

УДК 541.64:547.245

## ПОЛИАЛЛИЛКАРБОСИЛАНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ: СИНТЕЗ, СТЕКЛОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 1997 г. Г. М. Игнатьева\*, Е. А. Ребров\*, В. Д. Мякушев\*,  
А. М. Музафаров\*, М. Н. Ильина\*\*, И. И. Дубовик\*\*,  
В. С. Папков\*\*

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

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 03.04.97 г.  
Принята в печать 22.04.97 г.

Описан синтез гомологического ряда из семи генераций полиаллилкарбосилановых дендримеров, полученных по дивергентной схеме путем последовательного повторения реакций магнийорганического синтеза и гидросилирирования. Определены температуры стеклования и течения синтезированных соединений и их зависимость от молекулярной массы. Найдено, что начиная с четвертой генерации  $T_c$  становится постоянной и не меняется при дальнейшем увеличении размеров и молекулярной массы дендримера.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из интересных современных направлений химии высокомолекулярных соединений являются дендритные системы – олигомеры и полимеры, молекулы которых представляют собой регулярно-разветвленные образования, построенные по закону непрерывно ветвящегося дерева. К настоящему времени описан синтез разнообразных по структуре органических [1–5] и элементоорганических дендримеров [6–8]. Интерес к этим полимерным системам вызван не только стремлением к реализации сложной контролируемой трехмерной архитектуры макромолекул, но и потенциальными возможностями их практического применения, например в качестве полимерных жидкостей со специфическими реологическими свойствами. В связи с этим особое значение приобретает изучение различных физико-химических свойств дендримеров и установлением их связи с внутренней структурой, размерами дендритных молекул, а также типом поверхностных группировок.

Двойственность физической природы молекул дендримеров, которые можно рассматривать как регулярно-разветвленные макромолекулы, и как частицы нанометровых размеров, требует

уточнения и расширения некоторых понятий и представлений, принятых в химии и физике полимеров. В частности, интересно рассмотреть особенности стеклования и другие релаксационные переходы в этих объектах.

Естественно, что проведение подобных исследований требует синтеза новых рядов дендримеров, отличающихся степенью заполнения внутреннего пространства дендритных сфер при одинаковом уровне регулярности, различной природой поверхностного слоя при идентичности молекулярного скелета дендримеров и, наконец, различных по геометрическим размерам и величинам молекулярной массы.

В рамках рассмотренного общего подхода настоящая работа посвящена синтезу ряда полиаллилкарбосилановых дендримеров, насчитывающего семь генераций с ММ от  $0.5 \times 10^3$  до  $48 \times 10^3$  и определению зависимости их температур стеклования  $T_c$  от номера генерации.

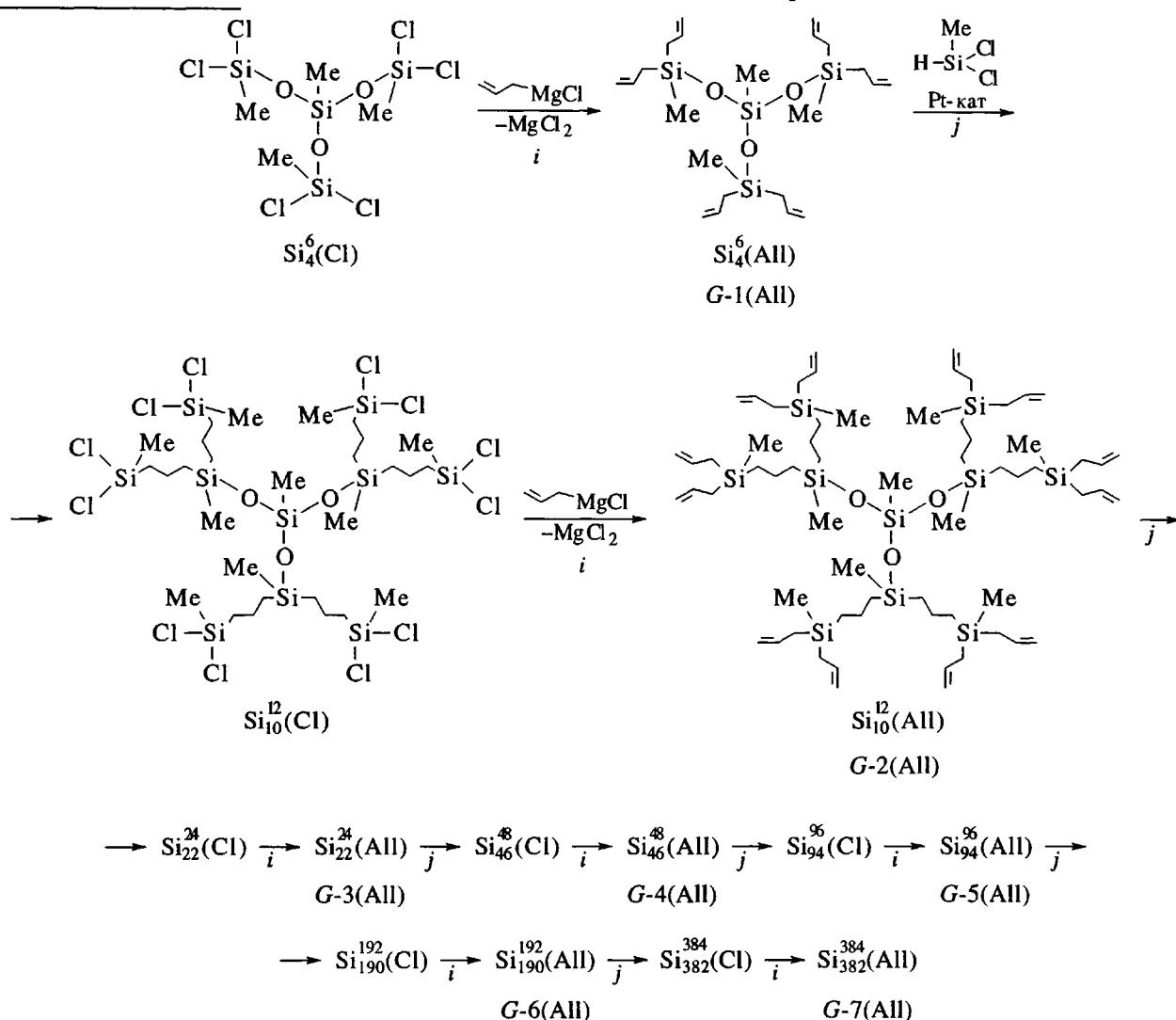
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Синтез полиаллилкарбосилановых дендримеров*

