-Bu.
Раствор 7.06 г (0.0560 моль) ПКС-Ал, 6.31 г (0.0700 моль) 1-бутантиола и 0.23 г (0.0013 моль) бензофенона в 60 мл осушенного ТГФ облучали УФ лампой (максимум излучения при длине волны 365 нм) при перемешивании и комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 30 минут. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ¹H ЯМР. Полученную после облучения смесь высадили 200 мл метанола. Верхний слой собрали, к остатку добавили 20 мл осушенного ТГФ и полученный раствор снова высадили 70 мл метанола. Верхний слой собрали. Процедуру повторили. Остаток упарили от летучих в вакууме (p = 1 Торр). Получили 10.93 г прозрачной желтоватой вязкой жидкости. Выход продукта 90%.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): -0.13-0.02 (м, 3H, SiCH₃); 0.45-0.68 (м, 6H, SiCH₂); 0.90 (т, 3H, CH₃, J=7.1 Гц); 1.17-1.64 (м, 8H, CH₂); 2.49 (т, 4H, SCH₂, J=7.2 Гц). Найдено (%): C, 60.91; H, 11.35; S, 14.75; Si 12.79. C₁₁H₂₄SSi. Вычислено (%): C, 61.09; H, 11.10; S, 14.82; Si, 12.99.

Сверхразветвленный поли(децилтио)карбосилановый полимер ПКС-S-Dec.
Получали аналогично полимеру ПКС-S-Bu облучением УФ лампой раствора 7.01 г

(0.0555 моль) **ПКС-АII**, 12.61 г (0.0694 моль) 1-декантиола и 0.24 г (0.0013 моль) бензофенона в 140 мл осушенного ТГФ. После высаживания получили 14.13 г прозрачной желтоватой вязкой жидкости. Выход продукта 85%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.15-0.03 (м, 3H, SiCH_3); 0.43-0.68 (м, 6H, SiCH_2); 0.87 (т, 3H, CH_3 , $J=6.4$ Гц); 1.18-1.43 (м, 16H, CH_2); 1.45-1.65 (м, 4H, SCH_2CH_2); 2.42-2.55 (м, 4H, SCH_2). Найдено (%): C, 67.99; H, 12.18; S, 10.79; Si 9.16. $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{SSi}$. Вычислено (%): C, 67.92; H, 12.07; S, 10.67; Si, 9.34.

Сверхразветвленный поли(циклогексилтио)карбосилановый полимер ПКС-S-суHex. Получали аналогично полимеру **ПКС-S-Vu** облучением УФ лампой раствора 2.45 г (0.0194 моль) **ПКС-АII**, 2.81 г (0.0242 моль) циклогексилмеркаптана и 0.08 г (0.0004 моль) бензофенона в 24 мл осушенного ТГФ. Раствор облучали в течение 1 часа. После высаживания получили 3.89 г прозрачной желтоватой вязкой жидкости. Выход продукта 83%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.13-0.06 (м, 3H, SiCH_3); 0.45-0.71 (м, 6H, SiCH_2); 1.12-1.42, 1.44-2.05 (м, 14H, CH_2); 2.45-2.70 (м, 3H, CH_2SCH). Найдено (%): C, 64.24; H, 10.78; S, 13.02; Si 11.46. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{SSi}$. Вычислено (%): C, 64.39; H, 10.81; S, 13.22; Si, 11.58.

Сверхразветвленный поли[метилди(метокси)силил]пропилтиокарбосилановый полимер ПКС-S-Si(OMe)₂. Все операции проводились в атмосфере аргона. Раствор 0.904 г (0.0072 моль) **ПКС-АII**, 1.62 г (0.0090 моль) 3-меркаптопропилметилдиметоксисилана и 0.0030 г (0.0162 ммоль) бензофенона в 8 мл осушенного ТГФ и 4 мл осушенного метанола облучали УФ лампой (максимум излучения при длине волны 365 нм) при перемешивании и комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 30 минут. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ^1H ЯМР. Полученную после облучения смесь высадили 46 мл осушенного метанола. Верхний слой собрали, остаток дважды промыли 20×2 мл осушенного метанола. Верхний слой собрали. Остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 1.68 г прозрачной желтоватой высоковязкой жидкости. Выход продукта 76%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.12÷-0.04(м, 3H, SiCH_3); 0.10 (с, 3H, $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)$); 0.45-0.64, 0.66-0.78 (оба м, 8H, SiCH_2); 1.17-1.36 (м, 2H, CH_2); 1.44-1.72 (м,

4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2.44-2.55 (м, 4H, SCH_2); 3.50 (с, 6H, OCH_3). Найдено (%): С, 51.15; Н, 9.73; S, 10.26; Si, 18.11. $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{SSi}_2$. Вычислено (%): С, 50.93; Н, 9.86; S, 10.46; Si, 18.32.

Сверхразветвленный поли[дibuтил(метил)силил]пропилтиокарбосилановый полимер ПКC-S-Si(Bu)₂. Получали аналогично дендримеру **G1-4S-Si(Bu)₂**. Все синтетические операции проводились в атмосфере аргона. Раствор 0.868 г (0.0069 моль) **ПКC-All**, 1.55 г (0.0086 моль) 3-меркаптопропилметилдиметоксисилана, 0.0282 г (0.1548 ммоль) бензофенона в 10 мл осушенного ТГФ облучали УФ лампой (максимум излучения при длине волны 365 нм) в течение 30 мин при перемешивании и комнатной температуре. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ¹H ЯМР. К полученной после облучения реакционной смеси при перемешивании и в присутствии ледяной бани (0-5°C) прикапали 16.2 мл 1.6 М раствора н-бутиллития в гексане и 22 мл осушенного ТГФ. При этом наблюдалось выпадение осадка. Далее перемешивали смесь в следующем температурном режиме: 2 ч при T = 0-5°C, затем 2 ч при T_{комн} и далее 2 ч при T = 50°C. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов групп -OCH₃ при δ 3.50 м.д. в спектре ¹H ЯМР. К смеси при перемешивании прикапали 1 мл метанола для разложения избытка н-бутиллития. К полученной смеси добавили ~50 мл гексана и далее отмывали ее водой с высаливателем (NaCl) до нейтральной реакции промывных вод. Органический слой выдерживали сутки над безводным Na₂SO₄, затем упарили от летучих в вакууме (p = 1 Торр). Остаток (2.53 г) растворили в 15 мл МТБЭ и высадили 15 мл этанола. Верхний слой собрали. Остаток растворили в 10 мл МТБЭ и высадили 15 мл этанола. Повторили процедуру. Полученный остаток упарили от летучих в вакууме (p = 1 Торр). Получили 1.65 г высоковязкой прозрачной желтой жидкости. Выход продукта 67%.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): -0.12÷-0.01 (м, 6H, SiCH₃); 0.43-0.66 (м, 12H, SiCH₂); 0.87 (т, 6H, CH₃, J=7.0); 1.16-1.39 (м, 10H, CH₂); 1.47-1.63 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2.49 (т, 4H, SCH_2 , J=7.3). Найдено (%): С, 63.72; Н, 11.72; S, 9.17; Si, 15.37. $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{SSi}_2$. Вычислено (%): С, 63.61; Н, 11.80; S, 8.94; Si, 15.65.

Сверхразветвленный поли[(метилдидецилсилил)этилтио]карбосилановый полимер ПКC-S-Si(Dec)₂. Получали аналогично полимеру **ПКC-S-Bu** облучением двумя УФ лампами раствора 0.36 г (0.0029 моль) **ПКC-All**, 2.24 г (0.0058 моль) 1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этана **3** и 0.0159 г (0.0873 ммоль) бензофенона в 26 мл осушенного

ТГФ при удвоенной интенсивности УФ-излучения в течение 10 ч в атмосфере аргона при перемешивании и комнатной температуре. Облученную смесь упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Остаток растворили в 25 мл МТБЭ и высадили 40 мл этанола. Верхний слой собрали, к остатку добавили 10 мл МТБЭ и полученный раствор снова высадили 15 мл этанола. Верхний слой собрали. Процедуру повторили. Остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 1.21 г прозрачной желто-зеленой высоковязкой жидкости. Выход продукта 81%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.13-0.04 (м, 6H, SiCH_3); 0.41-0.68, 0.78-0.93 (оба м, 18H, SiCH_2 , CH_3); 1.13-1.37 (м, 34H, CH_2); 1.45-1.62 (м, 2H, SCH_2CH_2); 2.51 (т, 4H, SCH_2 , $J = 8.8$). Найдено (%): C, 70.42; H, 12.76; S, 6.07; Si, 10.73. $\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{SSi}_2$. Вычислено (%): C, 70.23; H, 12.57; S, 6.25; Si, 10.95.

Сверхразветвленный серусодержащий полимер ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}. Получали облучением двумя УФ лампами раствора 0.23 г (0.0019 моль) **ПКС-АII**, 2.82 г (0.0038 моль) тиола **7** и 0.0104 г (0.0571 ммоль) бензофенона в 31 мл осушенного ТГФ при удвоенной интенсивности УФ-излучения до максимально полученной конверсии аллильных групп – 90% в течение 5 ч в атмосфере аргона при перемешивании и комнатной температуре. Далее загрузили в реакционную смесь 0.1 г (0.0006 моль) 1-декантиола и продолжили облучать смесь еще 5 ч. Завершенность реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ^1H ЯМР. Облученную смесь упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Остаток растворили в 25 мл МТБЭ и высадили 30 мл этанола. Верхний слой собрали, к остатку добавили 10 мл МТБЭ и полученный раствор снова высадили 10 мл этанола. Верхний слой собрали. Процедуру повторили. Остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 1.15 г прозрачной желтоватой высоковязкой жидкости. Выход продукта 75%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.13-0.02 (м, 11.1H, SiCH_3); 0.38-0.64 (м, 22.2H, SiCH_2); 0.87 (т, CH_3 , $J = 6.7$); 1.16-1.39 (м, 50.2H, CH_2); 1.45-1.64 (м, 4H, SCH_2CH_2); 2.42-2.54 (м, 4H, SCH_2). Найдено (%): C, 70.31; H, 12.54; S, 3.70; Si, 12.95. $\text{C}_{47.6}\text{H}_{102.6}\text{SSi}_{3.7}$. Вычислено (%): C, 70.47; H, 12.77; S, 3.95; Si, 12.81.

Сверхразветвленный серусодержащий полимер ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}. Получали облучением УФ лампой раствора 0.49 г (0.0039 моль) **ПКС-АII**, 0.85 г (0.0022 моль) 1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этана **3** и 0.0111 г (0.0609 ммоль) бензофенона в 14 мл осушенного ТГФ в течение 1 ч в атмосфере аргона при перемешивании и комнатной

температуре до конверсии аллильных групп – 50%. Далее загрузили в реакционную смесь 0.51 г (0.0029 моль) 1-декантиола и продолжили облучать смесь еще 2 ч. Контроль реакции вели по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ^1H ЯМР. Облученную смесь высадили 28 мл метанола. Верхний слой собрали, к остатку добавили 10 мл осушенного ТГФ и полученный раствор снова высадили 20 мл метанола. Верхний слой собрали. Процедуру повторили. Остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 1.43 г прозрачной желтоватой вязкой жидкости. Выход продукта 90%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.13-0.05 (м, 4.5H, SiCH_3); 0.43-0.67, 0.78-0.92 (оба м, 13.5H, SiCH_2 , CH_3); 1.15-1.42 (м, 25H, CH_2); 1.45-1.63 (м, 3H, SCH_2CH_2); 2.43-2.56 (м, 4H, SCH_2). Найдено (%): C, 69.36; H, 12.52; S, 8.10; Si, 10.15. $\text{C}_{23.5}\text{H}_{50}\text{SSi}_{1.5}$. Вычислено (%): C, 69.35; H, 12.41; S, 7.88; Si, 10.36.

Сверхразветвленный серусодержащий полимер ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}. Получали аналогично **ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}** первичным облучением УФ лампой раствора 0.39 г (0.0031 моль) **ПКС-АII**, 1.26 г (0.0017 моль) тиола **7** и 0.0090 г (0.0494 ммоль) бензофенона в 17 мл осушенного ТГФ в течение 1 ч с последующим добавлением в реакционную смесь 0.54 г (0.0031 моль) 1-декантиола и дальнейшим облучением смеси в течение 4 ч. После высаживания и отгонки летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 1.62 г прозрачной желтоватой вязкой жидкости. Выход продукта 89%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.14-0.04 (м, 7.5H, SiCH_3); 0.39-0.67 (м, 15H, SiCH_2); 0.87 (т, 7.5H, CH_3 , $J = 6.8$); 1.16-1.41 (м, 35H, CH_2); 1.46-1.64 (м, 4H, SCH_2CH_2); 2.42-2.54 (м, 4H, SCH_2). Найдено (%): C, 69.66; H, 12.49; S, 5.66; Si, 12.12. $\text{C}_{34}\text{H}_{73}\text{SSi}_{2.5}$. Вычислено (%): C, 69.87; H, 12.62; S, 5.49; Si, 12.02.

Сверхразветвленный поли(диметилдецилсилил)карбосилан ПКС-Si-Dec. К раствору 5.02 г (0.0397 моль) **ПКС-АII** и 8.36 г (0.0417 моль) диметилдецилсилана в 50 мл осушенного гексана добавили 63 мкл раствора катализатора Карстеда. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 72 ч. Контроль реакции вели по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ^1H ЯМР. К полученной смеси добавили 100 мл осушенного ТГФ и высадили 125 мл метанола. Верхний слой отделили. К остатку добавили 70 мл осушенного ТГФ и повторно высадили полученный раствор 25 мл метанола. Верхний слой отделили, остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Остаток пропустили

через слой силикагеля для очистки от остатков катализатора (элюент – толуол). Полученный раствор упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 11.03 г бесцветной прозрачной вязкой жидкости. Выход продукта 84%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.10, -0.07 (оба с, 9H, SiCH_3); 0.39-0.63 (м, 10H, SiCH_2); 0.87 (т, 3H, CH_3 , $J=6.5$ Гц); 1.17-1.38 (м, 20H, CH_2). Найдено (%): C, 69.62; H, 13.07; Si, 16.91. $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Si}_2$. Вычислено (%): C, 69.83; H, 12.98; Si, 17.19.

Полимер ПКС-Si/S-Dec. К раствору 5.07 г (0.0401 моль) **ПКС-АII** и 4.00 г (0.0200 моль) диметилдецилсилана в 50 мл осушенного гексана добавили 63 мкл катализатора Карстеда. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 48 ч до конверсии аллильных групп – 50%. Далее к раствору добавили 80 мл осушенного ТГФ и полученную смесь высадили 130 мл метанола. Верхний слой отделили. К остатку добавили 70 мл осушенного ТГФ и повторно высадили полученный раствор 15 мл метанола. Верхний слой снова отделили, остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Остаток пропустили через слой силикагеля для очистки от остатков катализатора (элюент – толуол). Полученный раствор упарили от летучих на вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 8.02 г бесцветной прозрачной вязкой жидкости. Выход промежуточного продукта 88%. Далее раствор 8.02 г (0.0354 моль) полученного промежуточного продукта, 3.86 г (0.0221 моль) 1-декантиола и 0.105 г (0.5750 ммоль) бензофенона в 40 мл осушенного ТГФ облучали УФ-лампой в течение 2 ч при перемешивании при комнатной температуре в атмосфере аргона. Контроль реакции на всех этапах вели по исчезновению сигналов протонов аллильных групп при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. в спектре ^1H ЯМР. Полученный раствор высадили 100 мл метанола, верхний слой отделили. К остатку добавили 15 мл осушенного ТГФ и повторно высадили полученный раствор 30 мл метанола. Процедуру повторили еще 2 раза. Верхний слой отделили. Остаток упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр). Получили 10.65 г желтоватой прозрачной вязкой жидкости. Выход продукта 86%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.12-0.01 (м, 6H, SiCH_3); 0.40-0.65 (м, 8H, SiCH_2); 0.87 (т, 3 H, CH_3 , $J=6.3$ Гц); 1.20-1.42 (м, 18H, CH_2); 1.45-1.63 (м, 2H, SCH_2CH_2); 2.43-2.54 (м, 2H, SCH_2). Найдено (%): C, 68.98; H, 12.77; S, 4.15; Si, 13.96. $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{S}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$. Вычислено (%): C, 68.92; H, 12.54; S, 5.11; Si, 13.43.

2.3.4. Проведение процессов комплексования и восстановления неорганических солей в присутствии серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Процедура проведения спектрофотометрического титрования хлоридом меди (II) в среде $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4:1, v/v). Аликвоту раствора CuCl_2 при помощи микропипетки добавляли в оптическую кювету (оптический путь 1 см), содержащую раствор (4 мл) сверхразветвленного полимера/дендримера и оборудованную мешалкой и крышкой. После добавления CuCl_2 кювету закрывали крышкой для предотвращения испарения растворителя и перемешивали смесь в течение нескольких секунд, после чего помещали кювету в прибор и записывали спектр поглощения. Затем строили кривые титрования $f(\text{погл.}) = [\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$. Следующие концентрации растворов использовались для титрования: 1 мМ растворы **ПКС-S-Dec**, **ПКС-S-Si(Bu)₂** и **ПКС-S-Si(Dec)₂** титровали 20 мМ раствором CuCl_2 ; 0.5 мМ раствор **G1-4S-Si(Bu)₂** – 16 мМ раствором CuCl_2 ; 0.1 мМ раствор **G1-8S-Dec** – 8 мМ раствором CuCl_2 ; 0.05 мМ раствор **G3-32S-Dec** – 6.7 мМ раствором CuCl_2 .

Процедура проведения спектрофотометрического титрования хлоридом меди (II) в среде ТГФ. Отдельно готовили два раствора объемом по 25 мл в ТГФ: 2 мМ раствор (относительно атомов серы) сверхразветвленного полимера/дендримера и 6.7 мМ (в случае **ПКС-S-R**) или 4 мМ (в случае G3-G6 дендримеров) и 5.3 мМ (в случае **G1-8S-Dec**) растворы CuCl_2 . Далее для каждого исследуемого объекта из них готовили серию дискретных растворов объемом 5 мл каждый, содержащих одинаковое мольное количество атомов серы и разное количество CuCl_2 . Для каждого раствора записывали спектр поглощения и строили кривые титрования $f(\text{Погл.}) = [\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ при максимуме полосы поглощения комплекса.

Метод изомольных серий (Остромысленского-Жоба) для **ПКС-S-Si(Dec)₂ в среде ТГФ.** Процедуру осуществляли аналогично спектрофотометрическому титрованию в ТГФ за исключением того, что в каждом дискретном растворе мольное соотношение $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ менялось от 0:10 до 9:1.

Получение комплексов **G1-8S-Dec-CuCl₂ механо химическим способом.** Смесь **G1-8S-Dec** в количестве 0.05 г (0.024 ммоль) и 0.0032/0.0064/0.0128/0.0256 г (0.024/0.048/0.096/0.0192 ммоль) CuCl_2 подвергали интенсивному истиранию в агатовой

ступке в течение ~10 мин. После этого перенесли растворимую часть в 2 мл осушенного толуола. Получили раствор насыщенного темно-зеленого цвета.

Восстановление хлорида меди (II) в присутствии ПКС-S-Dec в среде $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4:1, v/v). Все операции проводили в токе аргона. К раствору 4.26 г (0.0142 моль) ПКС-S-Dec в 50 мл растворителя при перемешивании добавили раствор 0.96 г (0.0071 моль) CuCl_2 в 25 мл растворителя. Перемешивали смесь при комнатной температуре в течение 2 часов. Затем к полученной смеси быстро добавили раствор 1.34 г (0.0355 моль) NaBH_4 в 45 мл осушенного метанола. Перемешивали смесь после этого еще 3 часа, после чего упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр), после чего экстрагировали растворимую часть в осушенный толуол (190 мл) и полученный раствор отделили от осадка центрифугированием. Получили раствор насыщенного темно-зеленого цвета с содержанием сухого вещества 4.37 г. Масса раствора 174.30 г.

Восстановление хлорида меди (II) в присутствии дендримера G4-32S-Si(Dec)₂ в среде толуола. Все операции проводили в токе аргона. К 0.0134 г (0.1 ммоль) CuCl_2 добавили 0.026 г (0.0016 ммоль) G4-32S-Si(Dec)₂ в 5 мл осушенного толуола ($C_s \sim 10$ ммоль/л). Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 3 часов, после чего при перемешивании быстро добавили раствор 0.019 г (0.5 ммоль) NaBH_4 в 1 мл осушенного метанола. Перемешивали смесь после этого еще 30 мин, после чего упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр) и экстрагировали растворимую часть в осушенный толуол (10 мл). Полученный раствор отделили от осадка центрифугированием (7000 об/мин, 20 мин, 20°C).

Восстановление хлорида меди (II) в присутствии серусодержащих СР ПКС и дендримеров в среде ТГФ. Все операции проводили в токе аргона. К 2.2 мл раствора полимера в осушенном ТГФ с молярной концентрацией атомов серы 0.023 моль/л при перемешивании добавили 7.8 мл раствора CuCl_2 в осушенном ТГФ, содержащем 0.0067 г (0.05 ммоль) соли. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем быстро добавили раствор 0.019 г (0.5 ммоль) NaBH_4 в 1 мл осушенного метанола. Перемешивали смесь после этого еще 30 мин, после чего упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр) и экстрагировали растворимую часть в осушенный ТГФ (5 мл). Полученный раствор отделили от осадка центрифугированием (7000 об/мин, 20 мин, 20°C).

Восстановление нитрата серебра в присутствии дендримера G4-32S-Si(Dec)₂ в среде ТГФ/метанол. Все операции проводили в токе аргона. К раствору 0.0260 г (0.0016

ммоль, $n_S = 0.050$ ммоль) **G4-32S-Si(Dec)₂** в 5 мл осушенного ТГФ при перемешивании добавили 0.0176 г (0.1 ммоль) $AgNO_3$ в 1 мл осушенного метанола. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем:

а) быстро добавили раствор 0.040 г (0.001 моль) $NaBH_4$ в 0.5 мл осушенного метанола и далее перемешивали смесь еще 30 мин;

б) облучали смесь УФ лампой (365 нм) в течение 3 часов при перемешивании; После процедуры восстановления смесь упарили от летучих в вакууме ($p = 1$ Торр) и экстрагировали растворимую часть в осушенный ТГФ (5 мл). Полученный раствор отделили от осадка центрифугированием (7000 об/мин, 20 мин, 20⁰С).

Экстракция из воды и последующее восстановление нитрата серебра в растворе серусодержащих СР ПКС и дендримеров в гексане. К 5 мл раствора полимера в гексане с молярной концентрацией атомов серы 0.01 моль/л при перемешивании добавили раствор 0.044 г (0.26 ммоль) $AgNO_3$ в 1 мл воды. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 3 часов. Затем органическую фазу облучали УФ лампой (365 нм) в атмосфере аргона при перемешивании в течение 3 часов.

2.3.5. Получение магнитных жидкостей

Магнитные жидкости получали механическим смешением соответствующего полимера и карбонильного железа (размер частиц 3-5 мкм) в массовом соотношении полимер:железо = 1:5.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Общая характеристика метода проведения тиол-ен присоединения

Для введения атомов серы в структуру полимера использовали реакцию гидротиолирования. Данную реакцию проводили по радикальному механизму в условиях фотохимического инициирования в эфирной среде. В качестве источника УФ света использовали бытовую ртутную УФ лампу с максимумом излучения при длине волны λ 365 нм (рис. 3.1). Поскольку для тиолов характерной полосой поглощения группы HS- является полоса $\lambda = 227$ нм, то для инициирования отрыва радикала H^\bullet в систему вводили фотосенсибилизатор. В качестве фотосенсибилизатора использовали бензофенон. Как видно из спектра поглощения (рис. 3.1), для бензофенона наблюдается n - π полоса поглощения с максимумом при 344 нм, которая приходится на область излучения лампы.

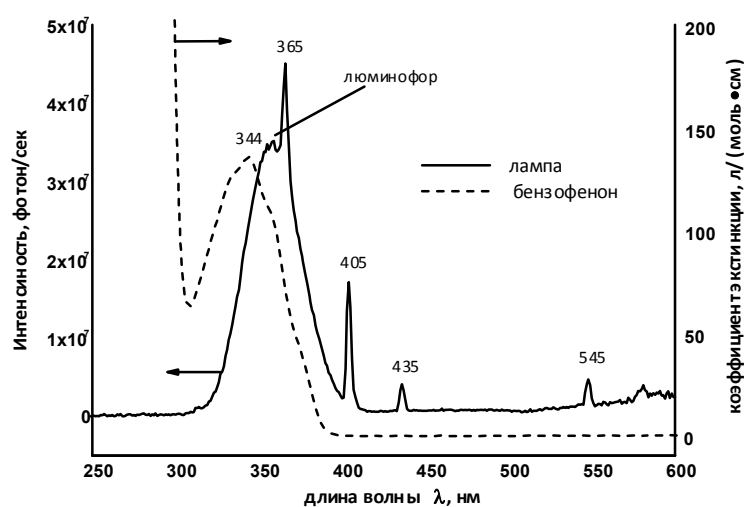


Рисунок 3.1. Распределение по длинам волн УФ-лампы и спектр поглощения бензофенона в ТГФ.

Облучение в условиях реакции проводили посредством УФ лампы с основной длиной волны излучения 365 нм в непосредственной близости от стенки реакционной колбы.

Используемая иницирующая система позволяет проводить реакции при комнатной температуре, что является важным при использовании термочувствительных меркаптанов, и сократить время протекания реакции.

В качестве модифицирующих агентов для введения атомов серы в структуру СР ПКС в данной работе были использованы коммерчески доступные меркаптаны различающиеся своей функциональностью и длиной углеводородного радикала (рис. 3.2).

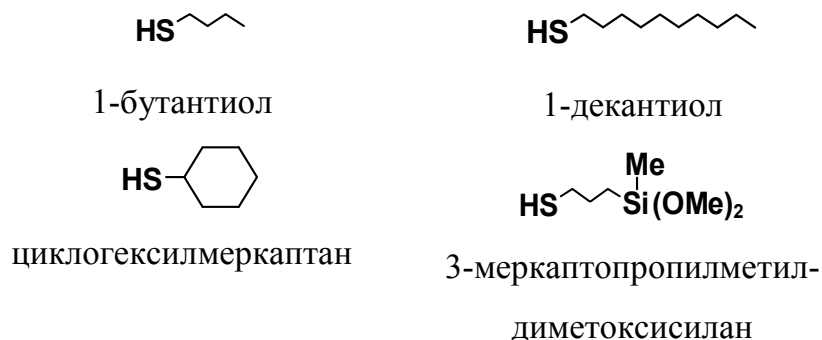


Рисунок 3.2. Коммерчески доступные меркаптаны, использованные в работе.

3.2. Синтез карбосилановых тиолов

В настоящее время в литературе все чаще встречается использование тиацетокси-производных в качестве прекурсоров для получения соответствующих тиолов по реакции восстановления [220]. В свою очередь получение тиацетокси-производных может быть реализовано двумя основными методами: нуклеофильным замещением галогеналкилов при взаимодействии их с солями тиоуксусной кислоты [238,239] а также по реакции гидротиилирования алкен-содержащих соединений тиоуксусной кислотой [220]. Оба этих метода являются достаточно удобными в препаративном плане, а также характеризуются хорошими выходами, поэтому они были использованы для получения тиолов в данной работе. Для получения меркаптанов были разработаны и реализованы две синтетические схемы [240].

На рис. 3.3 представлена схема синтеза 1-меркапто-2-[метил(дидецил)-силлил]этана (**3**). В данном случае был применен подход получения тиацетокси-прекурсора по реакции гидротиилирования. На первом этапе был получен метилвинилдидецилсилан (**1**) по реакции Гриньяра: синтезом дидецилмагниибромида из 1-бромдекана и магния с последующим воздействием метилвинилдихлорсиланом.

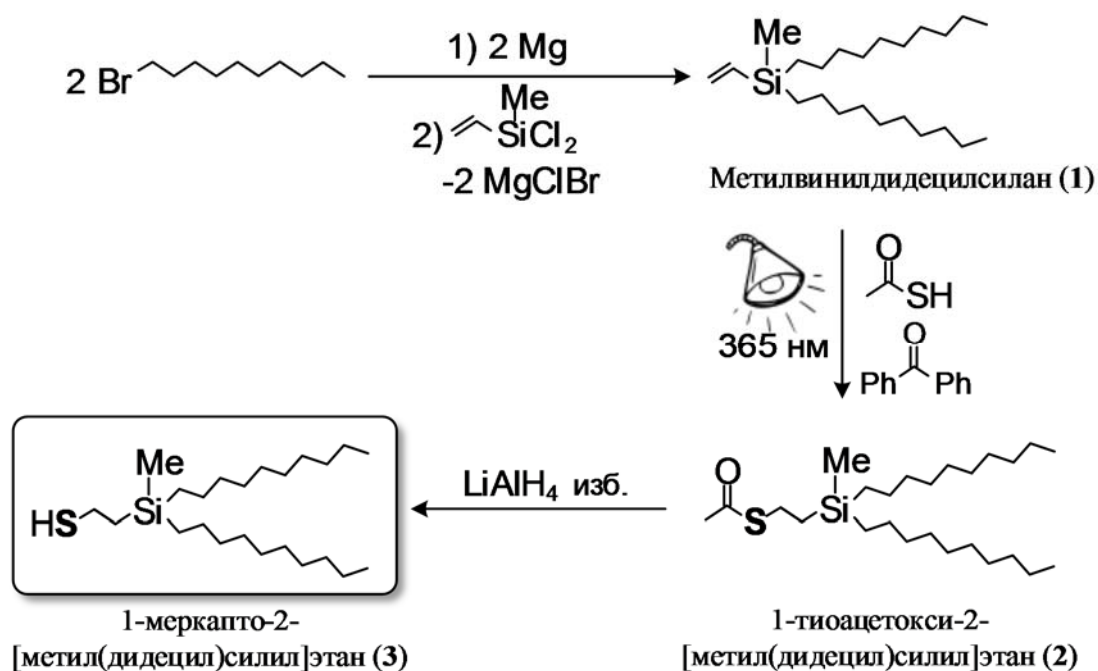


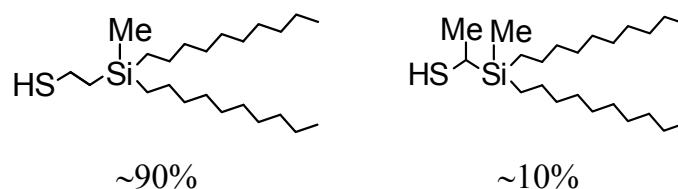
Рисунок 3.3. Схема получения 1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этана (3).

Соединение **1** было выделено вакуумной перегонкой. Чистоту контролировали методами спектроскопии ^1H ЯМР (рис. 3.4 а) и ГЖХ (рис. 3.7 а). Тиоацетокси-производное 1-тиоацетокси-2-[метил(дидецил)силил]этан (**2**) было получено по реакции гидротииолирования соединения **1** в условиях фотохимического инициирования УФ излучением в среде ТГФ в присутствии бензофенона и использованием 1.5-кратного мольного избытка тиоуксусной кислоты на винильную группу. Контроль реакции вели с помощью спектроскопии ^1H ЯМР по исчезновению сигналов протонов винильной группы при δ 5.64 и 5.88-6.20 м.д. Облучение вели в течение 4 часов. Соединение **2** выделяли высаждением из реакционной смеси метанолом. Тиол 1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этан (**3**) получали восстановлением соединения **2** ЛАГом в среде ТГФ. Для восстановления использовали 4-кратный мольный избыток ЛАГ на тиоацетокси-группу. Восстановление проводили в течение 5 часов. Поскольку восстановление происходит количественно, очистка соединения **3** заключалась в его отмывке водой от продуктов разложения реакции. Чистоту соединений **2** и **3** контролировали методами спектроскопии ^1H ЯМР (рис. 3.4 а) и ГПХ (рис. 3.8).

На спектрах ^1H ЯМР соединений **1**, **2** и **3** (рис. 3.4 а) присутствуют сигналы протонов всех групп, а интегральные интенсивности сигналов соответствуют их содержанию в соединениях. Для соединения **1** характерны сигналы в области δ 5.64 и

5.88-6.20 м.д., относящиеся к протонам группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$; для соединения **2** характерны сигналы в области δ 2.30 (синглет) и 2.81-2.93 м.д., относящиеся к протонам групп $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ и $-\text{SCH}_2-$ соответственно; для соединения **3** характерны сигналы в области δ 1.49 и 2.51-2.64 м.д., относящиеся к протонам групп $-\text{HS}$ и $-\text{SCH}_2-$ соответственно.

Стоит отметить, что на стадии гидротииолирования тиоуксусной кислотой присоединение идет на $\sim 10\%$ по Марковникову, о чем говорит двойной характер сигналов $\equiv\text{SiCH}_3$ и мультиплетный (и слегка заниженный) характер сигналов $-\text{SCH}_2-$ на спектрах ^1H ЯМР, а также появление второго сигнала на спектрах ^{29}Si ЯМР соединений **2** и **3** (рис. 3.4 б). Таким образом в конечном итоге получается смесь изомеров:



Элементный анализ соединений **1**, **2** и **3** хорошо соответствует расчетному содержанию элементов.

На рис. 3.5 приведена схема синтеза тиола **7**, представляющего собой монодендрон второй генерации. В этом случае был применен подход получения тиоацетокси-прекурсора нуклеофильным замещением галогеналкила. Для минимизации возможных стерических затруднений при дальнейшем гидротииолировании была выбрана стратегия получения меркаптана, содержащего длинный ундецильный спейсер.

