

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 8, с. 1253–1265

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ-ПЯТОЙ ГЕНЕРАЦИИ, СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕВЫЕ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ¹

© 1998 г. С. А. Пономаренко*, Е. А. Ребров**, Н. И. Бойко*,
А. М. Музрафов**, В. П. Шибаев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

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

Поступила в редакцию 26.11.97 г.
Принята в печать 05.03.98 г.

По дивергентной схеме синтезированы карбосилановые ЖК-дендримеры с первой по пятую генерации, содержащие 8, 16, 32, 64 и 128 концевых цианобифенильных мезогенных групп соответственно. Описано получение как исходных карбосилановых дендримеров с концевыми аллильными группами, так и конечных ЖК-соединений. В основе разработанной схемы синтеза лежит цикл реакции Гриньяра–гидросилилирование, при этом на последней стадии применяли силан, содержащий цианобифенильную группу, присоединенную через спайсер из 11 метиленовых групп. Строение и индивидуальность всех полученных новых дендримеров охарактеризовано методами ЯМР-спектроскопии и ГПХ. Все полученные дендримеры образуют ЖК-мезофазы в широком температурном интервале.

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет внимание исследователей, работающих в области синтеза ЖК-полимеров привлекают системы необычного молекулярного строения, проявляющие мезоморфные свойства. Ярким примером таких систем являются ЖК-дендримеры, представляющие собой особый класс суперразветвленных ЖК-соединений. Молекулы ЖК-дендримеров сочетают в себе структурные элементы, способствующие образованию ЖК-фазы (мезогенные группы) [1], с дендритной (регулярной суперразветвленной) архитектурой [2].

На сегодняшний день опубликовано несколько работ, посвященных синтезу ЖК-дендримеров [3–10]. Описанные ранее дендритные ЖК-полимеры нерегулярного строения [11–13] следует от-

нести к близкому, но все же к другому классу ЖК-полимеров – сверхразветвленным ЖК-полимерам. Они отличаются от дендримеров отсутствием порядка в расположении точек ветвления и, как следствие, являются полидисперсными.

В зависимости от характера расположения структурных элементов в макромолекуле ЖК-дендримеры можно разделить на два типа: ЖК-дендримеры с мезогенными группами, входящими в состав разветвлений во всем объеме макромолекулы (рис. 1а) [7], и ЖК-дендримеры, содержащие мезогенные группы только на поверхности дендритной матрицы (рис. 1б) [3–6, 8–10]. Последние по своему строению напоминают гребнеобразные ЖК-полимеры [1] (рис. 1в).

Следует отметить, что ЖК-дендримеры, по определению, являются монодисперсными, индивидуальными соединениями в отличие от гребнеобразных ЖК-полимеров, которые, как правило, полидисперсны. Хорошо известно, что каждый из структурных элементов, составляющих макромолекулу гребнеобразного ЖК-полимера, вносит

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33820 и 95-03-0937а) и European Research Office USARDSG-UK (грант 68171-97-M-5822).