Семь генераций полиаллилкарбосилановых дендримеров были синтезированы с использованием дивергентного подхода в результате

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

многократного повторения последовательности двух химических реакций – гидросилилирования и магнийорганического синтеза в соответствии со схемой.

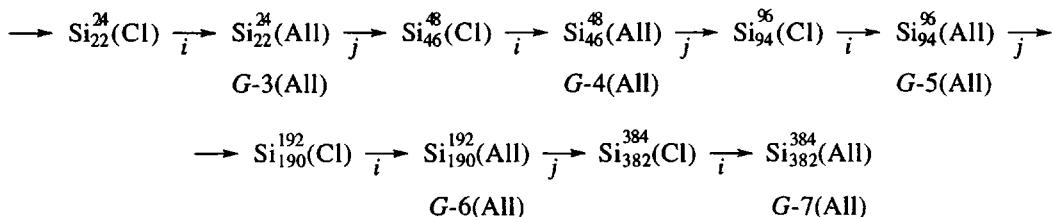
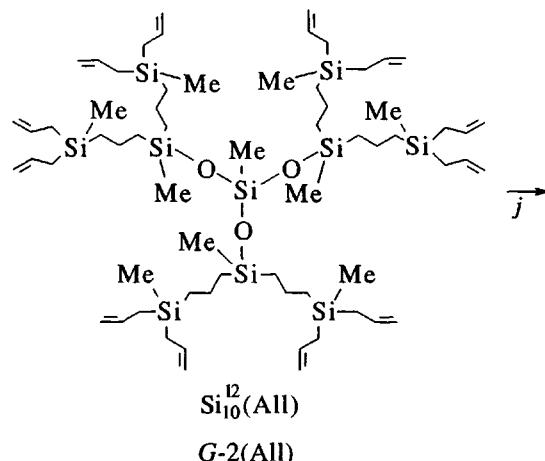
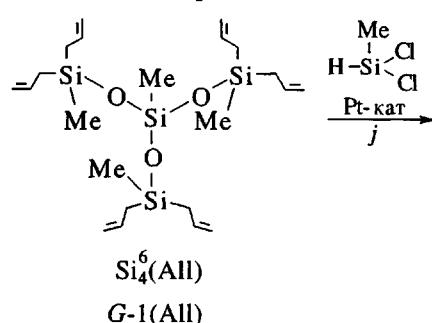


Схема

Приведенная схема является одной из самых совершенных, поскольку высокая реакционная способность используемых реагентов обеспечивает практически 100%-ную конверсию функциональных групп на каждой стадии реакции. Полноту конверсии функциональных групп в процессе синтеза можно легко контролировать функциональным анализом, а также методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Благодаря этому различные варианты синтетической схемы получили широкое распространение [9–12].

В качестве точечного разветвляющего центра использовали дендример первой генерации метилсилесквиоксанового ряда  $\text{Si}_4^{(Cl)}$ , который был синтезирован нами ранее [6]. Индивидуаль-

ной (нижний индекс у кремния – число атомов кремния в молекуле, верхний – число атомов хлора или аллильных радикалов).



ность всех соединений, представленных на схеме, была доказана методами ГЖХ и ГПХ, строение подтверждено методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и ИК-фурье-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Некоторые характеристики полученных дендримеров представлены в таблице.

На рис. 1 приведены кривые ГПХ семи генераций дендримеров с концевыми аллильными группами  $\text{Si}_4^{(\text{All})}$ ,  $\text{Si}_{10}^{(\text{All})}$ ,  $\text{Si}_{22}^{(\text{All})}$ ,  $\text{Si}_{46}^{(\text{All})}$ ,  $\text{Si}_{94}^{(\text{All})}$ ,  $\text{Si}_{190}^{(\text{All})}$ ,  $\text{Si}_{382}^{(\text{All})}$  после их очистки методом классической колоночной хроматографии на силикагеле. Из приведенных хроматограмм следует, что метод ГПХ позволяет вполне удовлетворительно разделять все синтезированные