На первом этапе было получено хлорпроизводное – 10-хлороундецен из ундеценола по известной методике [128] хлорированием хлористым тионом, что позволило в дальнейшем осуществлять превращения посредством гидросилилирования. Далее был получен 10-хлороундецилметилдиаллилсилан (**4**), содержащий первую кремневую генерацию и реакционноспособные аллильные группы. Соединение **4** получали в две стадии: гидросилилированием 10-хлороундецена 10%-ным мольным избытком метилдихлорсилана в присутствии катализатора Карстеда в среде гексана при комнатной температуре с последующей обработкой реакционной смеси избытком раствора аллилмагниихлорида в ТГФ. На стадии гидросилилирования контроль реакции вели по исчезновению сигналов протонов винильной группы 10-хлороундецена

а

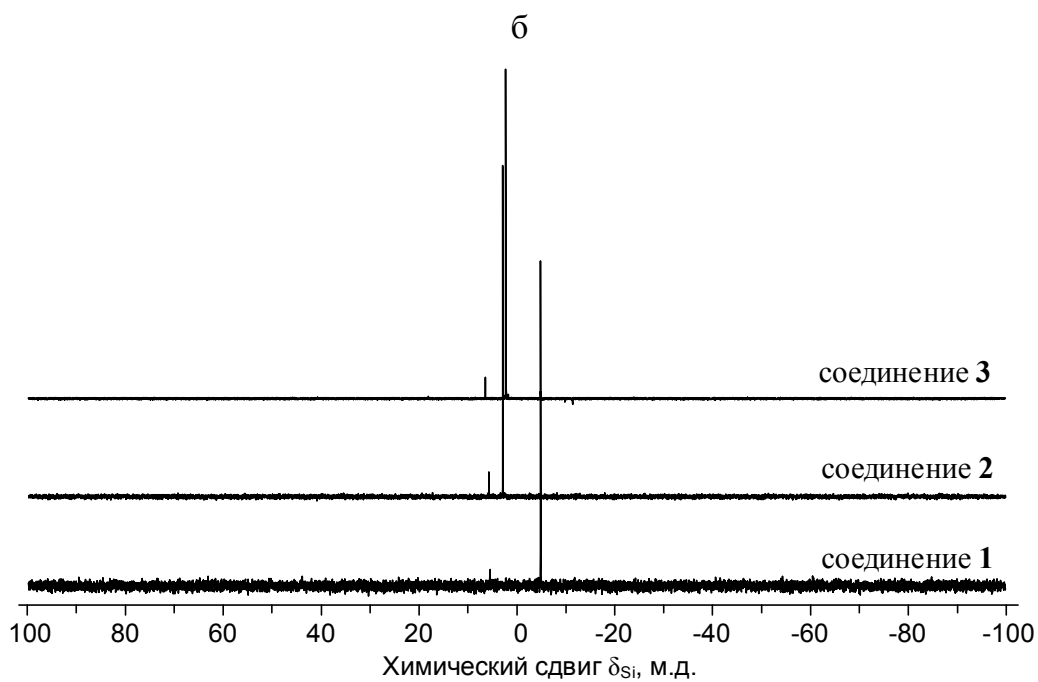
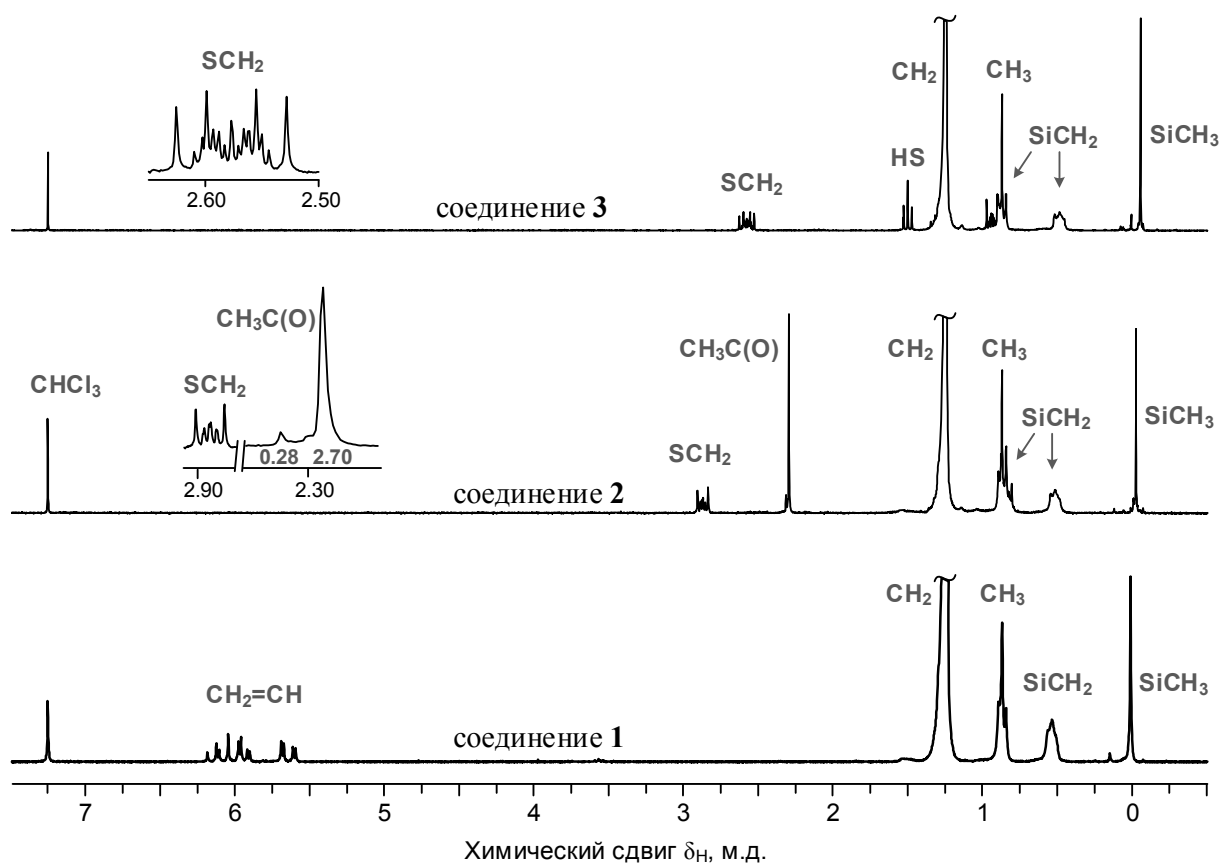


Рисунок 3.4. Спектры 1H ЯМР (а) и ^{29}Si ЯМР (б) соединений 1, 2, и 3.

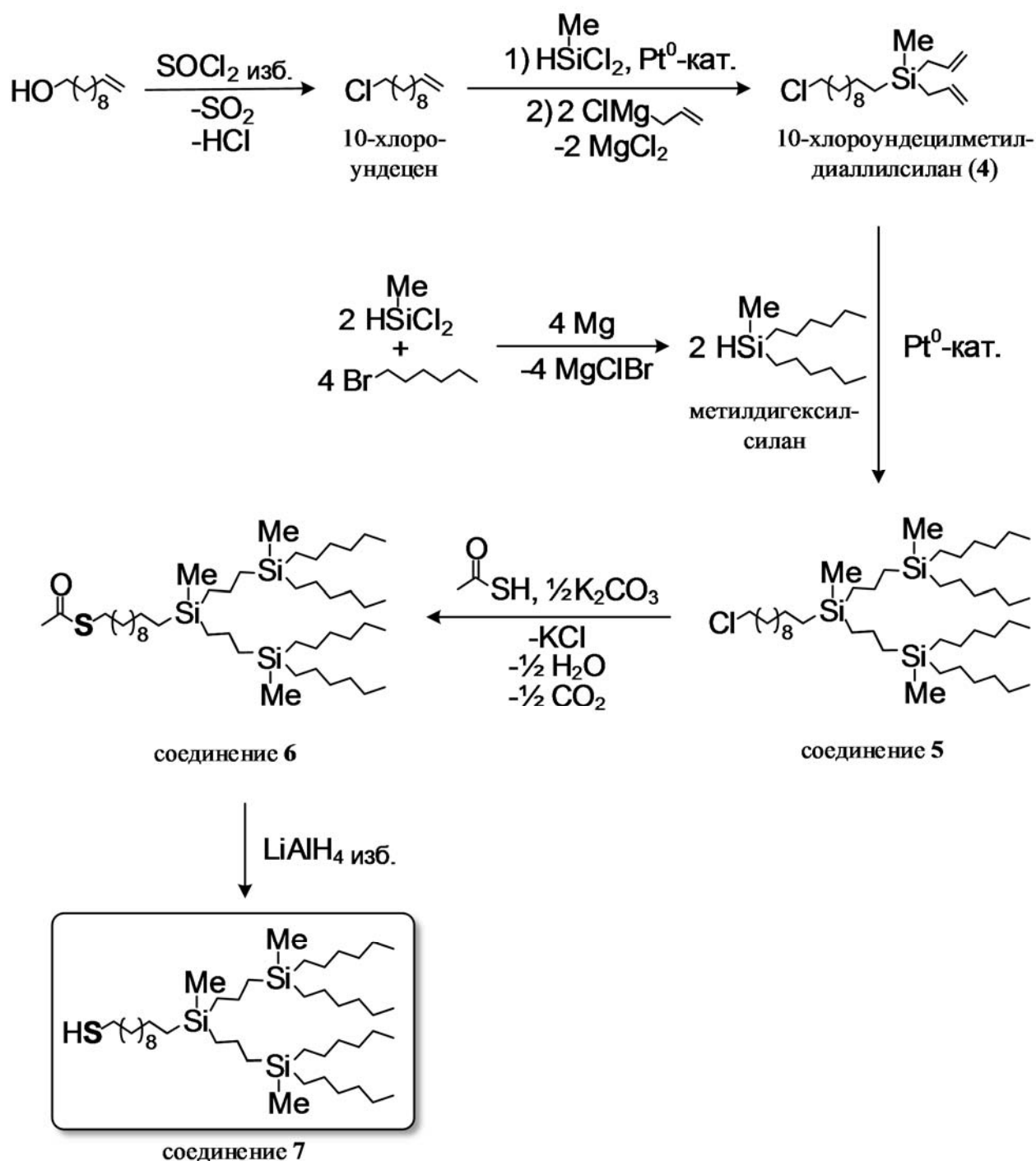


Рисунок 3.5. Схема получения соединения 7.

при δ 4.88-5.04 и 5.71-5.89 м.д. на спектре ^1H ЯМР. Обработку аллилмагниихлоридом вели при 0-5°C для минимизации вероятности взаимодействия реактива Гриньяра с группой - CH_2Cl . Аллилмагниихлорид был предварительно получен по реакции аллилхлорида с 3-ратным мольным избытком магния в виде стружки в среде ТГФ при комнатной температуре. Продукт 4 выделяли вакуумной перегонкой. Чистоту контролировали методами спектроскопии ^1H ЯМР (рис. 3.6 а) и ГЖХ (рис. 3.7 б).

Хлор-дендрон **5** получали гидросилилированием соединения **4** метилдигексилсиланом в массе в присутствии катализатора Карстеда при комнатной температуре. Метилдигексилсилан брали в 0.005-кратном мольном избытке относительно аллильной группы. Контроль реакции вели по исчезновению сигналов протонов аллильных групп соединения **4** при δ 4.74 и 5.66-5.87 м.д. на спектре ^1H ЯМР. Продукт **5** очищали от остатков катализатора пропусканием через слой силикагеля в гексане. Метилдигексилсилан получали по реакции Гриньяра *in situ* взаимодействием метилдихлорсилана, магния и 1-бромгексана в среде ТГФ. Продукт выделяли вакуумной перегонкой. Тиоацетокси-дендрон **6** был получен взаимодействием соединения **5** с 1.5-кратным мольным избытком тиоацетата калия относительно группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$ в среде ДМФА/ТГФ = 1:1 (v/v) при 40°C.

Контроль реакции вели по исчезновению сигналов протонов группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$ соединения **5** при δ 3.52 м.д. на спектре ^1H ЯМР. Тиоацетат калия получали взаимодействием тиоуксусной кислоты с карбонатом калия в среде ДМФА при температуре от 0°C до $T_{\text{комн.}}$, после чего в полученную смесь загружали раствор соединения **5** в ТГФ. В данных условиях реакция протекала количественно без образования побочных продуктов. Продукт **6** очищали отмывкой водой от продуктов реакции.

Меркапто-дендрон **7** был получен аналогично соединению **3** восстановлением соединения **6** ЛАГом в среде ТГФ.

Чистоту соединений **5**, **6** и **7** контролировали методами спектроскопии ^1H ЯМР (рис. 3.6 а) и ГПХ (рис. 3.8).

На спектрах ^1H ЯМР (рис. 3.6 а) соединений **4**, **5**, **6** и **7** присутствуют сигналы протонов всех групп, а интегральные интенсивности сигналов соответствуют их содержанию в соединениях. Для соединения **4** характерны сигналы в области δ 4.74, 5.66-5.87 и 3.52 м.д., относящиеся к протонам группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_2\text{Cl}$ соответственно; для соединения **5** характерен триплет в области δ 3.52 м.д., соответствующий протонам группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и отсутствуют сигналы протонов аллильных групп; для соединения **6** характерны сигналы в области δ 2.31 (синглет) и 2.85 (триплет) м.д., соответствующие протонам групп $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ и $-\text{SCH}_2-$ соответственно; для соединения **7** характерен квадруплет в области δ 2.51 м.д., соответствующий протонам группы $-\text{SCH}_2-$, сигнал протонов группы $-\text{HS}$ при этом накладывается на сигналы протонов метиленов $-\text{CH}_2-$ в

области δ 1.17-1.42 м.д. На спектрах ^{29}Si ЯМР (рис. 3.6 б) для соединения **4** характерно наличие одного сигнала кремния, в отличие от соединений **5**, **6** и **7** – для них характерно наличие двух сигналов, что говорит о полностью β -присоединении метилдигексилсилана на стадии гидросилилирования соединения **4** в данных условиях.

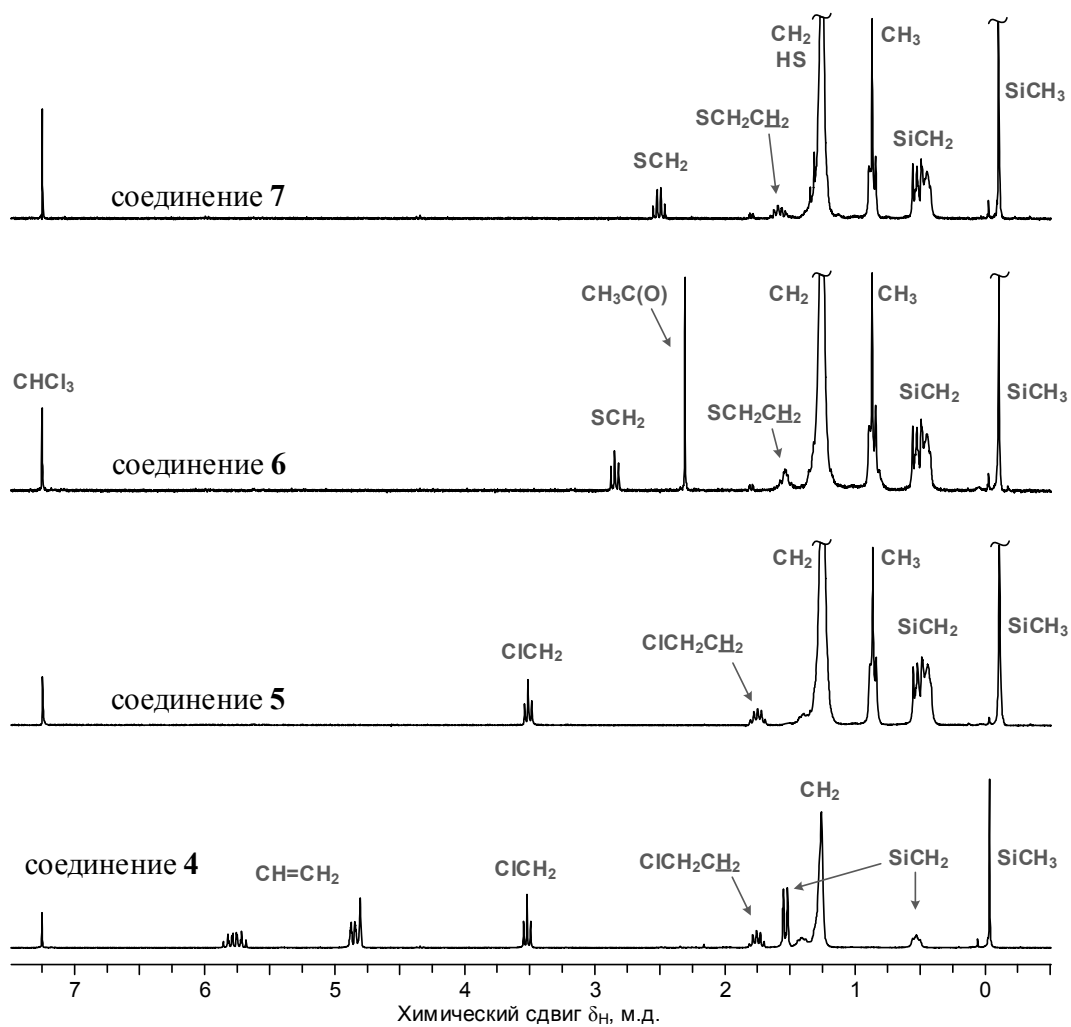
Элементный анализ соединений **4**, **5**, **6** и **7** хорошо соответствует расчетному содержанию элементов.

На рис. 3.8 представлены хроматограммы (ГПХ), полученные для соединений **2**, **3**, **5**, **6** и **7**, подтверждающие их чистоту. Видно, что все хроматограммы мономодальны, причем время удерживания полученных тиолов **3** и **7** совпадает с временами удерживания их прекурсоров, что говорит об отсутствии протекания побочных процессов в ходе химических превращений.

Необходимо отметить, что разработанные методики позволили избежать в ходе получения всех прекурсоров и продуктов (**1-7**) необходимости использования препаративной хроматографии для очистки.

Таким образом были получены два тиола в виде дендронов 1^й и 2^й генераций по кремнию, первый из которых позволяет получить серусодержащие объекты с удвоенной плотностью децильных хвостов с сохранением гидродинамических размеров макромолекулы относительно полностью тиодецильных производных; другой же позволяет ввести в структуру полимера тиоэфирный слой, экранированный двумя кремневыми генерациями, при этом увеличить объем внутренней сферы макромолекулы за счет длинного ундецильного фрагмента, а также продемонстрировать возможности сборки и наращивания генераций карбосилановых дендримеров посредством тиол-ен химии.

а



б

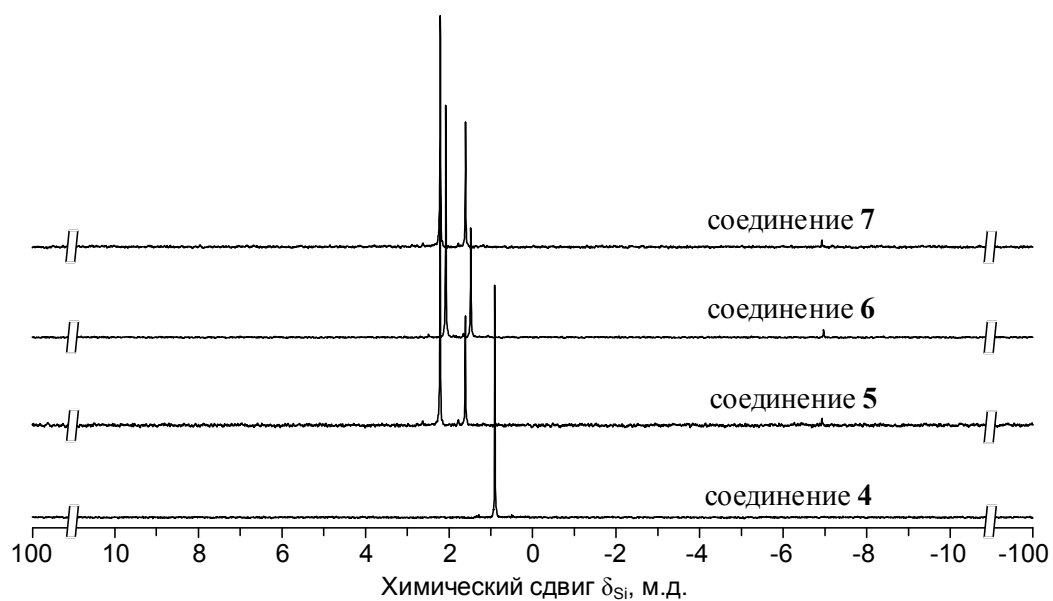


Рисунок 3.6. Спектры 1H ЯМР (а) и ^{29}Si ЯМР (б) соединений 4, 5, 6 и 7.

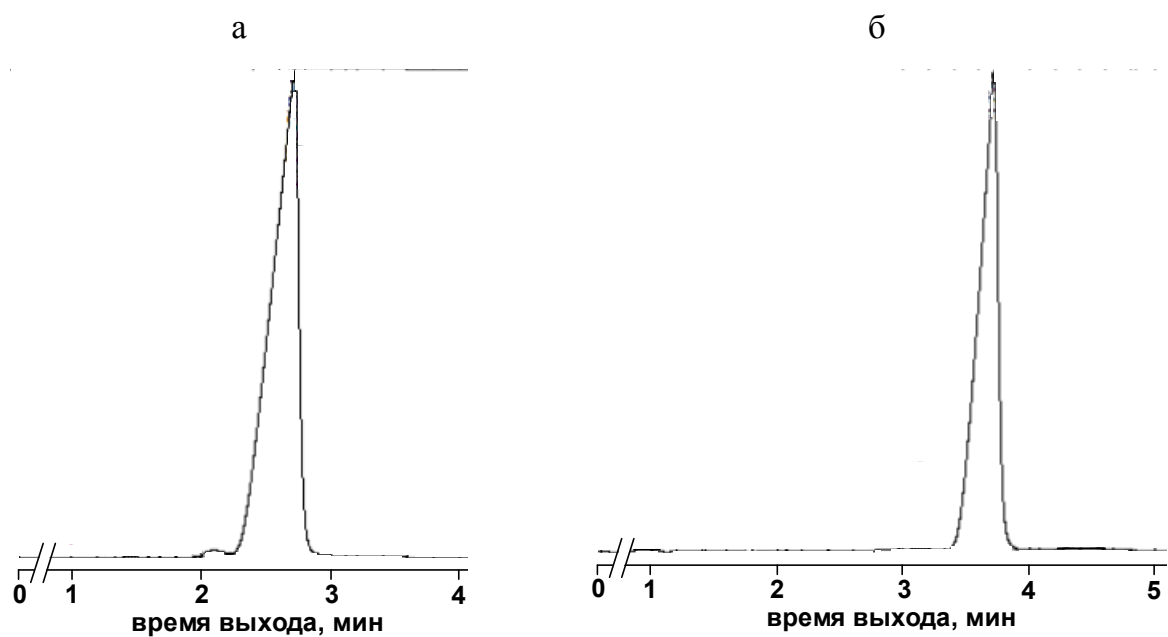


Рисунок 3.7. Хроматограммы (ГЖХ): а - метилвинилдидецилсилана (1) (а); б - 10-хлорундецилметилдиаллилсилана (4).

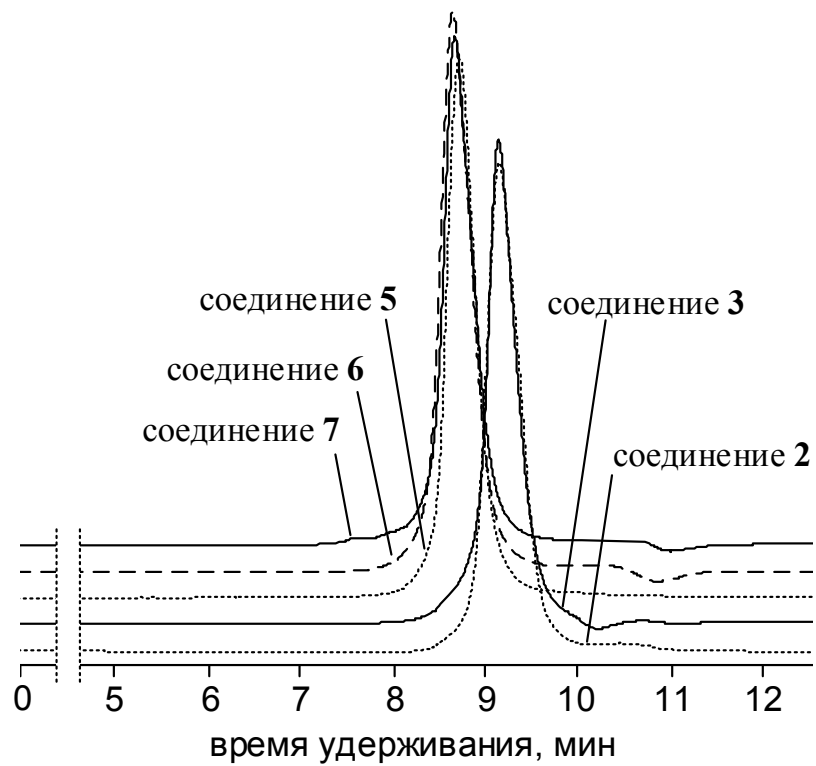


Рисунок 3.8. Хроматограммы (ГПХ) соединений 2, 3, 5, 6 и 7 (элюент – ТГФ).

3.3. Получение серусодержащих карбосилановых дендримеров

В рамках задач работы на начальном этапе отработку введения атомов серы во внутреннюю сферу карбосилановой полиаллильной дендритной структуры проводили на дендримерах как идеальных монодисперсных аналогах статистических полимеров. Большинство используемых в работе тиолов в силу характера заместителей имеют пониженную активность в плане гидридного присоединения. Таким образом, имея тиолы с различной архитектурой органической группы, можно было оценить их активность и возможные стерические затруднения при гидротиировании объектов исследуемой архитектуры, а также показать возможность тиол-ен химии для сборки и наращивания поколений карбосилановых дендримеров. Такие соединения не были получены до настоящего времени, и могут иметь и собственное значение в плане применения в качестве матриц для получения инкапсулированных частиц различной природы, в т.ч. качестве т.н. «нанореакторов» для получения нанокомпозитов «металл-дендример».

В качестве исходных объектов были взяты полиаллильные карбосилановые дендримеры 1^й, 3^й и 6^й поколений: G1-All, G3-All, G6-All, синтезированные ранее в лаборатории А.М. Музафарова [237], а также тетрааллилсилан (нулевая генерация G0-All), полученный по реакции тетрааллилсилана с аллилмагниихлоридом.

В качестве модифицирующих агентов здесь были использованы 1-декантиол и синтезированные тиолы **3** и **7**. Использование последних двух ставило задачу исследовать возможность применения тиол-ен химии не только для введения атомов серы в структуру дендримера, но и для наращивания поколений дендримеров, преодолевая стерические затруднения.

На рис. 3.9 представлена схема модификации, а также структура исходных и конечных дендримеров: 1-декантиол использовался для введения в структуру всех используемых дендримеров с получением соединений **G1-8S-Dec**, **G3-32S-Dec** [241] и **G6-256S-Dec**, тиолы же **3** и **7** вводились в структуру лишь полиаллильного дендримера G3-All с получением дендримеров **G4-32S-Si(Dec)₂** и **G5-32S-D(Si²)** соответственно.

Опираясь на литературные данные [176], гидротиирование проводили в среде ТГФ в атмосфере аргона (для снижения вероятности образования перекисных соединений), в присутствии бензофенона. При присоединении 1-декантиола бензофенон брали в количестве 1% мольн. от числа молей реагентов. Для достижения полноты

коверсии аллильных групп использовали 10%-ный (в случае **G1-8S-Dec** и **G3-32S-Dec**), и 50%-ный (в случае **G6-256S-Dec**) мольные избытки тиола относительно количества аллильных групп. Для реакции использовали 20%мас. раствор реагентов. Время реакции составило 1, 3 и 5 ч для дендримеров **G1-8S-Dec**, **G3-32S-Dec** и **G6-256S-Dec** соответственно.

В случае же присоединения тиолов **3** и **7** использовались их 1.5- и 2-кратные мольные избытки соответственно относительно количества аллильных групп ввиду бóльших предполагаемых стерических затруднений. При этом количество бензофенона составляло 2%мольн. от числа молей реагентов. Разбавление реакционной смеси также было увеличено до 10%масс. Для большей эффективности процесса использовали удвоенную интенсивность УФ излучения. Время реакции составило 11 и 17 ч соответственно. Ход процесса контролировали по исчезновению сигналов протонов аллильных групп в спектрах ^1H ЯМР исходных $G_n\text{-All}$ при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. (рис. 3.11 а).

Дендример **G1-8S-Dec** очищали от избытка тиола переосаждением из раствора этанолом. В ходе получения остальных дендримеров наблюдалось протекание побочных процессов сшивания макромолекул в радикальных условиях, о чем свидетельствует наличие высокомолекулярной фракции на хроматограммах реакционных смесей после облучения. Ввиду этого остальные дендримеры были очищены препаративной хроматографией, при этом в случае дендримеров **G4-32S-Si(Dec)₂** и **G5-32S-D(Si²)** имело место предварительное переосаждение реакционной смеси этанолом из раствора в МТБЭ.

Наличие коммерчески доступных функциональных тиолов позволяет получать при тиол-ен присоединении функциональные продукты, способные к дальнейшим превращениям. Для демонстрации такого подхода и расширения сравнительного ряда объектов было проведено присоединение 3-меркаптопропилтриметоксисилана к тетрааллилсилану $G_0\text{-All}$ с последующей *in situ* обработкой раствором бутиллития с получением бутил-концевого- без предварительного переосаждения от избытка тиола. Контроль реакции вели по исчезновению сигналов метокси-групп при δ 3.5 м.д. в спектре ^1H ЯМР. Был получен дендример 1^й генерации **G1-4S-Si(Bu)₂** (рис. 3.10) [241]. Дендример также был очищен препаративной хроматографией.

Очищенные соединения были исследованы посредством спектроскопии $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ ЯМР.

На рис. 3.11 а для примера приведены спектры ^1H ЯМР исходного дендримера **G3-All** и его тиоэфирных производных **G3-32S-Dec**, **G4-32S-Si(Dec)₂** и **G5-32S-D(Si²)**. (спектры **G1-8S-Dec** и **G6-256S-Dec** аналогичны **G3-32S-Dec** и отличаются лишь соотношением интегральных интенсивностей сигналов), на которых присутствуют сигналы протонов всех групп, входящих в состав молекул дендримеров. Характерным для всех производных является отсутствие сигналов протонов аллильных групп и наличие сигналов в области δ 2,5 м.д., относящихся к протонам тиоэфирной группы $-\text{SCH}_2-$. На спектрах также присутствуют общие для всех полученных тиоэфирных производных сигналы протонов групп: $-\text{SiCH}_3$ в области $\delta \approx 0$ м.д., $-\text{SiCH}_2$ в области δ 0.4-0.7 м.д., метилены углеводородных радикалов $-\text{CH}_2-$ в области δ 1.17-1.65 м.д., также характерно наличие триплета при δ 0.87 м.д., соответствующего протонам группы $-\text{CH}_3$. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетному содержанию протонов в макромолекулах.

Количество сигналов на спектрах ^{29}Si ЯМР (рис. 3.11 б) дендримеров **GX-32S-R** хорошо соответствует числу типов атомов кремния, входящих в структуру макромолекул, что также подтверждает строение соединений.

Для более точного изучения полученных дендримеров использовалась также двумерная спектроскопия ЯМР, полученная по методу HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), позволяющая более детально соотнести сигналы в соответствующих спектрах ^1H и ^{29}Si ЯМР.

Так, на $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 2D спектрах (рис. 3.12 а-в) во всех случаях заметно разделение сигналов протонов метиленовых групп по разные стороны от атома серы. Также представлены спектры $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ 2D ЯМР (рис 3.12 г,д) дендримеров **GX-32S-R**, из которых видно, что сигналы в области δ 2.2-4.3 м.д. соответствуют атомам кремния вблизи тиоэфирных групп $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}-$ и $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{S}-$, а в слабом поле выходят сигналы кремния, соответствующие $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ фрагментам. При этом для дендримера **G4-32S-Si(Dec)₂** наблюдается большее смещение сигналов в сильное поле.

На рис. 3.13 представлены хроматограммы исходных полиаллильных (пунктиром) и выделенных серусодержащих дендримеров. Наблюдается закономерное смещение профиля хроматограмм в сторону увеличения молекулярных масс модифицированных дендримеров относительно полиаллильных. При этом видно, что гидродинамические размеры **G3-32S-Dec** и **G4-32S-Si(Dec)₂** различаются не сильно, что позволяет сравнивать

их свойства, а также активность относительно связывания ионов металлов и стабилизации металлических наночастиц ввиду наличия одинакового числа атомов серы.

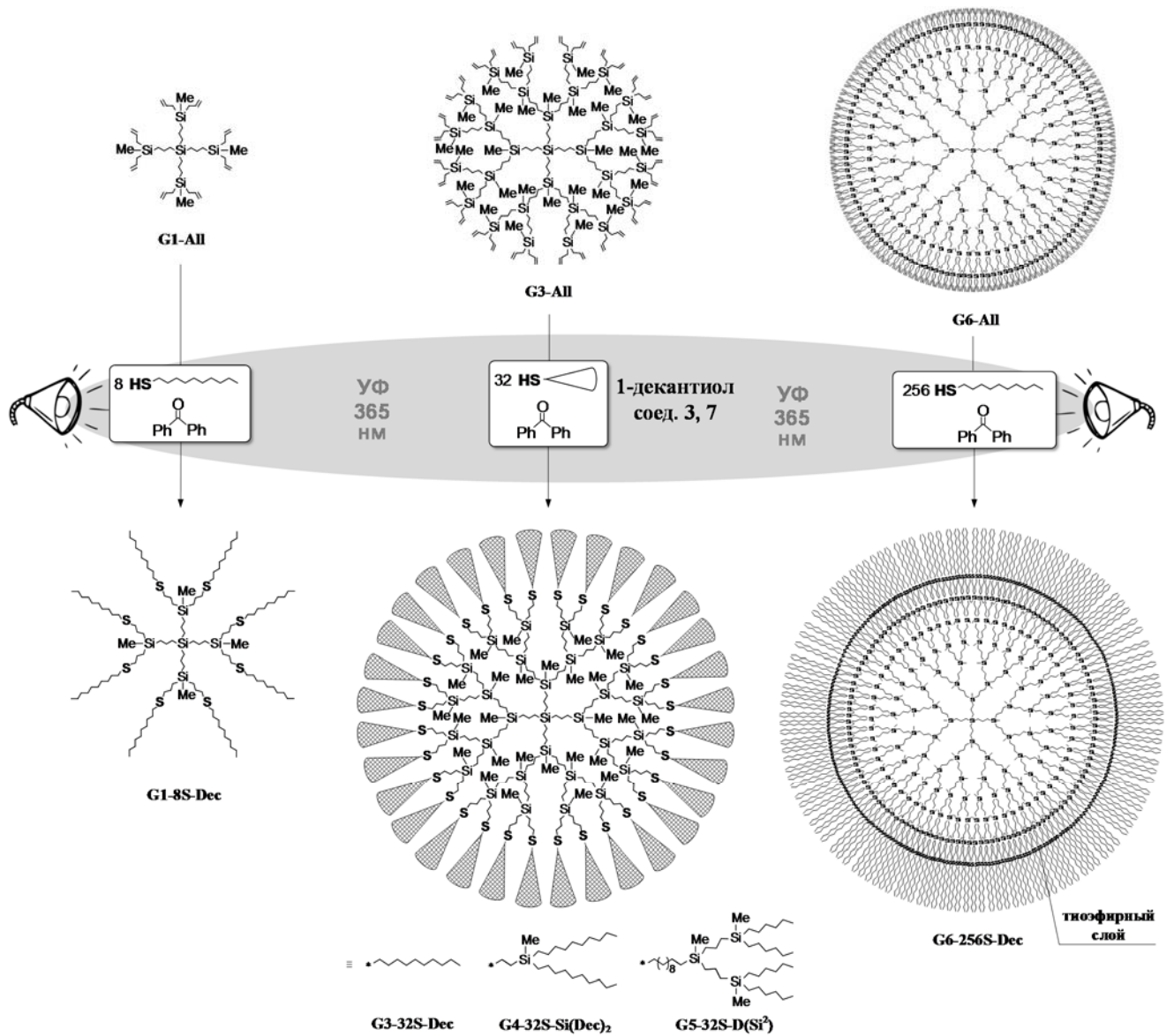


Рисунок 3.9. Схема модификации полиаллильных карбосилановых дендримеров 1^й, 3^й и 6^й генераций.

