

УДК 541.64:535.37:547.245

КОНВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТО МЕЧЕННЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ¹© 1996 г. В. Г. Красовский*, Г. М. Игнатьева*, В. Д. Мякушев*, Н. А. Садовский **,
Т. В. Стрелкова***, А. М. Музаров** Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.12.95 г.

Предложена схема синтеза флуоресцентно меченых кремнийорганических дендримеров конвергентным методом. Осуществлен синтез дендримера $\text{Si}_{14}^{18}\text{(Me)}$, содержащего в структуре пирен, коvalентно связанный с центральным атомом кремния. Выделены продукты основных стадий синтеза и исследованы их ИК-, УФ-, ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si -спектры. Измерены спектры флуоресценции исходного разветвляющего центра и синтезированного дендримера.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в полимерной химии сложилось новое направление – синтез трехмерных упорядоченных структур или дендримеров. Уже получены различные органические и элементоорганические полимеры этого типа – полиэфиры [1], полiamиды [2], полиорганосилоксаны [3], поликарбоксианы [4, 5], германий- и фосфорсодержащие дендримеры [6, 7]. Появилась в литературе информация о синтезе и ЖК-дендримеров [8, 9].

Синтез дендримеров и их ближайших аналогов – сильноразветвленных полимеров – осуществляют соответственно регулируемым и нерегулируемым методами [10, 11]. Регулируемый метод представляет собой ступенчатый, многостадийный процесс получения полимеров, состоящий из двух основных этапов – этап генерирования функциональных групп и этап наращивания звена:

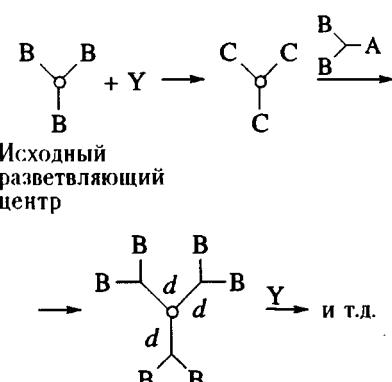


Схема 1

Нерегулируемый метод основан на использовании мономера с двумя разными типами функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом

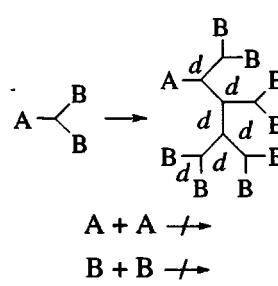


Схема 2

Используя первый метод, получают монодисперсные дендримеры строго определенных геометрических размеров. Нерегулярный метод позволяет получать полимеры, близкие по типу структуры дендримерам, в одну стадию. Полученные нерегулярным методом полимеры харак-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5736) и Международного научного фонда (грант JCH100).

теризуются как правило достаточно широким молекулярно-массовым распределением и наличием структурных дефектов, доля которых различна для систем разной химической природы.

Номенклатура полимеров обоих видов находится в стадии становления. В большинстве публикаций дендримерами или дендритными полимерами называют полимеры, синтезированные регулируемым методом. Их аналоги, полученные в результате нерегулируемых реакций, называют сверхразветвленными полимерами (*hyperbranched* [12]).

В области синтеза дендримеров сформировалось два подхода – так называемые дивергентная и конвергентная схемы [11, 13, 14]. По дивергентной схеме сборка дендримера проводится послойно от центра к “периферии” (схема 1). Конвергентная схема подразумевает сборку молекулы от поверхностного слоя молекулы (“периферии”) к центру

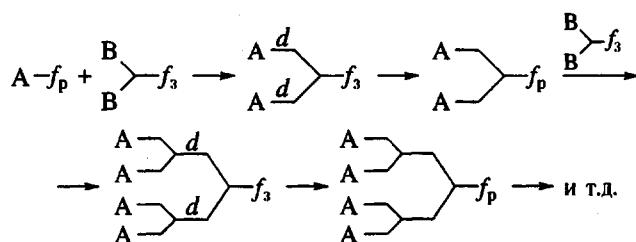


Схема 3

(f_p – реакционноспособная функциональность, f_3 – защищенная функциональность, А – поверхностная группа, В – внутренняя группа, $f_p + B \rightarrow$ химическая связь d).