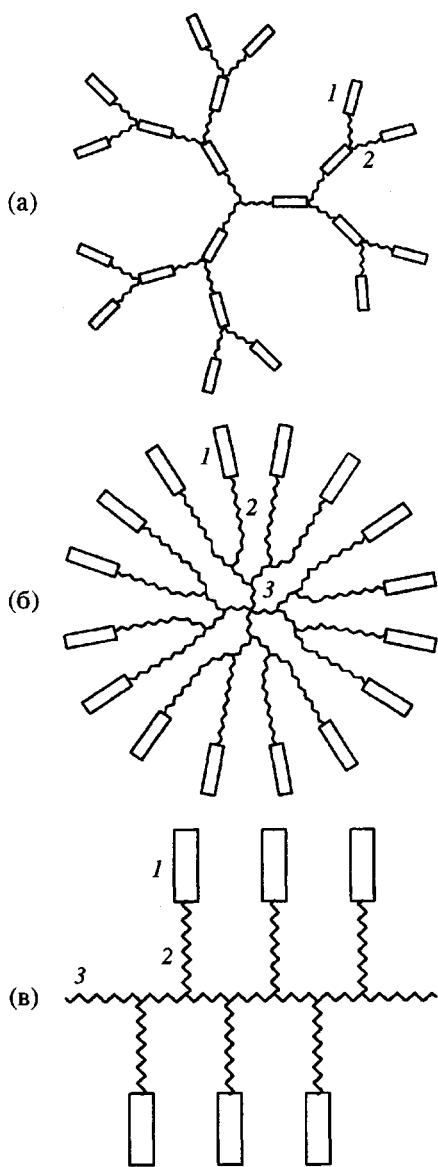


Рис. 1. Схематическое изображение некоторых типов молекул ЖК-соединений: а – ЖК-дendримеры с мезогенными группами, входящими в состав разветвления; б – ЖК-дendримеры с концевыми мезогенными группами; в – гребнеобразные ЖК-полимеры. 1 – мезогенные группы, 2 – алифатический спейсер, 3 – полимерная цепь.

свой вклад в реализацию ЖК-состояния [1]. Так, изменение длины спейсера может приводить не только к изменению температурного интервала существования ЖК-мезофазы (эффект чет-нечет) [14], но и к изменению типа реализуемой мезофазы [15]. Увеличение степени полимеризации ЖК-полимера приводит к росту температуры прояснения $T_{\text{пр}}$ в олигомерной области и не оказывает какого-либо заметного влияния на $T_{\text{пр}}$ в области больших ММ [16]. В то же время в литературе отсутствуют какие-либо данные о влиянии

тех же структурных элементов на фазовое состояние ЖК-дендридеров.

С этой точки зрения представляется весьма важным установление основных закономерностей их фазового поведения, и особенно интересно исследование зависимости свойств ЖК-дендридеров от номера генерации. На сегодняшний день не совсем ясно, например, что означает температура стеклования T_c для дендридера – появление трансляционной подвижности, связанной с межмолекулярным взаимодействием концевых групп дендридеров [17], или реализацию полномасштабного движения всего молекулярного скелета дендридера в целом [18].

