

УДК 541.64:547.245

## УНИВЕРСАЛЬНАЯ СХЕМА СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 1997 г. Г. М. Игнатьева, Е. А. Ребров, В. Д. Мякушев, Т. Б. Ченская, А. М. Музафаров

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 06.03.97 г.  
Принята в печать 06.04.97 г.

Работа посвящена особенностям синтеза кремнийорганических дендримеров. Использование предварительно полученных “строительных блоков” – восьмифункционального разветвляющего центра и монофункциональных олигомеров дендритного строения (монодендронов) позволило осуществить синтез и очистку конечного дендримера, молекулы которого содержат в своем составе 93 атома кремния. В результате предложена новая универсальная схема синтеза кремнийорганических дендримеров, сочетающая достоинства двух известных подходов к синтезу полимеров этого типа: дивергентного и конвергентного.

Синтез и исследование свойств дендримеров или каскадных полимеров [1, 2] – одно из новых направлений современной химии высокомолекулярных соединений. За более чем десятилетний период интенсивного развития этого направления сформировались свои общепринятые теоретические положения, специфическая терминология и методологические подходы [4–7]. В рамках сложившихся представлений дендримеры – особый класс олигомеров и полимеров, молекулы которых представляют собой высокоупорядоченные, гиперразветвленные, полностью ациклические образования, построенные по степенному закону непрерывно ветвящегося дерева.

На рис. 1 схематически изображена двумерная проекция молекулы дендримера. Были разработаны два общих синтетических подхода получения дендримеров: дивергентный и конвергентный [1, 3]. В настоящее время оба метода широко используются для синтеза различных дендримеров независимо от их химической природы. Они имеют свои достоинства и недостатки, которые существенно влияют на процесс сборки дендритных молекул. В рамках дивергентной схемы (рис. 2а) построение дендритных молекул осуществляют послойно от центра к периферии путем многократного повторения выбранной последовательности как минимум двух химических реакций [1, 7]. В результате образуется ряд индивидуальных дендример-гомологов, называемых генерациями. Каждый последующий слой в составе дендритных молекул формируется в ходе присоединения базового реагента к полифункциональному дендритному центру предыдущей генерации. При этом

количество концевых функциональных группировок возрастает от генерации к генерации по закону геометрической прогрессии, и, как следствие, возникает проблема их исчерпывающего замещения в ходе синтеза очередной генерации. Используя дивергентный метод, можно получать различные по составу дендримеры, молекулы которых содержат необходимое количество концевых функциональных группировок. В рамках конвергентной схемы (рис. 2б) сборка дендритных молекул также осуществляется постадийно,

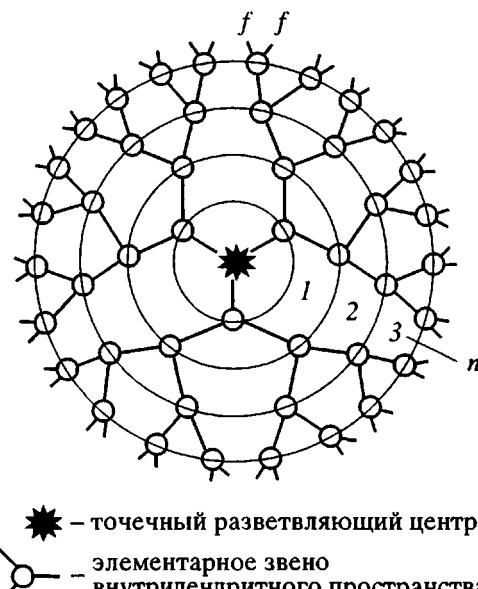


Рис. 1. Двумерная проекция молекулы дендримера.  $n = 1, 2, 3$  – номер генерации.  $N_f = 3 \times 2^n$  – количество концевых функциональных групп.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 95-03-0937а и 96-03-32701а).