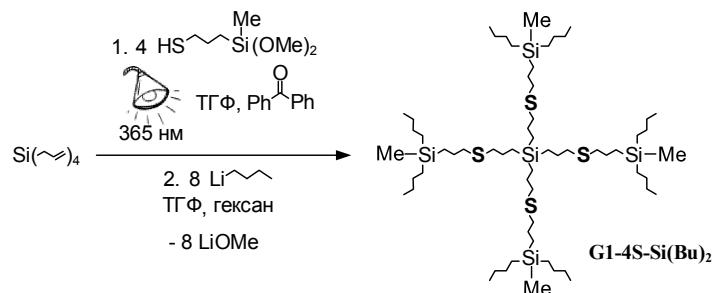
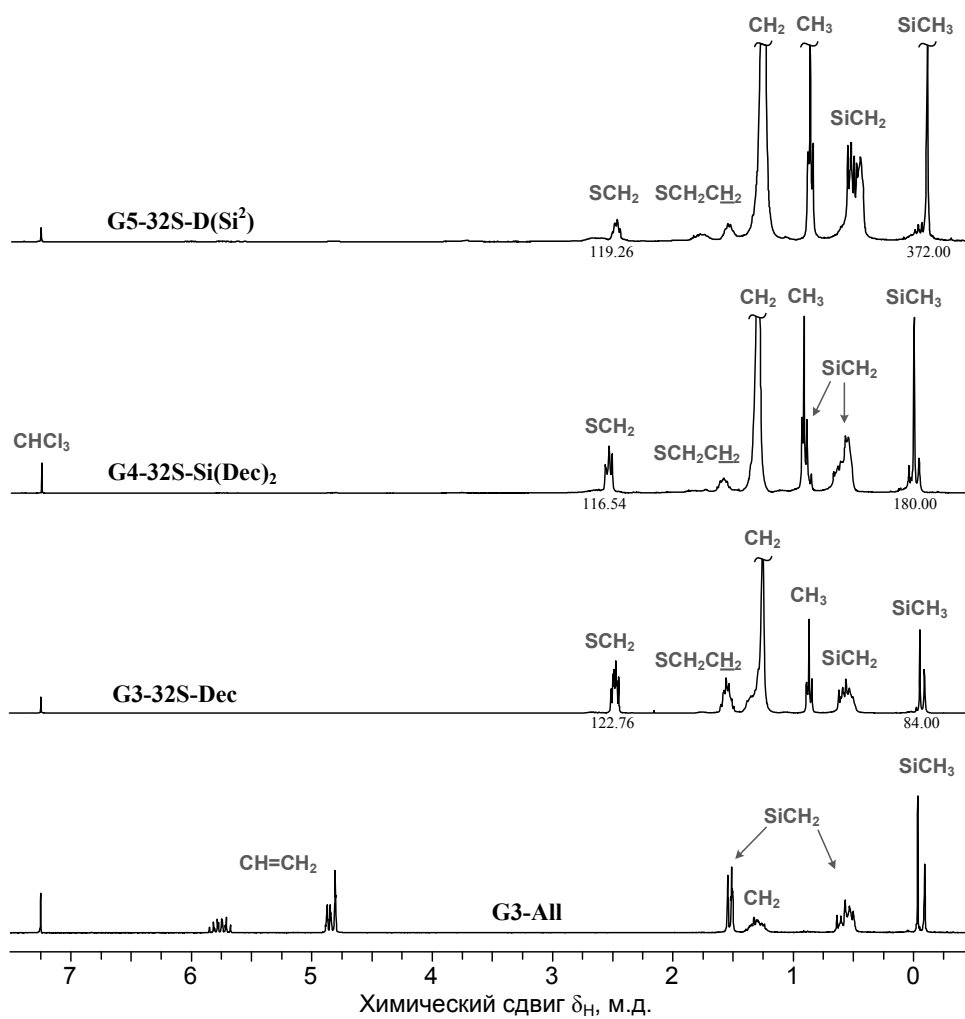


Рисунок 3.10. Схема получения дендримера G1-4S-Si(Bu)₂.

a



б

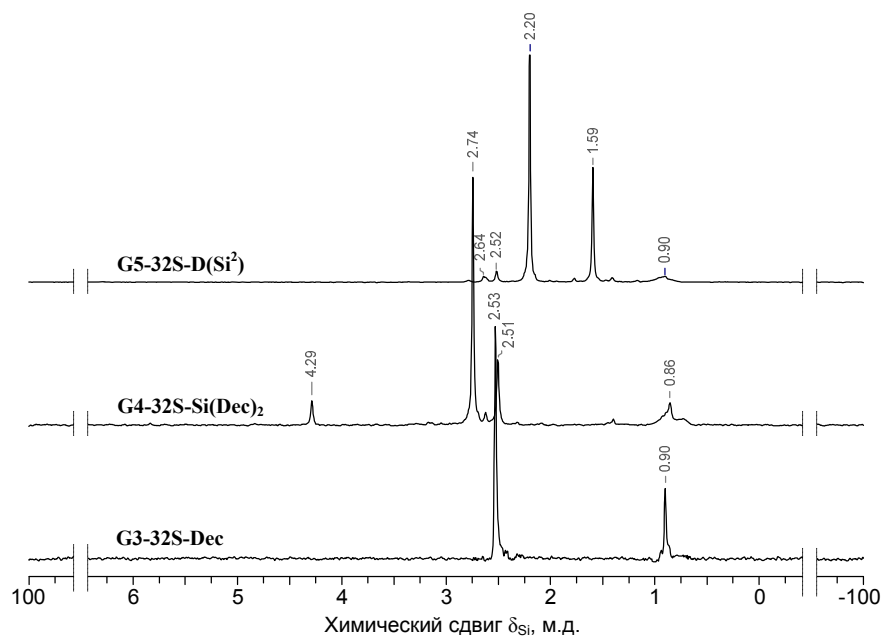


Рисунок 3.11. Спектры ^1H ЯМР (а) и ^{29}Si ЯМР (б) дендримеров GX-32S-R (CDCl_3).

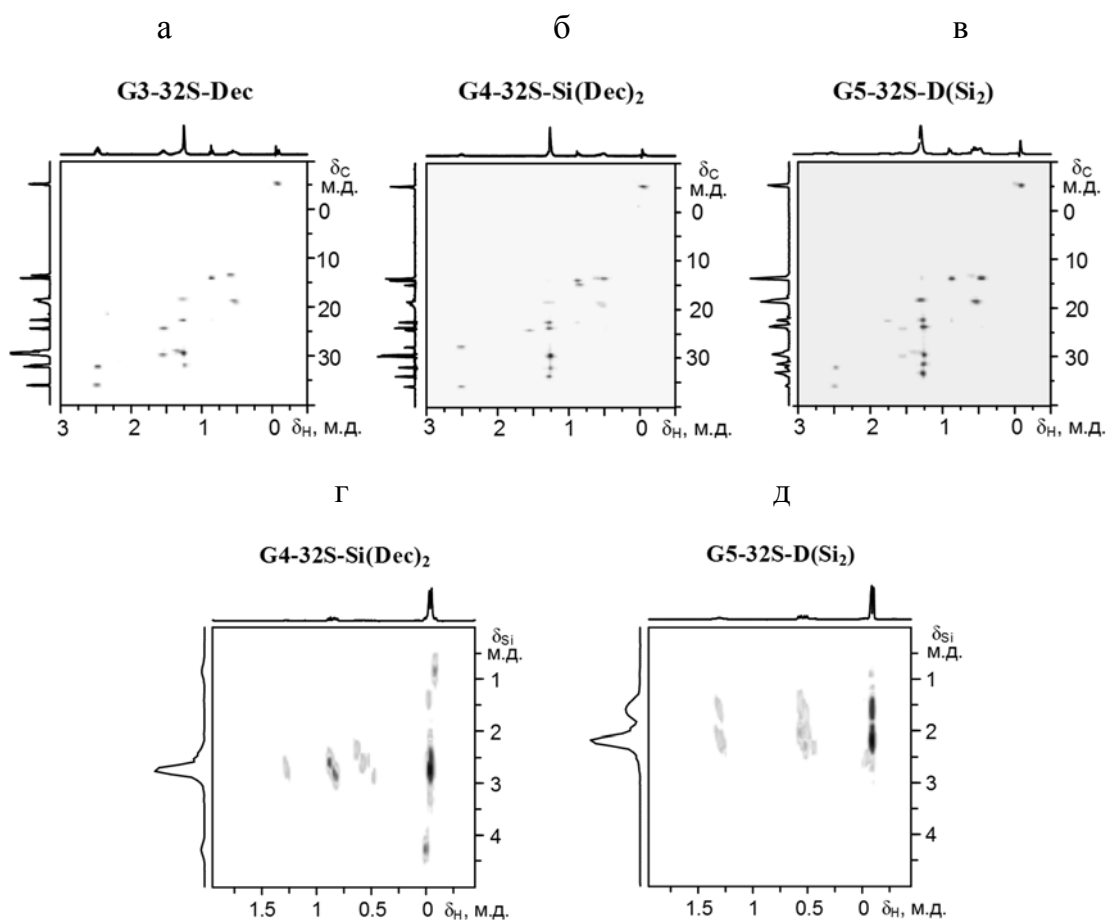


Рисунок 3.12. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (а-в) и $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ (г, д) двумерные спектры ЯМР дендримеров **GX-32S-R**, полученные по методу HSQC (CDCl_3).

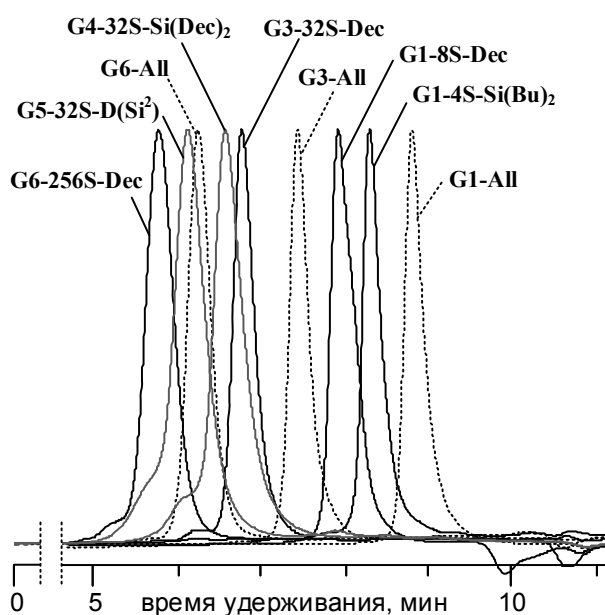


Рисунок 3.13. Хроматограммы исходных полиаллильных и синтезированных серусодержащих дендримеров (элюент – ТГФ).

Таким образом было показано, что при оптимизации условий процесса тиол-ен химия может успешно использоваться для введения атомов серы в структуру карбосилановых дендримеров различных генераций посредством присоединения не только низкомолекулярных, но также достаточно объемных тиолов.

3.4. Получение серосодержащих СР ПКС

Предварительно отработав введение тиолов в структуру дендримеров, на следующем этапе работы проводили модификацию статистической полиаллильной матрицы, расширив при этом спектр используемых коммерчески доступных тиолов.

В качестве матрицы использовали сверхразветвленный полиаллилкарбосилан **ПКС-АII**, который получали по известной методике [128] – полиприсоединением метилдиаллилсилана (мономера АВ₂ типа) в присутствии платинового катализатора (рис. 3.14). Метилдиаллилсилан получали взаимодействием метилдихлорсилана с аллилмагниихлоридом. Полученный полимер содержит три типа звеньев: дендритные, линейные и концевые и имеет степень ветвления, приближенную к 0.5, а также мономодальное ММР (рис. 3.15).

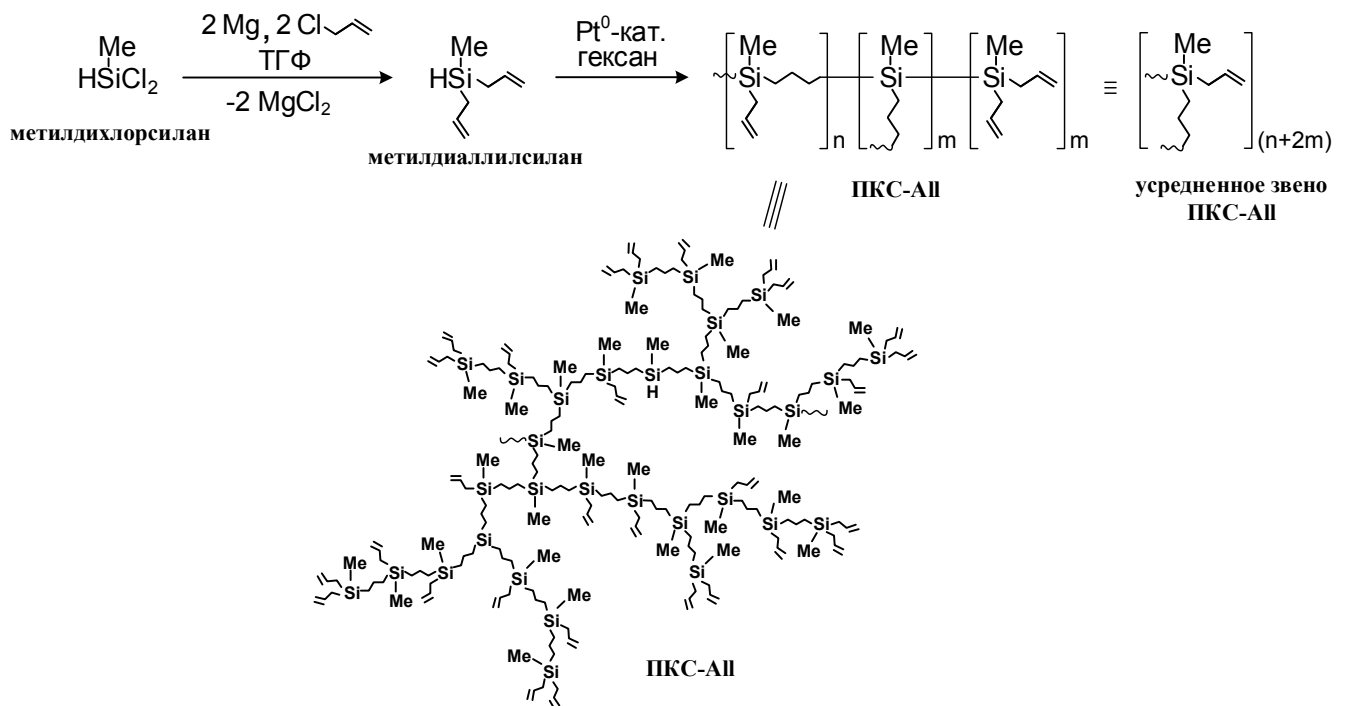


Рисунок 3.14. Схема получения сверхразветвленного полиаллилкарбосилана.

Усредненное звено полимера, относительно которого велись расчеты, соответствует линейному фрагменту сверхразветвленной матрицы и содержит одну аллильную группу. Для всех экспериментов использовали одну и ту же фракцию полиаллилкарбосилана.

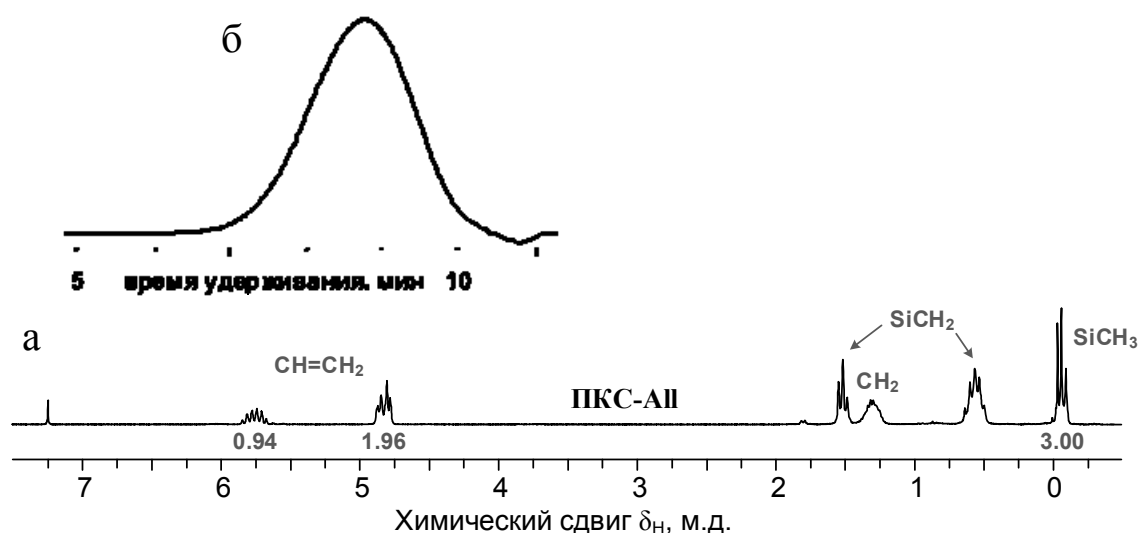


Рисунок 3.15. Спектр ^1H ЯМР (а) сверхразветвленного полиаллилкарбосилана (CDCl_3) и его хроматограмма (б) (элюент – ТГФ).

Модификацию полимера **ПКС-АII** проводили как выше обозначенными коммерчески доступными, так и синтезированными тиолами **3** и **7** (рис. 3.16, путь 1). Аналогично получению дендримеров процесс проводили в среде ТГФ в атмосфере аргона. Тиолы при этом использовали в избытке ввиду наличия фракций различной молекулярной массы в полимере.

При использовании коммерчески доступных тиолов брали их 25%-ный мольный избыток относительно количества аллильных групп; количество бензофенона составляло 1% мольн. от числа молей реагентов; концентрация реагентов в растворе составляла ~20% мас. Было найдено, что гидротиирование протекает за 30 мин в случае 1-бутантиола, 1-декантиола, и 3-меркаптопропилметилдиметоксисилана [242,243]. В случае же использования циклогексилмеркаптана для полного завершения реакции требовался 1 ч, что можно объяснить влиянием третичного атома углерода при меркаптогруппе на прочность связи H-S.

Получение СР ПКС с экранированным серным слоем проводили взаимодействием

ПКС-All с тиолами **3** и **7**. Ввиду ожидаемого наличия бóльших стерических затруднений, реакцию вели в более разбавленных растворах ТГФ (~10%мас.) и использовали бóльшие мольные избытки тиолов относительно количества аллильных групп. Содержание фотосенсибилизатора – бензофенона - в таких условиях составляло как и в предыдущих опытах 1%мольн. от числа молей реагентов из соображений снижения интенсивности реакции в направлении образования дисульфидов RS-SR и возможной побочной полимеризации аллильных групп. Стратегия синтеза заключалась в получении как продуктов полного (максимально возможного в силу стерических затруднений), так и половинного присоединений тиолов **3** и **7** к полиаллильной матрице в совокупности с использованием 1-декантиола. Такой подход позволяет продемонстрировать возможности контроля степени экранирования атомов серы при введении разной доли объемных тиолов и исследовать физико-химические свойства полученных объектов. Кроме того, в случае модификации полидисперсной матрицы тиолами с различным объемом органического радикала можно ожидать, что именно низкомолекулярные фракции будут обогащены более объемными тиол-органическими остатками, что является важным для последующего использования полимеров в целях стабилизации металлических наночастиц.

В случае получения полимеров с максимальным содержанием карбосилан-экранированных атомов серы было показано, что степень присоединения тиолов **3** и **7** к полимеру **ПКС-All** зависит от исходного соотношения [HSR]/[All] (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Значения конверсии аллильных групп полимера **ПКС-All** при различных мольных соотношениях [HSR]/[All] в случае взаимодействия с тиолами **3** и **7**.

Тиол	[HSR]/[All]	Конверсия All-групп по данным ^1H ЯМР
3	1.25/1	~90
	1.5/1	~95
	2/1	>99
7	1.5/1	~80
	2/1	~90

Практически полного присоединения меркаптана **3** (>99%) удалось достигнуть при мольном соотношении [HSR]/[All], равным 2 с получением полимера **ПКС-S-Si(Dec)₂**.

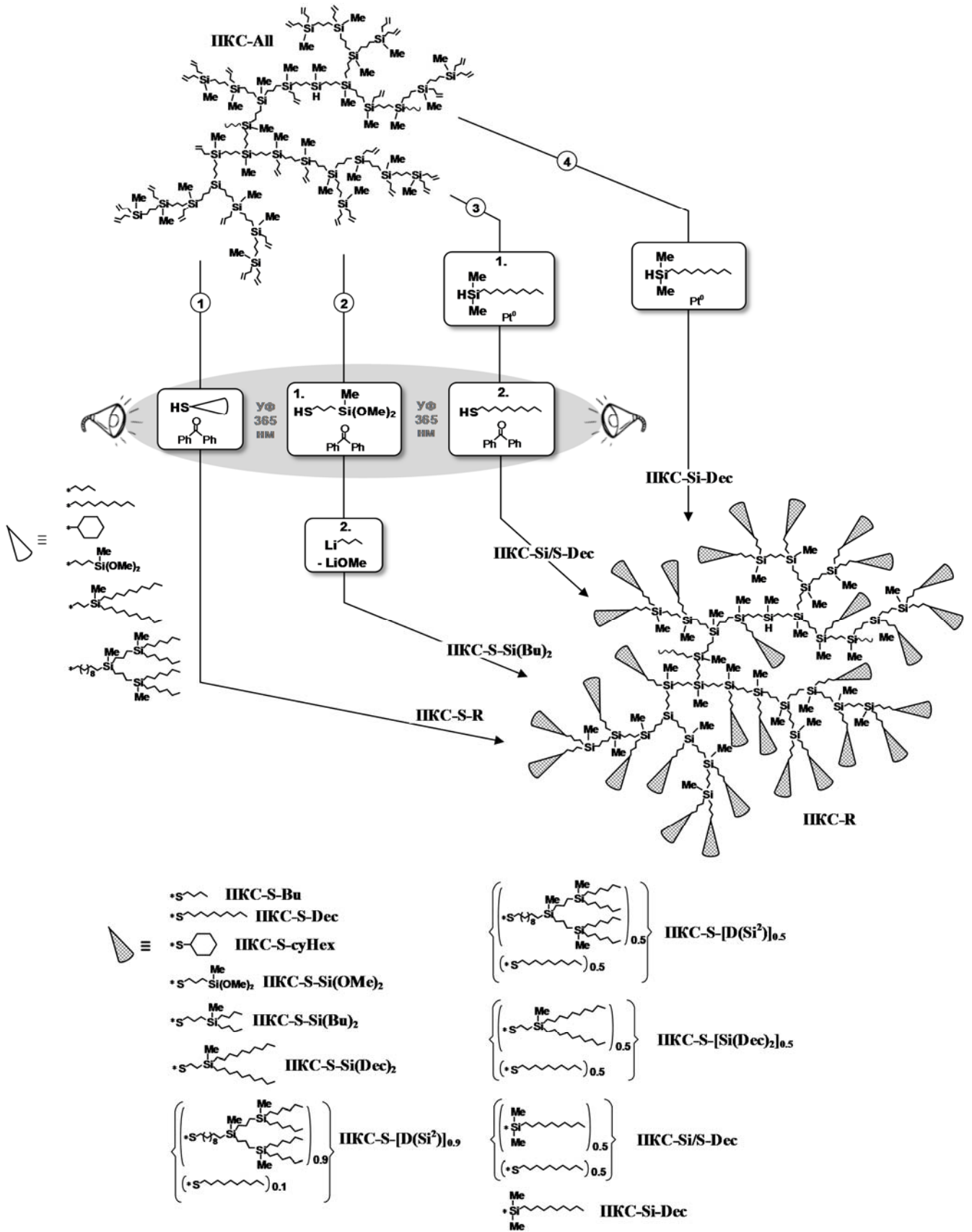


Рисунок 3.16. Схема получения серусодержащих СР ПКС.

Это же соотношение дает максимальное 90%-ное присоединение тиола **7**, остальные 10% двойных связей тиолировались 1-декантиолом с получением полимера **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}** [240]. Введение в реакционную смесь дополнительного количества тиола **7** не приводило к увеличению конверсии аллильных групп даже после продолжительного облучения смеси. Стоит отметить, что синтез полимеров **ПКС-S-Si(Dec)₂** и **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}** осуществлялось при удвоенной интенсивности УФ излучения по сравнению с другими полученными в данной работе серусодержащими СР ПКС, при этом суммарные времена облучения составили в обоих случаях 10 ч.

В случае получения полимеров **ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}** и **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}** с половинным содержанием карбосилан-экранированных атомов серы на первой стадии синтеза использовали 5%-ный мольный избыток тиолов **3** и **7** относительно количества аллильных групп ($n[\text{HSR}]/n[\text{All}]=0.55$), исходя из предварительных исследований, показавших примерно 10%-ный расход меркаптана в данных условиях на образование дисульфида и считая, что в данном случае не должны иметь место стерические затруднения. Исследование показало, что в условиях проведения реакции 50%-ная конверсия ненасыщенных связей в полимере при использовании обоих тиолов **3** и **7** достигается за 1 ч. Конверсия остаточных аллильных групп достигалась далее посредством добавления в реакционную смесь 1-декантиола в 1.5- и 2-кратном мольном избытке относительно количества двойных связей и облучением реакционной смеси еще в течение 2 и 4 ч в случае использования тиолов **3** и **7** соответственно.

Контроль конверсии аллильных групп во всех случаях осуществляли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп в спектре ¹H ЯМР исходного **ПКС-All** при δ 4.75-4.90 и 5.65-5.87 м.д. (рис. 3.17).

Полимеры **ПКС-S-R**, где R = Bu, Dec, cyHex, Si(OMe)₂, [Si(Dec)₂]_{0.5}, [D(Si²)]_{0.5}, очищали от избытка тиолов и остатков фотосенсибилизатора 3^x-кратным переосаждением из реакционной смеси метанолом. Полимеры же **ПКС-S-Si(Dec)₂** и **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}** после облучения упаривали от летучих, а переосаждали этанолом из раствора в МТБЭ.

На рис. 3.17 приведены спектры ¹H ЯМР исходного полиаллилкарбосилана и его тиоэфирных производных. Характерным для всех производных является отсутствие сигналов протонов аллильных групп и наличие сигналов в области δ 2,5 м.д., относящихся к протонам -SCH₂- группы. На спектрах присутствуют общие для всех полученных тиоэфирных производных сигналы протонов групп: -SiCH₃ в области $\delta \approx 0$ м.д., -SiCH₂ в

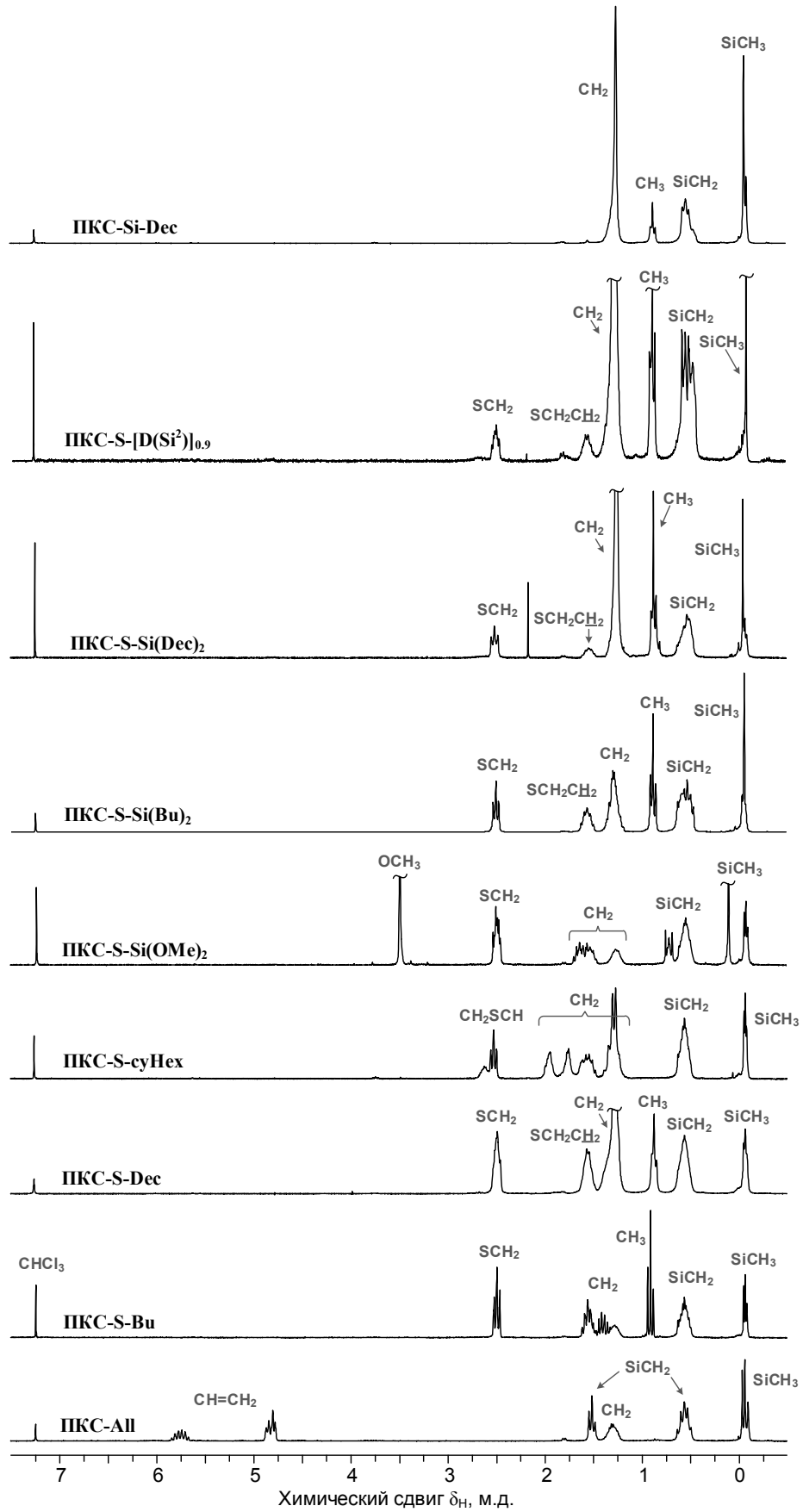


Рисунок 3.17. Спектры ^1H ЯМР исходного полимера **ПКС-АII** и его производных (CDCl_3).

области δ 0.4-0.7 м.д., метилены углеводородных радикалов $-\text{CH}_2-$ в области δ 1.17-1.65 м.д. (δ 1.12-2.05 м.д. для **ПКС-S-cyHex**). Для всех полимеров (кроме **ПКС-S-cyHex** и **ПКС-S-Si(OMe)₂**) также характерно наличие триплета при δ 0.87 м.д., соответствующего протонам группы $-\text{CH}_3$, а для полимера **ПКС-S-Si(OMe)₂** синглета при δ 3.5 м.д., соответствующего протонам метокси-группы $-\text{OCH}_3$. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетному содержанию протонов в усредненном звене всех ПКС.

Поскольку процесс носит радикальный характер, то о чистоте полученных соединений и отсутствии протекания побочной радикальной полимеризации аллильных групп судили по данным ГПХ. На рис. 3.18 а,б приведены хроматограммы исходного **ПКС-Ап** и продуктов его модификации тиолами. Видно, что в случае тиоэфирных производных происходит некоторое закономерное смещение профиля хроматограмм в сторону бóльших значений молекулярных масс по сравнению с исходным полиаллилкарбосиланом. Сохранение же мономодального характера ММР без его заметного уширения говорит об отсутствии протекания побочных процессов в условиях синтеза. При этом бóльшее смещение профиля хроматограмм наблюдается для полимеров с максимальным содержанием экранирующих карбосилановых заместителей, чем для их аналогов с половинным содержанием таких же заместителей ввиду наличия более плотного внешнего слоя и следовательно бóльшего гидродинамического радиуса (рис. 3.18 б). Стоит также отметить незначительное отличие времени выхода на хроматограмме у полимеров с децильными внешними заместителями: **ПКС-S-Dec**, **ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}** и **ПКС-S-Si(Dec)₂**, что говорит о малых различиях их гидродинамических радиусов и позволяет сравнивать их свойства в зависимости от плотности внешнего слоя (1→1.5→2).

Было, однако, обнаружено, что увеличение продолжительности облучения реакционной смеси в случае синтеза полимера **ПКС-S-Si(OMe)₂** приводит к получению мультимодального ММР конечного продукта (рис. 3.18 в) [242], что предположительно является следствием процесса передачи цепи на метоксисилильные группы, характерного для радикальных процессов на алкокси-замещенных кремнийорганических соединениях [244], и как следствие, увеличения молекулярной массы вплоть до гелеобразования.

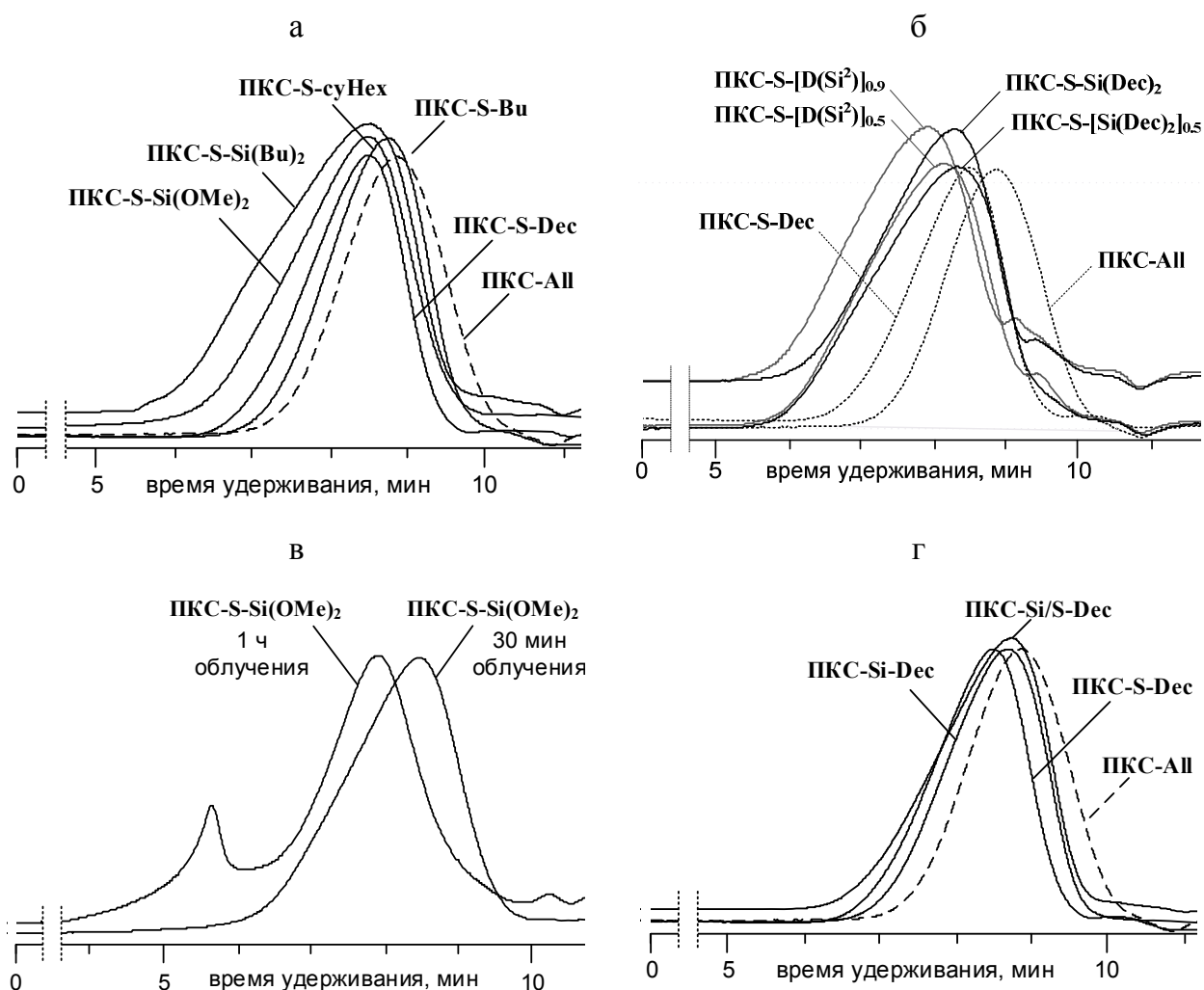


Рисунок 3.18. Хроматограммы: а,б - **ПКС-All** и его тиоэфирных производных; в - **ПКС-S-Si(OMe)₂** после 30 мин и 1 ч облучения УФ лампы; г - **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** в сравнении с исходным **ПКС-All** и **ПКС-S-Dec** (элюент – ТГФ).

Особенностью полимера **ПКС-S-Si(OMe)₂** является возможность его дальнейшей модификации за счет реакционноспособных метоксисилильных групп. В частности, он способен к гелеобразованию в присутствии влаги. Для демонстрации возможности контролируемого превращения функциональных групп данного полимера было проведено замещение метокси-групп на бутильные группы по реакции с бутиллитием (рис. 3.16, путь 2) с получением полимера **ПКС-S-Si(Bu)₂** аналогично получению дендримера **G1-4S-Si(Bu)₂** [242]. Реакцию вели в среде гексан-ТГФ, при этом обработку полимера **ПКС-S-Si(OMe)₂** бутиллитием проводили *in situ* - без предварительного пересаживания от избытка тиола. Контроль реакции вели по исчезновению сигналов протонов метокси-групп при δ 3.5 м.д. в спектре ¹H ЯМР. Очистку полимера от избытка

меркаптана осуществляли путем переосаждения его из раствора в МТБЭ этанолом. Спектр ^1H ЯМР данного полимера содержит сигналы, аналогичные полимеру **ПКС-S-Dec**. ММР полимера является мономодальным и практически идентично ММР метокси-прекурсора. Однако на ИК спектре продукта сразу после его выделения (рис. 3.19) прослеживаются очень слабые дискретные сигналы в области $3500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать о наличии следовых количеств остаточных силанольных групп --Si-OH . Данный факт может быть обусловлен недозамещением экранированных метоксисилильных групп в высокомолекулярных фракциях полимера из-за стерического фактора, превратившихся в процессе выделения и очистки продукта в силанольные группы. Вероятно, это является причиной нестабильности полученного полимера - при хранении в блоке полимер **ПКС-S-Si(Bu)₂** имел тенденцию к гелеобразованию.