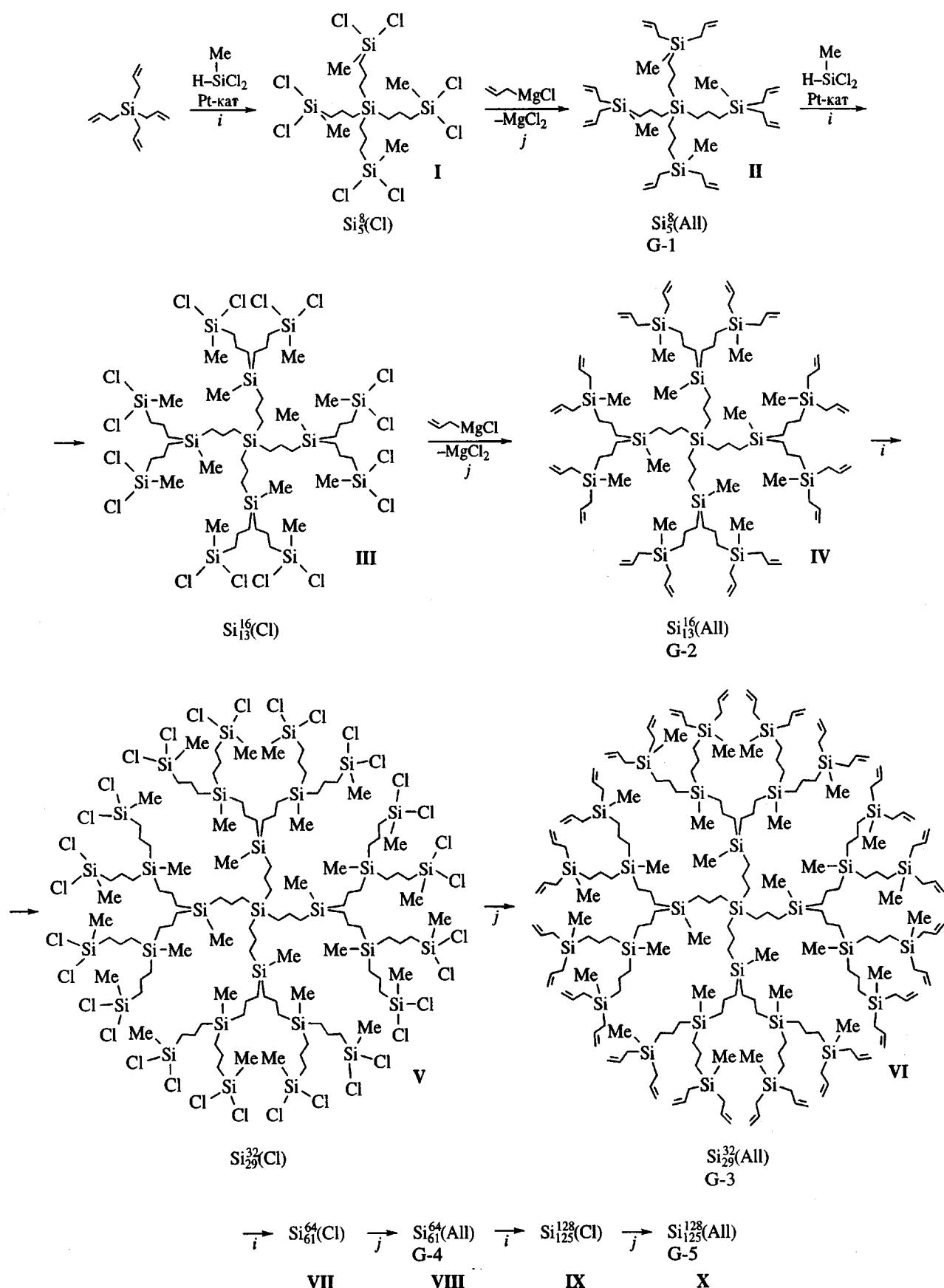
Все указанное выше диктует необходимость разработки подходов к синтезу ЖК-дендридеров различных генераций с целью установления взаимосвязи между молекулярным строением таких сложных суперразветвленных систем и их физико-химическим поведением в блоке и в разбавленных растворах. Учитывая очень жесткие требования к монодисперсности дендридеров, синтез таких соединений представляет собой нетривиальную задачу. Особое значение имеет выбор реакционной схемы, позволяющей добиваться практически 100%-ной конверсии при минимуме побочных процессов, а также очистка целевых продуктов. Первые сведения о структуре и электрооптическом поведении карбосилановых дендридеров первой генерации в разбавленных растворах были получены в наших работах [5, 19]. Настоящая работа посвящена синтезу, выделению и идентификации карбосилановых дендридеров с концевыми цианобифенильными мезогенными группами с первой по пятую генерации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная нами схема получения карбосилановых дендридеров с концевыми мезогенными группами состоит из трех основных этапов [5]: синтез карбосилановых дендридеров с концевыми аллильными группами; модификация мезогенов за счет введения реакционноспособных концевых групп (например, Si–H), способных необратимо присоединяться к концевым аллильным группам карбосилановых дендридеров; присоединение (“прививка”) модифицированных мезогенных групп к полученным карбосилановым дендридерам.

Основные критерии, в соответствии с которыми была выбрана эта схема, рассмотрены в работе [5]. Впервые схема была опробована на примере синтеза карбосилановых дендридеров первой генерации с различными мезогенными группами. Здесь же приведены результаты использования указанной схемы для синтеза ЖК-дендридеров более высоких генераций.

Синтез карбосилановых дендридеров с концевыми аллильными группами проводили по дивергентной схеме.