## Результаты анализа и некоторые константы синтезированных соединений

Соединение	ММ теоретическая	Выход, %	$n_D^{20}$	$d_4^{25}$	Элементный анализ*, %			
					Si	C	H	Cl
Si <sub>4</sub> <sup>6</sup> (All)	467	88.3	—	—	24.22 24.06	56.41 56.59	9.11 9.07	—
Si <sub>4</sub> <sup>6</sup> (Cl)	433	98.0	1.4211	1.3153	25.48 25.93	11.20 11.09	2.83 2.79	48.84 49.11
Si <sub>10</sub> <sup>12</sup> (All)	1224	85.5	—	—	22.68 22.94	62.56 62.77	10.46 10.37	—
Si <sub>10</sub> <sup>12</sup> (Cl)	1155	98.3	—	—	—	—	—	35.94 36.83
Si <sub>22</sub> <sup>24</sup> (All)	2740	85.0	1.4996	0.9071	22.71 22.55	64.66 64.88	10.76 10.82	—
Si <sub>22</sub> <sup>24</sup> (Cl)	2605	98.2	—	—	—	—	—	31.83 32.68
Si <sub>46</sub> <sup>48</sup> (All)	5770	90.9	1.5018	0.9062	22.58 22.39	65.56 65.77	11.14 11.01	—
Si <sub>46</sub> <sup>48</sup> (Cl)	5521	98.5	—	—	—	—	—	30.08 30.82
Si <sub>94</sub> <sup>96</sup> (All)	11831	80.0	1.5043	0.9054	22.47 22.31	66.34 66.19	11.19 11.09	—
Si <sub>94</sub> <sup>96</sup> (Cl)	11290	98.4	—	—	—	—	—	30.19 30.25
Si <sub>190</sub> <sup>192</sup> (All)	23953	76.8	1.5045	0.9070	22.43 22.28	66.53 66.39	11.18 11.13	—
Si <sub>190</sub> <sup>192</sup> (Cl)	22852	98.5	—	—	—	—	—	28.80 29.77
Si <sub>382</sub> <sup>384</sup> (All)	48196	75.2	—	—	22.47 22.26	66.57 66.48	11.20 11.16	—
Si <sub>382</sub> <sup>384</sup> (Cl)	46042	98.5	—	—	—	—	—	28.11 29.57

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

дендримеры. Эффективность хроматографической очистки дендримеров иллюстрирует также рис. 2, на котором приведены кривые ГПХ дендримера четвертой генерации Si<sub>46</sub><sup>48</sup> (All) до и после его очистки методом классической колоночной хроматографии.

#### Исследование температуры стеклования полиаллилкарбосилановых дендримеров

Синтезированный ряд содержит семь генераций дендримеров, что уже позволяет получить первое

представление о том, каким образом структурные параметры дендримеров влияют на их стеклование.  $T_c$  были определены методами ДСК и термомеханического анализа (TMA).

На кривых ДСК всех исследованных дендримеров виден скачок теплоемкости (теплового потока), который обычно наблюдают у аморфных веществ в области их  $T_c$  (рис. 3). Температура, соответствующая середине скачка теплоемкости, была принята нами за  $T_c$  дендримеров. Эта температура практически одинакова для четвертой, пятой, шестой и седьмой генераций и находится в

области  $-86^{\circ}\text{C}$ . Для третьей генерации она несколько ниже ( $-95^{\circ}\text{C}$ ). Более низкие температуры стеклования для начальных генераций наблюдали также ранее для некоторых гомологических рядов органических дендримеров [13].

Кривые ТМА для дендримеров от второй до пятой генерации имеют вид, характерный для аморфных веществ, не проявляющих высокозластического состояния и переходящих из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние (рис. 4а). Температуру, отвечающую 1%-ной деформации на участке, где начинается подъем термомеханических кривых, мы обозначили как температуру текучести  $T_t$ . Эта температура зависит от нагрузки, уменьшаясь с ее увеличением, и при малых напряжениях может заметно превышать температуру, соответствующую скачку теплоемкости на кривых ДСК, принятую нами за  $T_c$ . Это хорошо видно из рис. 5, где сопоставлены термомеханические кривые для дендримера  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All), полученные при различных нагрузках. При напряжении более 0.1 МПа положение кривых не изменяется, и определенная из них  $T_t$  практически совпадает с  $T_c$ .

При небольших напряжениях  $T_t$  возрастает с увеличением номера генерации дендримера, что косвенно указывает на различие в вязкоупругих характеристиках различных генераций дендримеров выше температуры текучести. На рис. 4а видно, как смещаются термомеханические кривые с увеличением номера генерации дендримера при нагрузке  $2 \times 10^{-3}$  МПа. Отметим более резкое увеличение  $T_t$  при переходе к  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All). На этом рисунке приведена также кривая для  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All) при нагрузке  $2 \times 10^{-2}$  МПа, показывающая влияние нагрузки на  $T_t$  для данного дендримера. К сожалению, мы не смогли оценить  $T_t$  следующей генерации  $\text{Si}_{382}^{384}$  (All) вследствие его сшивания даже при кратковременном хранении, которое, вероятно, было вызвано очень высокой концентрацией аллильных групп в поверхностном слое молекул дендримера. Проблема стабильности полияллилкарбосилановых дендримеров высших генераций уже отмечена нами ранее [10].