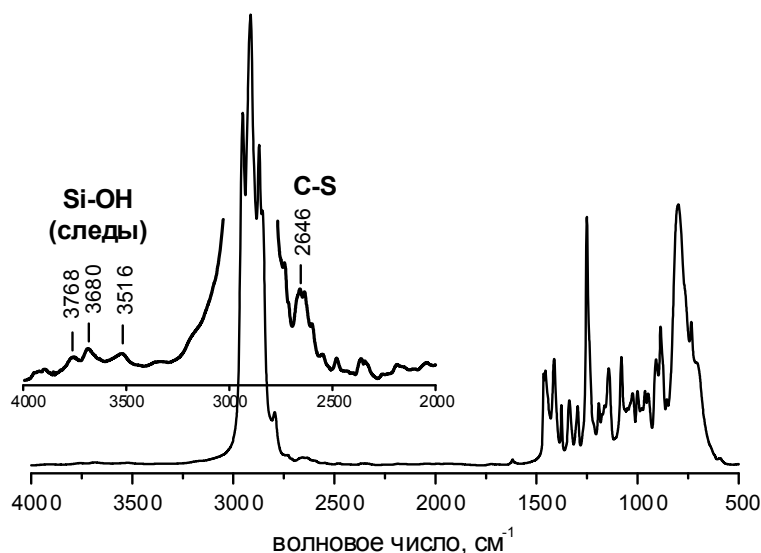


Рисунок 3.19. ИК спектр полимера **ПКС-S-Si(Bu)₂** сразу после его выделения.

Спектр ^1H ЯМР **ПКС-S-Si(Bu)₂** свидетельствует о полном соответствии интегральных интенсивностей сигналов протонов их теоретическому содержанию в полимере, что также говорит о наличии лишь следовых количеств остаточных силанольных групп. Данный факт говорит о проблематичности наращивания экранирования серного слоя посредством реакций нуклеофильного замещения и свидетельствует в пользу выбранной стратегии с получением экранирования тиол-ен введением в полиаллильную матрицу объемных тиолов. Несмотря на нестойкость **ПКС-S-Si(Bu)₂**, продукт удалось полностью

охарактеризовать наряду с другими полученными соединениями, храня его в растворе и удалении растворителя непосредственно перед исследованием.

Для изучения влияния введения гибких тиоэфирных групп на физико-химические свойства полимеров были синтезированы также децил-концевые полимеры **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** (рис. 3.16, пути 3 и 4), первый из которых является бессерным аналогом полимера **ПКС-S-Dec**, где тиоэфирные группы заменены на диметилсилильные, второй же содержит примерно поровну тиоэфирные и диметилсилильные группы [243]. Для получения полимеров **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** использовался кремневый аналог 1-декантиола – диметилдецилсилан, синтезированный по реакции диметилхлорсиланас децилмагнийбромидом (рис. 3.20).

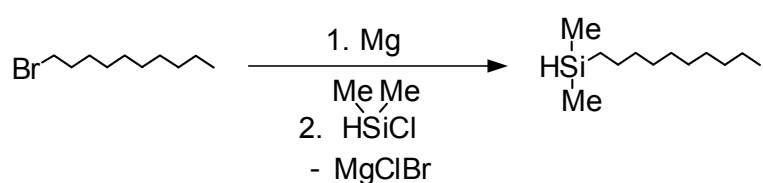


Рисунок 3.20. Схема получения диметилдецилсилана.

Введение диметилдецилсилильных групп в полиаллильную матрицу осуществляли гидросилилированием при комнатной температуре в среде гексана в присутствии катализатора Карстеда. В случае полимера **ПКС-Si-Dec** гидридсилан брали в 5%-ном мольном избытке относительно количества аллильных групп. Полимер очищали от избытка гидридсилана переосаждением из раствора метанолом с последующей очисткой от остатков катализатора пропусканием через слой силикагеля в толуоле. Гибридный полимер **ПКС-Si/S-Dec** получали в две стадии: гидросилилированием половины аллильных групп исходного полиаллилкарбосилана стехиометрическим количеством диметилдецилсилана (с выделением промежуточного продукта переосаждением и очисткой от остатков катализатора аналогично полимеру **ПКС-Si-Dec**) с последующим гидротиированием оставшихся аллильных групп 25%-ным мольным избытком 1-декантиола относительно количества аллильных групп. Условия и контроль реакций в данном случае аналогичны тем, что использовались при получении вышеописанных СР ПКС. Спектры полимеров идентичны по наличию сигналов спектру полимера

ПКС-S-Dec за исключением того, что на спектре **ПКС-Si-Dec** отсутствуют сигналы протонов группы $-\text{SCH}_2-$ в области δ 2,5 м.д. (рис. 3.17).

На рис. 3.18 г приведены хроматограммы полимеров **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** в сравнении с их серусодержащим аналогом **ПКС-S-Dec**. Прослеживается закономерное смещение профиля хроматограмм полученных соединений в сторону бóльших значений молекулярных масс по сравнению с исходным полиаллилкарбосиланом. Сохранение мономодального характера ММР без его заметного уширения говорит об отсутствии протекания побочных процессов в условиях синтеза.

Данные элементного анализа всех полученных полимеров хорошо согласуются с теоретическими расчетами.

Таким образом на основе одной фракции полиаллилкарбосилана был синтезирован ряд объектов, различающихся формой и размером органической группы у атома серы. Продемонстрирована возможность контроля степени экранирования тиоэфирных групп.

3.5. Молекулярные и теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Синтезированный ряд полимеров с серусодержащими фрагментами, являющихся молекулярными аналогами дендритного регулярного и статистического строения, позволил осуществить сравнительный анализ их физико-химических свойств.

3.5.1. Молекулярные характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Все полученные СР ПКС имеют достаточно широкое ММР, поэтому определение молекулярных характеристик осуществляли для фракции, характеризующейся максимумом на хроматограмме.

Для полученных серусодержащих СР ПКС были определены значения характеристической вязкости $[\eta]$, по величине которой можно оценить форму макромолекул и конформационные изменения в зависимости от природы растворителя, а также в дальнейшем использовать для определения молекулярных характеристик.

Характеристическую вязкость измеряли в толуоле и ТГФ при температуре 25⁰С. Согласно полученным значениям (табл. 3.2) видно, что величины $[\eta]$ в растворителях с

разной полярностью практически совпадают для полимеров **ПКС-S-R** (где R – Bu, суHex, Dec, [Si(Dec)₂]_{0.5}), а также **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec**, причем для полимера **ПКС-S-Dec** значения вязкости несколько выше по сравнению с кремневым аналогом и гибридным полимером [243]. С ростом степени экранирования атомов серы наблюдаются иная картина – значения $[\eta]$, полученные в ТГФ, ощутимо выше значений, полученных в толуоле. В общем случае значения $[\eta]$ увеличиваются с ростом молекулярной массы полимера. В то же время малые значения вязкости свидетельствуют о плотной глобулярной форме макромолекул.

Соотнося данные ГПХ и значения $[\eta]$ в ТГФ, были вычислены гидродинамический радиус R и средневязкостная молекулярная масса M_η СР полимеров по *методу универсальной калибровки* (УК) [235]. В табл. 3.2 представлены рассчитанные данные молекулярных характеристик в сравнении с полистирольным стандартом ($M_{ПСС}$), а также согласно данным, полученным по методу светорассеяния (M_w).

Из полученных данных можно проследить влияние атомов серы на конформацию макромолекул в ряду децильных производных **ПКС-S-Dec** → **ПКС-Si/S-Dec** → **ПКС-Si-Dec**. Наибольшее значение R наблюдаются для первого из них, хотя теоретически мы должны иметь макромолекулы примерно одного размера.

Специфика строения макромолекул оказывает влияние на значения значений $[\eta]$ и R и как следствие на определяемую величину M_η . Так, теоретически должно быть $M(\text{ПКС-Si-Dec}) > M(\text{ПКС-S-Dec})$ и $M(\text{ПКС-S-Si(Dec)}_2) > M(\text{ПКС-S-[Si(Dec)}_2]_{0.5})$ из-за различий в массах привешиваемых фрагментов, однако при использовании метода УК на практике для значений M_η получили обратную картину (табл. 3.2). В этом аспекте метод светорассеяния должен давать более адекватную оценку средневесовой молекулярной массы M_w , однако и здесь, по видимому, сказывается влияние подвижности тиодецильных фрагментов на получаемые значения. Так, получилось, что $M_w(\text{ПКС-Si/S-Dec}) > M_w(\text{ПКС-S-[Si(Dec)}_2]_{0.5})$ и $M_w(\text{ПКС-S-Si(Dec)}_2) > M_w(\text{ПКС-S-[D(Si}^2)]_{0.5})$. Для образца **ПКС-S-Dec** также наблюдается аномально высокое значение молекулярной массы [243], предположительно из-за наличия упорядоченных надмолекулярных структур в низкомолекулярных фракциях, чего не наблюдается для его бессерного и гибридного аналогов (рис. 3.21). Таким образом было показано, что наличие гибкой тиоэфирной связи в структуре сверхразветвленной макромолекулы оказывает влияние на конформационное поведение макромолекул в растворе.

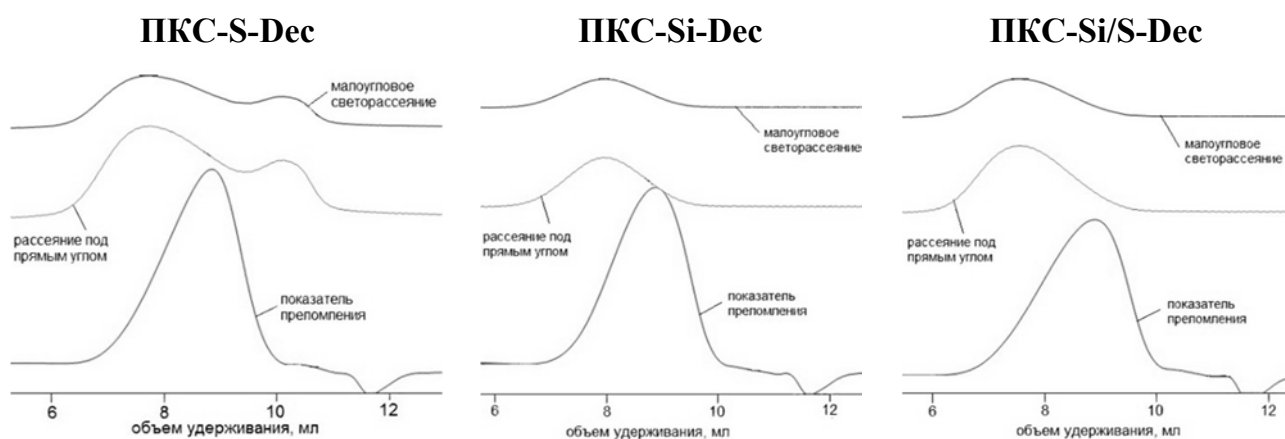


Рисунок 3.21. Хроматограммы со светорассеянием децил-концевых СР ПКС.

3.5.2. Теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Метод ТГА позволил оценить термическую (в условиях инертной атмосферы) и термоокислительную (на воздухе) стабильность ($T_{10\%}$) полученных серусодержащих СР ПКС в сравнении с исходным полиаллилкарбосилоном (рис. 3.22 а,б,в). Закономерно, что тиоэфирные производные являются менее термостойкими, чем исходный полимер **ПКС-Ал**, для которого характерны процессы термической полимеризации аллильных групп, и во всех случаях начинают разрушаться быстрее. В общем случае введение атомов серы ухудшает термическую и термоокислительную стабильность из-за процессов окисления и деструкции (табл. 3.2).

Рассматривая ряд молекулярных аналогов **ПКС-S-Dec** - **ПКС-Si/S-Dec** - **ПКС-Si-Dec**, можно оценить влияние гетероатома на термическую стабильность полимера. Так, в данном ряду децильных производных термостабильность увеличивается от полностью серного полимера **ПКС-S-Dec** к кремневому полимеру **ПКС-Si-Dec**, гибридный полимер **ПКС-Si/S-Dec** при этом занимает промежуточное место [243].

Была проведена оценка термоокислительной стабильности полимеров с экранирующим карбосиловым слоем в сравнении с исходным полиаллилкарбосилоном и полимерами, полученными с использованием коммерчески доступных тиолов. В общем случае можно отметить, что все полимеры обладают схожей термоокислительной стабильностью ($T_{10\%} \geq 290^{\circ}\text{C}$), однако самыми нестабильными в этом аспекте являются содержащие $-\text{Si}(\text{Dec})_2$ заместитель при атоме серы (табл. 3.2).

Термоокислительная стабильность дендримеров типа **GX-32S-R** (рис. 3.22 г) имеет аналогичную тенденцию, что и у статистических аналогов (табл. 3.3).

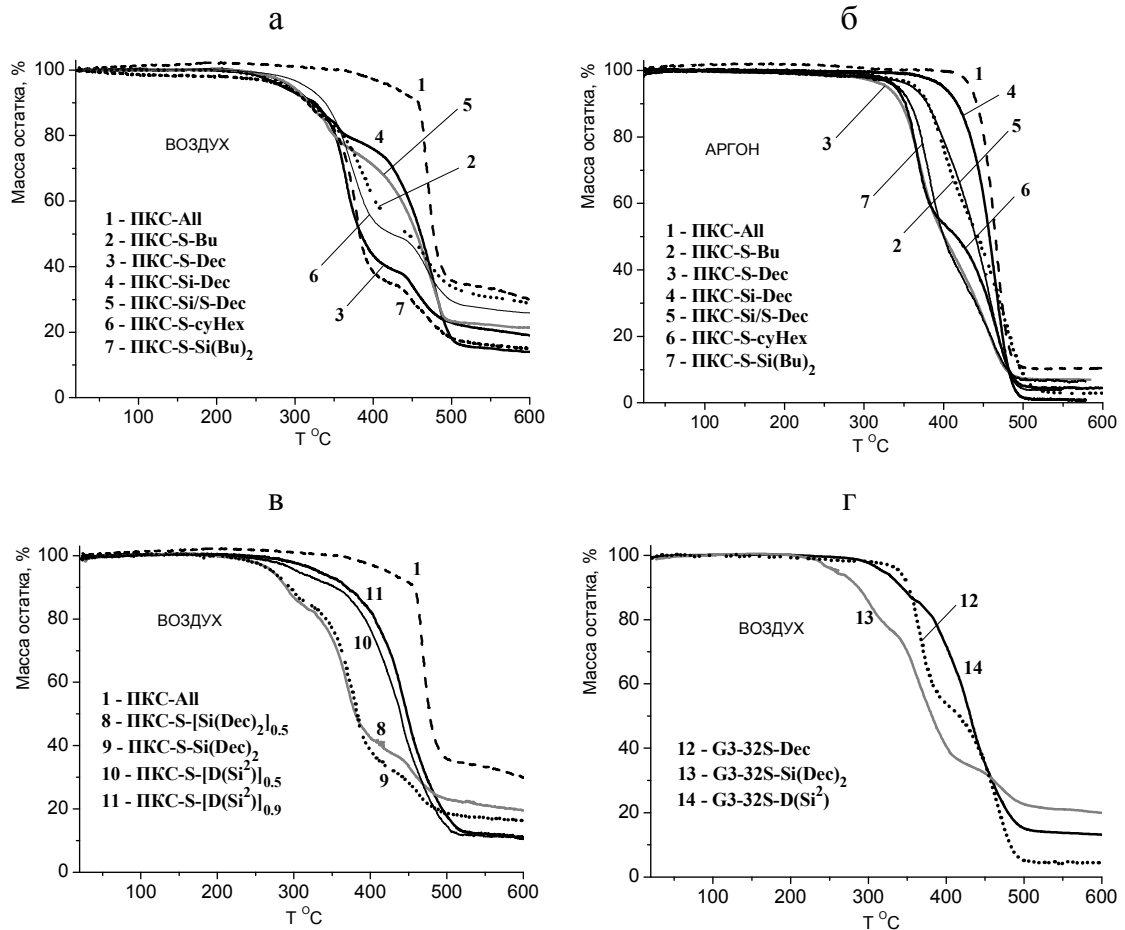


Рисунок 3.22. Данные ТГА: серусодержащих СР ПКС, полученных с использованием коммерчески доступных (а,б) и синтезированных (в) тиолов; серусодержащих дендримеров **GX-32S-R** (г).

При комнатной температуре исходный и модифицированные СР полимеры представляют собой вязкие жидкости. Метод ДСК позволил оценить фазовое состояние СР полимеров (рис. 3.23 а) при различных температурах. Рассматривая ряд молекулярных аналогов **ПКС-S-Dec** - **ПКС-Si/S-Dec** - **ПКС-Si-Dec**, можно оценить влияние гетероатома на фазовое состояние полимера. Как видно из термограмм, наличие длинных алкильных заместителей не оказывает решающего влияния на характерные для них процессы кристаллизации. Так, среди полученных децильных производных серусодержащие полимеры **ПКС-S-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** являются аморфно-кристаллическими в отличие от полностью аморфного полимера **ПКС-Si-Dec**. Причем увеличенное содержание атомов серы обуславливает больший термический эффект при плавлении ($T_{пл}$) и более высокую температуру плавления ($T_{пл} = -27$ и -51°C для **ПКС-S-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** соответственно). Модификация исходного полиаллилкарбосилана диметилдецилсиланом

приводит к увеличению температуры стеклования (T_C) конечного полимера ($T_C = -87$ и -75°C для **ПКС-All** и **ПКС-Si-Dec** соответственно).

Все полимеры с экранирующим серу карбосилановым внешним слоем являются полностью аморфными, причем T_C также повышается относительно исходного **ПКС-All**, причем она несколько выше у образцов с $-\text{Si}(\text{Dec})_2$ типом заместителя при атоме серы. Полимер **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}**, содержащий половину тиодецильных фрагментов, проявляет способность к кристаллизации и является аморфно-кристаллическим, при этом у него четко различаются периоды расстекловывания ($T_C = -80^\circ\text{C}$) и плавления ($T_{\text{пл}} = -55^\circ\text{C}$) при нагревании. Стоит отметить, что образец **ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}**, также содержащий половину тиодецильных фрагментов, является полностью аморфным, что может говорить об ограниченной подвижности тиодецильных заместителей.

Все тиодецильные дендримеры являются аморфно-кристаллическими (рис. 3.23 б), причем для 1^й и 3^й генераций наблюдается разделение участков плавления и расстекловывания при нагревании с небольшой разницей в температурах между генерациями ($T_{\text{пл}}/T_C = -61/-23$ и $-56/-27^\circ\text{C}$ для **G1-8S-Dec** и **G3-32S-Dec** соответственно), в отличие от 6^й генерации, для которой процесс расстекловывания вырожден на термограмме. Дендримеры **G4-32S-Si(Dec)₂** и **G5-32S-[D(Si²)]** являются полностью аморфными.

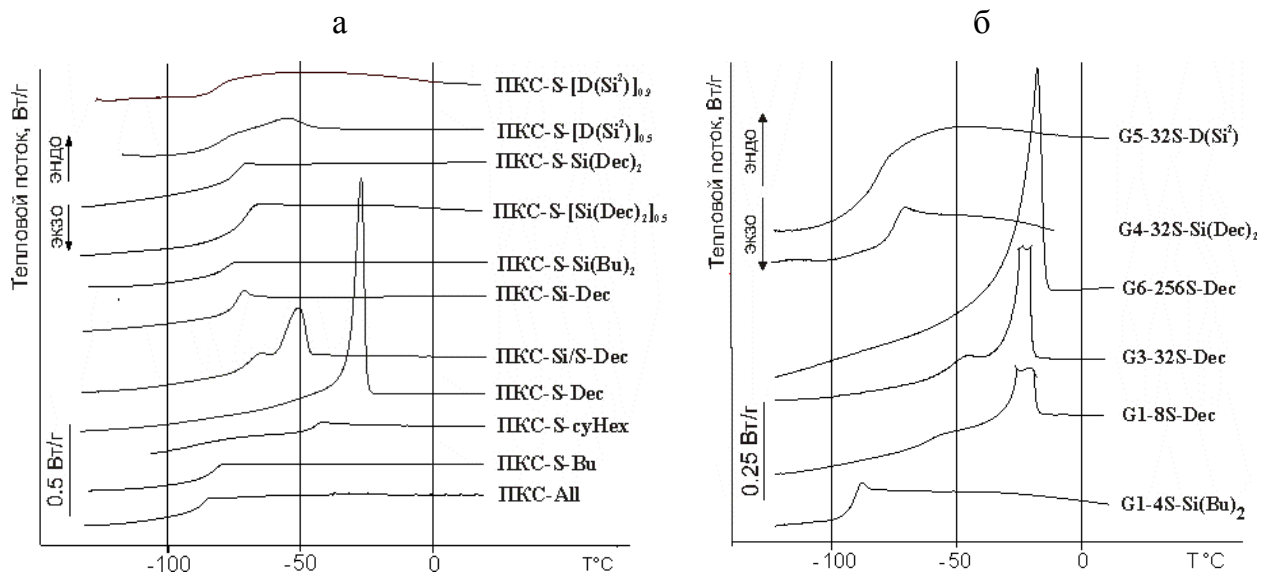


Рисунок 3.23. Термограммы ДСК серусодержащих СР ПКС (а) и дендримеров (б).

Сводные данные по теплофизическим характеристикам полимеров и дендримеров представлены в табл. 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2. Молекулярные и теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС.

Полимер	[η], дл/г		R*, нм	Молекулярная масса*			T _с , °C	T _{пл} , °C	T _{10%} , °C	
	толуол	ТГФ		M _{псс}	M _η	M _w			аргон	воздух
ПКС-All	0.068	0.079	1.75	5980	4560	4270	-87	-	440	453
ПКС-S-Bu	0.069	0.071	1.84	6300	5560	6910	-84	-	378	313
ПКС-S-cyHex	0.075	0.073	1.80	6430	5050	6180	-45	-	350	335
ПКС-S-Si(Bu)₂	0.089	0.096	2.40	10590	9140	10160	-79	-	355	312
ПКС-S-Dec	0.077	0.077	2.16	8800	8280	20900	-	-27	354	316
ПКС-Si-Dec	0.066	0.068	1.86	6770	5940	9840	-75	-	415	317
ПКС-Si/S-Dec	0.071	0.071	2.02	7830	7310	9610	-72	-51	377	314
ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}	0.089	0.084	2.44	10870	10930	7190	-72	-		287
ПКС-S-Si(Dec)₂	0.085	0.108	2.50	11300	9100	15380	-76	-		291
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}	0.102	0.123	2.82	13950	11510	10840	-80	-55		345
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}	0.106	0.153	3.39	19100	16000	17990	-81	-		364

* Значение вычислено для пика на хроматограмме

[η] – характеристическая вязкость, R – гидродинамический радиус, M_{псс} – молекулярная масса, определенная по полистирольному стандарту, M_w – средневесовая молекулярная масса, M_η – средневязкостная молекулярная масса T_с – температура стеклования, T_{пл} – температура плавления, T_{10%} – температура потери 10% массы.

Таблица 3.3. Теплофизические характеристики серусодержащих дендримеров.

Дендример	T _с , °C	T _{пл} , °C	T _{10%} , °C (воздух)
G1-4S-Si(Bu)₂	-94	-	
G1-8S-Dec	-61	-23	
G3-32S-Dec	-56	-27	350
G4-32S-Si(Dec)₂	-75	-	283
G5-32S-D(Si²)	-81	-	339
G6-256S-Dec	-	-23	

3.6. Исследование комплексообразующей и стабилизирующей способности полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Таким образом проведены исследования термической и термоокислительной стабильности полученных объектов. Показано, что тип заместителя при атоме серы влияет на их термостабильность, а также на их фазовое поведение. Регулируя содержание тиодецильных фрагментов на периферии молекулы в совокупности с другими экранирующими заместителями, можно получать аморфно-кристаллические полимеры.

Наличие в составе полученных соединений атомов серы может определять их комплексообразующую и стабилизирующую активность в отношении ионов и нульвалентных частиц переходных металлов соответственно. Для иллюстрации комплексообразующей способности полученных соединений, а также оценки влияния экранирования атомов серы на комплексообразование использовали хлорид меди (II). Выбор обусловлен доступностью данной соли, а также возможностью растворения ее в органических средах.

3.6.1. Исследование комплексообразования полученных серусодержащих полимеров с хлоридом меди (II)

Из литературы [245] известно, что хорошей растворяющей способностью CuCl_2 обладает смесь хлороформа с метанолом в объемном соотношении $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ (v/v). Такая система позволяет осуществлять непосредственный контакт органического полимера с неорганической солью в гомогенных условиях (рис. 3.24).

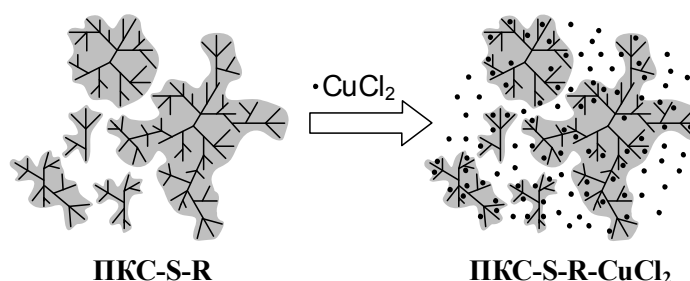


Рисунок 3.24. Схема комплексообразования серусодержащего СР ПКС с хлоридом меди (II).

Уже визуальные эксперименты показали, что при добавлении к бесцветному раствору серосодержащего полимера в смеси хлороформа с метанолом салатового раствора CuCl_2 , цвет результирующей системы практически мгновенно приобретает насыщенный темно-зеленый цвет (рис. 3.25), что говорит о происходящих в системе изменениях.

Оптическая спектрофотометрия показала, что в отсутствие ионов Cu^{2+} серосодержащий полимер (дендример) не поглощает свет в области $\lambda = 300\text{-}900$ нм, в то время как раствор хлорида меди (II) дает широкую полосу поглощения в области $\lambda = 900$ нм. При добавлении раствора соли меди к раствору серосодержащего полимера (или дендримера) на спектре поглощения результирующей смеси появляется новая полоса слабой интенсивности в районе $\lambda \approx 450$ нм, предположительно соответствующая образованию комплекса (рис. 3.25) [241].

Для количественной оценки формирования комплекса применяли метод спектрофотометрического титрования (или т.н. метод «молярных отношений»), заключающийся в измерении значения поглощения полосы комплекса при различных молярных соотношениях $M:L$ (где M – ион металла (Cu^{2+}), L – лиганд (атом серы), причем $[L] = \text{const}$). Данный метод позволяет оценить среднее максимальное число ионов меди, которое может быть инкапсулировано внутри

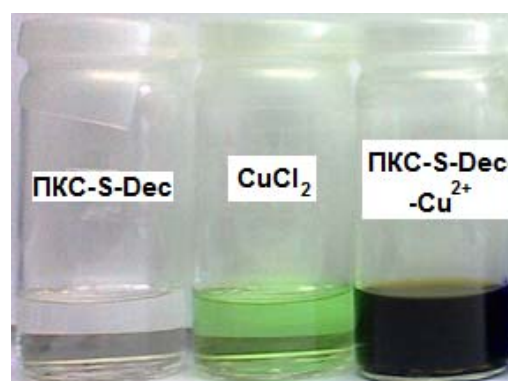
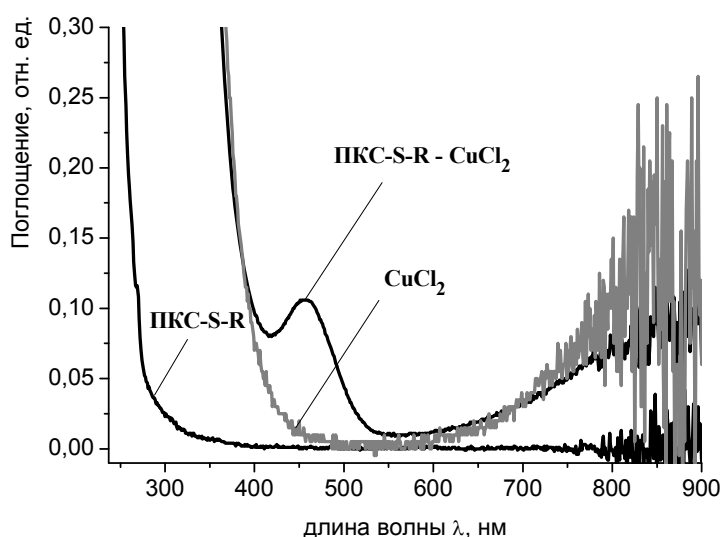


Рисунок. 3.25. Спектры поглощения растворов серосодержащего полимера **ПКС-S-R** в отсутствие и в присутствии хлорида меди (II), а также раствора хлорида меди (II), растворитель $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ (v/v) и иллюстрация изменения цвета раствора полимера при добавления к нему раствора хлорида меди (II).

полимера в данных конкретных условиях. Стехиометрическое отношение $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ определяли по точке излома (изобестическая точка) на кривых титрования, представляющих собой зависимость: $f(\text{Поглощение}) = [\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$. Изобестическую точку определяли экстраполяцией прямолинейных участков кривой до взаимного пересечения.

В случае использования растворяющей системы «хлороформ-метанол» титрование проводили постепенным добавлением микроколичеств раствора соли к раствору полимера (дендримера) непосредственно в фотометрическую ячейку и после быстрого перемешивания измеряли поглощение полученных растворов при $\lambda = 450$ нм. Для исследования были взяты полимеры **ПКС-S-Dec** и **ПКС-S-Si(Bu)₂** и дендримеры низких генераций: **G1-4S-Si(Bu)₂**, **G1-8S-Dec**, **G3-32S-Dec**. Кривые спектрофотометрического титрования представлены на рис. 3.26. Было обнаружено на примере **ПКС-S-Dec**, что при очень малых концентрациях лиганда разбавление раствора (в данном случае в 5 раз) не влияет на значение изобестической точки. Значения $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ для полимеров **ПКС-S-Dec** и **ПКС-S-Si(Bu)₂** в данных условиях оказались одинаковы и равны 2.

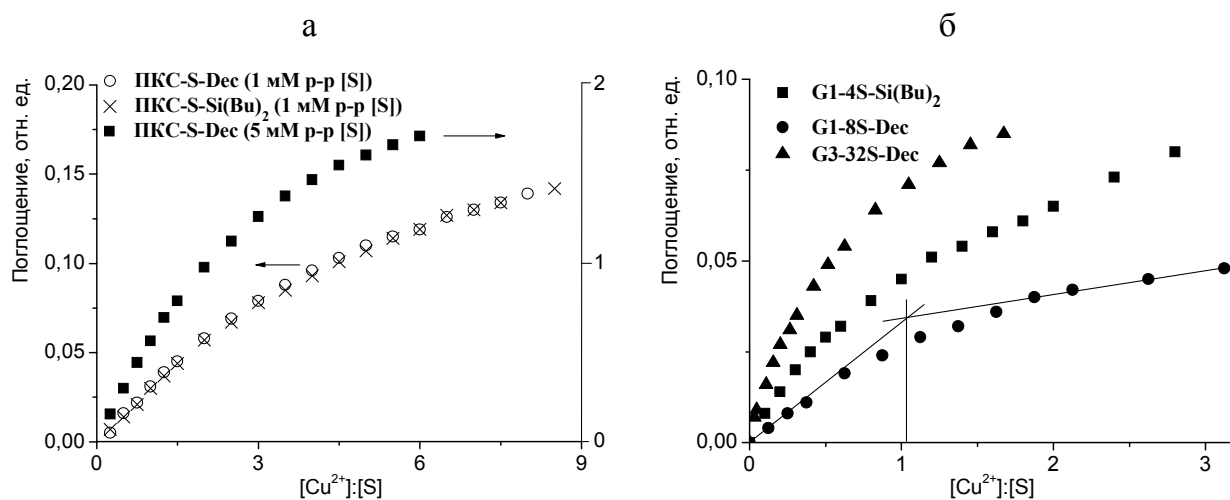


Рисунок 3.26. Кривые спектрофотометрического титрования хлоридом меди (II) серусодержащих СР ПКС и дендримеров при длине волны 450 нм (растворитель – $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ (v/v)).

Данное значение оказалось достаточно велико, что предположительно можно объяснить полидисперсностью полимера ($\Pi \approx 3.2$ (ПСС)), нерегулярностью его строения и, как следствие, нерегулярному распределению атомов серы внутри полимера. Данные титрования приведены в табл. 3.4. В зависимости от структуры полимера и плотности

внешнего экранирующего атомы серы слоя значения $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ изменяются от 2:1 до 1:2.5 [241].

При использовании системы «хлороформ-метанол» при титровании серусодержащего полимера с удвоенной плотностью децильных заместителей **ПКС-S-Si(Dec)₂** кривая титрования имеет ступенчатый вид (рис. 3.27 б, нижняя кривая), что не позволяет определить значение изобестической точки и оценить влияние экранирования атомов серы на комплексование. Также оценке достоверной картины может мешать факт дополнительного комплексования ионов меди с метанолом. Поэтому для дальнейших исследований методом спектрофотометрического титрования использовали в качестве растворителя ТГФ.

Таблица 3.4. Стехиометрические значения $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$, полученные по методу спектрофотометрического титрования в среде $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ (v/v).

Полимер (дендример)	Изобестическая точка $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$
ПКС-S-Dec	2:1
ПКС-S-Si(Bu)₂	2:1
G1-4S-Si(Bu)₂	1:2
G1-8S-Dec	1:1
G3-32S-Dec	1:2.5

Установлено, что при одной и той же концентрации лиганда и соли в растворе, полоса комплекса в среде ТГФ намного интенсивнее, нежели в системе $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ (v/v), при этом она находится в той же области (рис. 3.27 а), а кривая титрования имеет ожидаемый изгиб, по которому можно отследить значение изобестической точки.

Для оценки влияния экранирования атома серы спектрофотометрическое титрование проводили для более широкого спектра синтезированных в работе соединений. Ввиду ограниченной растворимости хлорида меди (II) в ТГФ для исследования готовили серию дискретных растворов одинакового объема и молярной концентрации лиганда [S]. Максимальное соотношение при титровании $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ составляло 5:1 для полимеров и 3:1 и 4:1 для дендримеров. Во всех случаях молярная концентрация атомов серы в каждом из растворов была одинакова и составляла $c_S = 0.8$ ммоль/л. Для каждого раствора снимали полные спектры поглощения, имеющие в большинстве случаев полосу поглощения комплекса при $\lambda = 450$ нм (рис. 3.28 а).