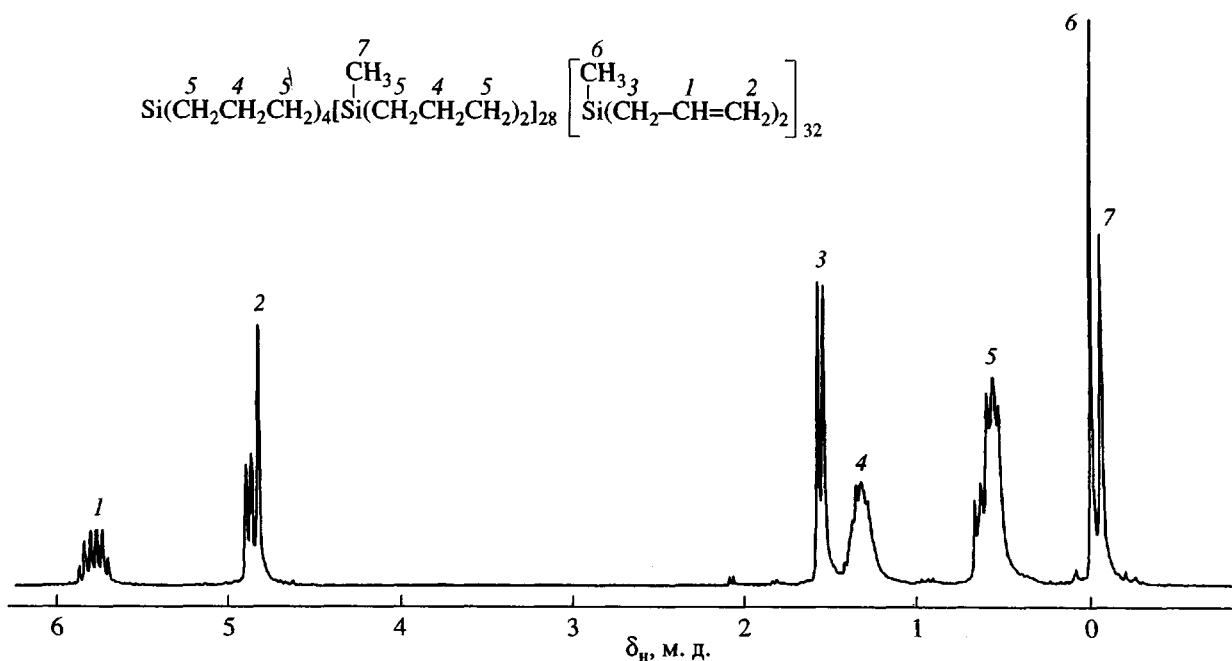


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H дендримера четвертой генерации с концевыми аллильными группами Si_{61}^{64} (All).

(Si_n^m) (X) нижний индекс у кремния – число атомов кремния в молекуле, верхний – число концевых групп X, указанных в скобках.)

Как известно, дивергентная схема синтеза дендримеров представляет собой повторяющуюся последовательность реакций наращивания слоя – снятия защиты (активации) [2]. При этом дендример растет от центра к периферии, и количество концевых (поверхностных) групп увеличивается в геометрической прогрессии. Для успешной реализации такой схемы необходимо, чтобы используемые реакции были однозначны и необратимы, т.е. чтобы можно было достичь 100%-ной конверсии при минимуме побочных процессов.

В качестве такой реакции был выбран цикл реакция Гриньяра–гидросилирирование. К насто-

ящему времени этот цикл хорошо зарекомендовал себя при синтезе различных карбосиленовых и карбосилен-силоксановых дендримеров [20–22]. В настоящей работе с целью получения симметричного дендримера был выбран четырехфункциональный разветвляющий центр – тетрааллилсилен $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$. В качестве разветвляющего реагента использовали метилдихлорсилен MeCl_2SiH , имеющий степень разветвления 2 (максимально возможная степень разветвления для карбосиленовых дендримеров равна трем). Такой выбор был обусловлен следующими соображениями. Вероятность замещения двух активных групп Cl у атома Si на аллильные группы в последующей реакции Гриньара больше, чем та же вероятность в случае трех атомов Cl у атома Si по стерическим причинам. При этом полнота замещения всех атомов Cl должна возрастать, что приводит к большей однозначности процесса, т.е. к уменьшению количества возможных продуктов неполного замещения. В результате все полученные дендримеры с концевыми аллильными группами содержали по две аллильные группы у одного атома кремния.

По представленной выше схеме было получено пять генераций карбосиленовых дендримеров с концевыми хлорсилильными и аллильными группами. Полноту реакции гидросилирирования на каждой стадии контролировали методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . В ИК-спектрах соединений I, III, V, VII и IX полностью отсутствовала полоса 1628 cm^{-1} , характерная для аллильной двойной связи соединений II, IV, VI и VIII. В спектрах ЯМР ^1H тех же соединений ис��али сигналы в области $\delta_1 = 4.80 \text{ м.д.}$ (квадруплет) и $\delta_2 = 5.74 \text{ м.д.}$ (мультиплет), соответствующие двойной связи



Рис. 3. Кривые ГПХ дендримеров с аллильными концевыми группами: 1 – Si_5^8 (All), 2 – Si_{13}^{16} (All), 3 – Si_{29}^{32} (All), 4 – Si_{61}^{64} (All), 5 – Si_{125}^{128} (All).