Вместе с тем слабосшитый  $\text{Si}_{382}^{384}$  (All) оказался очень удобным объектом для обнаружения обратимых деформаций в дендримерах. Значения  $T_c$  этого дендримера, определенные методами ДСК и ТМА равны  $-85$  и  $-80^{\circ}\text{C}$  соответственно. Его интегральная кривая ТМА при величине нагрузки 0.2 МПа похожа на кривые ТМА сильно сшитых эластомеров, для которых наблюдается небольшое плато высокозластичности (рис. 6). Как видно из термомеханической кривой, снятой в

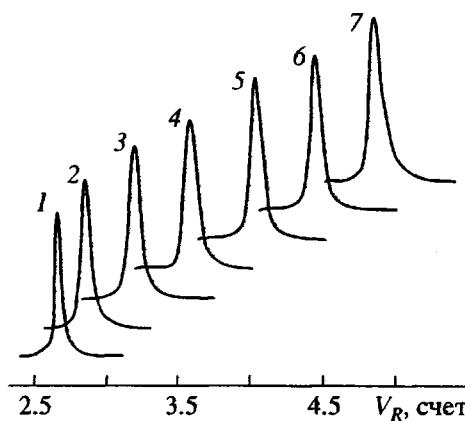


Рис. 1. Кривые ГПХ полияллилкарбосилановых дендримеров. Пояснения в тексте.

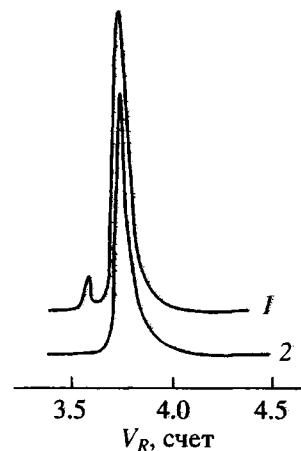


Рис. 2. Кривые ГПХ дендримера четвертой генерации до (1) и после (2) очистки.

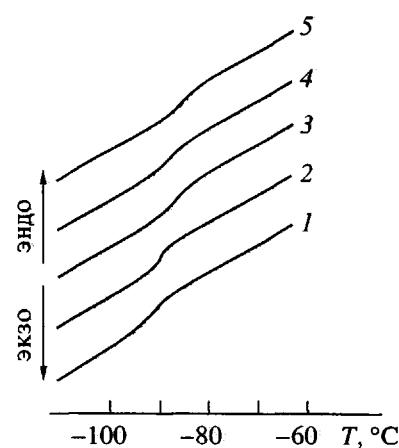


Рис. 3. Кривые ДСК дендримеров различных генераций: 1 –  $\text{Si}_{22}^{24}$  (All), 2 –  $\text{Si}_{46}^{48}$  (All), 3 –  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All), 4 –  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All), 5 –  $\text{Si}_{382}^{384}$  (All). Скорость нагревания 8 град/мин.

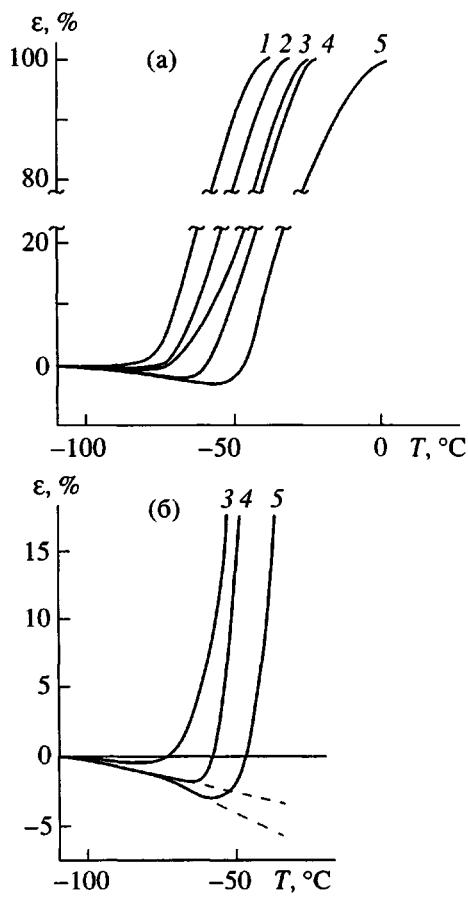


Рис. 4. Термомеханические кривые (а) и их начальные участки в увеличенном масштабе (б) для дендримеров  $\text{Si}_{22}^{24}$  (All) (1),  $\text{Si}_{46}^{48}$  (All) (2),  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All) (3),  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All) (4, 5). Нагрузка  $2 \times 10^{-3}$  (1–3, 5) и  $2 \times 10^{-2}$  МПа (4). Скорость нагревания 5 град/мин.

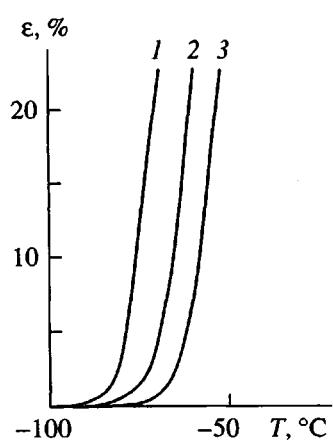


Рис. 5. Термомеханические кривые дендримера  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All) при нагрузке: 0.1 (1),  $2 \times 10^{-2}$  (2) и  $2 \times 10^{-3}$  МПа (3). Скорость нагревания 5 град/мин.