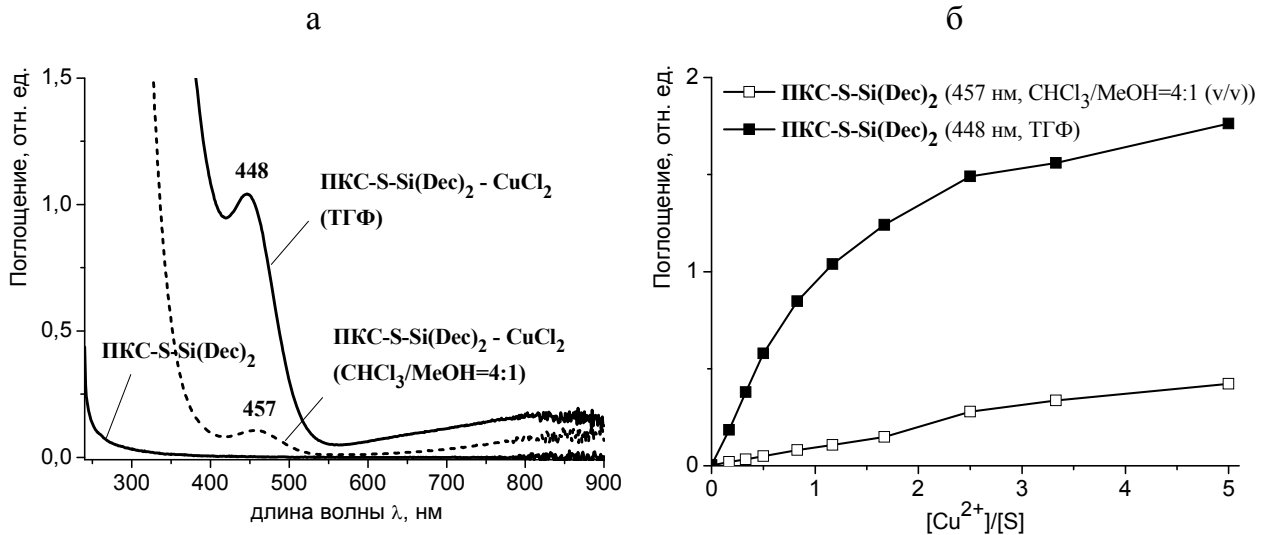


Рисунок 3.27. Спектры поглощения (а) растворов **ПКС-S-Si(Dec)₂-CuCl₂** (при [CuCl₂]:[S] = 1:1.17); кривые спектрофотометрического титрования (б) хлоридом меди (II) полимера ПКС-S- Si(Dec)₂ в среде CHCl₃:MeOH = 4:1 (v/v) и ТГФ ($c_S = 1.6$ ммоль/л).

Однако в случае полимера **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}** данная полоса практически вырождается, предположительно, из-за смещения максимума в более коротковолновую область (рис 3.28 б). Тем не менее оценку стехиометрии комплекса проводили относительно ее предполагаемого «плеча» - 450 нм. В случае дендримера **G4-32S-Si(Dec)₂** не удалось адекватно оценить стехиометрию комплексования титрованием ввиду роста на начальных концентрациях CuCl₂ полосы в районе 270 нм вместо 450 нм (рис 3.28 в), из-за чего кривая титрования имеет S-образный вид (рис 3.28 е). Поэтому в случае **G4-32S-Si(Dec)₂** применили метод *изомолярных серий* (Остромысленского-Жоба), отличающийся от метода спектрофотометрического титрования различным содержанием лиганда в каждом из растворов. При этом полоса комплекса на общих спектрах поглощения проходит через максимум, а точки на диаграмме образуют «арку» (рис 3.29 а,б). Состав комплекса определяли по пересечению касательных к основаниям «арки».

Из полученных данных (табл. 3.5) видно, что в соотношении [CuCl₂]:[S] доля атомов серы увеличивается с ростом их экранирования как за счет роста генерации, так и за счет увеличения объема заместителя при атоме серы. Отсюда следует, что, варьируя экранирование лиганда, в данном случае можно влиять на распределение ионов металла в растворе и в конечном итоге на характер стабилизации и, как следствие, на размер получаемых металлических кластеров при восстановлении соли металла.

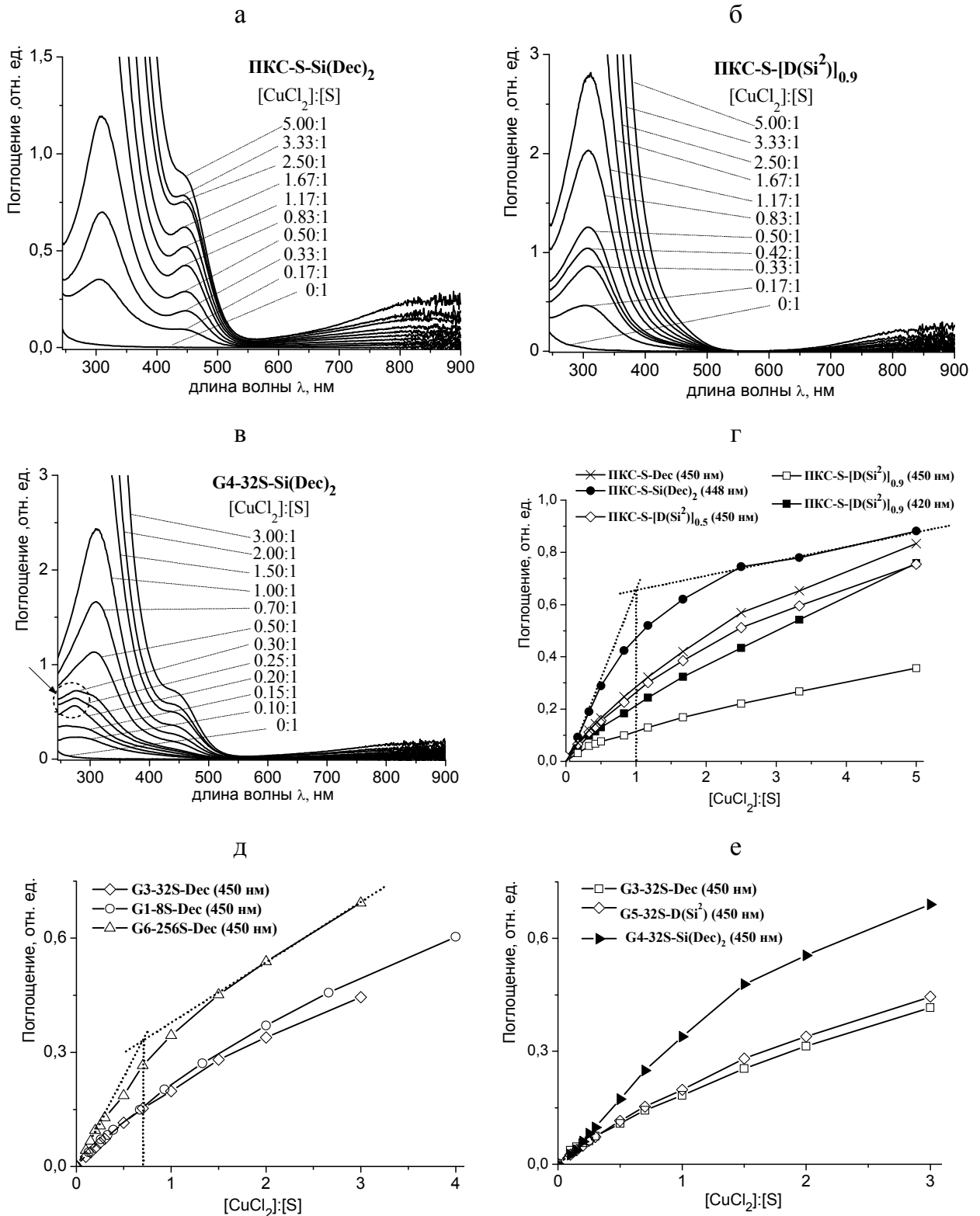


Рисунок 3.28. Спектры поглощения: а,б - растворов ПКC-S-R–CuCl₂ (R = -Si(Dec)₂, - [D(Si²)]_{0,9}); в - растворов G4-32S-Si(Dec)₂–CuCl₂ при различных мольных соотношениях [CuCl₂]:[S] ([S] = const); и кривые спектрофотометрического титрования (г,д,е) хлоридом меди (II) серусодержащих CP ПКC и дендримеров (ТГФ, c_S = 0.8 ммоль/л, длина оптического пути 1 см).

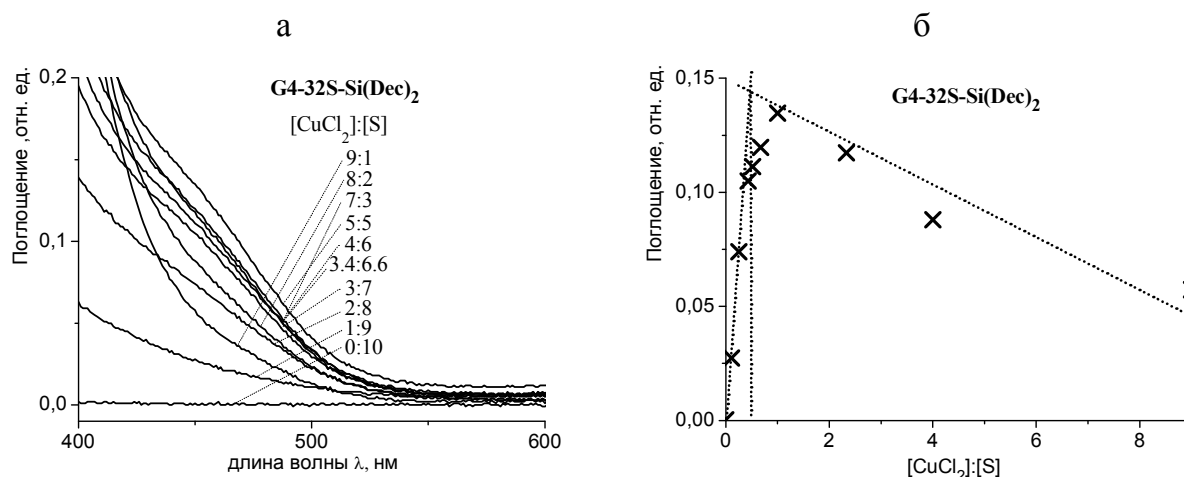


Рисунок 3.29. Спектры поглощения (а) растворов $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2\text{-CuCl}_2$ при различных мольных соотношениях $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$, полученные по методу Остромысленского-Жоба (изомольярных серий), и диаграмма Жоба (б) для серии растворов $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2\text{-CuCl}_2$ (ТГФ, длина оптического пути 1 см).

Таблица 3.5. Стехиометрические значения $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$, полученные по методу спектрофотометрического титрования в среде ТГФ.

СР ПКС	Изобестическая точка $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$	Дендример	Изобестическая точка $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$
ПКС-S-Dec	1.5:1	G1-8S-Dec	1:1
ПКС-S-Si(Dec)₂	1:1	G3-32S-Dec	1:1.3
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}	1.3:1	G4-32S-Si(Dec)₂	1:2*
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}	1:1.4	G5-32S-D(Si²)	1:2
		G6-256S-Dec	1:1.7

*значение получено по методу Остромысленского-Жоба (изомольярных серий)

Стоит отметить, что по небольшому изгибу кривых титрования можно судить об образовании комплексов слабой силы в присутствии полярного растворителя. Для исключения влияния полярного растворителя на процесс комплексования, а также для установления того, как инкорпорированы при этом ионы Cu(II) в серусодержащий полимер, на примере низкомолекулярного дендримера **G1-8S-Dec** механо-химическим способом была получена серия комплексов при различном исходном мольном соотношении реагентов **G1-8S-Dec**: $x\text{CuCl}_2$ ($x = 1, 2, 4, 8$) с последующим переводом растворимой части в неполярный апротонный растворитель – толуол. Было обнаружено,

что механический способ воздействия на систему в данном случае оказывается эффективным при наличии безводного хлорида меди (II) с незанятым лигандным полем и приводит к получению темной буро-зеленой густой смеси с остатками непрореагировавшего CuCl_2 . Сами по себе комплексы оказались растворимы в толуоле, что позволило исследовать их методом ЭПР.

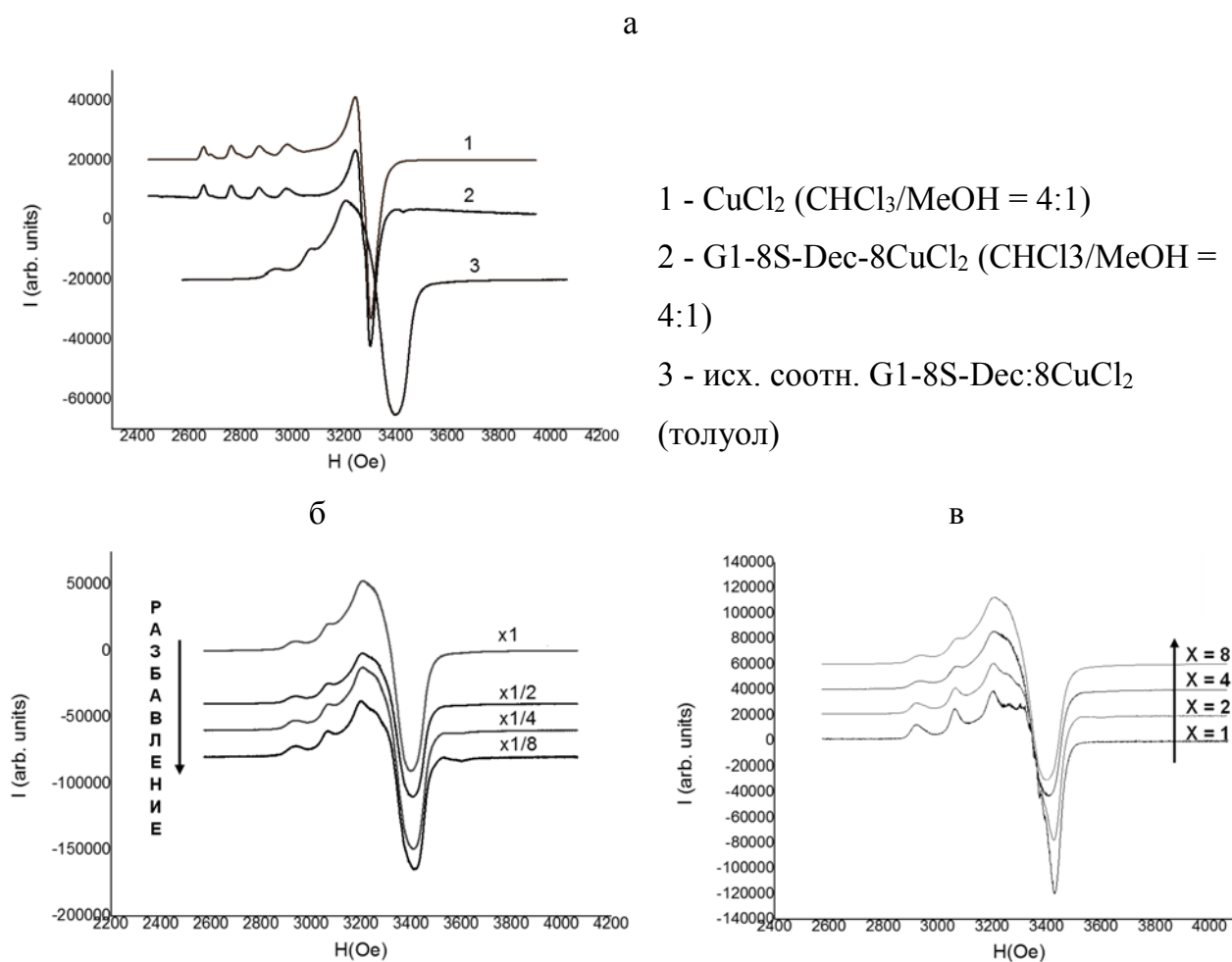


Рисунок 3.30. Спектры ЭПР: а – растворов CuCl_2 , G1-8S-Dec-8CuCl_2 и механо-химически полученного комплекса G1-8S-Dec:8CuCl_2 , б – толуольных растворов механо-химически полученного комплекса G1-8S-Dec:8CuCl_2 при различных разбавлениях, в – толуольных растворов механо-химически полученных комплексов G1-8S-Dec:xCuCl_2 ($x = 1, 2, 4, 8$).

Как видно, характер спектра толуольного раствора полученного комплекса при мольном соотношении смешиваемых реагентов $\text{G1-8S-Dec:CuCl}_2 = 1:8$ отличается от спектров растворов в хлороформно-метанольной смеси аналогичного комплекса и чистого CuCl_2 (рис. 3.30 а). Последние два в свою очередь практически не отличаются друг от друга, что

также может говорить о влиянии растворителя на процесс комплексования. Для доказательства получения стабильного комплекса, провели разбавление раствора смеси, полученной при $x=8$. Было показано, что разбавление не влияет на характер спектра ЭПР, а значит и на характер образовавшегося комплекса (рис. 3.30 б). Соотнося форму и параметры спектра 3 на рис. 3.30 а, а также спектров на рис. 3.30 б с литературными данными [246], можно предположить, что механохимический синтез приводит к образованию димерных структур CuCl_2 с атомами серы (рис. 3.31). Этот вывод хорошо согласуется с представлениями об образовании хлоридами меди низкополимерных комплексов с атомом меди в тетрагональной координации [247].

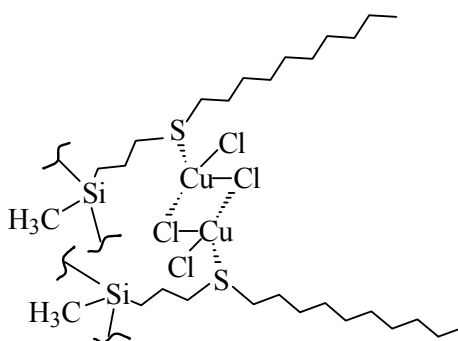


Рисунок 3.31. Предполагаемое строение комплексов CuCl_2 с **G1-8S-Dec** при механическом смешении компонентов.

Спектры ЭПР толуольных растворов комплексов, полученных при различном исходном содержании CuCl_2 в смеси ($x=1, 2, 4, 8$), представлены на рис. 3.30 в. Видно, что форма спектров не изменяется при увеличении доли CuCl_2 , однако линии ЭПР уширяются. Отсюда однозначно следует, что во всех случаях мы получаем димерных образования соли, но с различной концентрацией в молекуле дендримера.

Таким образом было показано, что молекулярная архитектура и плотность внешнего экранирующего слоя серусодержащих карбосилановых систем оказывают влияние на степень насыщения внутренней сферы макромолекул ионами металла. Кроме того, на формирование комплекса оказывает влияние и способ его получения.

3.6.2. Восстановление хлорида меди (II) в присутствии полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Наличие сверхразветвленной структуры и выявленной связывающей способности полученных полимеров относительно ионов Cu^{2+} определяет их потенциальную возможность удерживать внутри себя (или выступать в качестве ПАВ) восстановленные частицы металла, в частности, меди. Наличие же длинных алкильных заместителей в совокупности с гибкой тиоэфирной группой, предположительно, может способствовать надежному экранированию частиц, удерживаемых во внутреннем пространстве макромолекулы.

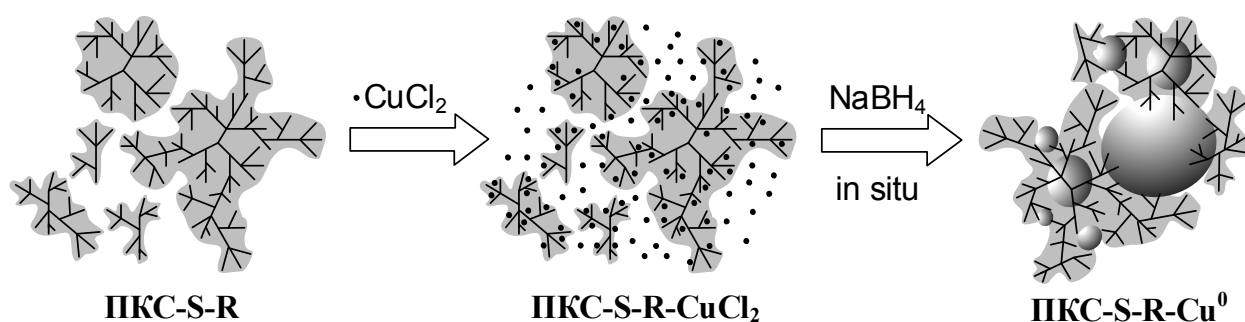


Рисунок 3.32. Схема восстановления хлорида меди (II) в присутствии серусодержащего СР ПКС.

В присутствии **ПКС-S-Dec** провели восстановление CuCl_2 5-кратным мольным избытком NaBH_4 относительно хлорида меди (II) в среде $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4:1, v/v). Мольное соотношение реагентов составляло $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}] = 0.5$, что было меньше значения, полученного при титровании, и определялось из соображений полного вхождения ионов меди во внутреннюю сферу макромолекулы. Тем не менее, при добавлении к смеси восстановителя наблюдалось мгновенное потемнение раствора (насыщенный темно-зеленый цвет) и выпадение макро-частиц меди из него в виде черного осадка. Процесс выделения нанокompозита **ПКС-S-Dec-Cu⁰** «полимер-наночастицы» проводили путем отгонки летучих из полученной смеси с последующей экстракцией растворимой части в осушенный толуол и дальнейшим отделением раствора от остатков макро-размерной восстановленной меди центрифугированием. Далее полученный толуольный раствор насыщенного темно-зеленого цвета исследовали на предмет состава композита.

На УФ-видимом спектре поглощения раствора (рис. 3.33 а) присутствует характерный широкий пик плазмона с максимумом при $\lambda = 600$ нм, соответствующий наноразмерной металлической меди.

Зерно оптики метода ПЭМ позволило увидеть на микрофотографиях частицы размером 1-12 нм (рис 3.33 б), причем распределение по размерам из данных ПЭМ носит Гауссов характер, что хорошо согласуется с полидисперсностью самого полимера. Такой разброс по размерам может означать, что стабилизация частиц идет как внутри макромолекул, так и несколькими макромолекулами одновременно. Более половины частиц укладываются в размерный интервал 2-4 нм, что как раз соответствует гидродинамическим размерам макромолекул наибольшей фракции полимера. Метод дифракции в рамках ПЭМ также показал наличие металлической меди.

Исследование раствора методом ЭПР (рис 3.33 в) показало отсутствие сигналов на спектре, что говорит о полном восстановлении соли до металла и отсутствии окисленной меди в составе композита. Данный факт означает, что полученный полимер надежно экранирует наночастицы.

Композит **ПКС-S-Dec-Cu⁰** сохраняет способность к кристаллизации как и исходный полимер, что видно на термограмме ДСК (рис 3.33 г), что может говорить о сохранении подвижности децильных групп даже при наличии восстановленной меди. При этом температура плавления композита (-30⁰С) незначительно ниже температуры плавления **ПКС-S-Dec** (-27⁰С), однако уменьшается тепловой эффект плавления. Отсюда можно предположить, что кристаллизация сохраняется в тех фракциях полимера, где медь находится внутри макромолекул.

Из совокупности полученных данных можно заключить, что стабилизация идет как внутри- так и межмолекулярно.

Поскольку оказалось, что характер растворителя оказывает влияние на силу образующихся комплексов, а также возможность получения комплекса в среде апротонного неполярного растворителя, для сравнительной иллюстрации провели аналогичное восстановление хлорида меди (II) в среде ТГФ и толуола. Для иллюстрации использовали два молекулярных аналога - **ПКС-S-Si(Dec)₂** и **G4-32S-Si(Dec)₂**, отличающихся регулярностью своего строения.

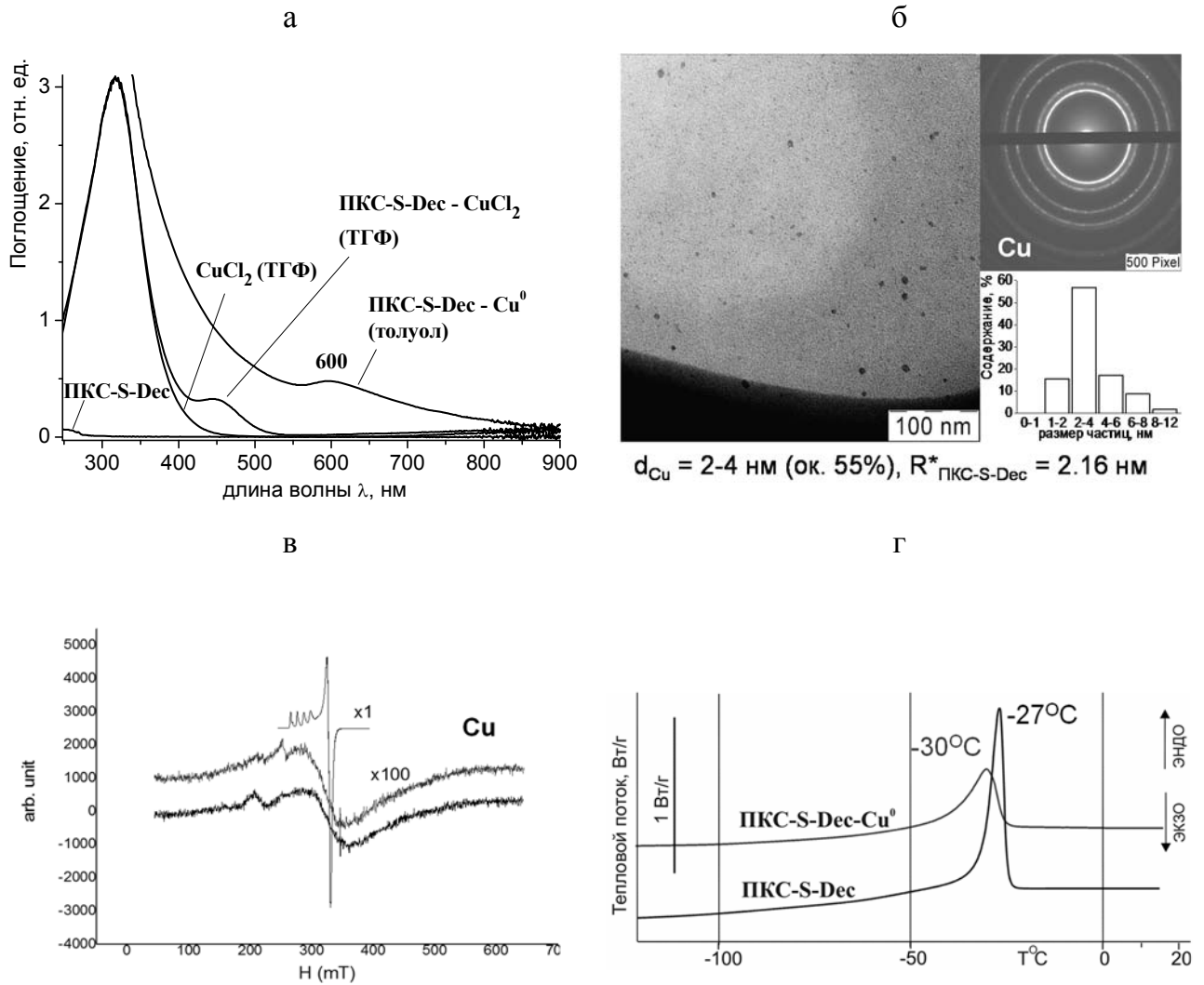


Рисунок 3.33. Спектры поглощения (а) растворов **ПКС-S-Dec-Cu⁰** в сравнении с исходным полимером, **CuCl₂** и комплексом **ПКС-S-Dec-CuCl₂** (оптический путь 1 см); данные ПЭМ и гистограмма распределения (б) наночастиц меди по размерам в композите **ПКС-S-Dec-Cu⁰**; спектры ЭПР (в) композита **ПКС-S-Dec-Cu⁰** в сравнении с **CuCl₂**; термограммы ДСК (г) композита **ПКС-S-Dec-Cu⁰** и исходного полимера **ПКС-S-Dec**.

Получение комплекса в толуоле проводили интенсивным перемешиванием суспензии 5-кратного мольного избытка безводного **CuCl₂** относительно лиганда в среде толуольного раствора **G4-32S-Si(Dec)₂**. При этом наблюдали окрашивание органической фазы в зеленый цвет. На спектрах поглощения раствора в толуоле присутствуют две интенсивные полосы: полоса хлорида меди (II) (314 нм) и полоса комплекса (443 нм), отвечающая координационной связи Cu-S (рис. 3.34 а), что говорит о возможности проведения процесса комплексования в гетерогенных условиях. Комплексование в среде ТГФ проводили аналогично комплексованию в хлороформно-метанольной среде. Для

восстановления соли металла в обоих случаях в систему вводили метанольный раствор избытка NaBH_4 относительно ионов Cu^{2+} . Экстракцию нанокompозита «полимер-наночастица» проводили в осушенный ТГФ. При восстановлении в среде толуола полосы с максимумами 443 нм и 800 нм исчезают, что говорит о полном восстановлении меди. В то же время отсутствие пика плазмонного резонанса (рис. 3.34 а) говорит о том, что получены частицы меди размером менее 5 нм [224]. На спектрах поглощения растворов нанокompозитов, полученных при восстановлении в среде ТГФ, наблюдается слабый пик плазмонного резонанса, причем дополнительная обработка спектров показывает, что пик полосы плазмона смещается для разных композитов. Средний размер частиц в этом случае определяли методом ДСР (табл. 3.6). Видно, что увеличение плотности внешнего слоя макромолекулы способствует увеличению размера стабилизированных частиц. Также сказывается влияние полидисперсности образца – с ее увеличением растет размер частиц. При этом дендримеры 1^й генерации оказались неспособны стабилизировать частицы нанометрового размера.

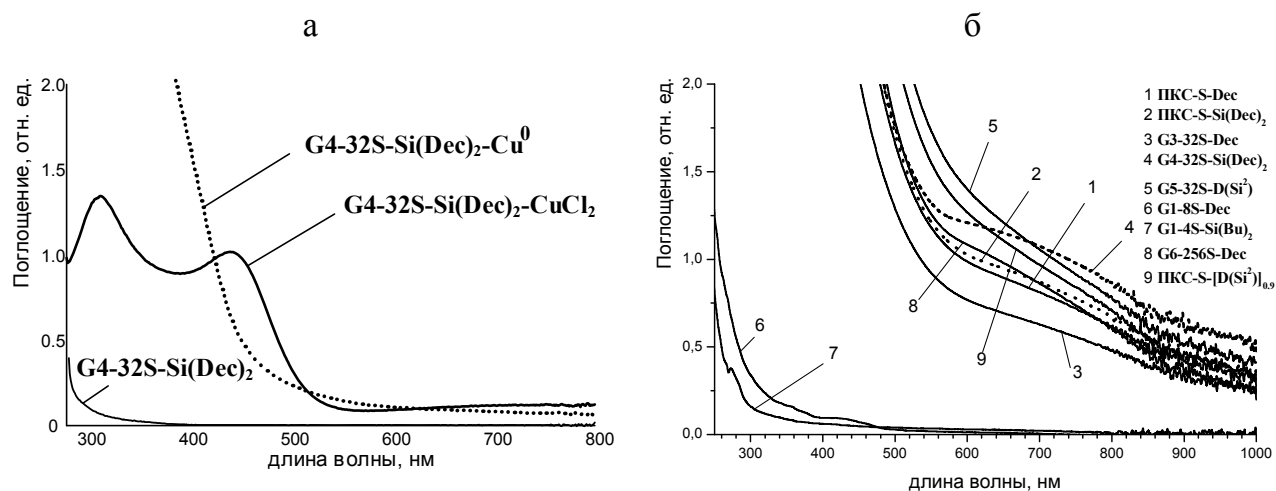


Рисунок 3.34. Спектры поглощения: а - комплекса $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2\text{-CuCl}_2$ и нанокompозита $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2\text{-Cu}^0$ в толуоле; б – нанокompозитов полимер- Cu^0 в ТГФ (длина оптического пути 1 см).

Исследование методом ПЭМ показало, что при прочих равных условиях при связывании ионов меди в среде толуола получаются частицы меньшего среднего размера при восстановлении, нежели, чем в среде ТГФ (рис. 3.35). Данный факт можно объяснить тем, что в толуоле хлорид меди (II) предположительно находится лишь при атомах серы

и в момент восстановления нульвалентная медь не успевает образовать крупные кластеры, стабилизируясь ветвями полимера. В среде же ТГФ, где ионы меди распределены хаотично в системе, при восстановлении успевают образоваться более крупные частицы, стабилизируясь сразу несколькими макромолекулами. Кроме того видно, что статистический полимер при прочих равных условиях дает частицы меньшего среднего размера, нежели его регулярный аналог из-за большей гибкости структуры и полидисперсности. Использование дендримера дает большую долю частиц примерно одного размера 4-5 нм.

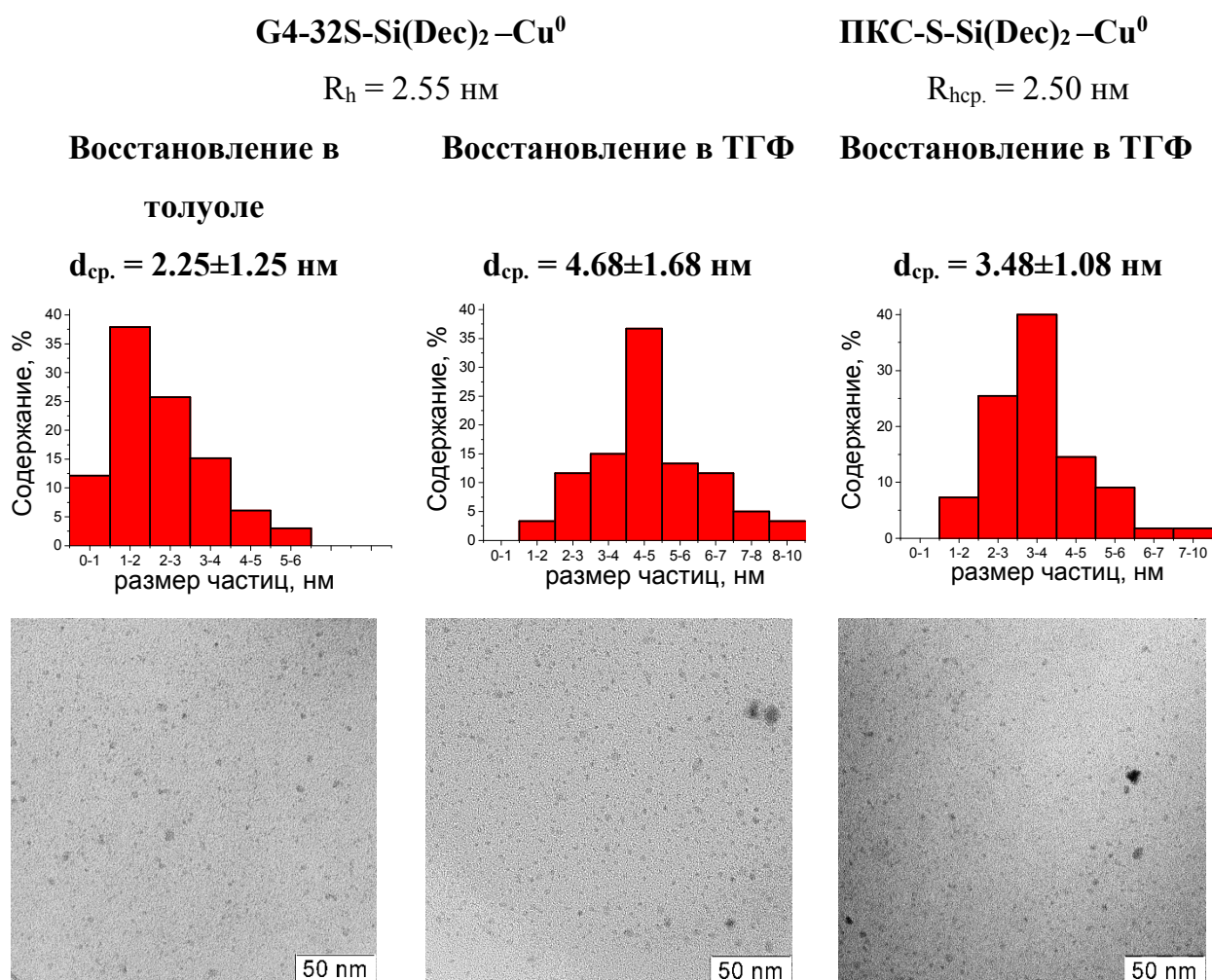


Рисунок 3.35. Микрофотографии ПЭМ нанокompозитов и гистограммы распределения частиц нульвалентной меди по размерам, полученных при восстановлении $CuCl_2$ в среде толуола и ТГФ.

Таблица 3.6. Характеристика нанокомпозитов полимер-Cu⁰, полученных в ТГФ.