Высокая функциональность и сосредоточение функциональных групп в поверхностном слое дендритных молекул в значительной степени определяют физико-химические свойства таких полимеров [5, 13]. Для дендримеров характерен ряд специфических свойств, связанных с особенностями их строения, в частности появление радиального градиента плотности упаковки внутренней сферы молекулы дендримера с ростом его молекулярной массы. Ранее в работе [15] нами был предложен метод количественной оценки плотности молекулярной структуры кремний-органических дендритных молекул с помощью измерения кинетики тушения флуоресцентной метки (пирена) у центрального атома кремния дендримера малыми молекулами-тушителями. Оригинально и очень наглядно эффект изменения плотности использован в работе [16]. Молекулы органического красителя, в растворе которого проводили синтез, на определенной стадии роста дендримера оказались закапсулированными во внутренних его полостях.

Конвергентная схема открывает новые возможности синтеза флуоресцентно меченных ден-

дримеров. Введение флуоресцентной метки на последней стадии синтеза исключает возможные побочные реакции с участием пиренильной группы. В работе [17] конвергентная схема использована для синтеза ароматического полиэфира дендритной структуры, разветвляющим центром которого был порфиридин.

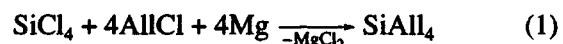
Цель настоящей работы – разработка конвергентной схемы синтеза нефункциональных поликарбосилановых флуоресцентно меченных дендримеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема синтеза дендримеров конвергентным методом состоит из трех отдельных стадий: получение исходного разветвляющего центра полимерной молекулы, синтез монодендрона и собственно стадия синтеза дендримера путем взаимодействия центра ветвления с монодендронами.

Синтез исходного разветвляющего центра дендримера

В качестве основных критериев для выбора схемы синтеза были выдвинуты возможность и простота выделения индивидуальных продуктов на отдельных стадиях синтеза. Использование пирениллития, реакций гидросилилирования и Гриньяра позволили синтезировать целевой продукт в три стадии:



I



II

Тетрааллилсилан получали реакцией Гриньяра из тетрахлорида кремния по методике [18]. Целевой продукт из реакционной смеси выделяли разгонкой с дефлегматором. Выход хроматографически чистого тетрааллилсилана составил 80% от теории.

Гидросилирование тетрааллилсилана диметилхлорсиланом (ДМХС) при проведении реакции в соотношении $\text{SiAl}_4 : \text{ДМХС} = 1 : 0.8$ приводит к образованию продуктов разных степеней гидросилирования. Выход 1-(триаллилсилил)-3-(диметилхлорсилил)пропана (I) составил 25%. Из смеси продуктов гидросилирования целевое соединение (чистота 98%) выделяли дистилляцией в вакууме. Полноту прохождения реакции контролировали методом ГЖХ по исчерпыванию в реакционной смеси ДМХС. Индивидуальность

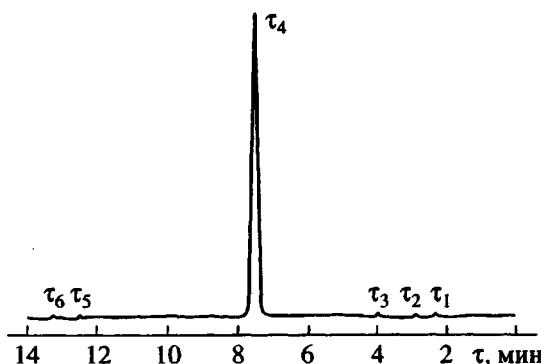


Рис. 1. Кривая обращеннофазной высокоэффективной жидкостной хроматографии исходного разветвляющего центра: $t_1 = 2.43$ мин – толуол, $t_2 = 2.88$ мин – пирен, $t_3 = 3.91$ мин – 3-бромпирен, $t_4 = 7.55$ мин – целевой продукт, $t_5 = 12.47$ мин и $t_6 = 13.26$ мин – олигомерные примеси.