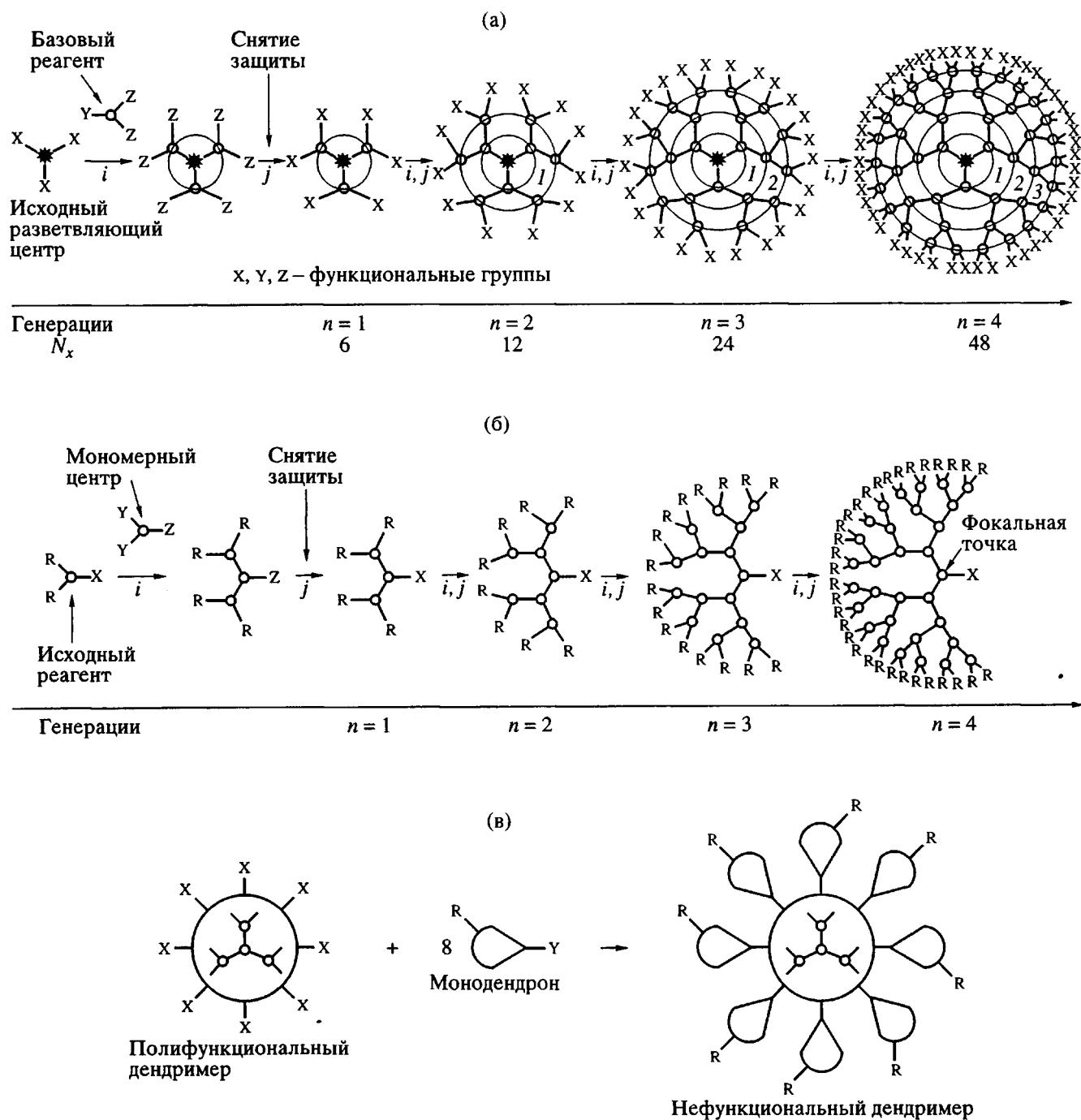


Рис. 2. Дивергентная (а), конвергентная (б) и универсальная (в) схемы синтеза дендримеров.

но от периферии к центру [3–5]. В данном случае дендритные молекулы любой генерации содержат по одной функциональной группировке в фокальной точке. При переходе к высшим генерациям уменьшается относительная концентрация этих группировок и понижается их реакционная способность вследствие возрастания стерических затруднений.

Таким образом, используя оба подхода, можно синтезировать как полифункциональные дендримеры, так и монофункциональные монодендроны различных генераций с необходимыми молекулярными параметрами. Цель настоящей работы – разработка метода синтеза кремнийорганических дендримеров, сочетающего достоинства как дивергентной, так и конвергентной синтетических схем.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная идея настоящего исследования заключалась в совмещении дивергентного и конвергентного подходов получения кремнийорганических дендримеров в рамках единого, более общего универсального метода (рис. 2в). Этот метод включает в себя три самостоятельных этапа: синтез полифункционального дендримера с использованием дивергентной схемы, синтез монофункционального монодендрона по конвергентной схеме и взаимодействие полученных объектов с образованием конечного нефункционального дендримера. На заключительном этапе предполагалось использовать дендримеры сравнительно невысоких генераций, чтобы исключить проявление перечисленных выше негативных эффектов, характерных для высших генераций.

Выбранная стратегия позволяет однозначно контролировать строение промежуточных соединений и использовать для их очистки традиционные методы (ректификация, колоночная хрома-

тография и др.). В результате образуется нефункциональный дендример с такими молекулярными параметрами, для достижения которых как по дивергентному, так и конвергентному методу необходимо получение еще ряда генераций в области, где простая очистка соединений уже невозможна, а однозначное проведение химических операций затруднено из-за стерических ограничений, свойственных каждой из систем. Резкое увеличение размеров макромолекулярного образования на последней стадии позволяет эффективно и просто отделять непрореагировавшие исходные реагенты методами колоночной хроматографии на силикагеле.

В настоящей работе был реализован один из конкретных вариантов этой методологии на примере синтеза кремнийорганических дендритных систем. С использованием дивергентного подхода были получены два октафункциональных поликарбосилановых дендримера (II и IV) первой и второй генерации в соответствии со схемой

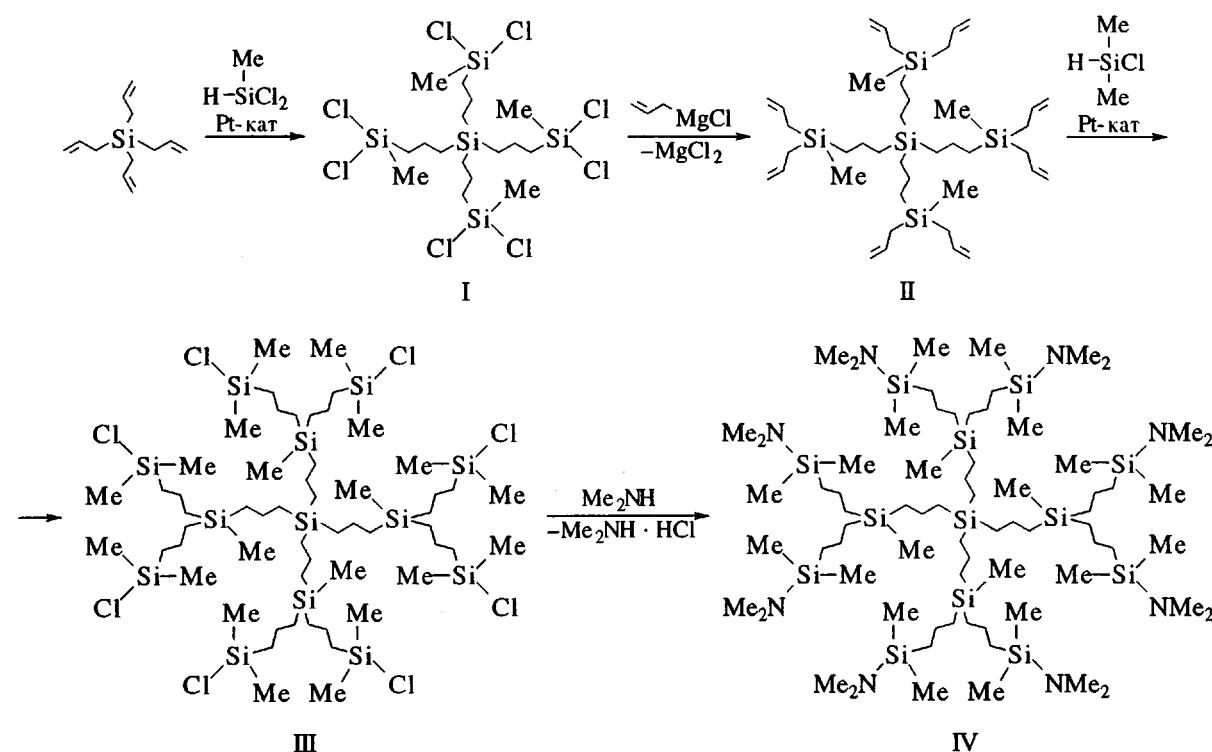


Схема 1

Дендример II синтезирован по хорошо зарекомендовавшей себя синтетической схеме с использованием последовательности двух химических реакций – гидросилилирования и магнийорганического синтеза [7, 8].