Полимер/ Дендример	R _h , нм	d _{ср} частиц, нм (ДСР)	Максимум пика плазмона, нм.
ПКС-S-Dec	2.16	1,66	727
ПКС-S-Si(Dec)₂	2.50	1,75	737
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}	3.39	41	748
G1-4S-Si(Bu)₂	0.71	Макро-размерные частицы	-
G1-8S-Dec	1.16		
G3-32S-Dec	2.28	1,74	734
G4-32S-Si(Dec)₂	2.55	1,71	715
G5-32S-D(Si²)	3.36	1,73	735
G6-256S-Dec	4.12	29	704

R - гидродинамический радиус макромолекулы в ТГФ, d_{ср} – средний размер частиц.

Таким образом было показано, что меняя условия связывания ионов металла, а также молекулярную архитектуру и степень экранирования лигандов внутри макромолекулы, можно влиять на размер получаемых металлических наночастиц.

3.6.3. Экстракция нитрата серебра в раствор серусодержащего полимера с последующим восстановлением ионов серебра.

В ходе работы была продемонстрирована способность органических растворов (в частности в гексане) полученных полимеров экстрагировать ионы Ag⁺ из водного раствора нитрата серебра (рис. 3.36). При этом четко проявилось влияние степени экранирования атомов серы на морфологию получаемых комплексов.

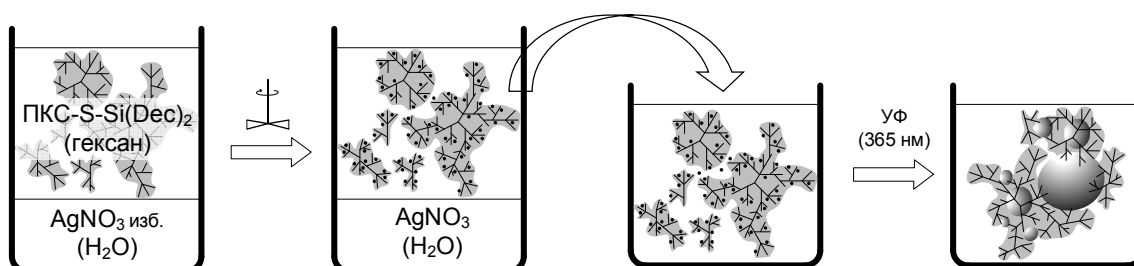


Рисунок 3.36. Схема экстракции нитрата серебра в раствор серусодержащего полимера с последующим восстановлением ионов серебра.

При использовании тридецильных образцов (**ПКС-S-Dec**, **G1-8S-Dec**, **G3-32S-Dec**) наблюдалось быстрое выделение нерастворимого геля из органической фазы, чего не наблюдалось для образцов с более объемными заместителями при атоме серы - для них наблюдалось окрашивание органической фазы в оранжево-коричневый цвет без выделения из системы отдельной фазы. Далее они подверглись дальнейшему исследованию. Предположительно, при меньшем экранировании атомов серы (в случае децилтиильных производных) происходит межмолекулярное связывание с образованием больших надмолекулярных образований. На спектрах поглощения полученных растворов в гексане в случае $-\text{Si}(\text{Me})(\text{Dec})_2$ производных наблюдалось появление полосы в области $\lambda = 440$ нм, соответствующей образованию комплекса (рис. 3.37 а).

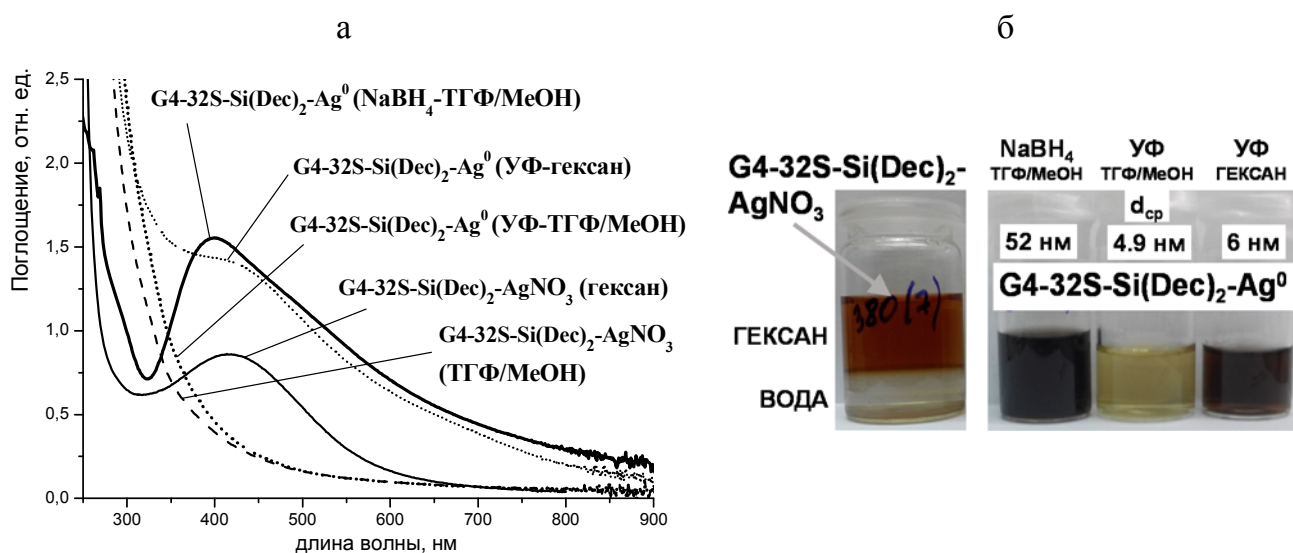


Рисунок 3.37. Спектры поглощения (а) комплекса $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-AgNO}_3$ и нанокompозитов $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-Ag}^0$, полученных в различных условиях, и снимок (б) растворов $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-Ag}^0$ / $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-AgNO}_3$.

После облучения полученного раствора полоса исчезает, и появляется пик плазмона в области $\lambda = 400$ нм, что говорит о формировании нульвалентного наноразмерного серебра в системе. Для иллюстрации различных подходов к связыванию и восстановлению ионов серебра на примере дендримера $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2$ провели УФ (365 нм) восстановление экстрагированного AgNO_3 в гексан, а также химическое (NaBH_4) и УФ восстановления в среде ТГФ/метанол=5:1 после 30 минут непосредственного взаимодействия дендримера с ионами серебра в растворе. Экстракцию нанокompозита в ТГФ проводили аналогично восстановлению CuCl_2 . Полученные растворы отличались

как визуально (рис. 3.37 б), так и качественно. Согласно данным ДСР оказалось, что химическое восстановление натрийборгидридом приводит к стабилизации более крупных частиц ($d_{cp} = 52$ нм), нежели УФ восстановление ($d_{cp} = 4.9$ нм), при этом на спектре поглощения в первом случае наблюдается широкая полоса плазмонного резонанса ($\lambda = 396$ нм) и имеет место межмолекулярная стабилизация, а во втором случае полоса отсутствует, что говорит о преимущественно внутримолекулярной стабилизации (рис. 3.37 а). Схожие данные были получены в работе [231]. Восстановление экстракта в среде гексана дает при тех же концентрациях лиганда в растворе частицы со средним диаметром $d_{cp} = 6$ нм и наличие при этом пика плазмона на спектре поглощения, что можно объяснить более высокой концентрацией частиц по сравнению со случаем УФ восстановления в среде ТГФ/метанол в силу специфики проведения процессов комплексования и восстановления. Стоит отметить, что длительное присутствие метанола в смеси способствует восстановлению $AgNO_3$ даже без доступа света, о чем говорит отсутствие полосы комплекса на спектре поглощения (рис. 3.37 а).

Таким образом с использованием нитрата серебра было показано, что возможно проводить экстракцию ионов переходных металлов из водной фазы, при этом степень экранирования лиганда влияет на характеристики конечного комплекса. А также было продемонстрировано влияние условий восстановления на размер стабилизируемых частиц.

3.7. Исследование реологических свойств серусодержащих СР ПКС и магнитных композиций на их основе

На данном этапе работы было проведено исследование наличия влияния введения атомов серы на реологические свойства серусодержащих СР ПКС, отличающихся геометрическими параметрами. Наличие серы в составе концевых групп СР ПКС может оказывать двойное влияние. С одной стороны, сера является полярным компонентом и может менять межмолекулярные взаимодействия, с другой стороны, можно ожидать, что наличие связи S-C приведет к изменению гибкости и подвижности концевых групп по сравнению с ранее исследованными бессерными аналогами [248].

Для исследования были взяты полимеры, полученные с использованием коммерчески доступных тиолов, а именно **ПКС-S-Bu**, **ПКС-S-Dec**, **ПКС-Si-Dec** и

ПКС-Si/S-Dec, а также **ПКС-S-Si(Dec)₂** как образец с удвоенной плотностью децильных заместителей. Выбранные объекты различаются размером концевых групп, а также наличием/отсутствием атомов серы (рис. 3.38), таким образом можно отследить влияние архитектуры заместителя, наличия и положения атома серы относительно внешнего слоя макромолекулы на течение полимера в блоке.

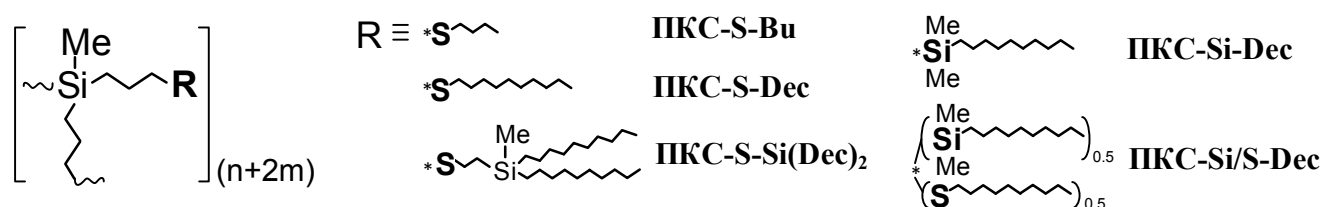


Рисунок 3.38. Объекты реологических исследований.

Полученные данные сравнивались с аналогичными характеристиками для бутилконцевого полимера (далее ПКС-Bu), полученного в работе [248], реологическое поведение которого ранее уже было исследовано [249].

3.7.1. Реология серусодержащих СР ПКС

Для исследуемых объектов были измерены зависимости вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в диапазоне температур 20-80°C. На рис. 3.39 а приведены кривые течения полимеров при 20°C.

Видно, что все исследуемые полимеры являются ньютоновскими жидкостями, поскольку их вязкость не зависит от скорости сдвига. Ньютоновское поведение расплавов СР макромолекул описано в работе [249], его можно объяснить высокой плотностью молекулярной структуры благодаря топологии ветвлений, которая затрудняет образование зацеплений. Для примера на рис. 3.39 б приведены кривые течения, полученные при разных температурах, для **ПКС-S-Bu**. Наблюдается закономерное снижение вязкости с ростом температуры, при этом сохраняется ньютоновский характер течения. Аналогичная картина свойственна и другим исследуемым образцам [243].

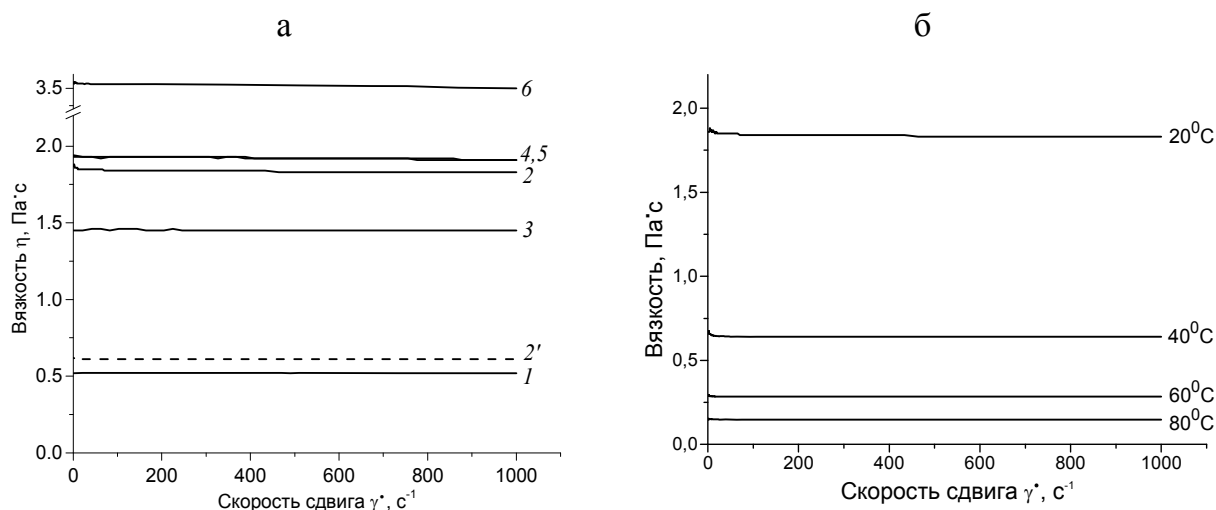


Рисунок 3.39. Кривые течения серусодержащих СР ПКС при 20 $^{\circ}$ C (а): 1 – ПКС-All; 2 – ПКС-S-Bu; 2' - ПКС-S-Bu; 3 – ПКС-Si-Dec; 4,5 – ПКС-S-Dec и ПКС-Si/S-Dec; 6 - ПКС-S-Si(Dec) $_2$; и полимера ПКС-S-Bu при различных температурах (б).

На основании температурных зависимостей вязкости СР ПКС (рис. 3.40) в координатах уравнения Аррениуса была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a):

$$\eta = Ae^{E_a/RT} \quad (3.1)$$

где η – вязкость, Па·с; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К. Как видно, все полученные зависимости представляют собой прямые, при этом величина E_a определяется по тангенсу угла наклона прямой.

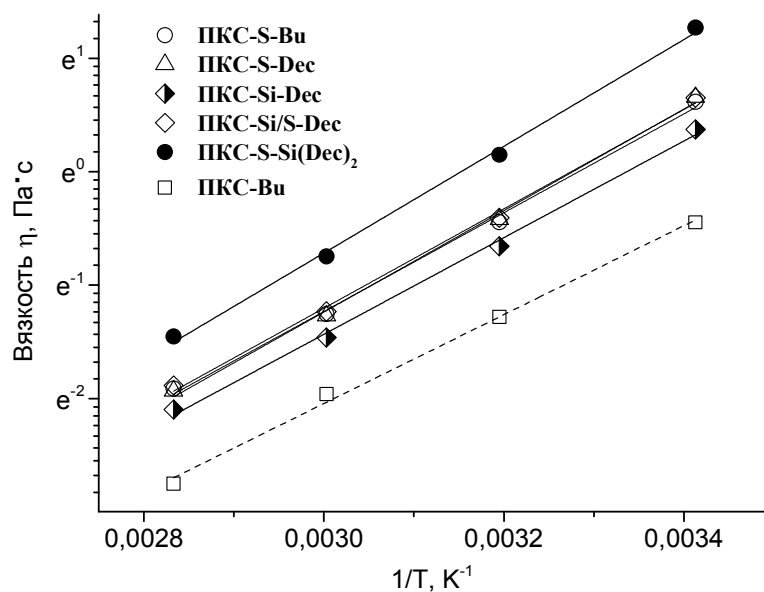


Рисунок 3.40. Температурные зависимости вязкости серусодержащих СР ПКС.

Полученные значения вязкости и энергии активации вязкого течения исследуемых объектов при 20°C представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Значения вязкости и энергии активации вязкого течения исследуемых объектов при 20°C.

Полимер	$\eta_{20^\circ\text{C}}$, Па·с	E_a , кДж/моль
ПКС-АИ	0.52	32
ПКС-S-Bu	1.86	36
ПКС-S-Dec	1.92	37
ПКС-Si-Dec	1.45	35
ПКС-Si/S-Dec	1.92	36
ПКС-S-Si(Dec)₂	3.56	39
ПКС-Bu [249]	0.60	32

Сравнивая образцы ПКС-Bu и ПКС-Si-Dec, а также ПКС-S-Bu и ПКС-S-Dec можно сделать вывод что в данном ряду большей вязкостью и более высоким значением энергии активации обладает полимер с большей длиной боковых цепей (ПКС-Si-Dec), что является вполне ожидаемым [249].

Однако видно, что введение атомов серы в СР ПКС приводит к более значительному росту как η , так и E_a , чем удлинение концевых групп, что прослеживается при сравнении значений для ПКС-Si-Dec и ПКС-S-Dec, равных 1.45 Па·с/35 кДж/моль и 1.92 Па·с/37 кДж/моль соответственно, что возможно связано с повышением гибкости концевой группы при сере. При этом течение гибридного полимера ПКС-Si/S-Dec практически полностью совпадает с течением его серного аналога.

В то же время более существенное влияние на реологические свойства серусодержащих СР ПКС оказывает их строение, в частности, длина концевых групп. Этот вывод подтверждается сравнением вязкости и энергии активации течения ПКС-S-Bu и ПКС-S-Dec: η и E_a выше для децильного образца. Предполагается, что с одной стороны, атом серы менее доступен для межмолекулярных контактов, с другой стороны, возрастает длина концевой группы и изменяется ее гибкость за счет серы – этот последний фактор оказывает большее влияние, приводя к увеличению η и E_a .

Стоит отметить аномально высокие значения η и E_a для бутильного серусодержащего полимера ПКС-S-Bu по сравнению с бутильным бессерным образцом ПКС-Bu, при том, что молекулярная масса последнего больше.

Для полимера с двойной плотностью децильных заместителей **ПКС-S-Si(Dec)₂** прослеживаются закономерно большие значения η и E_a по сравнению с другими децильными производными предположительно ввиду его большей молекулярной массы, а также большей плотности внешнего слоя, приводящей к другому характеру зацеплений при течении.

Таким образом, введение атома серы оказывает большее влияние на реологические свойства СР полимеров с короткими концевыми группами, а с длинными – меньшее. Можно ожидать, что оба вида СР систем представляют интерес для дальнейших исследований металлсодержащих композиций. В короткоцепных системах можно ожидать дальнейшего усиления межмолекулярного взаимодействия, в случае длинноцепных – глобулы будут уплотняться, изолированность ядра будет усиливаться. Введение атома серы позволит регулировать степень взаимодействия металлсодержащих композиций.

3.7.2. Магнитореологические свойства магнитных композиций

Следующим шагом было изучение влияния наличия атомов серы в структуре СР ПКС на реологическое поведение магнитных композиций на основе полученных полимеров. Магнитореологические жидкости (МЖ) известны с середины XX в. и в настоящее время нашли широкое практическое применение [250,251]. Прогресс в области создания новых МЖ связан как с совершенствованием процессов получения и поверхностной обработки магнитных частиц, так и с использованием новых дисперсионных сред. Сверхразветвленные поликарбосиланы рассматриваются в качестве перспективной основы для создания МЖ с широким температурным диапазоном стабильности и регулируемыми реологическими характеристиками [249]. Наличие атомов серы в составе СР ПКС может существенно повысить сродство полимерной матрицы к металлу, поэтому представляется важным изучить возможности применения данных систем в качестве дисперсионных сред, в частности, для создания на их основе магнитореологических жидкостей с высокой стабильностью и уникальными свойствами.

МЖ получали на основе трех образцов СР ПКС: **ПКС-S-Bu**, **ПКС-S-Dec** и **ПКС-Si-Dec** (рис. 3.41). В качестве магнитного наполнителя было выбрано карбонильное железо с размером частиц 3-5 мкм. Массовое содержание железа в полученных

композициях составляло 83%. Композиции получали механическим смешением компонентов с получением густой массы черного цвета

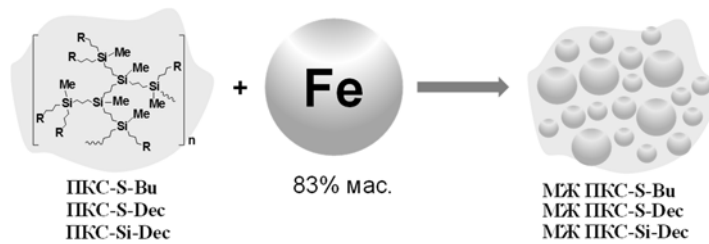


Рисунок 3.41. Схема получения магнитных жидкостей.

Проанализируем сначала поведение композиций в режиме стационарного сдвига. На рис. 3.42 а в качестве примера представлены кривые течения МЖ на основе образца **ПКС-S-Dec**, измеренные в разных магнитных полях. Реологическое поведение двух других образцов аналогично. Видно, что введение магнитных частиц в СР полимер приводит не только к увеличению вязкости, но и к изменению характера течения. Даже в отсутствие магнитного поля магнитные композиции демонстрируют неньютоновское поведение.

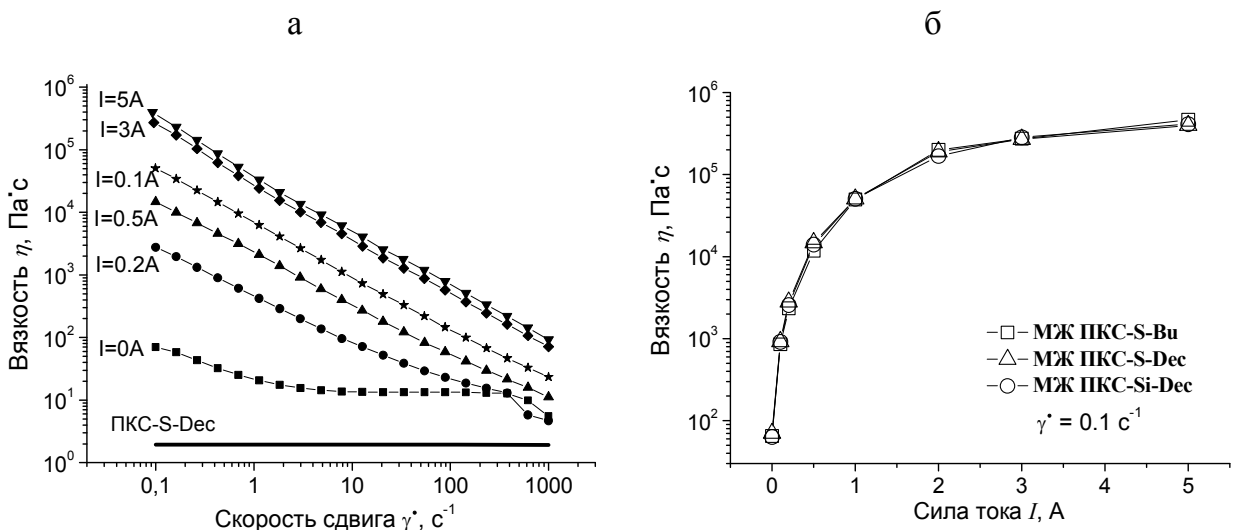


Рисунок 3.42. а - кривые течения для образца **ПКС-S-Dec** и МЖ на его основе в разных магнитных полях; б - зависимости вязкости МЖ на основе **ПКС-S-Bu**, **ПКС-S-Dec** и **ПКС-Si-Dec** и от величины тока электромагнита (I) при постоянной скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 0.1 \text{ c}^{-1}$).

Это объясняется высоким содержанием магнитного наполнителя, при котором порог перколяции (т.е. переход в ферромагнитное состояние) пройден, частицы взаимодействуют между собой, формируя трехмерные структуры. В работе [252] для аналогичных магнитных композиций на основе децильных СР ПКС с разным содержанием магнитного наполнителя отклонение от ньютоновского характера течения наблюдалось при содержании магнитных частиц более 72 масс %.

В магнитном поле наблюдается значительный рост вязкости магнитных жидкостей: при малых скоростях сдвига вязкость увеличивается приблизительно на 4 порядка. На рис. 3.42 б приведены зависимости вязкости трех образцов МЖ, полученных на основе **ПКС-S-Bu**, **ПКС-S-Dec** и **ПКС-Si-Dec**, от величины тока электромагнита I при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Видно, что значения вязкостей практически совпадают для всех МЖ во всем диапазоне изменения магнитного поля. Рост вязкости магнитных композиций сопровождается возникновением предела текучести. Кривые течения при этом хорошо описываются уравнением Herschel-Bulkley, дающим связь между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \tau_0 + b \dot{\gamma}^n \quad (3.2)$$

где τ_0 – предел, а n – индекс течения. Из фитирования экспериментальных данных были определены τ_0 и n МЖ в зависимости от величины магнитного поля (рис. 3.43). Видно, что уже в малых магнитных полях (при $I < 2$ А) наблюдается значительный рост предела текучести – τ_0 увеличивается более чем на три порядка. Дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к незначительному увеличению предела текучести, который в максимальном магнитном поле достигает значения 30 кПа, что соответствует пределам текучести коммерческих магнитных жидкостей (рис. 3.43 а). Величина n близка к единице в нулевом магнитном поле и быстро спадает до значений 0.2-0.3 при увеличении магнитного поля (рис. 3.43 б). Магнитореологический отклик МЖ обусловлен взаимодействием магнитных частиц наполнителя в магнитном поле: минимизируя магнитную энергию, магнитные частицы за счет диполь-дипольного взаимодействия выстраиваются в упорядоченные структуры-цепочки вдоль линий магнитного поля, оказывая сопротивление сдвиговому полю. Чем больше магнитное поле, тем сильнее взаимодействие частиц и, следовательно, прочность структур, которые они формируют. В результате, с увеличением магнитного поля возрастает как вязкость композиций, так и предел текучести.

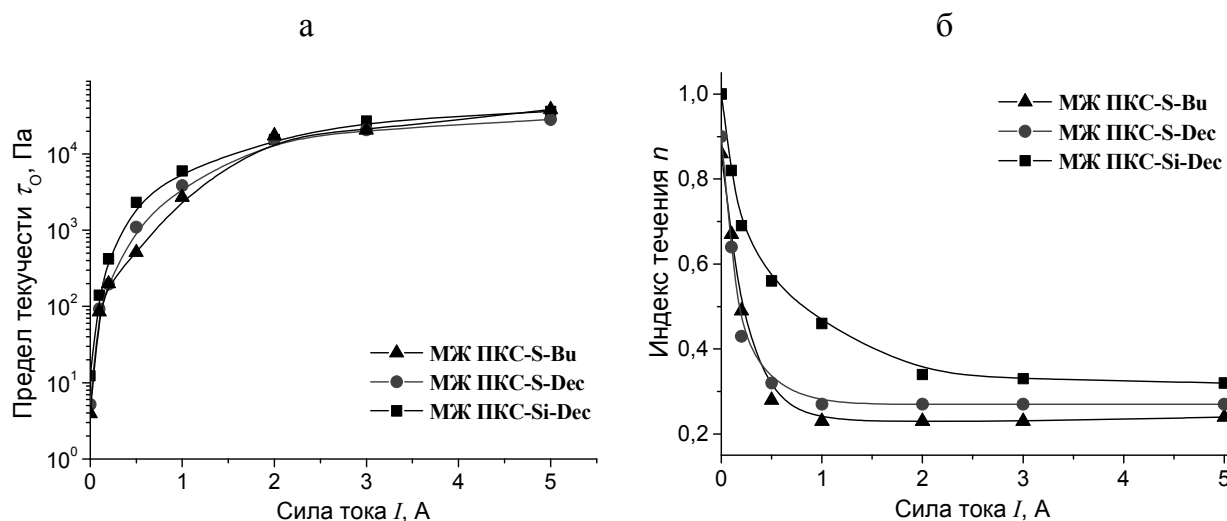


Рисунок 3.43. Зависимости предела текучести τ_0 (а) и индекса течения n (б) полученных МЖ на основе ПКС-S-Bu, ПКС-S-Dec и ПКС-Si-Dec от величины магнитного поля.

Тенденция к насыщению η и τ_0 связана с насыщением намагниченности магнитных частиц. Для частиц железа намагниченность насыщения достигается в полях порядка 400 мТл, что как раз соответствует значениям поля в магнитной ячейке реометра при токе 3-4 А.

Из полученных зависимостей на рис. 3.42 и 3.43 можно заключить, что наличие атома серы не оказывает существенного влияния на магнитореологический отклик МЖ. Вязкости серосодержащих и бессерной магнитных композиций совпадают в пределах ошибки измерения, предел текучести и индекс течения последней несколько выше. Отличия особенно заметны в области слабых магнитных полей (при $I = 0.5-1.5$ А). Возможно, снижение предела текучести связано с формированием полимерного слоя на поверхности частиц благодаря взаимодействию атомов серы с железом. Более доступные для взаимодействия атомы серы в случае ПКС-S-Bu приводят к большему отклику в значениях τ_0 и n .

3.7.3. Динамические свойства магнитных композиций

На следующем этапе были проанализированы реологические свойства МЖ в динамическом режиме сдвиговых осцилляций разной амплитуды и частоты.

На рис. 3.44 представлены частотные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' , полученные для образца ПКС-S-Dec в разных магнитных полях. Модули двух

других образцов ведут себя аналогичным образом. На рис. 3.45 показано изменение модулей образцов с увеличением магнитного поля при постоянной частоте $f = 10$ Hz.

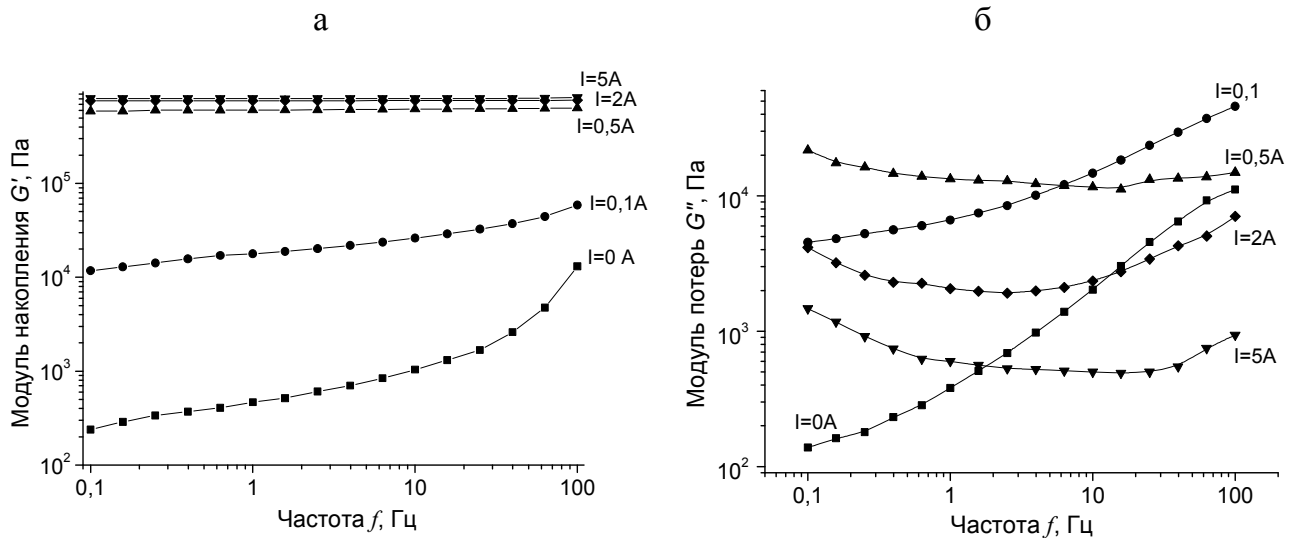


Рисунок 3.44. Частотные зависимости компонент комплексного динамического модуля МЖ на основе ПКС-S-Dec: а - для модуля накопления G' , б – для модуля потерь G'' .

В отсутствие поля МЖ демонстрирует поведение, характерное для жидкости: модуль потерь G'' больше модуля накопления G' . При воздействии магнитного поля оба модуля начинают увеличиваться, однако скорость роста упругого вклада выше, чем диссипативного. В результате, уже в малых полях значение G' становится больше G'' , что свидетельствует о формировании физической сетки в системе. Это поведение связано с образованием в магнитном поле цепочечных структур из взаимодействующих магнитных частиц наполнителя, выполняющих роль упрочняющего каркаса и обуславливающих динамический отклик материала, характерный для твердых тел.

Рост модулей наблюдается в интервале значений тока электромагнита $I = 0-1$ А (рис 3.45 а). При этом рост G' достигает трех порядков величины. При больших значениях I модуль накопления G' увеличивается незначительно, в то время как модуль потерь G'' начинает уменьшаться. Можно ожидать, что в этом интервале магнитных полей сила магнитных взаимодействий между частицами достаточно велика, образуя «магнитные сцепки» противостоят разрушению магнитных структур под действием внешней силы, уменьшая диссипацию в системе. Аналогичное поведение наблюдалось ранее для МЖ на основе СР полимеров в работе [252].

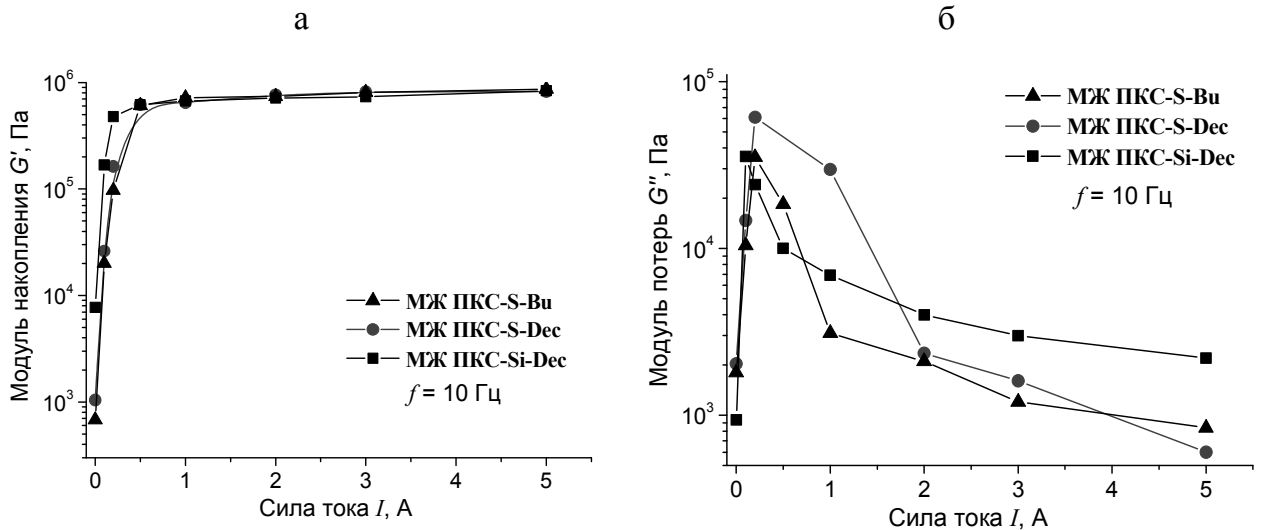


Рисунок 3.45. Зависимости компонент комплексного динамического модуля полученных МЖ от величины тока I электромагнита (магнитного поля) при фиксированной частоте ($f = 10$ Hz): а - для модуля накопления G' , б – для модуля потерь G'' .

Как видно из данных рис. 3.45 б и результатов, полученных в работе [252], значение модуля накопления МЖ в максимальном поле практически не зависит от состава и строения СР полимера, а определяется количеством магнитного наполнителя.

Следует отметить, что динамический модуль всех полученных МЖ демонстрирует ярко выраженную зависимость от амплитуды деформации (рис. 3.46). Этот эффект носит название эффекта Пэйна и наблюдается для наполненных эластомеров [253], а также магнитных эластомеров [254] и МЖ в магнитных полях [250,251].

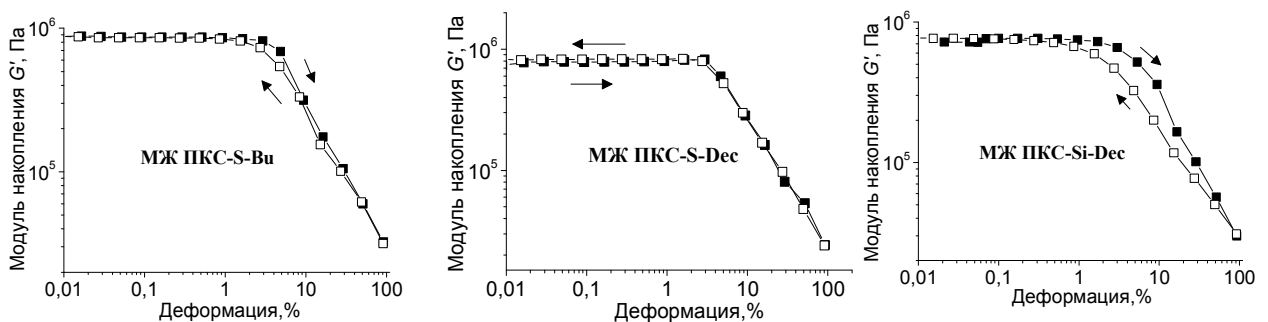


Рисунок 3.46. Амплитудные зависимости модуля накопления G' МЖ на основе ПКС-S-Bu, ПКС-S-Dec и ПКС-Si-Dec (■ увеличение деформации, □ уменьшение деформации).