аллильной группы. Дендримеры с хлорсилильными концевыми группами (соединения I, III, V, VII и IX) использовали в последующих реакциях без предварительной очистки ввиду их чрезвычайно высокой реакционноспособности, даже по отношению к следам влаги, содержащейся в воздухе.

Очистку дендримеров с концевыми аллильными группами производили на каждой стадии методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент—толуол. Структуру всех полученных дендримеров подтверждал методом спектроскопии ЯМР ^1H . Параметры спектров приведены в экспериментальной части. Общий вид спектров представлен на рис. 2 на примере дендримера четвертой генерации с концевыми аллильными группами Si_{61}^{64} (All). Видно, что сигналы протонов различных структурных фрагментов разрешены достаточно хорошо для оценки соотношения интегральных интенсивностей.

Чистоту всех полученных дендримеров с концевыми аллильными группами проверяли методом ГПХ. На рис. 3 приведены хроматограммы этих дендримеров генераций 1–5 после очистки на силикагеле (колоночная хроматография). Как следует из представленных данных, каждому из полученных дендримеров соответствует узкий монодисперсный пик, что подтверждает (наряду с данными спектроскопии ЯМР ^1H) их индивидуальность. Из этих же данных видно, что на всех кривых присутствует небольшой пик в области больших ММ. Ему соответствует ММ в ~2 раза больше ММ основного пика (определенная по ПС-стандарту) и примерно равная ММ дендримера следующей генерации. Поэтому логично предположить, что таким побочным продуктом является “сдвоенный” дендример, представляющий собой две молекулы дендримера, химически связанные между собой. Судя по всему, он появляется



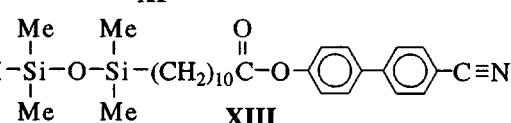
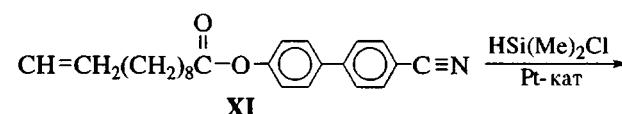
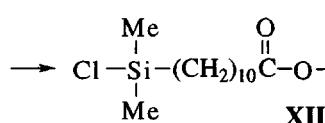
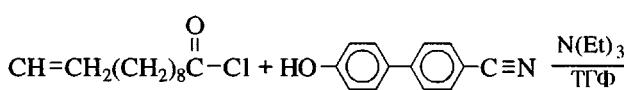
Рис. 4. Кривые ВЭЖХ дендримера четвертой генерации с концевыми аллильными группами Si_{61}^{64} (All) до (а) и после очистки (б) методом препаративной ВЭЖХ.

ся в результате побочных обменных процессов, протекание которых возможно при реакции гидросилирования². В пользу такого предположения свидетельствует также тот факт, что наличие побочного продукта практически не сказывается на спектре ЯМР ^1H .

Следует отметить, что побочный продукт накапливается в процессе синтеза при переходе от одной генерации к другой, что требует дополнительной тонкой очистки. В данном случае была произведена такая очистка дендримера четвертой генерации Si_{61}^{64} (All) (соединение VIII).

На рис. 4 приведены кривые ВЭЖХ дендримера Si_{61}^{64} (All) до и после очистки методом препаративной ВЭЖХ. Как видно, на кривой ВЭЖХ соединения VIII после очистки виден только один узкий пик, соответствующий чистому дендримеру.

Модификацию мезогенных групп осуществляли по схеме, представленной ниже.



(Pt-кат = $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PhCH}_2\text{N}]_2\text{Pt}(\text{NO}_2)$).

Как видно, целью модификации было получение соединения XIII, состоящего из трех структурных элементов: цианобифенильной мезогенной группы, ундеканового спейсера и концевой группы $\text{Si}-\text{H}$, способной реагировать с поверхностными группами аллильных дендримеров. Наличие длинного алифатического спейсера, состоящего из 11 метиленовых групп, должно облегчать формирование ЖК-мезофазы в конечных ЖК-дендримерах.

Синтез 4'-цианобифен-4-ил-10-ундеканоата (соединение XI) проводили по стандартной методике ацилированием 4'-цианобифен-4-ола хлорангидридом 10-ундекиловой кислоты в сухом ТГФ в присутствии триэтиламина. Выход хроматографически чистого продукта составил 80%.