впервые полученного соединения I подтверждена методом ГЖХ, а строение – методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H . В спектре ЯМР ^1H продукта I наблюдается синглетный сигнал протонов метильных радикалов ($\delta = 0.40$ м. д.), два триплетных и дублетный асимметричный сигналы протонов метиленовых групп (в области $\delta = 0.69, 0.87$ и 1.55 м. д.) и мультиплетные сигналы протонов аллильных групп (в области $\delta = 4.80$ и 5.75 м. д.). Соотношение интегральных интенсивностей протонов соответствует теоретически рассчитанному значению.

Пирениллитий получали обменной реакцией 3-бромпиrena с фениллитием в смеси растворителей бензол–диэтиловый эфир при 0°C по методике [19].

При получении 1-(триаллилсилил)-3-(диметилпиренилсилил)пропана (II) для увеличения конверсии соединения I после прикармливания хлорсилана реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при температуре устойчивой дефлекции растворителя из обратного холодильника. Полноту прохождения реакции контролировали хроматографически по исчерпыванию хлорсилана. Полученный в результате реакции разветвляющий центр дендримера II выделяли из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле. Индивидуальность пиренилсодержащего производного оценивали методом обращеннофазной жидкостной хроматографии. На рис. 1 приведена хроматограмма пиренилсодержащего соединения после трехкратной очистки на колонке – содержание основного вещества составило 94%.

Строение соединения II изучали ЯМР-спектроскопией на ядрах ^1H и ^{29}Si (рис. 2). В ПМР-спектре присутствует синглетный сигнал протонов метильных радикалов ($\delta = 0.70$ м. д.), накладыва-

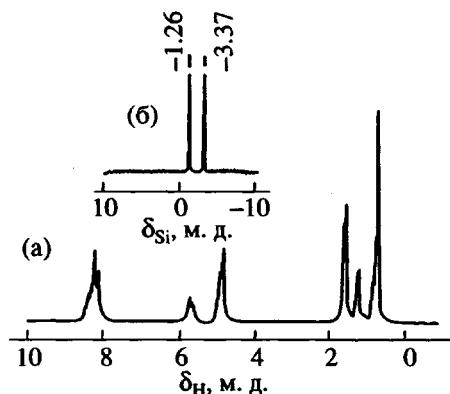
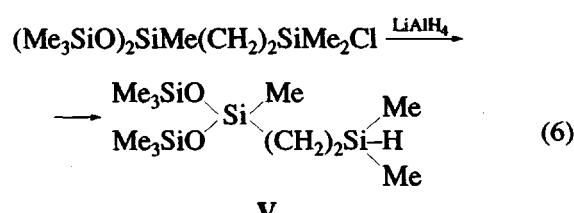
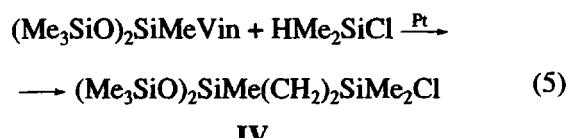
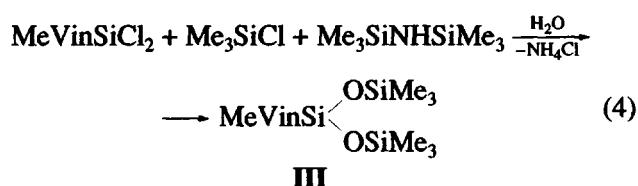


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{29}Si (б) исходного разветвляющего центра.

ющейся на менее интенсивные сигналы протонов метиленовых групп пропильного мостика ($\delta = 0.71$ м. д.), мультиплетный сигнал протонов еще одного типа метиленовых групп пропильного мостика ($\delta = 1.20$ м. д.), дублетный сигнал протонов метиленовых групп в аллильных радикалах ($\delta = 1.55$ м. д.), два мультиплетных сигнала протонов при двойной углерод–углеродной связи в аллильных радикалах ($\delta = 4.80$ и 5.75 м. д.) и мультиплетный сигнал протонов пиренила ($\delta = 8.20$ м. д.). Спектр ЯМР ^{29}Si подтверждает присутствие в исследуемом соединении двух типов атомов кремния, характеризуемых хим. сдвигами $\delta(1) = -1.26$ м. д. и $\delta(2) = -3.37$ м. д.