Гидросилилированием соединения II диметилхлорсиланом был получен хлорсодержащий ден-

дример второй генерации III со стерически незатрудненными концевыми реакционноспособными хлорсilyльными группировками. В результате аминолиза соединения III деметиламином был выделен второй целевой дендример IV, молекулы которого содержат тринадцать атомов кремния и восемь концевых реакционноспособных диметиламинных группировок.

С использованием конвергентного подхода синтезированы два монофункциональных карбо- силансиликсановых монодендрона второй гене- рации (Х и XI) в соответствии со схемой

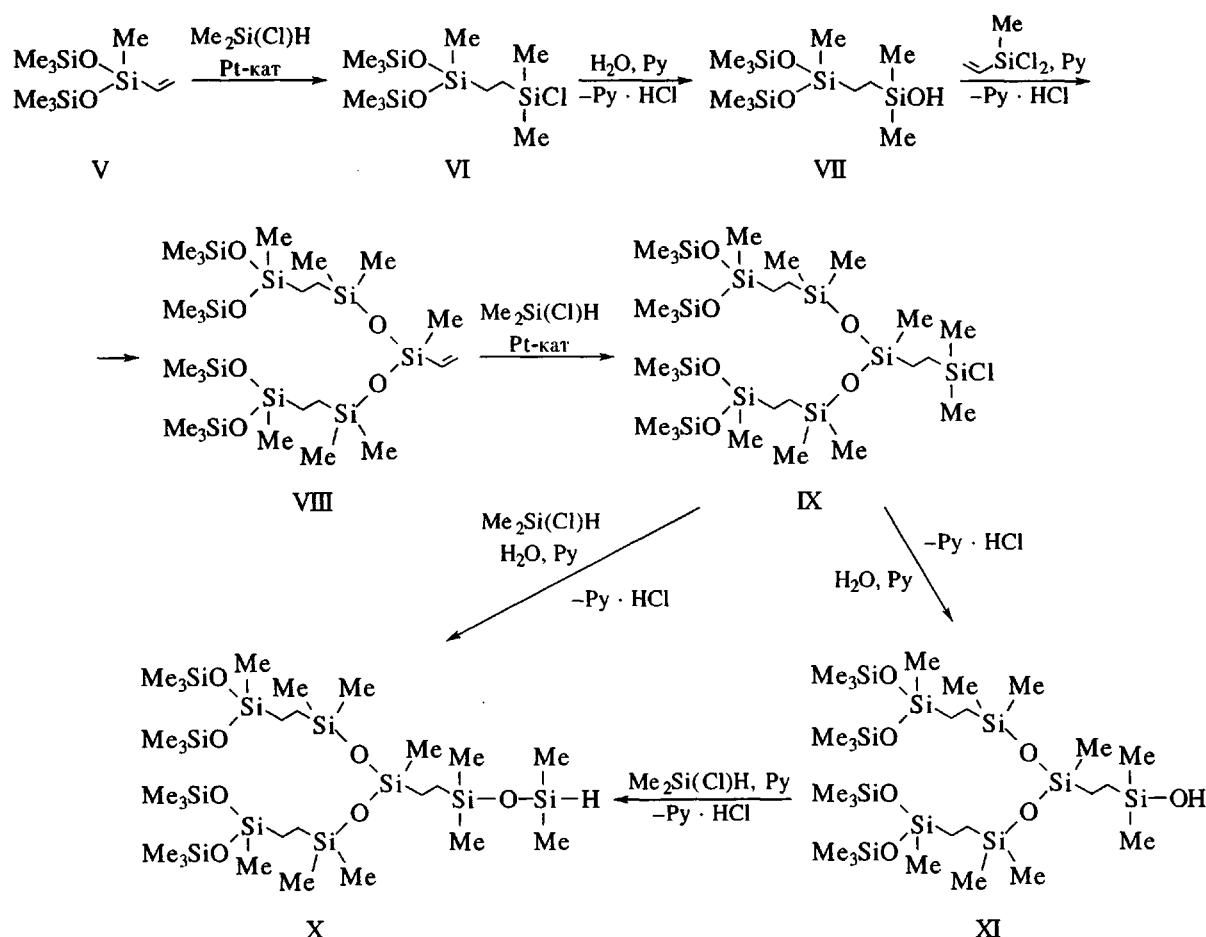


Схема 2

Гидросилилированием исходного гептаметилвинилтрисилоксана V диметилхлорсиланом был получен хлорсодержащий интермедиат VI, из которого в ходе гидролиза и последующей гетерофункциональной конденсации образовавшегося силанола VII с метилвинилдихлорсиланом в присутствии пиридина синтезирован монодендрон VIII. Молекулы монодендрона VIII, как и молекулы исходного гептаметилвинилтрисилоксана V, содержат одну винильную группу в фокальной точке, что обеспечивает возможность повторения перечисленных выше или осуществление иных химических превращений. С использованием реакций гидросилилирования диметилхлорсиланом, гидролиза и гетерофункциональной конденсации из соединения VIII были получены целевые монодендроны X и XI, молекулы которых содержат в фокальной точке одну кремнийгидридную (Si-H) или гидроксильную (Si-OH) группу.

Все соединения, представленные на схемах 1 и 2, были выделены в индивидуальном состоянии: строение их подтверждено методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и фурье-ИК-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Чистота гидроксилсодержащего монодендрона XI, который претерпевал частичную гомоконденсацию в ходе дистилляции, дополнительно контролировали методом ГПХ его стабильного триметилсилильного производного, полученного обработкой соединения XI триметилхлорсиланом.

Таким образом в результате осуществления первых двух синтетических этапов были получены исходные заготовки – кремнийорганические полифункциональные дендримеры и монофункциональные монодендроны, необходимые для сборки объемных молекул нефункциональных дендримеров.