² Побочные процессы, происходящие при синтезе карбосилановых дендримеров, требуют отдельного рассмотрения. Этому будет посвящена специальная статья, которая сейчас находится в стадии подготовки.

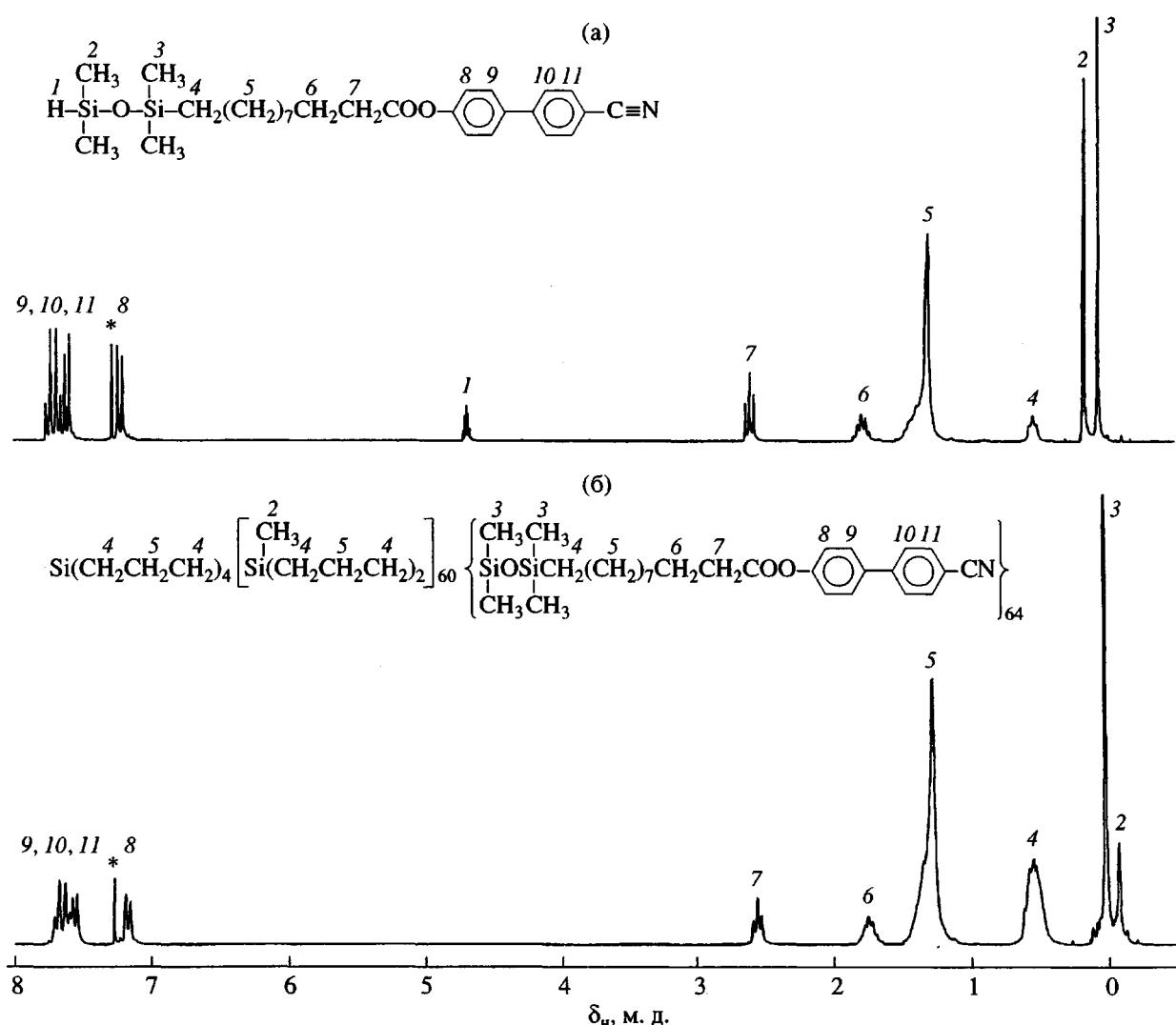


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H мезогенсодержащего фрагмента (соединение XIII) (а) и ЖК-дендримера четвертой генерации Si_{189}^{64} (UndCB) – соединения XVII (б). Звездочкой обозначен сигнал CDCl_3 (7.25 м.д.).