Зависимости, представленные на рис. 3.46, получены при последовательном увеличении, а затем уменьшении амплитуды деформации (направление указано

стрелками). Видно, что введение серы приводит к увеличению области линейной вязкоупругости. Кроме того, гистерезис, наблюдаемый для бессерной композиции, отсутствует в серусодержащих МЖ.

Таким образом, введение серы в состав сверхразветвленных поликарбосиланов оказывает влияние на их реологические свойства: повышается энергия активации вязкого течения и вязкость в блоке. При этом эффект введения серы увеличивается с уменьшением длины концевых групп. Наличие атомов серы в составе сверхразветвленных поликарбосиланов приводит к изменению магнито-реологических свойств МЖ на их основе. В целом из полученных результатов следует, что введение полярных группировок в структуру сверхразветвленных полимеров может быть эффективным методом регулирования свойств МЖ путем выбора типа полярных групп или гетероатомов в комбинации с дизайном молекулярной структуры.

4. ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы тиол-функциональные карбосилановые монодендроны первой и второй генерации. Эффективность их использования, для создания плотной внешней оболочки дендритных объектов, в сравнении с коммерчески доступными тиолами подтверждена на примере регулярных и нерегулярных сверхразветвленных систем.

2. Получены модельные молекулярные наноконпозиты на основе серусодержащих карбосилановых сверхразветвленных полимеров и дендримеров. Показано, что восстановление ионов меди и серебра приводит к получению наноразмерных медных и серебряных кластеров, стабилизация которых происходит как во внутренней сфере макромолекул, так и в результате межмолекулярного взаимодействия, что в свою очередь определяется молекулярными характеристиками полимеров и условиями проведения процесса.

3. Синтезированный сравнительный ряд объектов позволил заключить, что статистические сверхразветвленные серусодержащие поликарбосиланы с различной плотностью поверхностного слоя обладают связывающей способностью относительно ионов меди и серебра и стабилизационной способностью к соответствующим наночастицам, сопоставимыми с их модельными дендримерными аналогами, как по концентрации наночастиц, так и по их распределению по размерам, что позволяет рассматривать их как более перспективные полимерные системы для стабилизации наночастиц металлов.

4. Установлено, что сверхразветвленные карбосилановые полимеры, содержащие тиоэфирные группы, обладают повышенными значениями энергии активации вязкого течения (35-39 кДж/моль) по сравнению с характеристиками их бессерных сверхразветвленных поликарбосилановых аналогов (32 кДж/моль), что свидетельствует о влиянии гетероатома на реологическое поведение исследованных глобулообразных объектов.

5. Средство к металлам, низкие значения вязкости расплавов, ньютоновский характер течения позволили использовать серусодержащие поликарбосиланы в качестве основы магнитных жидкостей с уровнем магнитного отклика на внешнее воздействие

соответствующем значениям у лучших известных аналогов, превосходя их при этом по стабильности композиции к расслаиванию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., академику РАН Музафарову А.М. за чуткое руководство, поддержку и помощь на всех этапах работы и Гетмановой Е.В. за руководство, помощь в освоении методов лабораторной работы, поддержку и доброжелательное отношение.

Хотелось бы также выразить благодарность людям, без участия которых данная работа бы не состоялась: Татариновой Е.А. за предоставленные образцы дендримеров; Свидченко Е.А. и Сурина Н.М. за помощь в проведении оптических исследований, ценные указания и помощь в интерпретации полученных результатов; Демченко Н.В. за проведение исследований методом ГПХ; Бузину М.И. за проведение теплофизических исследований; Черкаеву Г.В. за регистрацию спектров ЯМР и помощь в их интерпретации; Александрову А.И. за регистрацию спектров ЭПР и ценные указания по работе; Красовскому В.Г. за регистрацию ИК спектров; Васильеву В.Г. и Крамаренко Е.Ю. за проведение реологических исследований.

Отдельную благодарность хотелось бы выразить Калининой А.А. и Тебеновой Н.А. за помощь и поддержку на всем протяжении работы в лаборатории. А также всему коллективу лаборатории за поддержку, дружественное отношение и возможность работать в приятной и теплой обстановке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jikei, M. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials / M. Jikei, M. Kakimoto. // *Prog. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 26. – P. 1233-1285.
2. Voit, B.I. Hyperbranched and highly branched polymer architectures synthetic strategies and major characterization aspects / B.I. Voit, A. Lederer // *Chem. Rev.* – 2009. - Vol. 109. - №11. – P. 5924–5973.
3. Sanchez-Navarro, M. Synthetic strategies to create dendrimers: advantages and drawbacks / M. Sanchez-Navarro, J. Rojo // *Front. Nanosci.* – 2012. - Vol. 4. - № 5. – P. 143-156.
4. Музафаров, А.М. Современные тенденции развития химии дендримеров / А.М. Музафаров, Е.А. Ребров // *Высокомолек. соед. С* – 2000. – Т. 42. - №11. – С. 2015-2036.
5. Frey, H. Silicon-based dendrimers / H. Frey, C. Schlenk // *Top. Curr. Chem.* – 2000. - Vol. 210. – P. 69-129.
6. Irfan, M. Encapsulation using hyperbranched polymers: from research and technologies to emerging applications / M. Irfan, M. Seiler // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. - Vol. 49. - № 3. – P. 1169–1196.
7. Malkoch, M. Dendrimers: properties and applications / M. Malkoch, E. Malmström, A.M. Nyström // *Polym. Sci.: A Comp. Ref.* – 2012. - Vol. 6. – P. 114-176.
8. Cong, F. Application of dendrimers in analytical chemistry / F. Cong, L. Jian-Ping // *Chin. J. Anal. Chem.* - 2013. - Vol. 41. - № 11. – P. 1762–1772.
9. Kesharwani, P. Dendrimer as nanocarrier for drug delivery / P. Kesharwani, K. Jain, N. K. Jain // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. - Vol. 39. – P. 268–307
10. Burkhard, C.A. The reaction of mercaptans with alkenyl silanes / C.A. Burkhard // *J. Am. Chem. Soc.* - 1950. - Vol. 72. - № 3. - 1078-1080.
11. Сигэру, О. Химия органических соединений серы / Пер. с япон. - Под ред. Е.Н. Прилежаевой - М.: Химия - 1975. – 512 с.
12. Lee, T. Y. Thiol-ene photopolymerization kinetics of vinyl acrylate/multifunctional thiol mixtures / T.Y. Lee, T.M. Roper, E.S. Jonsson, C.A. Guymon, C.E. Hoyle // *Macromolecules* – 2004. – Vol. 37. - № 10. – P. 3606-3613.
13. 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.

14. 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.
15. Cramer, N. B. Thiol-ene photopolymerization mechanism and rate limiting step changes for various vinyl functional group chemistries / N.B. Cramer, S.K. Reddy, A.K. O'Brien, C.N. Bowman // *Macromolecules* – 2003. – Vol. 36. - № 21. – P. 7964-7969.
16. Lowe, A. B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis / A.B. Lowe // *Polym. Chem.* – 2010. - Vol. 1. – P. 17–36.
17. 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.
18. Hoyle, C. E. Thiol–enes: chemistry of the past with promise for the future / C.E. Hoyle, T.Y. Lee, T. Roper // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2004. - Vol. 42. - № 21. – P. 5301-5338.
19. Pounder, R.J. Metal free thiol–maleimide ‘click’ reaction as a mild functionalization strategy for degradable polymers / R.J. Pounder, M.J. Stanford, P. Brooks, S.P. Richards, A.P. Dove // *Chem. Commun.* – 2008. - Vol. 41. – P. 5158–5160.
20. Li, M. End group transformations of RAFT-generated polymers with bismaleimides: functional telechelics and modular block copolymers / M. Li, P. De, S.R. Condi, B.S. Sumerlin // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* - Vol. 46. – P. 5093–5100.
21. Chan, J.W. 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.
22. Desmet, G.B. Thiol-michael addition in polar aprotic solvents: nucleophilic initiation or base catalysis? / G.B. Desmet, M.K. Sabbe, D.R. D’hooge, P. Espeel, S. Celasun, G.B. Marin, F.E. Du Prez, M.-F. Reyniers // *Polym. Chem.* – 2017. – Vol. 8. – №. 8. – P. 1341-1352.
23. Hoyle, C.E. Thiol–ene click chemistry / C.E. Hoyle, C.N. Bowman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. - № 9. – P. 1540–1573.
24. Kade, M. J. The power of thiol-ene chemistry / M.J. Kade, D.J. Burke, C.J. Hawker // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2010. - Vol. 48. - № 4. – P. 743-750.

25. Turunc, O. Fatty acid derived monomers and related polymers via thiol-ene (click) additions / O. Turunc, M. A. R. Meier // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. - Vol. 31. – P. 1822–1826.
26. Пат. № 20140088217A1 US. МПК⁷ C08F8/34 Hydrothiolation of Vinyl-Terminated Macromonomers With Thiol-Containing Compounds / M.K. Ng, D.J. Crowther, H. Cheng, P. Brant. - № 14031898. – заявл. 19-09-2013. – опубл. 27-03-2014. – 31.
27. Liao, Z. Fragrance-containing microcapsules based on interfacial thiol-ene polymerization / Z. Liao, D. Xue, H. Li, L. Shi // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2016. – Vol. 133. – №. 36. - DOI: 10.1002/APP.43905
28. Lowe, A.B. Thiol-based ‘click’ chemistries in polymer synthesis and modification / A.B. Lowe, M.A. Harvison // *Aust. J. Chem.* – 2010. – Vol. 63. – P. 1251–1266.
29. Campos, L.M. Development of thermal and photochemical strategies for thiol-ene click polymer functionalization / L.M. Campos, K.L. Killops, R. Sakai, J.M.J. Paulusse, D. Dameron, E. Drockenmuller, B.W. Messmore, C.J. Hawker // *Macromolecules.* – 2008. - Vol. 41. - №. 19. – P. 7063-7070.
30. Brummelhuis, N. T. Thiol -ene modification of 1,2-polybutadiene using UV light or sunlight / N.T. Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad // *Macromolecules* – 2008. – Vol. 41. - № 24. - P. 9946-9947.
31. Magenau, A. J. D. Facile polyisobutylene functionalization via thiol–ene click chemistry / A.J.D. Magenau, J.W. Chan, C.E. Hoyle, R.F. Storey // *Polym. Chem.* – 2010. - Vol. 1. - P. 831–833.
32. Illy, N. Synthesis of water-soluble allyl-functionalized oligochitosan and its modification by thiol-ene addition in water / N. Illy, M. Robitzer, R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2013. - Vol. 52. – №. 1. – P. 39–48.
33. Gress, A. Thio-click modification of poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] / A. Gress, A. Volkel, H. Schlaad // *Macromolecules.* - 2007. - Vol. 40. - № 22. - P. 7928-7933.
34. Sun, J. Thiol - Ene Clickable Polypeptides / J. Sun, H. Schlaad // *Macromolecules* – 2010. – Vol. 43. - № 10. - P. 4445–4448.
35. Naik, S.S. Thiol–yne ‘click’ chemistry as a route to functional lipid mimetics / S.S. Naik, J.W. Chan, C. Comer, C.E. Hoyle, D.A. Savin // *Polym. Chem.* – 2011. - Vol. 2. - № 2. – P. 303–305.

36. Van den Berg, O. Renewable sulfur-containing thermoplastics via AB-type thiol-ene polyaddition / O. Van den Berg, T. Dispinar, B. Hommez, F.E. Du Prez // *Eur. Polym. J.* - 2013. - Vol. 49. - № 4. – P. 804–812.
37. Dondoni, A. The Emergence of Thiol–Ene Coupling as a Click Process for Materials and Bioorganic Chemistry / A. Dondoni // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. - № 47. - P. 8995 – 8997.
38. Javakhishvili, I. Facile synthesis of linear-dendritic cholesteryl-poly(ϵ -caprolactone)-b-(L-lysine)_{G2} by thiol-ene and azide-alkyne “click” reactions / I. Javakhishvili, W.H. Binder, S.Tannerb, S. Hvilsted // *Polym. Chem.* – 2010. - Vol. 1. - № 4. – P. 506–513.
39. Gobel, R. Modular Thiol–Ene Chemistry Approach towards Mesoporous Silica Monoliths with Organically Modified Pore Walls / R. Gobel, P. Hesemann, A. Friedrich, R. Rothe, H. Schlaad, A. Taubert // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. - № 52. - P. 1 – 12.
40. Bañuls, M.-J. Improved performance of DNA microarray multiplex hybridization using probes anchored at several points by thiol-ene or thiol-yne coupling chemistry // M.-J. Bañuls, P. Jiménez-Meneses, A. Meyer, J.-J. Vasseur, F. Morvan, J. Escorihuela, R. Puchades, A. Maquieira // *Bioconjugate Chem.* – 2017. – DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.6b00624 (in print).
41. Feng, W. Single-step fabrication of high-density microdroplet arrays of low-surface-tension liquids / W. Feng, L. Li, X. Du, A. Welle, P. A. Levkin // *Adv. Mater.* – 2016. – Vol. 28. - P. 3202–3208.
42. Yang, W.J. Stainless steel surfaces with thiol-terminated hyperbranched polymers for functionalization via thiol-based chemistry / W.J. Yang, K.-G. Neoh E.-T. Kang, S. L.-M. Teo, D. Rittschof // *Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 4. – № 10. – P. 3105-3115.
43. Campos, L. M. Highly Versatile and Robust Materials for Soft Imprint Lithography Based on Thiol-ene Click Chemistry / L.M. Campos, I. Meinel, R.G. Guino, M. Schierhorn, N. Gupta, G.D. Stucky, C.J. Hawker // *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20. - № 19. - P. 3728–3733.
44. Hensarling, R. M. “Clicking” Polymer Brushes with Thiol-yne Chemistry: Indoors and Out / R.M. Hensarling, V.A. Doughty, J.W. Chan, D.L. Patton // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. - № 41. – P. 14673–14675.
45. Ye, S. Using hyperbranched oligomer functionalized glass fillers to reduce shrinkage stress, dental materials / S. Ye, S. Azarnoush, I. R. Smith, N.B. Cramer, J.W. Stansbury, C.N. Bowman // *Dent. Mater.* – 2012. – Vol. 28. – №. 9. – P. 1004-1011.

46. Lee, T.Y. The effect of functionalized nanoparticles on thiol-ene polymerization kinetics / T.Y. Lee, C.N. Bowman // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – №. 17. – P. 6057-6065.
47. Wu, J. Grafting of hyperbranched polymer onto the nanosilica surface and their effect on the properties of UV-curable Coatings / J. Wu, G. Ma, L. Ling, B. Wang // *Polym. Bull.* - 2016. – Vol. 73. – №. 3. – P. 859-873.
48. Su, X. Mild two-step method to construct DNA-conjugated silicon nanoparticles: scaffolds for the detection of microRNA-21 / X. Su, L. Kuang, C. Battle, T. Shaner, B.S. Mitchell, M.J. Fink, J. Jayawickramarajah // *Bioconjugate Chem.* – 2014. – Vol. 25. – №. 10. – P. 1739-1743.
49. Moszner, N. Synthesis, characterization and thiol-ene polymerization of hydrolyzed/condensed norbornenyl silic acid ester / N. Moszner, W. Schob, V. Rheinberger // *Polym. Bull.* - 1996. – Vol. 37. – №. 3. – P. 289-295.
50. Rutherglen, B. G. Polyanhydride Networks from Thiol -Ene Polymerizations / B.G. Rutherglen, R.A. McBath, Y.L. Huang, D.A. Shipp // *Macromolecules* – 2010. – Vol. 43. - № 24. – P. 10297–10303.
51. Sparks, B. J. Cyclic tetravinylsiloxanetetraols as hybrid inorganic–organic thiol-ene networks / B.J. Sparks, T.J. Kuchera, M.J. Jungman, A.D. Richardson, D.A. Savin, S. Hait, J. Lichtenhan, M.F. Striegelc, and D.L. Patton // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 9. - P. 3817–3824.
52. Trey, S.M. Thiol–ene networks and reactive surfaces via photoinduced polymerization of allyl ether functional hyperbranched polymers / S.M. Trey, C. Nilsson, E. Malmström, M. Johansson // *Prog. Org. Coat.* - 2010. – Vol. 68. – № 1. – P. 151-158.
53. Fu, Q. Preparation and photopolymerization behavior of multifunctional thiol–ene systems based on hyperbranched aliphatic polyesters / Q. Fu, J. Liu, W. Shi // *Prog. Org. Coat.* - 2008. – Vol. 63. – № 1. – P. 100-109.
54. Acebo, C. Multifunctional allyl-terminated hyperbranched poly(ethyleneimine) as component of new thiol–ene/thiol–epoxy materials / C. Acebo, X. Fernández-Francos, X. Ramis, A. Serra // *React. Funct. Polym.* – 2016. – Vol. 99. – P. 17-25.
55. Flores, M. A Versatile thiol-ene/sol–gel two-stage curing process based on a hyperbranched polyester with different degrees of 10-undecenoyl modification / M. Flores, D. Foix, A. Serra, X. Ramis, M. Sangermano // *Macromol. Mater. Eng.* -2014. – Vol. 299. – № 4. – P. 495-503.

56. Chen, Z. Soy-based UV-curable thiol-ene coatings / Z. Chen, B. J. Chisholm, R. Patani, J. F. Wu, S. Fernando, K. Jogodzinski, D. C. Webster // *J. Coat. Technol. Res.* – 2010. – Vol. 7. – № 5. – P. 603-613.
57. Claudino, M. Bringing D-limonene to the scene of bio-based thermoset coatings via free-radical thiol-ene chemistry: macromonomer synthesis, UV-curing and thermo-mechanical characterization / M. Claudino, J.-M. Mathevet, M. Jonssonb, M. Johansson // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5. – № 9. – P. 3245-3260.
58. Dong, Y. “One-step” Preparation of Thiol-Ene Clickable PEG-Based Thermoresponsive Hyperbranched Copolymer for In Situ Crosslinking Hybrid Hydrogel / Y. Dong, A.O. Saeed, W. Hassan, C. Keigher, Y. Zheng, H. Tai, A. Pandit, W. Wang // *Macromol. Rapid Commun.* – 2012. – Vol. 33. – № 2. – P. 120-126.
59. Kaga, S. Synthesis and Functionalization of Dendron-Polymer Conjugate Based Hydrogels via Sequential Thiol-Ene “Click” Reactions // S. Kaga, T. N. Gevrek, A. Sanyal, R. Sanyal // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2016. - Vol. 54. – P. 926–934.
60. Granskog, V. Linear dendritic block copolymers as promising biomaterials for the manufacturing of soft tissue adhesive patches using visible light initiated thiol-ene coupling chemistry / V. Granskog, O. C. J. Andrén, Y. Cai, M. González-Granillo, L. Felländer-Tsai, H. von Holst, L.-A. Haldosen, M. Malkoch // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – Vol. 25. – № 42. – P. 6596-6605.
61. Ware, T. Degradable, silyl ether thiol-ene networks / T. Ware, A.R. Jennings, Z.S. Bassampour, D. Simon, D.Y. Son, W. Voit // *RSC Adv.* - 2014. – Vol. 4. – № 75. – P. 39991-40002.
62. Vandenberg, J. Cross-linked degradable poly(β -thioester) networks via amine-catalyzed thiol-ene click polymerization / J. Vandenberg, M. Peeters, T. Kretschmer, P. Wagner, T. Junkers // *Polymer.* - 2014. – Vol. 55. – № 16. – P. 3525-3532.
63. Kuhl, N. Self-healing polymer networks based on reversible michael addition reactions / N. Kuhl, R. Geitner, R.K. Bose, S. Bode, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, S.J. Garcia, S. van der Zwaag, U.S. Schubert, M.D. Hager // *Macromol. Chem. Phys.* - 2016. – Vol. 217. – № 22. – P. 2541-2550.
64. Bae, J. Thiol-ene/hyperbranched polymer hybrid thin films: cure behavior and gas barrier properties / J. Bae, Y. Yang // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – Vol. 357. – № 16. – P. 3103-3107.

65. Пат. № 20160243538A1 US. МПК⁷ B01J39/185., Chromatography Membranes Formed by Thiol-Ene or Thiol-Yne Click Polymerization Reactions / A. Ragheb, G. Skarja. - № 15049625. – заявл. 22-02-2016. – опубл. 25-08-2016. – 48.
66. Li, B. Multi-responsive microgel of hyperbranched poly(ether amine) (hPEA-mGel) for the selective adsorption and separation of hydrophilic fluorescein dyes / B. Li, X. Jiang and J. Yin // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 34. – P. 17976-17983.
67. Durham, O.Z. Radical Mediated Thiol-ene emulsion polymerizations / O.Z. Durham, D.V. Chapman, S. Krishnan, D.A. Shipp // *Macromolecules* -2017. - DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02228 (in print).
68. Durham, O.Z. Functional polymer particles via thiol-ene and thiol-yne suspension “click” polymerization / O.Z. Durham, H.R. Norton and D.A. Shipp // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – № 82. – P. 66757-66766.
69. Van Dijk, M. Synthesis and applications of biomedical and pharmaceutical polymers via click chemistry methodologies / M. van Dijk, D.T.S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, C.F. van Nostrum, W.E. Hennink // *Bioconjugate Chem.* – 2009. – Vol. 20. – № 11. – P. 2001-2016.
70. Fiore, M. Photoinduced thiol-ene coupling as a click ligation tool for thiodisaccharide synthesis / M. Fiore, A. Marra, A. Dondoni // *J. Org. Chem.* - 2009. – Vol. 74. – № 11. – P. 4422-4425.
71. Lo Conte, M. Photoinduced addition of glycosyl thiols to alkynyl peptides: use of free-radical thiol-yne coupling for post-translational double-glycosylation of peptides / M. Lo Conte, S. Pacifico, A. Chambery, A. Marra, A. Dondoni // *J. Org. Chem.* - 2010. – Vol. 13. – № 75. – P. 4644-4647.
72. Kennemur, J.L. Rhodium-catalyzed regiodivergent hydrothiolation of allyl amines and imines / J.L. Kennemur, G.D. Kortman, K.L. Hull // *J. Am. Chem. Soc.* - 2016. – Vol. 138. – № 36. – P. 11914-11919.
73. Dondoni, A. Metal-catalyzed and metal-free alkyne hydrothiolation: synthetic aspects and application trends / A. Dondoni, A. Marra // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – № 19. – P. 3955-3969.
74. Ogawa, A. Transition-metal-catalyzed S–H and Se–H bonds addition to unsaturated molecules / A. Ogawa // *Organomet. Chem.* – 2013. – Vol. 43. – P. 325–360.

75. Shoai, S. Catalytic Alkyne Hydrothiolation with Alkanethiols using Wilkinson's Catalyst / S. Shoai, P. Bichler, B. Kang, H. Buckley, J. A. Love // *Organometallics* – 2007. – Vol. 26. – № 24. – P. 5778-5781.

76. Kleinhans, G. Rhodium(I) oxygen adduct as a selective catalyst for one-pot sequential alkyne dimerization-hydrothiolation tandem reactions, G. Kleinhans, G. Guisado-Barrios, D.C. Liles, G. Bertrand, D.I. Bezuidenhout // *Chem. Comm.* – 2016. – Vol. 52. – № 17. – P. 3504-3507.

77. Palacios, L. Hydroxo-rhodium-N-heterocyclic carbene complexes as efficient catalyst precursors for alkyne hydrothiolation / L. Palacios, M.J. Artigas, V. Polo, F.J. Lahoz, R. Castarlenas, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro // *ACS Catal.* – 2013. – Vol. 3. – № 12. – P. 2910-2919.

78. Kankala, S. Synthesis of Markovnikov vinyl sulfides via dinuclear Rh(I)-phosphine catalyzed hydrothiolation of alkynes in aqueous media / S. Kankala, S. Nerella, C.S. Vasam and R. Vadde // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3. – № 45. – P. 23582-23588.

79. Pritzius, A.B. Asymmetric rhodium-catalyzed addition of thiols to allenes: synthesis of branched allylic thioethers and sulfones / A.B. Pritzius, B. Breit // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 10. – P. 3121-3125.

80. Tamai, T. Regioselective hydrothiolation of alkenes bearing heteroatoms with thiols catalyzed by palladium diacetate / T. Tamai, A. Ogawa // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79. – № 11. – P. 5028-5035.

81. Feng, J. Efficient synthesis of isothiochromene derivatives by Pd-catalyzed hydrothiolation reaction / J. Feng, M. Lv, G. Lu, C. Cai // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – № 24. – P. 5312-5317.

82. Modem, S. Decarbonylation of salicylaldehyde activated by p-cymene ruthenium(II) dimer: implication for catalytic alkyne hydrothiolation / S. Modem, S. Kankala, R. Balaboina, N.S. Thirukovela, S.B. Jonnalagadda, R. Vadde, C.S. Vasam // *Eur. J. Org. Chem.* – 2016. – Vol. 2016. – № 27. – P. 4635-4642.

83. Tamai, T. Gold-catalyzed anti-Markovnikov selective hydrothiolation of unactivated alkenes / T. Tamai, K. Fujiwara, S. Higashimae, A. Nomoto, A. Ogawa // *Org. Lett.* – 2016. – Vol. 18. – № 9. – P. 2114-2117.

84. Ji, C.-H. DFT study on the mechanism of Pd(OAc)₂-catalyzed hydrothiolation of alkenes bearing heteroatoms with benzenethiol / C.-H. Ji, X.-H. Zhang // Struct. Chem. – 2016. – Vol. 27. – № 3. – P. 919-926.
85. Zhang, X.-H. Mechanism of the palladium-catalyzed hydrothiolation of alkynes to thioethers: a DFT study / X.-H. Zhang, Z.-Y. Geng, K.-T. Wang, S.-S. Li // J. Mol. Model. – 2014. – Vol. 20. – № 9. – P. 2409.
86. Zhang, X.-H. Theoretical investigation of the mechanism of gold(I)-catalyzed hydrothiolation of alkynes and alkenes with phenthiol / X.-H. Zhang, K.-T. Wang // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – № 43. – P. 34439-34446.
87. Yi, H. Single-Electron Transfer between CuX₂ and Thiols Determined by Extended X-Ray Absorption Fine Structure Analysis: Application in Markovnikov-Type Hydrothiolation of Styrenes / H. Yi, C. Song, Y. Li, C.-W. Pao, J.-F. Lee, A. Lei // Chem. Eur. J. - 2016. – Vol. 22. – № 51. – P. 18331-18334.
88. Weiwer, M. Indium(III)-catalysed highly regioselective addition of thiolacetic acid to non-activated olefins / M. Weiwer, E. Dunach // Tetrahedron Lett.– 2006. – Vol. 47. – № 3. – P. 287-289.
89. Weiwer, M. Regioselective indium(III) trifluoromethanesulfonate-catalyzed hydrothiolation of non-activated olefins / M. Weiwer, L. Coulombela, E. Dunach // Chem. Comm. – 2006. – Vol. 3. – P. 332-334.
90. Пат. № 8816094B2 US. МПК⁷ B01J27/125. Hydrothiolation of unactivated alkenes / J. Wu, M.A. Savolainen. - № 13877507. – заявл. 28-09-2011. – опубл. 26-08-2014. - 8.
91. Rajesh, N. Indium(III) catalysed regio- and stereoselective hydrothiolation of bromoalkynes / N. Rajesh, D. Prajapati // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – № 61. – P. 32108-32112.
92. Kucinski, K. Scandium(III) triflate-catalyzed anti-Markovnikov hydrothiolation of functionalized olefins / K. Kucinski, P. Pawluc, G. Hreczycho // Adv. Synth. Catal. – 2015. – Vol. 357. – № 18. – P. 3936-3942.
93. Kucinski, K. Highly selective hydrothiolation of unsaturated organosilicon compounds catalyzed by scandium(III) triflate / K. Kucinski, P. Pawluc, B. Marciniak, G. Hreczycho // Chem. Eur. J. - 2015. – Vol. 21. – № 13. – P. 4940-4943.
94. Kucinski, K. Synthesis of aryl disulfides by bismuth(III) triflate-mediated coupling of thiols, K. Kucinski, L. Wisniewska, G. Hreczycho, // Curr. Org. Chem. - 2016. – Vol. 20. – №. 12. – P. 1345-1349.

95. Ma, H. Huang Palladium and copper co-catalyzed Markovnikov hydrothiolation of terminal olefins and alkynes / H. Ma, X. Ren, X. Zhou, C. Ma, Y. He, G. Huang // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56. – № 44. – P. 6022-6029.
96. Mosaferi, E. The air-stable carbocation salt [(MeOC₆H₄)CPh₂][BF₄] in Lewis acid catalyzed hydrothiolation of alkenes / E. Mosaferi, D. Ripsman, D.W. Stephan // *Chem. Commun.*, – 2016. – Vol. 52. – № 53. – P. 8291-8293.
97. Rana, N.K. Enantioselective sulfa-Michael addition of thioacids to α,β -unsaturated ketones with bifunctional organocatalyst / N.K. Rana, R. Unhale, V.K. Singh // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – Vol. 53. – № 16. – P. 2121-2124.
98. Bhat, V.T. Visible light promoted thiol-ene reactions using titanium dioxide / V.T. Bhat, P.A. Duspara, S.Seo // *Chem. Comm.* – 2015. – Vol. 51. – № 21. – P. 4383-4385.
99. Fadeyi, O.O. Visible-light-driven photocatalytic initiation of radical thiol-ene reactions using bismuth oxide / O.O. Fadeyi, J.J. Mousseau, Y. Feng, C. Allais, P. Nuhant, M. Z. Chen, B. Pierce, R. Robinson // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17. – № 23. – P. 5756-5759.
100. Bhadra, S. Water-promoted regioselective hydrothiolation of alkynes / S. Bhadra, B.C. Ranu // *Can. J. Chem.* – 2009. – Vol. 87. – № 11. – P. 1605-1609.
101. Yanyan, Y. Catalyst-free system for reductive addition of terminal alkynes via 2,2'-dithiosalicylic acid in water / Y. Yanyan, H. Chengcheng, Z. Caixia, R. Baodong, X. Hongping, L. Xinhua // *Synth. Comm.*, – 2016. – Vol. 46. – № 19. – P. 1634-1641.
102. Randive, N.A. A facile approach to substituted acrylates by regioselective and stereoselective addition of thiols and amines to an alkynyl ester in water / N.A. Randive, V. Kumar, V.A. Nair // *Monatsh. Chem.* – 2010. – Vol. 141. – № 12. – P. 1329-1332.
103. Wan, D. Synthesis of thioether modified hyperbranched polyglycerol and its template effect on fabrication of CdS and CdSe nanoparticles / D. Wan, Q. Fu, J. Huang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 102. – № 4. – P. 3679-3684.
104. Wan, D. Synthesis of amphiphilic hyperbranched polyglycerol polymers and their application as template for size control of gold nanoparticles / D. Wan, Q. Fu, J. Huang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 101. – № 1. – P. 509-514.
105. Krska, S.W. Synthesis of water-soluble carbosilane dendrimers / S.W. Krska, D. Seyferth // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – № 15. – P. 3604-3612.

106. 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.
107. Uhlich, N.A. Peptide dendrimer enzyme models for ester hydrolysis and aldolization prepared by convergent thioether ligation / N.A. Uhlich, T. Darbre, J.-L. Reymond // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – Vol. 9. – № 20. – P. 7071-7084.
108. Parzuchowski, P.G. Synthesis of New Glycerol-Based Hyperbranched Polycarbonates / P.G. Parzuchowski, M. Jaroch, M. Tryznowski, G. Rokicki // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – № 11. – P. 3859-3865.
109. Stöhr, O. Hyperbranched polyesters based on hydroxyalkyl-lactones via thiol-ene click Reaction / O. Stöhr, H. Ritter // *Polym. Int.* – 2015. – Vol. 64. – № 1. – P. 37-41.
110. Bao, Y. Facile and efficient synthesis of hyperbranched polyesters based on renewable castor oil / Y. Bao, J. Hec, Y. Li // *Polym. Int.* – 2013. – Vol. 62. – № 10. – P. 1457-1464.
111. Huang, X. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polythioether Polyols and Their Use for the Fabrication of Porous Anatase Nanospheres II Kim / X. Huang, T.T.K. Hoang, H.R. Lee, H. Park, J.K. Cho, Y. Kim // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 53. – № 22. – P. 2557-2562.
112. Pu, H.T. Synthesis of core-shell structured polymers with inserted thioether from a multi-functional scaffold / H.T. Pu, Q. Zhou, D.C. Wan // *Chin. Chem. Lett.* – 2007. – Vol. 18. – № 6. – P. 758-761.
113. Roy, R.K. Thiol-ene clickable hyperscaffolds bearing peripheral allyl groups / R.K. Roy, S. Ramakrishnan // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2011. – Vol. 49. – № 8. – P. 1735-1744.
114. Varaprasad, N.S.S. A Thiol-ene clickable hyperbranched polyester via a simple single-step melt trans-esterification process / N.S.S. Varaprasad, P. Venkatesh, S. Ramakrishnan // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 131. – № 10. – DOI: 10.1002/APP.40248.
115. Roy, R.K. Single-step synthesis of internally functionalizable hyperbranched polyethers / R.K. Roy, S. Ramakrishnan // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51. – № 19. – P. 4125-4135.

116. Xie, H. Synthesis and photoinitiating activity study of polymeric photoinitiators bearing BP moiety based on hyperbranched poly(ester-amine) via thiol-ene click reaction / H. Xie, L. Hu, W. Shi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 123. – № 3. – P. 1494-1501.

117. Jin, Q. Bioinspired photo-degradable amphiphilic hyperbranched poly(aminoester)s: facile synthesis and intracellular drug delivery / Q. Jin, Y. Wang, T. Cai, H. Wang, J. Ji // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55. – № 18. – P. 4641-4650.

118. Semsarilar, M. Highly branched and hyperbranched glycopolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and click chemistry / M. Semsarilar, V. Ladmiral, S. Perrier // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43. – № 3. – P. 1438-1443.

119. Zhiqiang, Y. One-pot synthesis of hyperbranched poly(amidoamine) clicked with a sugar shell via Michael addition polymerization and thiol click reaction / Y. Zhiqiang, C. Mengmeng, Y. Junjie, Y. Yezi // *Sci. China. Chem.* - 2010. – Vol. 53. – № 8. – P. 1663-1668.

120. Roy, R. K. Control of molecular weight and polydispersity of hyperbranched polymers using a reactive B3 core: a single-step route to orthogonally functionalizable hyperbranched polymers / R.K. Roy, S. Ramakrishnan // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44. - № 21– P. 8398–8406.

121. Wei, Y. Solution processible hyperbranched inverse-vulcanized polymers as new cathode materials in Li-S batteries / Y. Wei, X. Li, Z. Xu, H. Sun, Y. Zheng, S. Li, L. Peng, Z. Li, Z. Liu, X. Hu, X. Zhao, T. Huang, B. Zhao, J. Xi, C. Gao, M. Gao // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – № 6. – P. 973-982.

122. Roeser, J. Dendronized Polymers with Peripheral Oligo(ethyleneoxide) Chains: Thermoresponsive Behavior and Shape Anisotropy in Solution / J. Roeser, F. Moingeon, B. Heinrich, P. Masson, F. Arnaud-Neu, M. Rawiso, S. Mery // *Macromolecules* - 2011. – Vol. 44, № 22. – P. 8925–8935.