В настоящей работе были опробованы два варианта конечной сборки дендритных молекул.

1. Гидросилилирование дендримера II, молекулы которого содержат пять атомов кремния и во-

семь концевых аллильных групп, кремнийгидрид-содержащим монодендроном X

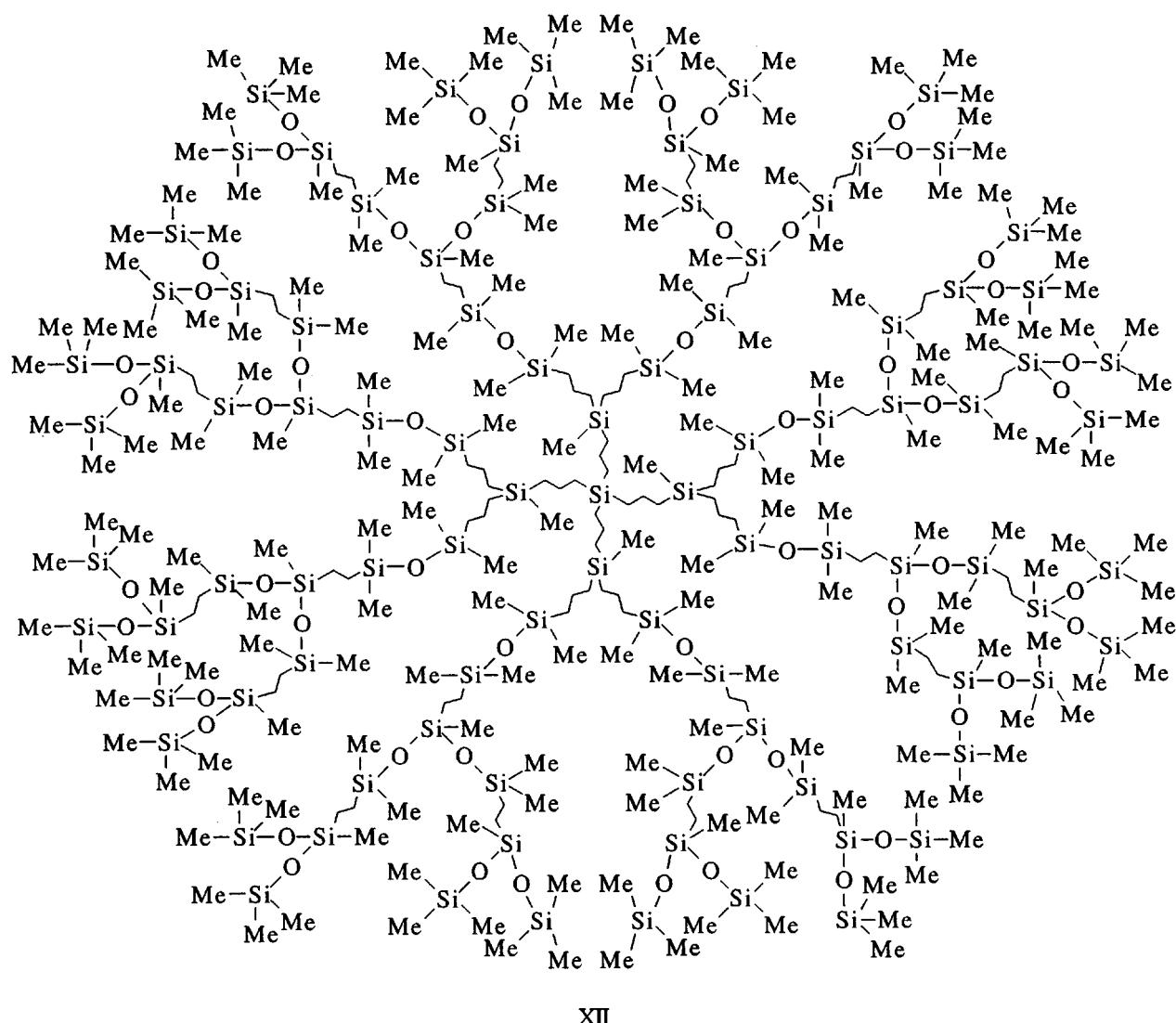
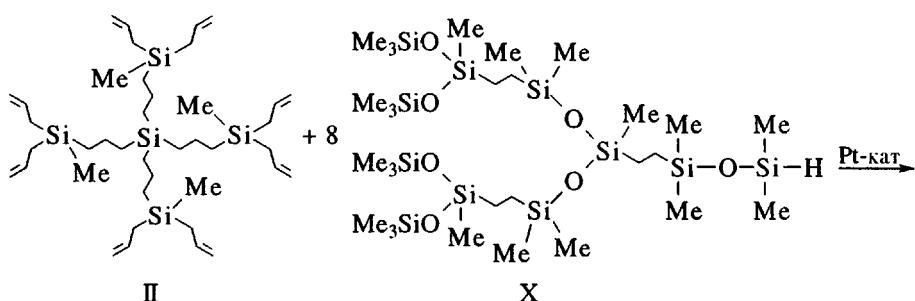


Схема 3

Гетерофункциональная конденсация дендримера IV, молекулы которого содержат тринадцать атомов кремния и восемь кон-

цевых реакционноспособных диметиламинных групп, с гидроксилсодержащим монодендроном XI

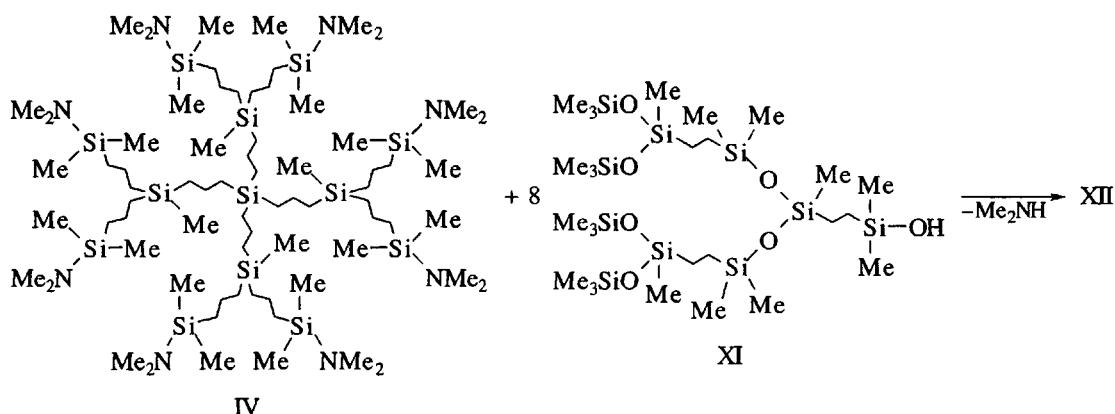


Схема 4

Очевидно, что оба подхода приводят к образованию одного и того же по строению дендримера XII, молекулы которых включают в себя 93 атома кремния. В этом смысле одна из задач, которую предстояло решить в ходе реализации третьего синтетического этапа, заключалась в обоснованном выборе наиболее оптимального варианта.