Синтез монодендрона

Синтез монодендрона проводили в три стадии по схеме



1,1,1,3,5,5,5-Гептаметил-3-винилтрисилоксан (III) получали согидролизом метилвинилдихлорсилана с триметилхлорсиланом и гексаметилдисилазаном, используя значительный избыток силилирующих агентов. Хроматографически чистый целевой продукт выделяли ректификацией на насадочной колонке.

Реакцию гидросилилирования (5) соединения III диметилхлорсиланом проводили в отсутствие растворителей, регулируя температуру реакции скоростью прикапывания хлорида. Контроль за полнотой прохождения реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии по исчезновению из спектра полосы валентных колебаний двойной углерод-углеродной связи $\nu = 1630 \text{ см}^{-1}$. Целевой продукт IV с чистотой 98% выделяли из реакционной смеси дистилляцией в вакууме.

Собственно монодендрон V получали восстановлением хлорсилана IV литийалюминийгидридом (6) в среде ТГФ. Целевой продукт выделяли дистилляцией в вакууме. Чистоту продукта (99%) контролировали методом ГЖХ.

Синтез дендримера $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$

Синтез дендримера, т.е. гидросилилирование соединения II 1-[метил-бис-(триметилсилокси)силил]-2-(диметилсилил)этаном (V), проводили без растворителя при трехкратном избытке гидрида

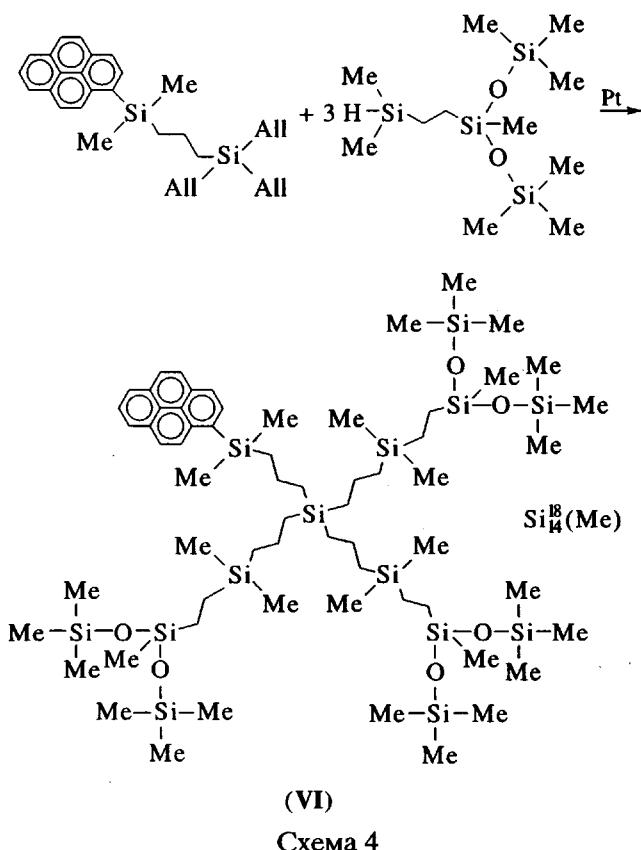


Схема 4

В качестве катализатора использовали бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатину. Завершение процесса гидросилилирования определяли по исчезновению из ИК-спектра реакционной смеси полосы поглощения аллильных групп $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ см}^{-1}$. Выделяли полученный дендример $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$ (VI) на колонке, заполненной силикагелем с $d = 100-160 \text{ мкм}$. В качестве элюента использовали гексан. Чистоту дендримера контролировали методом гель-проникающей хроматографии (рис. 3). ЯМР-спектр соединения VI на ядрах ^1H недостаточно информативен, поскольку перекрываются области сигналов протонов метильных и метиленовых групп. ЯМР-спектр дендримера на ядрах ^{29}Si (рис. 4) полностью разрешен: $\delta_{\text{Si}(1)} = +6.37 \text{ м. д.}$, $\delta_{\text{Si}(2)} = -21.31 \text{ м. д.}$, $\delta_{\text{Si}(3)} = +3.26 \text{ м. д.}$, $\delta_{\text{Si}(4)} = +0.61 \text{ м. д.}$, $\delta_{\text{Si}(5)} = -3.25 \text{ м. д.}$. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов ядер кремния ^{29}Si практически соответствует теоретически рассчитанному значению $\text{Si}(1) : \text{Si}(2) : \text{Si}(3) : \text{Si}(4) : \text{Si}(5) = 6 : 3 : 3 : 1 : 1$.