режиме нагрузка–разгрузка и также приведенной на рис. 6, обратимая деформация сшитого дендримера, которую условно тоже можно назвать “высокоэластической”, достигает порядка 10%.

Более внимательное рассмотрение участка термомеханических кривых в области  $-120 \dots -50^{\circ}\text{C}$  показывает, что течению дендримеров предшествует их заметное тепловое расширение (развитие отрицательной деформации). Выше  $T_c$  на эту отрицательную деформацию налагается положительная, обусловленная течением образца под нагрузкой, поэтому тепловое расширение проявляется на термомеханических кривых по разному для различных генераций дендримеров в зависимости от их вязкоупругих характеристик. Наиболее отчетливо оно выражено для дендримера  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All), который сохраняет упругость до более высоких температур, чем предшествующие генерации.

На рис. 4б в увеличенном масштабе сопоставлены соответствующие участки термомеханических кривых для дендримеров  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All) и  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All), снятые при нагрузке  $2 \times 10^{-3}$  МПа. Для дендримера  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All) приведена также кривая, полученная при нагрузке  $2 \times 10^{-2}$  МПа. Совпадение кривых при двух нагрузках до  $-70^{\circ}\text{C}$  показывает, что по крайней мере до этой температуры изменение высоты образца  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All) при нагрузке  $2 \times 10^{-3}$  МПа обусловлено только его тепловым расширением. Заметное увеличение линейного размера образца дендримера начинается в области температуры  $-120^{\circ}\text{C}$ , которая практически соответствует температуре начала S-образного изменения теплоемкости на кривых ДСК. Максимальное увеличение наблюдается при  $-56^{\circ}\text{C}$  и составляет 4%.

Как видно из формы начальных участков термомеханических кривых, формально определяемый по их наклону, коэффициент теплового расширения увеличивается с ростом температуры. Если эти участки кривых аппроксимировать двумя прямыми отрезками в интервалах  $-125 \dots -90^{\circ}\text{C}$  и  $-90 \dots -60^{\circ}\text{C}$ , то определенные для них коэффициенты теплового расширения соответственно равны  $2.3 \times 10^{-4}$  и  $8.2 \times 10^{-4}$  град $^{-1}$ . Температура пересечения этих отрезков ( $-90^{\circ}\text{C}$ ) достаточно хорошо совпадает с  $T_c$ , определенной по кривой ДСК. Резкое увеличение коэффициента теплового расширения отвечает в принципе ожидаемому при расстекловывании аморфного вещества. Однако толкование абсолютных значений приведенных коэффициентов затруднено, поскольку они, по-видимому, являются промежуточными между значениями коэффициентов линейного и объемного расширения. Это связано с тем, что в эксперименте измеряли высоту образца,

ограниченного по бокам стенками цилиндрической ячейки, а ее изменение складывается из линейного теплового расширения образца и его деформации, вызванной действием боковых сил сжатия и определяемой коэффициентом Пуассона  $\mu$ . Такая деформация должна возрастать с температурой в силу увеличения бокового давления, уменьшения модуля упругости образца и повышения  $\mu$ . В высокоэластическом состоянии ( $\mu = 0.5$ ) определенный по наклону приведенных кривых коэффициент теплового расширения должен быть равен коэффициенту объемного расширения.

Приведенные выше данные позволяют сделать следующие выводы. Стеклование в карбосилановых дендримерах сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости и коэффициента теплового расширения. При нагревании выше  $T_c$  дендримеры переходят в состояние, характеризующееся вязкоупругим поведением. В отсутствие воздействия внешних сил и при небольших напряжениях они способны сохранять форму до определенной температуры ( $T_t$ ), которая увеличивается с номером генерации дендримера и уменьшается с повышением напряжения, приближаясь к  $T_c$ . В принципе в температурном интервале между  $T_c$  и  $T_t$  дендримеры должны проявлять упругую деформацию. Однако их модуль упругости, по-видимому, относительно высок, и она практически не обнаруживается, поскольку при приложении напряжений, необходимых для развития заметных обратимых деформаций, дендример начинает течь.

Наблюдаемый скачок теплоемкости при  $T_c$  следует связать главным образом с развитием внутримолекулярной подвижности – различных мод движения карбосилановых фрагментов, из которых построены молекулы дендримеров. Это предположение основано на том, что сохранение образцами дендримеров формы в отсутствие внешнего воздействия до  $T_t$  предполагает отсутствие трансляционной подвижности молекул дендримеров, а возникающие выше  $T_c$  виды подвижности молекул в целом вряд ли могут привести к заметному вкладу в скачок теплоемкости. Вероятно, наблюдаемый скачок теплоемкости обусловлен в основном преодолением тепловым движением межмолекулярного взаимодействия поверхностных групп, что делает возможным выше  $T_c$  смещение молекул относительно друг друга в силовом поле, и развитием движения структурных единиц, находящихся в поверхностном слое молекул дендримеров. Однако выше  $T_c$  молекулы дендримеров не являются сферами с жесткой сердцевиной, и, судя по обнаруженной величине обратимой деформации сшитого дендримера  $Si_{382}^{384}$  (All), существует ограниченная подвижность структурных единиц и внутри его молекул. Не исключена также возможность развития опреде-