123. Xie, H. Sulfur-containing hyperbranched polymeric photoinitiator end-capped with benzophenone and tertiary amine moieties prepared via simultaneous double thiol-ene click reactions used for UV curing coatings / H. Xie, L. Hu, Y. Zhang, W. Shi // *Prog. Org. Coat.* – 2011. – Vol. 72. – № 3. – P. 572-578.

124. Yang, L. S-nitrosothiol-modified hyperbranched polyesters / L. Yang, Y. Lu, R. J. Soto, A. Shah, M.J.R. Ahonen, M.H. Schoenfish // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7. – № 46. – P. 7161-7169.

125. Liu, B. Hydrogen peroxide-responsive anticancer hyperbranched polymer micelles for enhanced cell apoptosis / B. Liu, D. Wang, Y. Liu, Q. Zhang, L. Meng, H. Chi, J. Shi, G. Li, J. Li, X. Zhu // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – № 18. – P. 3460-3471.

126. Zhang, D. Preparation of epoxy-ended hyperbranched polymers with precisely controllable degree of branching by thiol-ene Michael addition // D. Zhang, Y. Wang, Z. Xu, J. Cheng, S. Chen, J. Zhang, M. Miao // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – Vol. 133. – № 48. - DOI: 10.1002/app.44277

127. Muzafarov, A. M. Organosilicon dendrimers: volume-growing polyallylcarbosilanes / A.M. Muzafarov, O.B. Gorbatshevich, E.A. Rebrov, G.M. Ignat'eva, T.B. Chenskaya, V.D. Myakushev, A.F. Bulkin, V.S. Papkov. // *Polym. Sci.* - 1993. - Vol. 35, №11. - P. 1575-1580.

128. Drohmann, C. Hyperbranched polyalkenylsilanes by hydrosilylation with platinum catalysts. I. Polymerization / C. Drohmann, M. Moller, O.B. Gorbatshevich, A.M. Muzafarov // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* - 2000. – Vol.38. - P. 741-751.

129. Konkolewicz, D. Hyperbranched polymers by thiol-yne chemistry: from small molecules to functional polymers / D. Konkolewicz, A. Gray-Weale, S. Perrier // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. - Vol. 131, № 50. – P. 18075–18077.

130. Han, J. Sequential click synthesis of hyperbranched polymers via the $A_2 + CB_2$ approach / J. Han, B. Zhao, Y. Gao, A. Tang, C. Gao // *Polym. Chem.* – 2011. – Vol. 2. – № 10. – P. 2175-2178.

131. Barbey, R. A Facile route to functional hyperbranched polymers by combining reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization, thiol–yne chemistry, and postpolymerization modification strategies // R. Barbey, S. Perrier // *ACS Macro Lett.* – 2013. – Vol. 2. – № 5. – P. 366-370.

132. Xue, L. Synthesis and characterization of silicon-containing hyper branched polymers via thiol-ene click reaction / L. Xue, Z. Yang, D. Wang, Y. Wang, J. Zhang, S. Feng // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – Vol. 732. – P. 1-7.

133. Ding, L. Facile synthesis of linear–hyperbranched polyphosphoesters via one-pot tandem ROMP and ADMET polymerization and their transformation to architecturally defined nanoparticles / L. Ding, L. Lin, C. Wang, J. Qiu, Z. Zhu // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 53. – № 8. – P. 964-972.

134. Voronkov, M.G. 1,3-Thiasilacyclopentane and 1,3- and 1,4-Thiasilacyclohexane Derivatives / M.G. Voronkov, S.V. Kirpichenko, E.N. Suslova, V.V. Keiko and A.I. Albanov // *J. Organomet. Chem.* - 1983. – Vol. 243. – № 3. – P. 271-279.
135. Жила, Г.Ю. Фотохимическое присоединение 2-аминоэтантиолгидрохлорида и 2-(диэтиламино)этантиола к триоргано(винил)- и триоргано(этинил)силанам / Г.Ю. Жила, О.Г. Ярош, Н.Н. Власова, А.И. Албанов, М.Г. Воронков // *Ж. Общ. Хим.* – 1988. - Т 58. - № 3. – С. 536-539.
136. Власова, Н.Н. Фотохимическое присоединение 1,2-этандитиола к алкенилтрихлор- и триорганилалкенилсиланам / Н.Н. Власова, Г.Ю. Жила, А.И. Албанов, В.Ю. Витковский, М.Г. Воронков // *Ж. Общ. Хим.* – 1983. - Т 53. - № 2. – С. 378-372.
137. Jennings, A.R. Orthogonal reactivity of thiols toward chlorovinylsilanes: selective thiol-ene chemistry / A.R. Jennings, Z.S. Bassampour, A.G. Patel, D.Y. Son // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – Vol. 55. – № 50. – P. 6773-6775.
138. Jennings, A.R. Multifunctional thiols from the highly selective reaction of mercaptoalcohols with chlorosilanes / A.R. Jennings, D. Y. Son // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – № 33. – P. 3467-3469.
139. Rozga-Wijas, K. Controlled Synthesis of Siloxane Copolymers Having an Organosulfur Group by Polymerization of Cyclotrisiloxanes with Mixed Units / K. Rozga-Wijas, J. Chojnowski // *Macromolecules.* – 1996. – Vol. 29. – № 8. – P. 2711-2720.
140. Herczynska, L. Modification of polysiloxanes by free-radical addition of pyridylthiols to the vinyl groups of the polymer / L. Herczynska, L. Lestel, S. Boileau, J. Chojnowskic, S. Polowinski // *Eur. Polym. J.* - 1999. – Vol. 35. – № 6. – P. 1115-1122.
141. Scibiorek, M. Controlled synthesis of amphiphilic siloxane-siloxane block copolymers with carboxyl functions / M. Scibiorek, N.K. Gladkova, J. Chojnowski // *Polym. Bull.* – 2000. – Vol. 44. – P. 377–384.
142. Xue, L. Facile, versatile and efficient synthesis of functional polysiloxanes via thiol-ene chemistry / L. Xue, D. Wang, Z. Yang, Y. Liang, J. Zhang, S. Feng // *Eur. Polym. J.* – 2013. – Vol. 49. – № 5. – P. 1050-1056.
143. Rozga-Wijas, K. Optically active dimethylsiloxane copolymers with nucleophilic chiral sulfur groups pendant to the polysiloxane chain / K. Rozga-Wijas, J. Chojnowski, S. Boileau // *J Polym Sci A: Polym Chem.* – 1997. – Vol. 35. – № 5. – P. 879-888.

144. Mefforda, O.T. Field-induced motion of ferrofluids through immiscible viscous media: Testbed for restorative treatment of retinal detachment / O.T. Mefforda, R.C. Woodwardb, J.D. Goffa, T.P. Vadalaa, T.G. St. Pierreb, J.P. Daileyc, J.S. Riffle // *J. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 311. – № 1. – P. 347-353.

145. Skinner, M. Synthesis of water-soluble zwitterionic polysiloxanes / M. Skinner, R. Selhorst, T. Emrick // *J Polym Sci A: Polym Chem.* – 2016. – Vol. 54. – № 1. – P. 127-134.

146. Пат. 2014/0107365A1. US. МПК⁷ C07F7/184. Multi-thiol mercaptoalkoxysilane compositions / D.Y. Son, A.R. Jennings. - № 14051853. - заявл. 2013-10-11. - опубл. 2014-04-17. - 11.

147. Xue, L. Preparation and characterization of novel UV-curing silicone rubber via thiol-ene reaction / L. Xue, Y. Zhang, Y. Zuo, S. Diao, J. Zhang, S. Feng // *Mater. Lett.* – 2013. – Vol. 106. – P. 425-427.

148. Roth, M. Silicon-Based Mercaptans: High-Performance Monomers for Thiol-ene Photopolymerization / M. Roth, A. Oesterreicher, F.H. Mostegel, A. Moser, G. Pinter, M. Edler, R. Piock, T. Griesser // *J Polym Sci A: Polym Chem.* - 2016. – Vol. 54. – № 3. – P. 418-424.

149. Bruña, S. Ferrocene and silicon-containing oxathiacrown macrocycles and linear oligo-oxathioethers obtained via thiol-ene chemistry of a redox-active bifunctional vinyl-disiloxane / S. Bruña, I. Martínez-Montero, A.M. González-Vadillo, C. Martín-Fernández, M.M. Montero-Campillo, O. Mó, I. Cuadrado // *Macromolecules* – 2015. – Vol. 48. – № 19. – P. 6955-6969.

150. Li, L. Functionalization of monovinyl substituted octasilsesquioxane via photochemical thiol-ene reaction / L. Li, L. Xue, S. Feng, H. Liu // *Inorg. Chim. Acta* – 2013. – Vol. 407. – P. 269-273.

151. Lo Conte, M. Glycoside and peptide clustering around the octasilsesquioxane scaffold via photoinduced free-radical thiol-ene coupling. The observation of a striking glycoside cluster effect / M. Lo Conte, S. Staderini, A. Chambery, N. Berthet, P. Dumy, O. Renaudet, A. Marra, A. Dondoni // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – Vol. 10. – № 16. – P. 3269-3277.

152. Marra, A. Thiyl glycosylation of propargylated octasilsesquioxane: synthesis and lectin-binding properties of densely glycosylated clusters on a cubic platform / A. Marra, S. Staderini, N. Berthet, P. Dumy, O. Renaudet, A. Dondoni // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 2013. – № 6. – P. 1144-1149.

153. Gao, Y. Efficient Preparation of Glycoclusters from Silsesquioxanes / Y. Gao, A. Eguchi, K. Kakehi, Y. C. Lee // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6. – № 20. – P. 3457-3460.
154. Han, J. Water soluble octa-functionalized POSS: all-click chemistry synthesis and efficient host–guest encapsulation / J. Han, Y. Zheng, S. Zheng, S. Li, T. Hu, A. Tang, C. Gao // *Chem. Commun.* - 2014. – Vol. 50. – № 63. – P. 8712-8714.
155. Rozga-Wijas, K. Synthesis of new polyfunctional cage oligosilsesquioxanes and cyclic siloxanes by thiol-ene addition / K. Rozga-Wijas, J. Chojnowski // *J Inorg Organomet Polym.* – 2012. – Vol. 22. – № 3. – P. 588-594.
156. Li, L. Hybrid thiol-ene network nanocomposites based on multi(meth)acrylate POSS / L. Li, R. Liang, Y. Li, H. Liu, S. Feng // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 406. – P. 30-36.
157. Ding, L. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(siloxysilane) possessing rhodamine B as terminal group / L. Ding, T. Hayakawa, M. Kakimoto // *Polym. J.* – 2007. – Vol. 39. – № 6. – P. 551.
158. Lorenz, K. Carbosilane Dendrimers with perfluoroalkyl end groups. Core-shell macromolecules with generation-dependent order / K. Lorenz, H. Frey, B. Stuhn, R. Mulhaupt // *Macromolecules* – 1997. – Vol. 30. - № 22. – P. 6860-6868.
159. Татарина, Е.А. Синтез и изучение свойств гомологического ряда полиаллилкарбосилановых дендримеров и их нефункциональных аналогов / Е.А. Татарина, Е.А. Ребров, В.Д. Мякушев, И.Б. Мешков, Н.В. Демченко, А.В. Быстрова, О.В. Лебедева, А.М. Музафаров // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2004. - № 11. – С. 2484—2493 [Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2004. - Vol. 53. - № 11. - P. 2591—2600].
160. Galán, M. Synthesis of new anionic carbosilane dendrimers via thiol–ene chemistry and their antiviral behavior / M. Galán, J. Sánchez-Rodríguez, J.L. Jiménez, M. Relloso, M. Maly, F. J. de la Mata, M.A. Muñoz-Fernández, R. Gómez // *Org. Biomol. Chem.* – 2014. – Vol. 12. – № 20. – P. 3222-3237.
161. Sánchez-Rodríguez, J. Anti-human immunodeficiency virus activity of thiol-ene carbosilane dendrimers and their potential development as a topical microbicide / J. Sánchez-Rodríguez, L. Díaz, M. Galán, M. Maly, R. Gómez, F. J. de la Mata, J.L. Jiménez, M. A. Muñoz-Fernández // *J. Biomed. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 11. – № 10. – P. 1783-1798.
162. Fuentes-Paniagua, E. Carbosilane cationic dendrimers synthesized by thiol–ene click chemistry and their use as antibacterial agents / E. Fuentes-Paniagua, J.M. Hernandez-Ros, M.

Sanchez-Milla, M.A. Camero, M. Maly, J. Perez-Serrano, J.L. Copa-Patino, J. Sanchez-Nieves, J. Soliveri, R. Gomez, F. J. de la Mata // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 3. – P. 1256-1265.

163. Fuentes-Paniagua, E. Structure–activity relationship study of cationic carbosilane dendritic systems as antibacterial agents / E. Fuentes-Paniagua, J. Sanchez-Nieves, J.M. Hernandez-Ros, A. Fernandez-Ezequiel, J. Soliveri, J.L. Copa-Patino, R. Gomez, F. J. de la Mata // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – № 9. – P. 7022-7033.

164. Zhoua, K. Modular degradable dendrimers enable small RNAs to extend survival in an aggressive liver cancer model / K. Zhoua, L.H. Nguyenc, J.B. Millera, Y. Yana, P. Kosa, H. Xionga, L. Lic, J. Haoa, J.T. Minniga, H. Zhuc, D.J. Siegwart // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2016. – Vol. 113. – № 3. – P. 520-525.

165. Sharma, R. A fast track strategy toward highly functionalized dendrimers with different structural layers: “Onion peel approach” / R. Sharma, I. Zhang, L. Abbassi, R. Rej, D. Maysinger, R. Roy // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – № 9. – P. 1436-1444.

166. Sharma, R. Low generation polyamine dendrimers bearing flexible tetraethylene glycol as nanocarriers for plasmids and siRNA / R. Sharma, I. Zhang, T.C. Shiao, G.M. Pavan, D. Maysinger, R. Roy // *Nanoscale* – 2016. – Vol. 8. – № 9. – P. 5106-5119.

167. Ghirardello, M. Thiol-ene and thiol-yne-based synthesis of glycodendrimers as nanomolar inhibitors of wheat germ agglutinin / M. Ghirardello, K. Oberg, S. Staderini, O. Renaudet, N. Berthet, P. Dumy, Y. Hed, A. Marra, M. Malkoch, A. Dondoni // *J Polym Sci A: Polym Chem.* – 2014. – Vol. 52. – № 17. – P. 2422-2433.

168. Han, W. Synthesis of UV-curable hyperbranched polyurethane (meth)acrylate oligomers via thiol-ene “click” chemistry / W. Han, B. Lin, H. Yang, X. Zhang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 128. – № 6. – P. 4261-4270.

169. Ortega, P. Thiol ended carbosilane dendrimers. A multivalent platform for the binding of molecules of biological interest / P. Ortega, R. Gómez, F.J. de la Mata // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56. – № 38. – P. 5299-5302.

170. Bi, X. Thiol-Ene Crosslinking Polyamidoamine Dendrimer-Hyaluronic Acid Hydrogel System for Biomedical Applications / X. Bi, A. Liang, Y. Tan, P. Maturavongsadit, A. Higginbotham, T. Gado, A. Gramling, H. Bahn, Q. Wang // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* – 2016. – Vol. 27. – № 8. – P. 743-757.

171. Camerano, J.A. 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, C. Tejela, L.A. Oro // Dalton Trans. – 2005. – Vol 18. – P. 3092-3100.

172. Franc, G. “Click” methodologies: efficient, simple and greener routes to design dendrimers / G. Franc, A.K. Kakkar // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – № 5. – P. 1536-1544.

173. Killops, K. L. Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene “click” chemistry / K.L. Killops, L.M. Campos, C.J. Hawker // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. - № 15. – P. 5062–5064.

174. Montanez, M. I. Accelerated growth of dendrimers via thiol-ene and esterification reactions / M.I. Montanez, L.M. Campos, P. Antoni, Y. Hed, M.V. Walter, B.T. Krull, A. Khan, A. Hult, C.J. Hawker, M. Malkoch // Macromolecules – 2010. – Vol. 43. - № 14. – P. 6004–6013.

175. Antoni, P. Pushing the limits for thiol-ene and CuAAC reactions: synthesis of a 6th generation dendrimer in a single day / P. Antoni, M.J. Robb, L. Campos, M. Montanez, A. Hult, E. Malmstrom, M. Malkoch, C.J. Hawker // Macromolecules – 2010. – Vol. 43. - № 16. – P. 6625–6631.

176. Rissing, C. Application of thiol-ene chemistry to the preparation of carbosilane-thioether dendrimers / C. Rissing, D.Y. Son // Organometallics – 2009. – Vol. 28. - № 11. - P. 3167–3172.

177. Foix, D. UV generation of a multifunctional hyperbranched thermal crosslinker to cure epoxy resins / D. Foix, X. Ramis, A. Serra, M. Sangermano // Polymer – 2011. – Vol. 52. – № 15. – P. 3269-3276.

178. Lothian-Tomalia, M.K. A contemporary survey of covalent connectivity and complexity. The divergent synthesis of poly(thioether) dendrimers. Amplified, genealogically directed synthesis leading to the de gennes dense packed state / M.K. Lothian-Tomalia, D.M. Hedstrand, D.A. Tomalia, A.B. Padias, H.K. Hall Jr. // Tetrahedron – 1997. - Vol. 53. - № 45. - P. 15495-15513.

179. Kottari, N. Efficient and accelerated growth of multifunctional dendrimers using orthogonal thiol-ene and S_N^2 reactions / N. Kottari, Y.M. Chabre, T.C. Shiao, R. Rej, R. Roy // Chem. Commun. - 2014. – Vol. 50. – № 16. – P. 1983-1985.

180. Ortiz, R.A. Novel second generation dendrimer with terminal thiol groups and its thiol–ene photopolymerization with unsaturated monomers / R.A. Ortiz, R.V.G. Flores, A.E.G. Valdéz, M.L.B. Duarte // *Progr. Org. Coat.* – 2010. – Vol. 69. – № 4. – P. 463-469.

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

182. Morikawa, A. Convergent Synthesis of Siloxane Starburst Dendrons and Dendrimers via Hydrosilylation / A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai // *Macromolecules* – 1992. – Vol. 25. – № 12. – P. 3247-3253.

183. Sánchez-Nieves, J. Synthesis of carbosilane dendrons and dendrimers derived from 1,3,5-trihydroxybenzene / J. Sánchez-Nieves, P. Ortega, M. A. Muñoz-Fernández, R. Gómez, F. J. de la Mata // *Tetrahedron* – 2010. – Vol. 66. – № 47. – P. 9203-9213.

184. Trollsas, M. A Mild and versatile synthesis for the preparation of thiol-functionalized polymers / M. Trollsas, C.J. Hawker, J.L. Hedrick // *Macromolecules* – 1998. – Vol. 31. – № 17. – P. 5960-5963.

185. Zhang, L. Investigation into self-assembled monolayers of a polyether dendron thiol: chemisorption, kinetics, and patterned surface / L. Zhang, F. Huo, Z. Wang, L. Wu, X. Zhang // *Langmuir* – 2000. – Vol. 16. – № 8. – P. 3813-3817.

186. Fuentes-Paniagua, E. Thiol-ene synthesis of cationic carbosilane dendrons: a new family of synthons / E. Fuentes-Paniagua, C.E. Peña-González, M. Galán, R. Gómez, F.J. de la Mata, J. Sánchez-Nieves // *Organometallics* – 2013. – Vol. 32. – № 6. – P. 1789-1796.

187. Walter, M.V. Novel macrothiols for the synthesis of a structurally comprehensive dendritic library using thiol–ene click chemistry / M.V. Walter, P. Lundberg, A. Hult, M. Malkoch // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2011. - Vol. 49. - № 13. – P. 2990–2995.

188. Moreno-Manas, M. Formation of Carbon-Carbon Bonds under Catalysis by Transition-Metal Nanoparticles / M. Moreno-Manas, R. Pleixats // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – Vol. 36. – № 8. – P. 638-643.

189. Gross, E. Building bridges in catalysis science. monodispersed metallic nanoparticles for homogeneous catalysis and atomic scale characterization of catalysts under reaction conditions / E. Gross, J.M. Krier, L. Heinke, G.A. Somorjai // *Top. Catal.* – 2012. – Vol. 55. – № 1-2. – P. 13-23.

190. Bronstein, L.M. Metal nanoparticles grown in the nanostructured matrix of poly(octadecylsiloxane) / L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, P.M. Valetsky, E.A. Wilder, R.J. Spontak // *Langmuir* – 2000. – Vol. 16. – № 22. – P. 8221-8225.
191. Deshmukh, R.D. Surface segregation and formation of silver nanoparticles created in situ in poly(methylmethacrylate) films / R.D. Deshmukh, R.J. Composto // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – № 4. – P. 745-754.
192. Garamus, V.M. Solution structure of metal particles prepared in unimolecular reactors of amphiphilic hyperbranched macromolecules / V.M. Garamus, T. Maksimova, W. Richtering, C. Aymonier, R. Thomann, L. Antonietti, S. Mecking // *Macromolecules* – 2004. – Vol. 37. – № 21. – P. 7893-7900.
193. Scott, R.W.J. Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles / R.W.J. Scott, O.M. Wilson, R.M. Crooks // *J. Phys. Chem. B* – 2005. - Vol. 109. - № 2. – P. 692-704.
194. Bronstein, L.M. Dendrimers as encapsulating, stabilizing, or directing agents for inorganic nanoparticles / L.M. Bronstein, Z.B. Shifrina // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. – № 9. – P. 5301-5344.
195. Boisselier, E. Encapsulation and stabilization of gold nanoparticles with “click” polyethyleneglycol dendrimers / E. Boisselier, A. K. Diallo, L. Salmon, C. Ornelas, J. Ruiz, D. Astruc // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 8. – P. 2729-2742.
196. Esumi, K. Role of poly(amidoamine) dendrimers for preparing nanoparticles of gold, platinum, and silver / K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe // *Langmuir* – 2000. – Vol. 16. – № 6. – P. 2604-2608.
197. Grohn, F. Dendrimer templates for the formation of gold nanoclusters / F. Grohn, B.J. Bauer, Y.A. Akpalu, C.L. Jackson, E.J. Amis // *Macromolecules* – 2000. – Vol. 33. – № 16. – P. 6042-6050.
198. Niu, Y. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles / Y. Niu, L.K. Yeung, R.M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – № 28. – P. 6840-6846.
199. Gatard, S. Water-soluble glycodendrimers: synthesis and stabilization of catalytically active Pd and Pt nanoparticles / S. Gatard, L. Liang, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc, S. Bouquillon // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – № 16. – P. 1842-1846.

200. Garcia-Martinez, J.C. Extraction of monodisperse palladium nanoparticles from dendrimer Templates / J.C. Garcia-Martinez, R.W.J. Scott, R.M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 37. – P. 11190-11191.
201. Torigoe, K. Au(III)–PAMAM interaction and formation of Au–PAMAM nanocomposites in ethyl acetate / K. Torigoe, A. Suzuki, K. Esumi // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2001. – Vol. 241. – № 2. – P. 346-356.
202. Водопьянов, Е.А. Синтез карбосиланового дендримера с функциональной внутренней сферой / Е.А. Водопьянов, Е.А. Татарина, Е.А. Ребров, А.М. Музафаров // *Изв. АН Сер. хим.* – 2004. - № 2. - С. 344-349.
203. Satchell, D.P.N. Supplement S: The chemistry of sulphur-containing functional groups. Chapter 12: Soft metal ion-promoted reactions of organo-sulphur compounds / D.P.N. Satchell, R.S. Satchell. - Edited by S. Patai and Z. Rappoport. - John Wiley & Sons Ltd. – 1993. – P. 599-631.
204. Bagaria, H.G. Understanding mercapto ligand exchange on the surface of FePt nanoparticles / H.G. Bagaria, E.T. Ada, M. Shamsuzzoha, D.E. Nikles, D.T. Johnson // *Langmuir* – 2006. – Vol. 22. – № 18. – P. 7732-7737.
205. Wu, H. Solution structures of copper coordination compounds containing ligands with ether or thioether donors / H. Wu, C.R. Lucas // *Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 32. – № 5. – P. 526-531.
206. Maye, M.M. Mediator-template assembly of nanoparticles / M.M. Maye, I.S. Lim, J. Luo, Z. Rab, D. Rabinovich, T. Liu, C.-J. Zhong // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – № 5. – P. 1519-1529.
207. Rim, C. Silyl-substituted thioether ligands and their Ag(I) complexes / C. Rim, H. Zhang, D.Y. Son // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – № 24. – P. 11993-12003.
208. Cooper, S.R. Crown thioether chemistry: homoleptic hexakis(thioether) complexes of nickel(II) / S.R. Cooper, S.C. Rawle, J.A.R. Hartman, E.J. Hintsa, G.A. Admans // *Inorg. Chem.* – 1988. - Vol. 27. - № 7. – P. 1209-1214.
209. Wang, Z. Design of polymeric stabilizers for size-controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles in water // Z. Wang, B. Tan, I. Hussain, N. Schaeffer, M.F. Wyatt, M. Brust, A.I. Cooper // *Langmuir* – 2007. – Vol. 23. – № 2. – P. 885-895.

210. Huang, X. Facile preparation of size-controlled gold nanoparticles using versatile and end-functionalized thioether polymer ligands / X. Huang, B. Li, H. Zhang, I. Hussain, L. Lianga, B. Tan // *Nanoscale* – 2011. – Vol. 3. – № 4. – P. 1600-1607.

211. Lu, L.T. Size and shape control for water-soluble magnetic cobalt nanoparticles using polymer ligands / L.T. Lu, L.D. Tung, I. Robinson, D. Ung, B. Tan, J. Long, A.I. Cooper, D.G. Fernig, N.T.K. Thanh // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – № 21. – P. 2453-2458.

212. Shankar, R. Functional polysilanes of relevance for the synthesis of Au and Au-Pd nanoparticle assemblies - a study on the role of polymer-supported thioether side chains / R. Shankar, U. Sahoo // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* - 2013. – Vol. 51. – № 5. – P. 1129-1136.

213. Koenig, S. Shell cross-linked Au nanoparticles / S. Koenig, V. Chechik // *Langmuir* – 2006. – Vol. 22. – № 11. – P. 5168-5173.

214. Weisbecker, C.S. Molecular self-assembly of aliphatic thiols on gold colloids / C.S. Weisbecker, M.V. Merritt, G.M. Whitesides // *Langmuir* – 1996. – Vol. 12. – № 16. – P. 3763-3772.

215. Esumi, K. Interactions between alkanethiols and gold – dendrimer nanocomposites / K. Esumi, K. Satoh, K. Torigoe // *Langmuir* – 2001. – Vol. 17. – № 22. – P. 6860-6864.

216. Sardar, R. Gold nanoparticles: past, present, and future / R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray // *Langmuir* – 2009. – Vol. 25. – № 24. – P. 13840-13851.

217. Satoh, K. Effects of various thiol molecules added on morphology of dendrimer-gold nanocomposites / K. Satoh, T. Yoshimura, K. Esumi // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol. 255. – № 2. – P. 312-322.

218. Daniel, M.-C. Nanoscopic assemblies between supramolecular redox active metallodendrons and gold nanoparticles: synthesis, characterization, and selective recognition of H_2PO_4^- , HSO_4^- , and adenosine-5'-triphosphate (ATP^{2-}) anions / M.-C. Daniel, J. Ruiz, S. Nlate, J.-C. Blais, D. Astruc // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 9. – P. 2617-2628.

219. Shon, Y.-S. Synthesis of nanoparticle-cored dendrimers by convergent dendritic functionalization of monolayer-protected nanoparticles / Y.-S. Shon, D. Choi, J. Dare, T. Dinh // *Langmuir* – 2008. – Vol. 24. – № 13. – P. 6924-6931.

220. De Rivera, F.G. Carbosilane dendrons as stabilizing agents for the formation of gold nanoparticles / F.G. de Rivera, L.-I. Rodríguez, O. Rossell, Mi. Seco, N.J. Divins, I. Casanova, J. Llorca // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – № 11. – P. 2287-2293.

221. Lakowicz, J.R. Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles / J.R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C.J. Murphy // *J. Phys. Chem. B* – 1999. – Vol. 103. – № 36. – P. 7613-7620.
222. Wang, Y.A. Stabilization of inorganic nanocrystals by organic dendrons / Y.A. Wang, J.J. Li, H. Chen, X. Peng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – № 10. – P. 2293-2298.
223. Guo, W. Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals in Dendron Boxes: Superior Chemical, Photochemical and Thermal Stability / W. Guo, J.J. Li, Y.A. Wang, X. Peng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 13. – P. 3901-3909.
224. Skaria, S. A convenient approach to amphiphilic hyperbranched polymers with thioether shell for the preparation and stabilization of coinage metal (Cu, Ag, Au) nanoparticles / S. Skaria, R. Thomann, C.J. Gomez-Garcia, L. Vanmaele, J. Loccufier, H. Frey, S.-E. Stiriba // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 52. – № 10. – P. 1369-1375.
225. Meng, Y. Low-polydispersity hyperbranched polyphenylene sulfide as a protectant for palladium nanocomposites / Y. Meng, C. Zhang, L. Xu, J. Kuang, R. Bi // *Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 44. – № 4. – P. 500-502.
226. Bao, Y. Fabrication of gold nanoparticles through autoreduction of chloroaurate ions by thermo- and pH-responsive amino acid-based star-shaped copolymers / Y. Bao, G. Shen, H. Liu, Y. Li // *Polymer* – 2013. – Vol. 54. – № 2. – P. 652-660.
227. Gopidas, K.R. Nanoparticle-cored dendrimers: synthesis and characterization, K.R. Gopidas, J.K. Whitesell, M.A. Fox // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 21. – P. 6491-6502.
228. Gopidas, K.R. Metal-core-organic shell dendrimers as unimolecular micelles / K.R. Gopidas, J.K. Whitesell, M.A. Fox // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 46. – P. 14168-14180.
229. Hermes, J.P. Gold nanoparticles stabilized by thioether dendrimers / J.P. Hermes, F. Sander, T. Peterle, R. Urbani, T. Pfohl, D. Thompson, M. Mayor // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – № 48. – P. 13473-13481.
230. Hermes, J.P. Monofunctionalized gold nanoparticles stabilized by a single dendrimer form dumbbell structures upon homocoupling / J.P. Hermes, F. Sander, U. Fluch, T. Peterle, D. Thompson, R. Urbani, T. Pfohl, M. Mayor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 36. – P. 14674-14677.

231. Chen, L. Irradiation- and thermoinduced synthesis of Ag nanoparticles within amphiphilic carbosilane-thioether dendrimers / L. Chen, T.E. Andersson, C. Rissing, S. Yang, S. Chen, D.Y. Son // *J. Mater. Chem. B* – 2013. - Vol 1. - № 1. – P. 116–122.

232. Zhang, J. Versatile dendrimer-derived nanocrystal microreactors towards fluorescence colloidal photonic crystals / J. Zhang, L. Ling, C.-F. Wang, S. Chen, L. Chena, D.Y. Son // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – Vol. 2. – № 18. – P. 3610-3616.

233. Chen, M. Fabrication of crack-free photonic crystal films via coordination of microspheres terminated dendrimer and their performance on invisible patterned photonic displays / M. Chen, Y. Tian, J. Zhang, R. Hong, L. Chen, S. Chen, D.Y. Son // *J. Mater. Chem. C* – 2016. – Vol. 4. – № 37. – P. 8765-8771.

234. Chechik, V. Monolayers of thiol-terminated dendrimers on the surface of planar and colloidal gold / V. Chechik, R.M. Crooks // *Langmuir* – 1999. – Vol. 15. – № 19. – P. 6364-6369.

235. Grubisic, Z. A universal calibration for gel permeation chromatography / Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1996. - Vol. 34, № 10. – P. 1707–1713.

236. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.

237. Татарина, Е. А. Синтез и свойства гомологического ряда полиаллилкарбосилановых дендримеров и их нефункциональных аналогов: Дис. канд. хим. наук. – М., 2006. – 154 с.

238. Zheng, T.-C. A General and Mild Synthesis of Thioesters and Thiols from Halides / T.-C. Zheng, M. Burkart, D.E. Richardson // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – № 4. – P. 603-606.

239. Gurudutt, K.N. Nucleophilic Substitution of S_N^1 -active halides using zinc salts: preparation of thiolacetates / K.N. Gurudutt, S. Rao, P. Srinivas, S. Srinivas // *Tetrahedron* – 1995. - Vol. 51. - №. 10. - P. 3045-3050.

240. Тарасенков, А.Н. Синтез сверхразветвленных серусодержащих карбосилановых полимеров с экранированным серным слоем / А.Н. Тарасенков, Е.В. Гетманова, Е.А. Свидченко, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров // VI Бакеевская всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Тезисы доклада, Москва.

241. Tarasenkov, A. Thioether Derivatives of Carbosilane Dendrimers of Lower Generations: Synthesis and Complexation with CuCl_2 / A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova, N. Surin, A. Muzafarov // *Macromol. Symp.* - 2012, Vol. 317-318. – P. 293–300.
242. Тарасенков, А.Н. Синтез тиоэфирных производных сверхразветвленного карбосиланового полимера / А.Н. Тарасенков, Е.В. Гетманова, М.И. Бузин, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2011. - № 12. – С. 2495-2500.
243. Тарасенков, А.Н. Исследование реологических свойств серосодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и магнитных композиций на их основе / А.Н. Тарасенков, В.Г. Васильев, М.И. Бузин, Е.В. Гетманова, Г. Г. Пак, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2016. - № 4. – С. 1086-1096.
244. Seyferth, D. The ^{60}Co γ -Radiation-induced polymerization of vinylalkoxysilanes / D. Seyferth, D.Y. Son, M. Tasi // *Organometallics.* – 1995. – Vol. 14. – № 5. – P. 2225-2231.
245. Yanhui Niu and Richard M. Crooks, Preparation of Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles Using Organic Solvents, *Chem. Mater.* 2003, 15, 3463-3467
246. Ottaviani M. F., Valluzzi R., Balogh L. Internal Structure of Silver– Poly (amidoamine) Dendrimer Complexes and Nanocomposites // *Macromolecules.* – 2002. – Т. 35. – №. 13. – С. 5105-5115.
247. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. - т. 3. – Москва.: Мир. – 1969. – 322 с.
248. Filippov, A.P. Hydrodynamic Properties of “Pseudo-Dendrimer” / A.P. Filippov, A.I. Amirova, E.V. Belyaeva, E.B. Tarabukina, N.A. Sheremetyeva, A.M. Muzafarov // *Macromol. Symp.* - 2012. – Vol. 316. – № 1. – P. 43-51.
249. Шереметьева, Н.А. Реологические свойства нефункциональных производных сверхразветвленных поликарбосиланов / Н.А. Шереметьева, В.Г. Васильев, В.С. Папков, Г.Г. Пак, В.Д. Мякушев, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2015. - № 9. - С. 2145-2151.
250. Carlson, J.D. MR fluid, foam and elastomer devices / J.D. Carlson, M.R. Jolly // *Mechatronics.* – 2000. – Vol. 10. – № 4. – P. 555-569.
251. De Vicente, J. Magnetorheological fluids: a review / J. de Vicente, D.J. Klingenberg, R. Hidalgo-Alvarez // *Soft Matter.* – 2011. – Vol. 7. – № 8. – P. 3701-3710.
252. Vasiliev, V.G. Magnetorheological fluids based on a hyperbranched polycarbosilane matrix and iron microparticles / V.G. Vasiliev, N.A. Sheremetyeva, M.I. Buzin, D.V. Turenko,

V.S. Papkov, I.A. Klepikov, I.V. Razumovskaya, A.M. Muzafarov, E.Yu. Kramarenko, *Smart Mater. Struct.*, – 2016. – Vol. 25. – № 5. – P. 055016.

253. Wang, X. Strain-induced nonlinearity of filled rubbers / X. Wang, C.G. Robertson // *Phys. Rev. E.* – 2005. – T. 72. – №. 3. – P. 031406.

254. Chertovich, A.V. New composite elastomers with giant magnetic response / A.V. Chertovich, G.V. Stepanov, E.Y. Kramarenko, A.R. Khokhlov // *Macromol. Mater. Eng.* – 2010. – Vol. 295. – № 4. – P. 336-341.