УФ-спектры поглощения центра ветвления и дендримера типичны для замещенных пиренов [20] и сдвинуты относительно незамещенного пирена на 1000 см^{-1} [15]. Дендример $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$ (рис. 5) и разветвляющий центр – 1-(триаллилсилил)-3-(диметилпиренилсилил)пропан – имеют одинаковые спектры флуоресценции. Из анализа спектров следует, что в концентрированных растворах (10^{-2} моль/л) обоих веществ наблюдается эксимерообразование (в спектрах присутствует полоса испускания 480 нм), характерное для производных пирена [21]. Образование эксимеров свидетельствует о доступности пиренильных фрагментов молекул друг для друга как у мономера, так и у дендримера. Данный факт интересен тем, что для дендримера с меньшей молекулярной массой, но с поверхностными аллильными группами ($\text{Si}_8^{18}(\text{All})$) [15]), в растворе такой же концентрации образование эксимеров не обнаружено. По-видимому, это является следствием большей подвижности триметилсилокси-групп, значит и их меньшего экранирующего эффекта, проявляющегося в процессе эксимерообразования, по сравнению с аллильными группами.

Таким образом, в настоящей работе предложена конвергентная схема синтеза флуоресцентно меченные карбосилансиликсовых дендримеров. Синтезированный по представленной схеме дендример $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$ обладает рядом преимуществ по сравнению с полученными ранее [15] карбосилановыми дендритными структурами, в том числе своей более высокой стабильностью и инертностью из-за отсутствия поверхностных

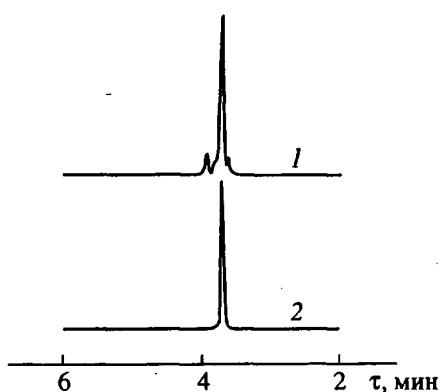


Рис. 3. Кривая ГПХ дендримера $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$ до (1) и после (2) очистки на колонке, заполненной силикагелем.

функциональных групп, а также лучшей совместимостью с полиорганосилоксанами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР-спектры снимали на приборе "Bruker WP-200-SY" (200.13 МГц). Для ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H использовали 20%-ные растворы анализируемого вещества в CCl_4 , а для спектроскопии ЯМР ^{29}Si – 50%-ные растворы в CCl_4 . Эталон тетраметилсилан.

ГЖХ-анализ соединения I осуществляли на хроматографе "Модель 3700" (Россия). Детектор катарометр, газ-носитель гелий, колонки 2 м \times 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на

"Chromaton-H-AW". Обсчет хроматограмм проводили на компьютерном интеграторе "Interchrom" (Болгария).

Чистоту соединения II оценивали методом обращеннофазной ВЭЖХ на хроматографе GPC (Чехословакия). Детектор двухлучевой УФ-фотометр (254 нм), колонка 150 \times 3 мм "Tessek" (Чехословакия), неподвижная фаза "Separon SGX C18" (5 мкм), элюент ацетонитрил.

Исследование дендримера $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$ методом ГПХ проводили на хроматографе GPC (Чехословакия). Детектор рефрактометр, колонка 250 \times 3 мм, неподвижная фаза силикагель "Диасорб-60", силицированный гексаметилдисилазаном; элюент ТГФ.

Спектры поглощения полученных продуктов в УФ- и видимой области измеряли на УФ-спектрометре "Specord M-40", в ИК-области – на ИК-спектрофотометре "Bruker IFS-88".

Для получения спектров флуоресценции использовали спектрофлуориметр "Perkin-Elmer LS-50".