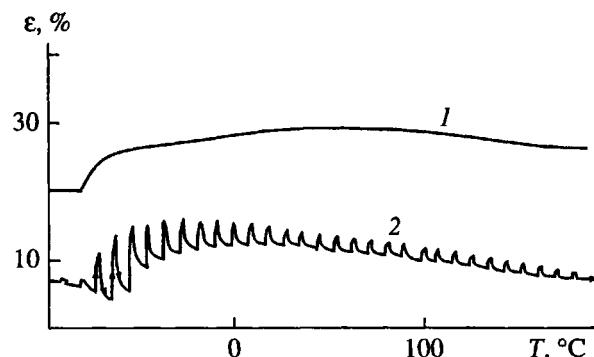


Рис. 6. Термомеханические кривые для сшитого дендримера  $Si_{382}^{384}$  (All) при постоянной нагрузке 0.2 МПа (1) и в режиме нагрузка (0.2 МПа)–разгрузка (остаточное напряжение  $2 \times 10^{-3}$  МПа) (2). Скорость нагревания 5 град/мин. Стрелка вверх – нагрузка, вниз – разгрузка.

ленных видов внутримолекулярного движения и ниже  $T_c$ . Этот вопрос требует дополнительных исследований с использованием соответствующих экспериментальных подходов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества. Методы исследования

Исходные вещества – органические растворители квалификации ч. д. а. подвергали осушке в ходе кипячения и последующей перегонки над гидридом кальция. Метилдихлорсилан и хлористый аллил перегоняли непосредственно перед использованием.

Спектры ПМР регистрировали на приборе "Bruker WP-200", ИК-спектры на приборе "Bruker ISF-110". ГЖХ-анализ проводили 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 осуществляли на приборе ГЦП (ЧСФР), колонка 4 × 250 мм, сорбент – Лихросфер 100 (7.5 мкм), обработанный гексаметилдисилазаном, элюент – толуол + 2% ТГФ, детектор – рефрактометр. Алкенилсодержащие олигомеры очищали на колонке (20 × 500 мм), заполненной силикагелем КСК (фракция 100/160). ТСХ-анализ проводили на пластинах Silufol UV-254.

Температуру стеклования измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М (алюминиевые контейнеры, скорость нагревания 8 град/мин, температурный интервал –150 ... +50°C) и автоматической установке для исследования полимеров марки УИП-70М.

*Синтез поликарбосиленовых дендримеров*

**Трис-(метилдиаллилсилокси)метилсилен  $\text{Si}_4^6(\text{All})$ .**

К смеси 8.8 г ( $3.62 \times 10^{-1}$  г-моль) стружки магния и 50 мл сухого эфира добавили 2 мл хлористого аллила. После инициирования реакции при перемешивании в реакционный объем прикашивали раствор 28.30 г ( $3.7 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила и 22.04 г ( $5.09 \times 10^{-2}$  г-моль) *трист-(метилди-хлорсилокси)метилсилен*а в 900 мл сухого диэтилового эфира. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения реакционной смеси ( $\sim 35^\circ\text{C}$ ). По окончании прикашивания смесь перемешивали при температуре кипения растворителя в течение 12 ч. Избыток реагента Гриньяра разрушали насыщенным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выпавший осадок  $\text{MgCl}_2$  отфильтровывали, промывали на фильтре эфиром; фильтрат сушили в течение 1 суток  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали от эфира. В результате дистилляции остатка в вакууме получили 20.5 г (86%) целевого продукта  $\text{Si}_4^6(\text{All})$ ,  $T_{\text{кип.}} = 134\text{--}135^\circ\text{C}/133$  Па. Найдено, %: Si 23.93; C 56.75; H 9.09. Вычислено, %: Si 24.06; C 56.59; H 9.07. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 5.84$  (м, 12H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.00$  (м, 24H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ ),  $\delta = 1.54$  (м, 12H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 24H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)-\text{C}_3\text{H}_6$ ),  $\delta = 0.13$  (с, 18H,  $-\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

**Дендример  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{Cl})$ .** К 12.5 г ( $2.68 \times 10^{-2}$  г-моль)  $\text{Si}_4^6(\text{All})$  добавляли 0.26 мл раствора *бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины* (Pt-кат) в толуоле (концентрация раствора 1.19 г Pt/л) и при  $85^\circ\text{C}$  и перемешивании прикашивали 22.2 г ( $1.93 \times 10^{-1}$  г-моль) метилдихлорсилана. По окончании прикашивания реакционную массу перемешивали 1.5 ч при  $60^\circ\text{C}$ . Завершенность реакции контролировали по исчезновению в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) сигналов протонов аллильной группы:  $\delta_1 = 5.00$  (м, 2H),  $\delta_2 = 5.84$  (м,  $^1\text{H}$ ). После вакуумирования реакционной массы (133 Па) при  $60^\circ\text{C}$  получили 31.0 г соединения  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{Cl})$ . Найдено, %: Cl 35.9. Вычислено, %: Cl 36.8.