Оба процесса проводили в гомогенных условиях в отсутствие растворителей с применением 3–5%-ного избытка соответствующего монодендрона. Контроль за завершенностью реакций осуществляли методом ИК-спектроскопии в первом случае (схема 3) по исчезновению полосы  $\nu_{C=C}^s \sim 1640 \text{ см}^{-1}$  и во втором случае (схема 4) – по исчезновению полос  $\nu_{C-N}^{as} \sim 1280 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C-N}^s \sim 1180 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{Si-N}^{as} \sim 985 \text{ см}^{-1}$ .

Состав продуктов реакций, а также чистоту конечного нефункционального дендримера XII контролировали методом ГПХ. На рис. 3 пред-

ставлены кривые ГПХ финальных реакционных смесей и очищенного дендримера XII. Из приведенных данных следует, что реакция гидросилирования (схема 3) протекает достаточно однозначно и практически не сопровождается образованием побочных продуктов (кривая 2). При этом существенная разница в размерах, а следовательно, и в хроматографической подвижности молекул исходных олигомеров и образовавшегося дендрита позволили эффективно отделить целевой продукт реакции от избытка монодендрона X (кривая 4). Вместе с тем альтернативная реакция гетерофункциональной конденсации (схема 4) сопровождается протеканием ряда побочных процессов, приводящих к образованию побочных продуктов как в низко-, так и в высокомолекулярной областях (кривая 1). Анализ реакционной смеси показал, что единственным низкомолекулярным побочным продуктом в системе является димер исходного монодендрона XIII, который образовался в результате его частичной гомоконденсации

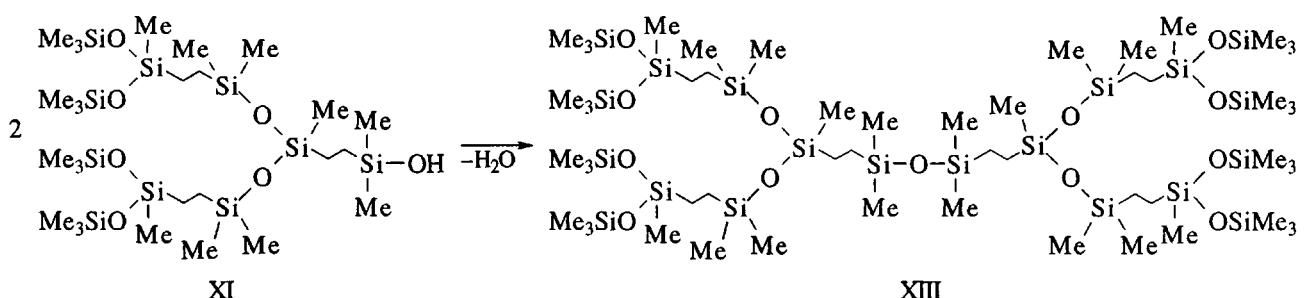


Схема 5

При этом более высокомолекулярные продукты появляются в реакционном объеме в результате взаимодействия выделяющейся воды с

молекулами исходного дендримера IV или промежуточных олигомеров, содержащих диметиламинные группировки с последующим протеканием

конденсационных процессов по двум из возможных направлений

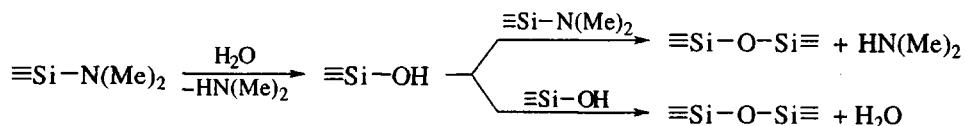


Схема 6

Таким образом, процесс гомоконденсации исходного монодендрона XI (схема 5) приводил к образованию довольно сложной смеси соединений, при разделении которой возникают серьезные затруднения. Обычно подобных осложнений не наблюдается при проведении гетерофункциональной конденсации между мономерными органосиланолами и органоаминосиланами. По-видимому, указанный негативный эффект связан с уменьшением скорости реакции при переходе от мономерных сореагентов к олигомерным, что приводит к увеличению времени контакта силенольного сореагента и образующегося диметиламина, который является катализатором гомоконденсации силанолов (схема 5) [9]. При этом даже небольшого количества реакционной воды достаточно для трансформации полидиметиламиносодержащих олигомеров в более высокомолекулярные побочные продукты (схема 6).

Из приведенных выше данных следует, что вариант окончательной сборки дендритных молекул по схеме 3 в рамках универсальной схемы является более предпочтительным по сравнению с вариантом схемы 4. В результате с использованием метода схемы 3 был получен нефункциональный дендример XII, который является одним из самых совершенных объектов такого рода не только среди кремнийорганических дендримеров, но и в сопоставлении с органическими аналогами. Объемные молекулы полученного дендримера с  $M = 7513$  содержат 93 атома кремния. Индивидуальность синтезированного соединения подтверждена методом ГПХ (рис. 3, кривая 4), строение – методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , фурье-ИК-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Масс-спектрологическое исследование методом MALDI TOF показало, что экспериментальное и теоретическое значения молекулярных масс дендримера XII практически равны [10]. Полученный олигомер – прозрачная бесцветная вязкая жидкость. Некоторые его константы, а также свойства промежуточных соединений, приведены в таблице.