4'-Цианобифен-4-ил-11-(диметилхлорсилил)ундеканоат (соединение XII) получали гидросилилированием соединения XI диметилхлорсиланом в присутствии Pt-катализатора при нагревании. Полноту реакции контролировали методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . При этом в ИК-спектре исчезала полоса 1640 cm^{-1} , соответствующая колебаниям концевой двойной связи $\text{CH}=\text{CH}_2$ и появлялась полоса 1260 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{Si}-\text{CH}_3$. На спектре ЯМР ^1H исчезали сигналы протонов концевой двойной связи $\text{CH}=\text{CH}_2$: $\delta = 4.95$ м.д. (2Н, дублет дублетов) и $\delta = 5.80$ м.д. (1Н, мультиплет).

4-Цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилокси)ундеканоат (соединение XIII) получали согидролизом соединения XII без его предварительной очистки с 40-кратным мольным избытком диметилхлорсилана Me_2ClSiH и стехиометрическим ко-

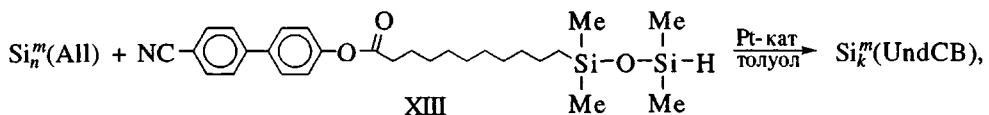
личеством пиридина и воды (в расчете на общее количество хлорсилильных групп). Выход хроматографически чистого продукта составил 72%.

Строение соединений XI, XII и XIII доказывали методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . На рис. 5а приведен спектр ЯМР ^1H соединения XIII. На нем видны характерные сигналы: мультиплет протона при атоме кремния $\text{Si}-\text{H}$ $\delta = 4.67$ м.д. (1Н), дублет метильных протонов $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ $\delta = 0.15$ м.д. (6Н), синглэт метильных протонов $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ $\delta = 0.05$ м.д. (6Н), триплет метиленовых протонов при атоме кремния $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$ $\delta = 0.52$ м.д. (2Н).

Соединение XIII использовали на третьем этапе синтеза – присоединении мезогенных групп к дендримерам с концевыми аллильными группами. Присоединение проводили по реакции гидросилилирования в присутствии Pt-катализатора.