**Дендример  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{All})$ .** Аналогично методике получения *трист-(метилдиаллилсилокси)метилсилен*а  $\text{Si}_4^6(\text{All})$  из 11.6 г ( $4 \times 10^{-1}$  г-моль) Mg, 31 г ( $2.68 \times 10^{-2}$  г-моль)  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{All})$  и 36.9 г ( $4.83 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила получили 28.0 г (85.5%) сырого  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{All})$ . После очистки 1.5 г сырого продукта на колонке, заполненной силикагелем (элюент гексан : бензол = 10 : 1) получили 0.91 г (61.0%) хроматографически чистого  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{All})$ . Най-

дено, %: Si 22.83; C 62.90; H 10.41. Вычислено, %: Si 22.94; C 62.77; H 10.37. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 5.84$  (м, 12H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.00$  (м, 24H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ ),  $\delta = 1.54$  (м, 12H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 24H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)-\text{C}_3\text{H}_6$ ),  $\delta = 0.13$  (с, 18H,  $-\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

**Дендример  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{Cl})$ .** Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{Cl})$  из 25 г ( $2.04 \times 10^{-2}$  г-моль)  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{All})$ , 42.2 г ( $3.67 \times 10^{-1}$  г-моль) метилдихлорсилана в присутствии 0.45 мл толуольного раствора Pt-кат (1.19 г Pt/л) получили 48.8 г (98.2%) соединения  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{All})$ . Найдено, %: Cl 31.83. Вычислено, %: Cl 32.68.

**Дендример  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{All})$ .** Аналогично методике получения *трист-(метилдиаллилсилокси)метилсилен*а  $\text{Al}_4^6(\text{All})$  из 8.9 г ( $3.66 \times 10^{-1}$  г-моль) Mg, 26.84 г ( $1.03 \times 10^{-2}$  г-моль)  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{All})$  и 28.4 г ( $3.7 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила получили 24.0 г (85%) сырого  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{All})$ . После очистки 1.5 г сырого продукта на колонке, заполненной силикагелем (элюент гексан : бензол = 10 : 1) получили 0.95 г (63.3%) хроматографически чистого  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{All})$ . Найдено, %: Si 22.43; C 65.03; H 10.85. Вычислено, %: Si 22.55; C 64.88; H 10.82 ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.84$  (м, 24H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.00$  (м, 48H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ ),  $\delta = 1.76$  (д, 48H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.54$  (м, 36 H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 72H,  $\text{Si}-\text{CH}_2$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ),  $\delta = 0.19$  (с, 18H,  $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ );  $\delta = 0.13$  (с, 36 H,  $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

**Дендример  $\text{Si}_{46}^{48}(\text{Cl})$ .** Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{10}^{12}(\text{Cl})$  из 20.3 г ( $7.4 \times 10^{-3}$  г-моль)  $\text{Si}_{22}^{24}(\text{All})$  и 30.66 г ( $2.67 \times 10^{-1}$  г-моль) метилдихлорсилана в присутствии 0.34 мл толуольного раствора Pt-кат (1.19 г Pt/л) получили 40.1 г (%) соединения  $\text{Si}_{46}^{48}(\text{All})$ . Найдено, %: Cl 30.08. Вычислено, %: Cl 30.82.

**Дендример  $\text{Si}_{46}^{48}(\text{All})$ .** Аналогично методике получения *трист-(метилдиаллилсилокси)метилсилен*а  $\text{Si}_4^6(\text{All})$  из 12.03 г ( $5.01 \times 10^{-1}$  г-моль) Mg, 38.30 г ( $7.0 \times 10^{-1}$  г-моль)  $\text{Si}_{46}^{48}(\text{Cl})$  и 38.40 г ( $5.02 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила получили 36.40 г (90.9%) сырого  $\text{Si}_{46}^{48}(\text{All})$ . После очистки 1.5 г

сырого продукта на колонке, заполненной силикагелем (элюент гексан : бензол = 10 : 1) получили 0.83 г (55.0%) хроматографически чистого  $\text{Si}_{46}^{48}$  (All). Найдено, %: Si 22.27; C 65.92; H 11.00. Вычислено, %: Si 22.39; C 65.77; H 11.01. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.84$  (м, 48H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.00$  (м, 96H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.76$  (д, 96 H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $\delta = 1.54$  (м, 84H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 168H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ),  $\delta = 0.19$  (с, 54H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ ),  $\delta = 0.13$  (с, 72H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

**Дендример  $\text{Si}_{94}^{96}$  (Cl).** Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{10}^{12}$  (Cl) из 19.44 г ( $3.4 \times 10^{-3}$  г-моль)  $\text{Si}_{46}^{48}$  (All), 27.9 г ( $2.43 \times 10^{-1}$  г-моль) метилдихлорсилана в присутствии 0.32 мл толуольного раствора Pt-кат (1.19 г Pt/l) получили 37.6 г (98.4%) соединения  $\text{Si}_{94}^{96}$  (Cl). Найдено, %: Cl 30.2. Вычислено, %: Cl 30.15.

**Дендример  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All).** Аналогично методике получения *трис*-(метилдиаллилсилокси)метилсилана  $\text{Si}_4^6$  (All) из 11.50 г ( $4.72 \times 10^{-1}$  г-моль) Mg, 37.00 г ( $3.28 \times 10^{-3}$  г-моль)  $\text{Si}_{94}^{96}$  (Cl) и 36.10 г ( $4.72 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила получили 31.0 г (80%) сырого  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All). После очистки 1.5 г сырого продукта на колонке, заполненной силикагелем (элюент гексан : бензол = 10 : 1) получено 0.71 г (47%) хроматографически чистого  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All). Найдено, %: Si 22.20; C 66.34; H 11.10. Вычислено, %: Si 22.31; C 66.19; H 11.09. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 5.84$  (м, 96H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.00$  (м, 192H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.76$  (д, 192H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.54$  (м, 180 H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 360 H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ),  $\delta = 0.19$  (с, 126H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ ),  $\delta = 0.13$  (с, 144H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

**Дендример  $\text{Si}_{190}^{192}$  (Cl).** Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{10}^{12}$  (Cl) из 14.70 г ( $1.24 \times 10^{-3}$  г-моль)  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All), 20.55 г ( $1.79 \times 10^{-1}$  г-моль) метилдихлорсилана в присутствии 1.43 мл толуольного раствора Pt-кат (0.198 г Pt/l) получили 46.0 г (98.5%) соединения  $\text{Si}_{190}^{192}$  (Cl). Найдено, %: Cl 28.8. Вычислено, %: Cl 29.8.