Разработанную методологию можно применять для прививки к кремнийорганическим дендритным молекулам любых объемных конструкций,

например, таких как мезогенсодержащие фрагменты [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методы исследования

Спектры ПМР регистрировали на приборе "Bruker WP-200", ИК- на приборе "Bruker ISF-110". ГЖХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-80, длина колонок 1 и 2 м, диаметры 3 мм, детектор-катарометр, газ-носитель – гелий (скорость 30 мл/мин), неподвижная фаза SE-30, нанесенная на Chromaton-N-AW-HMDS (5% SE-30). ГПХ-анализ проводили на приборе ГЦП (ЧСФР), колонка 4 × 250 мм, сорбент – Силасорб 600 (7.5 мкм), обработанный гексаметилдисилазаном, элюент – толуол + 2% ТГФ, детектор – рефрактометр. Алкинилсодержащие олигомеры очищали на колонке

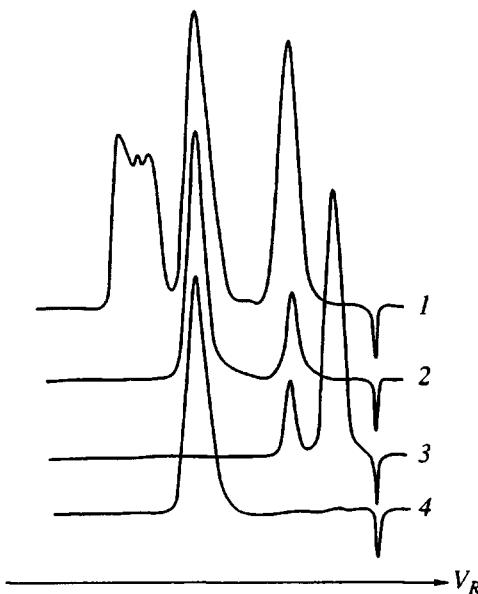


Рис. 3. Кривые ГПХ смеси продуктов, полученных по схемам 4 (1), 3 (2), триметилсилильного производного гидроксилсодержащего монодендрона XI и его димера VIII (3) и очищенного методом колоночной хроматографии на силикагеле нефункционального дендримера XII (4).

## Свойства синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	$n_D^{25}$	$d_4^{25}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/133\text{Па}$
I	81.0	1.4914	—	238
II	95.0	1.4987	—	—
III	94.0	—	—	345, разложение
IV	97.0	—	—	Разложение выше 300
VI	91.4	1.4193	0.9089	68–69
VII	86.8	1.4194	0.8954	92–94
VIII	65.5	1.4195	0.8922	158–160
IX	93.3	1.4272	0.9216	194–195
X	84.4	—	—	—
XI	73.1	—	—	172
XII	54.0	1.4336	0.9234	—
XIII	20.0	1.4295	—	—

(20 × 500 мм), заполненной силикагелем КСК (фракция 100/160) производства РФ; элюент – смесь гексан : бензол = 20 : 1. ТСХ-анализ осуществляли на пластинах Silufol UV-254.

#### Дивергентный синтез полифункциональных карбосилановых дендримеров

**Дендример I.** К 50.0 г (0.26 моля) тетрааллилсилана добавляли 0.26 мл ( $1.3 \times 10^{-6}$  моля) толуольного раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины и при 90°C и перемешивании прикашивали 132 г (1.15 моля) метилдихлорсилана с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 100–105°C. Завершенность реакции контролировали по исчезновению в ИК-спектрах полосы поглощения в области 1640  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний двойной углерод–углеродной связи. После нагревания в течение 4 ч избыток метилдихлорсилана удаляли в вакууме (133 Па); остаток перегоняли в вакууме (133 Па). В результате получено 137.4 г (81%) соединения I,  $T_{\text{кип}} = 238^\circ\text{C}/133\text{ Па}$ ,  $n_D^{25} = 1.4914$ . Найдено, %: Si 21.68, C 29.14; H 5.23; Cl 43.43. Вычислено, %: Si 21.57; C 29.45; H 5.56; Cl 43.46. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.720$  (м, 8H),  $\delta = 0.860$  (с, 12H),  $\delta = 1.220$  (т, 8H),  $\delta = 1.660$  (м, 8H). Чистота продукта по данным ГЖХ составила ~99%.

**Дендример II.** К смеси 41 г (1.68 моля) стружки магния и 60 мл сухого ТГФ добавляли 5 мл хлористого аллила. После инициирования реакции при перемешивании в реакционный объем прикашивали раствор 100 г (0.153 моля) соединения I в смеси 250 мл сухого ТГФ и 117.3 г (1.53 моля) хлористого аллила и 125 мл *n*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей (60–65°C). По окончании прикашивания реакционную смесь перемешивали при 65°C 3.5 ч. Выпавший осадок  $\text{MgCl}_2$  отфильтровывали, промывали на фильтре *n*-гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (133 Па) при 65°C. В результате получено 101.5 г (95%) соединения II,  $n_D^{25} = 1.4987$ . Чистота продукта по данным ГЖХ составила ~98%. Найдено, %: Si 19.82; C 68.43; H 10.65. Вычислено, %: Si 20.13; C 68.88; H 10.98. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.133$  (с, 12H),  $\delta = 0.400$  (м, 8H),  $\delta = 1.100$  (м, 8H),  $\delta = 1.366$  (т, 8H),  $\delta = 4.633$  (к, 2H),  $\delta = 5.500$  (м, 1H).

(60–65°C). По окончании прикашивания реакционную смесь перемешивали при 65°C 3.5 ч. Выпавший осадок  $\text{MgCl}_2$  отфильтровывали, промывали на фильтре *n*-гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (133 Па) при 65°C. В результате получено 101.5 г (95%) соединения II,  $n_D^{25} = 1.4987$ . Чистота продукта по данным ГЖХ составила ~98%. Найдено, %: Si 19.82; C 68.43; H 10.65. Вычислено, %: Si 20.13; C 68.88; H 10.98. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.133$  (с, 12H),  $\delta = 0.400$  (м, 8H),  $\delta = 1.100$  (м, 8H),  $\delta = 1.366$  (т, 8H),  $\delta = 4.633$  (к, 2H),  $\delta = 5.500$  (м, 1H).