1-(Триаллилсилил)-3-(диметилхлорсилил)пропан (I)

В четырехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и подувом инерта (аргон) помещали 50%-ный раствор 50 г (0.26 моля) тетрааллилсилана в абсолютном гептане и катализатор – 0.01 мл толуольного раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитрито-платины (0.001 мас. % от количества SiAl_4). Реак-

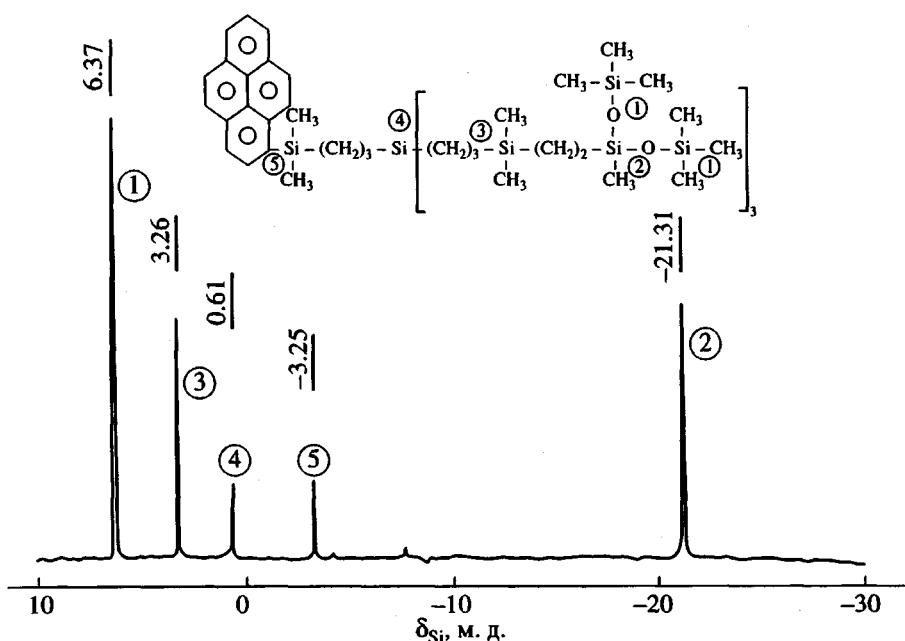


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{29}Si дендримера $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$.

ционную смесь нагревали до 40°C и из капельной воронки прикалывали 23 мл (0.21 моля) диметилхлорсилана. Содержимое колбы перемешивали при 40°C до полного исчерпывания диметилхлорсилана (по данным ГЖХ). Далее дистилляцией удаляли растворитель, а реакционную смесь подвергали дальнейшей дистилляции в вакууме. Целевая фракция с содержанием основного вещества 98% (по данным ГЖХ) характеризовалась $T_{\text{кпп}} = 108-111^{\circ}\text{C}/266 \text{ Па}$ и $n_D^{20} = 1.3989$. Выход 19 г (25 мас. %). Найдено, %: Cl 12.58. Вычислено, %: Cl 12.35. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200.13 МГц): $\delta = 0.40$ (с, 6H); $\delta = 0.69$ (т, 2H); $\delta = 0.87$ (т, 2H); $\delta = 1.55$ (асим. м, 2H + 2H); $\delta = 4.80$ (м, 2H); $\delta = 5.75$ (м, 1H).

1-(Триаллилсилил)- 3-(диметилтиренилсилил)пропан (II)

В четырехгорлую колбу с мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и поддувом аргона помещали раствор 16.3 г (0.06 моля) 3-бромтиофена в 50 мл абсолютированного бензола и 70 мл абсолютированного диэтилового эфира. Раствор охлаждали льдом и прикалывали к нему из капельной воронки в течение 30 мин раствор PhLi, полученного из 8 мл PhBr и 1 г Li в 50 мл диэтилового эфира. После прикалывания реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Далее при перемешивании в колбу прикалывали 16.4 г (0.06 моля) соединения I, и смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре и 8 ч при устойчивом кипении. Конец реакции контролировали методом ГЖХ по исчерпыванию хлорсилана I в реакционной смеси. Смесь отмывали водой до нейтральной pH и сушили безводным сульфатом натрия в течение 1 суток. Далее целевой продукт чистили колоночной хроматографией. Чистоту продукта контролировали методом ГПХ и обращеннофазной высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выход соединения II после очистки на колонке составил 15 г (57 мас. %). ЯМР ^1H (CCl_4 , 200.13 МГц): $\delta = 0.70$ (с, 6H); $\delta = 0.71$ (м, 2H + 2H); $\delta = 1.20$ (д, 2H); $\delta = 1.55$ (д, 6H); $\delta = 4.80$ (м, 6H); $\delta = 5.75$ (м, 3H); $\delta = 8.20$ (м, 9H). ЯМР ^{29}Si (CCl_4 , 39.76 МГц): $\delta = -1.26$ (с, 1Si); $\delta = -3.37$ (с, 1Si).