**Дендример  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All).** Аналогично методике получения *трис*-(метилдиаллилсилокси)метилсилана

на  $\text{Si}_4^6$  (All) из 5.70 г ( $2.38 \times 10^{-1}$  г-моль) Mg, 28.40 г ( $1.24 \times 10^{-3}$  г-моль)  $\text{Si}_{190}^{192}$  (Cl) и 27.30 г ( $3.57 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила получили 22.9 г (76.8%) сырого  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All). После очистки 1.5 г продукта на колонке, заполненной силикагелем (элюент гексан : бензол = 5 : 1) получили 0.54 г (36%) хроматографически чистого  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All). Найдено, %: Si 22.15; C 66.57; H 11.15. Вычислено, %: Si 22.28; C 66.39; H 11.13. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.84$  (м, 192H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.0$  (м, 384H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.76$  (д, 384H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.54$  (м, 372H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 744H,  $=\text{Si}-\text{CH}_2$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ),  $\delta = 0.18$  (с, 270H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ ),  $\delta = 0.13$  (с, 288H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

**Дендример  $\text{Si}_{382}^{384}$  (Cl).** Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{10}^{12}$  (Cl) из 11.1 г ( $4.63 \times 10^{-4}$  г-моль)  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All) и 20.4 г ( $1.77 \times 10^{-1}$  г-моль) метилдихлорсилана в присутствии 1.08 мл толуольного раствора Pt-кат (0.198 г Pt/l) получили 20.8 г (98.5%) соединения  $\text{Si}_{382}^{384}$  (Cl). Найдено, %: Cl 28.80. Вычислено, %: Cl 29.57.

**Дендример  $\text{Si}_{382}^{384}$  (All).** Аналогично методике получения *трис*-(метилдиаллилсилокси)метилсилана  $\text{Si}_4^6$  (All) из 7.70 г ( $3.17 \times 10^{-1}$  г-моль) Mg, 21.30 г ( $4.63 \times 10^{-4}$  г-моль)  $\text{Si}_{382}^{384}$  (Cl) и 27.20 г ( $3.56 \times 10^{-1}$  г-моль) хлористого аллила получили 16.7 г (75.2%) сырого  $\text{Si}_{382}^{384}$  (All). Найдено, %: Si 22.47; C 66.57; H 11.20. Вычислено, %: Si 22.36; C 66.48; H 11.16. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ , 200 МГц):  $\delta = 5.84$  (м, 384H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5.00$  (м, 768H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.76$  (д, 768H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.54$  (м, 756H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $\delta = 0.78$  (м, 1512H,  $-\text{Si}-\text{CH}_2$ ),  $\delta = 0.23$  (с, 3H,  $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ ),  $\delta = 0.21$  (с, 9H,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ ),  $\delta = 0.19$  (с, 558H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ ),  $\delta = 0.13$  (с, 576H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2466.
- Newkome G.R., Yeo Z.R., Baker G.R., Gupta V.K.J. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 11. P. 2003.
- Hawker C.J., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 21. P.7638.
- De Brabander van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Angew. Chem. 1993. B. 105. S. 1370.

5. Miller T.M., Neenan T.X., Zayas R., Bair H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 3. P. 1018.
6. Ребров Е.А., Музрафаров А.М., Папков В.С., Жданов А.А. // Докл. АН ССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.
7. Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 3469.
8. Labarre J.-F., Sournies F., Crasnier F., Labarre M-C., Vidal C., Faucher J.-P., Graafield M. // Main Group Chemistry News. 1995. V. 3. № 2. P. 4.
9. Zhou L.L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
10. Музрафаров 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.
11. Seydel D., Son D.Y., Rheingold A.L., Ostrander R.L. // Organometallics. 1994. V. 13. № 7. P. 2682.
12. Lorenz K., Mulhaupt R., Frey H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6657.
13. De Brabander van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 1993. № 9. P. 1308.

## Polyallylcarbosilane Dendrimers: Synthesis and Glass Transition

G. M. Ignat'eva\*, E. A. Rebrov\*, V. D. Myakushev\*, A. M. Muzafarov\*,  
M. N. Il'ina\*\*, I. I. Dubovik\*\*, and V. S. Papkov\*\*

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

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

A homologous series of seven generations of polyallylcarbosilane dendrimers was synthesized according to the divergent scheme by successive reiteration of the Grignard reaction–hydrosilylation sequence. The glass transition and flow temperatures of the resulting compounds were determined, and their variation with molecular mass was estimated. It was shown that beginning from the fourth generation  $T_g$  becomes constant and remains unchanged with further increase in the dimensions and molecular mass of a dendrimer.