**Дендример III.** Аналогично методике получения дендримера I из 50 г ( $7.1 \times 10^{-2}$  моля) соединения II и 62.8 г (0.663 моля) диметилхлорсилана, после вакуумирования (133 Па) при 100°C в течение 5 ч получено 104.3 г (94%) соединения III. Найдено, %: Si 24.52; C 45.51; H 8.88; Cl 18.25. Вычислено, %: Si 25.10; C 46.25; H 9.15; Cl 19.50.

**Дендример IV.** Через раствор 40.5 г ( $2.78 \times 10^{-2}$  моля) дендримера III в 650 мл сухого *n*-гексана при перемешивании пропускали ток сухого диметиламина до полного отсутствия хлора в растворе (проба Бельштейна). Выпавший осадок солянокислого диметиламина отфильтровывали, промывали на фильтре *n*-гексаном; фильтрат упаривали, остаток вакуумировали (133 Па) при 80°C в течение 4 ч. В результате получено 41.0 г (97%) соединения IV. Найдено: %: Si 23.38; C 56.14; H 11.44; N 6.38. Вычислено, %: Si 23.96; C 56.77; H 11.91; N 7.35.

#### Конвергентный синтез силоксанкарбосилановых монодендронов

**1,1,1,3,5,5-гептаметил-3-винилтрисилоксан V.** К смеси 34.45 г (1.91 моля) воды и 308.15 г (1.91 моля) гексаметидисилазана в 350 мл ацетона прикашивали смесь 90.65 г (0.638 моля) метилвинилдихлорсилана, 276.90 г (2.55 моля) триметилхлорсилана и 308.15 г (1.91 моля) гексаметидисилазана. Температура реакционной смеси самопроизвольно поднялась до 60°C. После двухкратной промывки водой отделяли верхний органический слой, добавляли 77.4 г (0.48 моля) гексаметидисилазана и нагревали смесь при кипении в течение 2 ч. В результате ректификации на насадочной колонке эффективностью 60 теоретических тарелок было получено 81.5 г (51.4%) соединения V с  $T_{\text{кип}} = 167$ –168°C. Основные константы этого соединения соответствуют литературным данным [12].

**Монодендрон VI.** Аналогично методике получения соединения I из 62.4 г (0.251 моля) соединения V и 35.6 г (0.377 моля) диметилхлорсилана, после перегонки реакционной смеси в вакууме 133 Па получили 78.8 г (91.4%) соединения VI с  $T_{\text{кип}} = 68$ –69°C,  $n_D^{25} = 1.4193$ ,  $d_4^{25} = 0.9089$ . Чистота

продукта по данным ГЖХ составила ~98%. 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. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.016$  (с, 3Н),  $\delta = 0.131$  (с, 18Н),  $\delta = 0.32$  (м, 4Н),  $\delta = 0.412$  (с, 6Н).

**Монодендрон VII.** К смеси 800 г измельченного льда и 200 мл ацетона при перемешивании одновременно прикалывали раствор 78.2 г (0.228 моля) соединения VI в 300 мл сухого толуола и 18.6 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, отделяли толуольный слой, отмывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания толуола в вакууме 2.66 кПа, остаток перегоняли в вакууме 133 Па. В результате получено 71.0 (96 %) соединения VII с  $T_{\text{кип}} = 92\text{--}94^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.4194$ ,  $d_4^{25} = 0.8954$ . Чистота продукта по данным ГЖХ составила ~98%. Найдено, %: Si 34.56; C 40.73; H 9.90. Вычислено, %: Si 34.60; C 40.69; H 9.93. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.074$  (с, 3Н),  $\delta = 0.148$  (д, 24Н),  $\delta = 0.35$  (м, 4Н),  $\delta = 3.185$  (с, 1Н).

**Монодендрон VIII.** К раствору 15.4 г (0.109 моля) метилвинилхлорсилана в 400 мл сухого  $\text{n}$ -гексана при перемешивании и комнатной температуре прикалывали раствор 71.0 г (0.219 моля) соединения VII и 18.2 г (0.230 моля) пиридина в 300 мл сухого  $\text{n}$ -гексана. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при  $40^\circ\text{C}$ . Выпавший солянокислый пиридин растворяли в воде; органический слой отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания  $\text{n}$ -гексана в вакууме 2.6 кПа остаток перегоняли в вакууме 133 Па. В результате получено 51.4 г (65.5%) соединения VIII с  $T_{\text{кип}} = 158\text{--}159^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.4195$ ,  $d_4^{25} = 0.8922$ . Чистота продукта по данным ГЖХ составила ~98%. Найдено, %: Si 35.53; C 41.44; H 9.61. Вычислено, %: Si 35.23; C 41.84; H 9.55. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.071$  (с, 6Н),  $\delta = 1.35$  (м, 51Н),  $\delta = 0.35$  (м, 8Н),  $\delta = 5.84$  (м, 3Н).

**Монодендрон IX.** Аналогично методике получения дендримера I из 48.4 г ( $6.74 \times 10^{-2}$  моля) соединения VII и 7.66 г ( $8.09 \times 10^{-2}$  моля) диметилхлорсилана после перегонки реакционной смеси в вакууме 133 Па получили 51.2 г (93.5%) соединения IX с  $T_{\text{кип}} = 194\text{--}195^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.4272$ ,  $d_4^{25} = 0.9216$ . Чистота продукта по данным составила ~97% (ГЖХ). Найдено, %: Si 34.54; C 39.79; H 9.32; Cl 4.34. Вычислено, %: Si 34.58; C 39.93; H 9.31; Cl 4.36. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.06$  (с, 6Н),  $\delta = 0.13$  (м, 51Н),  $\delta = 0.32$  (м, 12Н),  $\delta = 0.415$  (с, 6Н).

**Монодендрон XI.** К смеси 800 г измельченного льда, 300 мл  $\text{n}$ -гексана и 300 мл ацетона при перемешивании одновременно прикалывали раствор 44.9 г ( $5.53 \times 10^{-2}$  моля) соединения IX в 400 мл су-

хого  $\text{n}$ -гексана и 25%-ный водный раствор аммиака ( $6.64 \times 10^{-2}$  молей  $\text{NH}_3$ ) с такой скоростью, чтобы pH смеси была ~7.5. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, отделяли органический слой, отмывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания раствора в вакууме 2.66 кПа и затем в вакууме 133 Па получили 40.1 г (91.4%) сырого продукта, разделение которого простой перегонкой в вакууме 133 Па показало, что по данным ГЖХ составы целевой фракции ( $T_{\text{кип}} = 172^\circ\text{C}$ ) и сырого продукта идентичны. В ходе разгонки протекает также частичная гомоконденсация соединения XI с образованием димера XIII.