1-[Метил-бис-(триметилсилокси)силил]-2-(ди- метилсилил)этан (V)

Синтез соединения V проводили в три стадии.

1,1,3,5,5,5-Гептаметил-3-винилтрисилоксан (III). К смеси 34.45 г (1.91 моля) воды и 308.15 г (1.91 моля) гексаметилдисилоксана в 350 мл ацетона прикалывали смесь 90.65 г (0.64 моля) метилвинилдихлорсилана, 276.90 г (2.55 моля) триметилхлорсилана и 308.15 г (1.91 моля) гексаметилдисилазана. Температура реакционной смеси

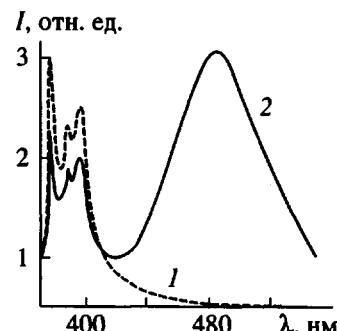


Рис. 5. Спектры флуоресценции дендримера $\text{Si}_{18}^{18}(\text{Me})$ в гептане при концентрации 10^{-5} (1) и 10^{-2} моль/л (2).

самопроизвольно поднималась до 60°C . После двукратной промывки водой отделяли верхний органический слой, добавляли туда 77.4 г (0.48 моля) гексаметилдисилазана и нагревали смесь при кипении в течение 2 ч. Далее ректификацией на насадочной колонке выделили 81.50 г (51.4%) целевого продукта с $T_{\text{кпп}} = 167-168^{\circ}\text{C}$. Основные константы полученного соединения III соответствуют литературным данным [22].

**1-[Метил-бис-(триметилсилокси)силил]-2-(ди-
метилхлорсилил)этан (IV).** К 62.4 г (0.025 моля) соединения III добавляли 1.55 мл толуольного раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины (0.006 г) и при 90°C и перемешивании прикалывали 35.6 г (0.377 моля) диметилхлорсилана с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 100°C . Завершенность реакции контролировали по исчезновению из ИК-спектра реакционной смеси полосы $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ аллильных групп. После перегонки реакционной смеси в вакууме 133 Па получили 78.8 г (91%) соединения IV с $T_{\text{кпп}} = 68-69^{\circ}\text{C}/133 \text{ Па}$, $n_D^{25} = 1.4193$, $d_4^{25} = 0.9089$. Чистоту продукта (98%) оценивали методом ГЖХ. Найдено, %: Si 32.91; C 38.27; H 9.21; Cl 10.11. Вычислено, %: Si 32.74; C 38.50; H 9.11; Cl 10.33. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200.13 МГц): $\delta = 0.02$ (с, 3H); $\delta = 0.13$ (с, 18H); $\delta = 0.32$ (м, 4H); $\delta = 0.41$ (с, 6H).