**Триметилсилильное производное XI-(OSiMe<sub>3</sub>).** К раствору 2.3 г ( $2.1 \times 10^{-2}$  моля) триметилхлорсилана в 15 мл сухого  $\text{n}$ -гексана прикалывали раствор 1.68 г сырого ( $2.1 \times 10^{-2}$  моля) соединения XI и 1.66 г ( $2.1 \times 10^{-2}$  моля) пиридина в 20 мл  $\text{n}$ -гексана. Выпавший солянокислый пиридин растворяли в воде; органический слой отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания  $\text{n}$ -гексана в вакууме 2.66 кПа и затем в вакууме 133 Па получили 1.69 г продуктов реакции, в которых, по данным ГПХ и ГЖХ, содержится 80% триметилсилильного производного исходного силанола XI-(OSiMe<sub>3</sub>) и 20% его димера XIII. Полученные продукты разделяли на колонке, заполненной силикагелем.

**Соединение XIII.** Найдено, %: Si 35.62; C 41.54; H 9.62. Вычислено, %: Si 35.79; C 41.32; H 9.64. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.070$  (д, 18Н),  $\delta = 0.144$  (с, 12Н),  $\delta = 0.129$  (с, 24Н),  $\delta = 0.148$  (с, 72Н),  $\delta = 0.350$  (м, 24Н).

**Соединение XI-(OSiMe<sub>3</sub>).** Найдено, %: Si 35.53; C 41.82; H 9.80. Вычислено, %: Si 35.68; C 41.61; H 9.78.

**Монодендрон X.** К раствору 8.7 г ( $9.2 \times 10^{-2}$  моля) диметилхлорсилана в 40 мл сухого  $\text{n}$ -гексана при перемешивании и комнатной температуре прикалывали раствор 14.9 г ( $1.9 \times 10^{-2}$  моля) соединения XI и 1.5 г ( $1.9 \times 10^{-2}$  моля) сухого пиридина в 50 мл  $\text{n}$ -гексана. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при  $60^\circ\text{C}$ . Выпавший солянокислый пиридин отфильтровывали, промывали на фильтре  $\text{n}$ -гексаном, фильтрат упаривали от  $\text{n}$ -гексана в вакууме 2.66 кПа, остаток нагревали в вакууме 133 Па при  $60^\circ\text{C}$  5 ч. В результате получили 13.5 г (84.4%) соединения X. Чистоту продукта контролировали методом ГПХ. ПМР ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.06$  (с, 6Н),  $\delta = 0.13$  (м, 63Н),  $\delta = 0.32$  (м, 12Н),  $\delta = 4.712$  (с, 1Н).

**Синтез нефункционального дендримера XII**

**Взаимодействие дендримера IV с гидроксилодержащим монодендроном XI.** Гомогенную смесь 2.90 г ( $1.9 \times 10^{-3}$  моля) соединения IV и 13.4 г ( $1.57 \times 10^{-2}$  моля) соединения XI вакуумировали при 133Па и 30°C в течение 10 ч и при 70°C в течение 4 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению полос  $\nu_{\text{C-N}}^{as} \sim 1280 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-N}}^s \sim 1180 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Si-N}}^{as} \sim 985 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре реакционной смеси. В результате получили 15.63 г сырого продукта, который, по данным ГПХ, содержал ~70% целевого нефункционального дендримера XII, более высокомолекулярный олигомер, исходный монодендрон XI и его димер VIII.

**Взаимодействие дендримера II с кремнийгидридодержащим монодендроном X.** Аналогично методике получения дендримера I из 0.865 г ( $1.23 \times 10^{-3}$  моля) соединения II и 9.2 г ( $1.1 \times 10^{-2}$  моля) монодендрона X получили 9.87 г (98%) сырого продукта. После очистки на колонке, заполненной силикагелем, получено 5.4 г (54.0%) нефункционального дендримера XII. Чистоту продукта контролировали методом ГПХ. Найдено, %: Si 34.62; C 43.60; H 9.80. Вычислено, %: 34.77; C 43.48; H 9.82. ЯМР –  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 0.536$  (c, 1Si),  $\delta = 1.091$  (c, 4Si),  $\delta = 6.658$  (c, 32Si),  $\delta = 7.86$  (c, 16Si),  $\delta = 8.045$  (c, 8Si),  $\delta = 8.076$  (c, 8Si),  $\delta = -21.380$  (c, 8Si),  $\delta = -21.102$  (c, 16Si).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Tomalia D.A., Nailor A.M., Goddard W.A. III // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. P. 138.
2. Newkome G.R., Arou S., Fronczek F.R., Moorefield C.N., Lin X., Weis C.D. // J. Org. Chem. 1993. T. 58. C. 898.
3. Hawker C.J., Wooley K.L., Frechet J.M.J. // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 11.
4. Zhifu Xu, Moore J.S. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1993. V. 34. № 1. P. 128.
5. Zeng F., Zimmermann S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 22. P. 5326.
6. Hawker J.C., Frechet M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 21. P. 7638.
7. Lin-Lin Zhou, Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
8. Музрафов А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Панков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
9. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
10. Sheiko S., Eckert G., Ignat'eva G., Muzafarov A., Spickermann J., Moller M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 283.
11. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
12. Gudlin J., Chvalovsky V. // Collection. 1963. V. 28. № 1. P. 3088.

**Universal Scheme for the Synthesis of Organosilicon Dendrimers**

**G. M. Ignat'eva, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev,  
T. B. Chenskaya, and A. M. Muzafarov**

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

This study is devoted to the peculiarities of the synthesis of organosilicon dendrimers. The use of the preformed “building blocks”—an octafunctional branching core and monofunctional dendritic oligomers (monodendrons)—made it possible to synthesize and purify the end dendrimer containing 93 silicon atoms. A new universal scheme for the synthesis of organosilicon dendrimers, which combines the advantages of two known approaches to the synthesis of the polymers of this type (divergent and convergent) was realized.