**1-[Метил-бис-(триметилсилокси)силил]-2-(ди-
метилсилил)этан (V).** В колбу с мешалкой и обратным холодильником помещали 4.44 г (0.117 моля) LiAlH_4 в 300 мл абсолютированного ТГФ и при перемешивании прикалывали раствор 80 г (0.233 моля) соединения IV в 90 мл абсолютированного ТГФ. После прикалывания реакционную массу перемешивали в течение 2 ч. Далее декантировали после отстаивания прозрачный верхний слой, разбавили его пентаном и дезактивировали растворенный в ТГФ литийалюминий-гидрид добавлением подкисленной воды. Осадок

отделяли. Прозрачный раствор промывали водой до нейтральной pH и сушили над сульфатом натрия. Разгонкой в вакууме выделили 32.7 г (45.4%) соединения V с $T_{\text{кип}} = 72\text{--}73^\circ\text{C}/133 \text{ Па}$. Чистота выделенного продукта по данным ГЖХ составила 99%. Найдено, %: Si 36.5; C 42.7; H 10.4. Вычислено, %: Si 36.39; C 42.79; H 10.45.

Дендример $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})(\text{VI})$

В колбу помещали 1.5 г (0.003 моля) соединения II и 3.1 г (0.01 моля) соединения V. Добавляли катализатор — толуольный раствор бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины (0.001% от массы соединения II). Плотно закрывали и помещали в термостат с температурой 40°C. Завершение реакции (через 28 ч) определяли по исчезновению из ИК-спектра реакционной смеси полосы поглощения $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ см}^{-1}$ аллильных групп разветвляющего центра. Индивидуальность продукта оценивали методом ГПХ. ЯМР ^{29}Si (CCl_4 , 39.76 МГц): $\delta = +0.61$ (с, 1Si), $\delta = +3.26$ (с, 3Si), $\delta = +6.37$ (с, 6Si), $\delta = -3.25$ (с, 1Si), $\delta = -21.31$ (с, 3Si).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall H.H., Padias A., McConnel R., Tomalia D.A. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 24. P. 5305.
2. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J.R., Hall H., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. // Polym. J. Tokio. 1985. V. 17. № 1. P. 117.
3. Caminade A.-M., Majoral J.-P. // Main Group Chemistry News. 1995. V. 3. № 1. P. 14.
4. Zhou L.-L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
5. Музрафов А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
6. Бочкирев Н.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разумов Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
7. Labarre J.-F., Sournies F., Crasnier F., Labarre M.-C., Vidal C., Faucher J.-P., Graffeuil M. // Main Group Chemistry News. 1995. V. 3. № 2. P. 4.
8. Percec V., Kawasumi M. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. P. 221.
9. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Васильенко Н.Г., Музрафов А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
10. Музрафов А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
11. Tomalia D.A., Durst H.D. // Topics. Current. Chemistry. 1993. V. 165. P. 193.
12. Flory R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2718.
13. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddar III W.A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. P. 138.
14. Frechet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.L. // Macromol. Sci., A. 1994. Т. 31. № 11. P. 1627.
15. Красовский В.Г., Садовский Н.А., Горбацевич О.Б., Музрафов А.М., Мякушев В.Д., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Стрелкова Т.В., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 714.
16. Jansen J.F.G.A., De Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Science. 1994. V. 266. P. 1226.
17. Jin R.-H., Aida T., Inoue S. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. P. 1260.
18. Жунь В.И., Цветков А.Л., Шелудяков В.Д., Лавыгин И.А., Лейтан О.В., Чалбышева Н.В., Бочкирев В.Н., Слюсаренко Т.Ф. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 7. С. 1599.
19. Berg A. // Acta Chem. Scand. 1949. V. 3. P. 655.
20. Landolt-Bornstein K. Zahlewerte und Funktionen. Atom und Molekularphysik. Berlin: Springer-Verlag, 1951. В. 3. С. 294.
21. Гиллем Д.Ж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 162.
22. Gudlin J., Chvalovsky V. // Collection. 1963. V. 28. № 1. P. 3088.

Convergent Synthesis of Fluorescence-Labeled Organosilicon Dendrimers

V. G. Krasovskii*, G. M. Ignat'eva*, V. D. Myakushev*, N. A. Sadovskii†, **
T. V. Strelkova***, and A. M. Muzafarov*

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—A scheme for the convergent synthesis of fluorescence-labeled organosilicon dendrimers was developed. A $\text{Si}_{14}^{18}(\text{Me})$ dendrimer containing pyrene fragment covalently bonded to the central silicon atom was obtained. The reaction products formed in the principal stages were isolated and characterized by IR, UV, ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopies. The fluorescence spectra of the initial branching core and the final dendrimer were measured.