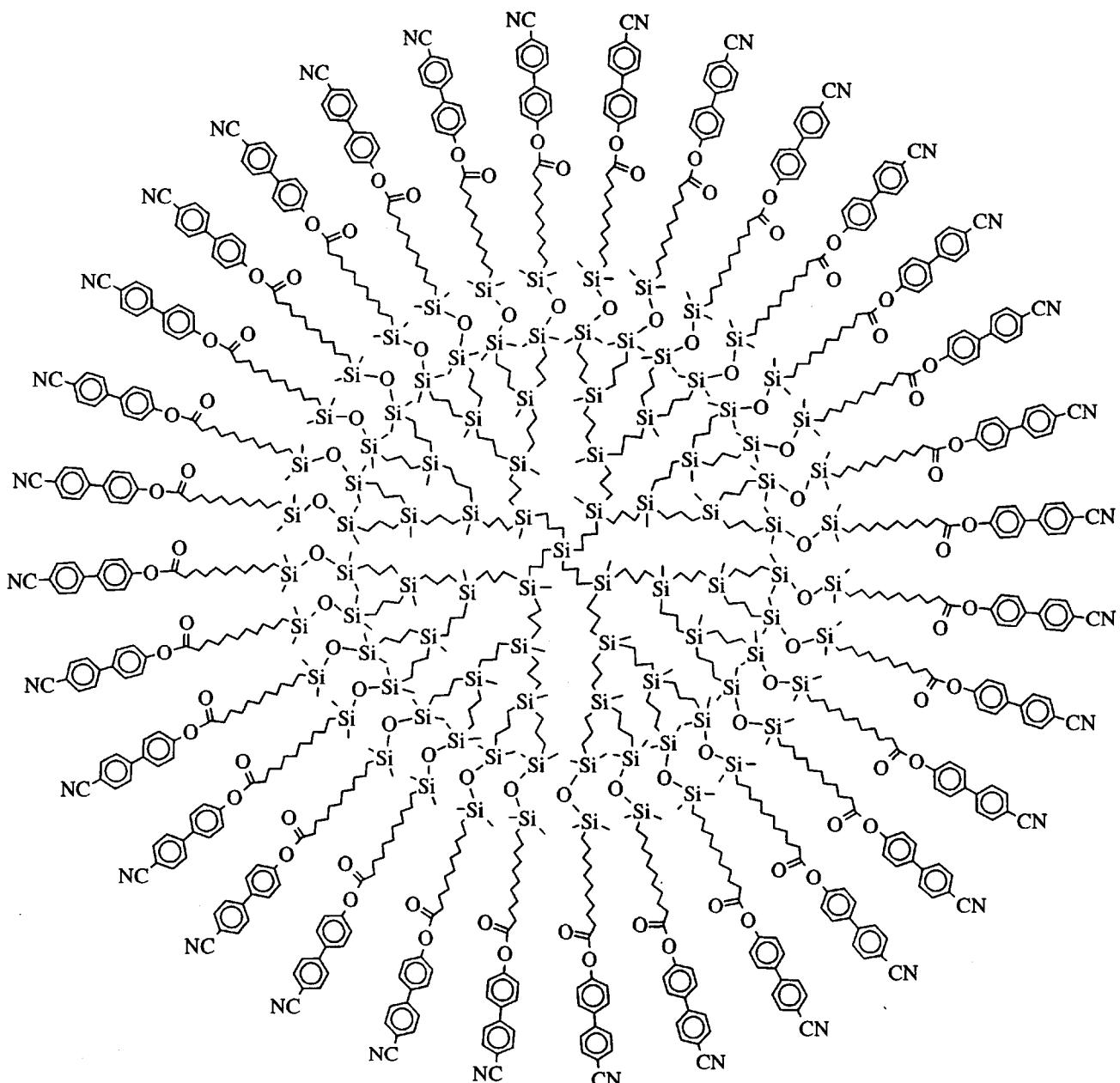
Ниже приведена схема присоединения мезогенсодержащего фрагмента к дендримерам с концевыми аллильными группами с образованием ЖК-дендримеров, а также структурная формула син-

тезированного ЖК-дendримера третьей генерации, содержащего 32 цианобифенильные мезогенные группы Si_{33}^{32} (UndCB).



где число концевых групп $m = 8, 16, 32, 64, 128$,
число атомов кремния $n = 5, 13, 29, 61, 125$

и $k = 21, 45, 93, 179, 381$ соответственно (см. таблицу).



Во всех случаях использовали 1.5-кратный избыток соединения XIII для гарантированного полного

присоединения мезогенных групп ко всем концевым аллильным группам дендримеров II, IV, VI, VIII и X.

Молекулярно-массовые характеристики карбосилановых дендримеров с концевыми аллильными и цианобифенильными группами

Дендример	Генерация	$M_{(т)}^*$	M_n (ГПХ)	M_w/M_n (ГПХ)	$M_n(\text{ГПХ})/M_{(т)}$
Si ₅ ⁸ (All)	G-1	697	661	1.01	0.94
Si ₁₃ ¹⁶ (All)	G-2	1707	1360	1.01	0.80
Si ₂₉ ³² (All)	G-3	3728	2470	1.01	0.66
Si ₆₁ ⁶⁴ (All)	G-4	7769	4170	1.01	0.54
Si ₁₂₅ ¹²⁸ (All)	G-5	15850	6380	1.01	0.40
Si ₂₁ ⁸ (UndCB)	G-1	4664	5710	1.01	1.22
Si ₄₅ ¹⁶ (UndCB)	G-2	9640	9050	1.02	0.94
Si ₉₃ ³² (UndCB)	G-3	19584	14500	1.02	0.74
Si ₁₈₉ ⁶⁴ (UndCB)	G-4	39454	20300	1.02	0.51
Si ₃₈₁ ¹²⁸ (UndCB)	G-5	79313	27200	1.02	0.34

* Теоретическая ММ, рассчитанная по структурной формуле.

Реакцию вели до полного исчерпания аллильных двойных связей. За ходом реакции следили по исчезновению сигналов в областях $\delta_1 = 4.80$ м.д. (квадруплет) и $\delta_2 = 5.74$ м.д. (мультиплет), соответствующих аллильным двойным связям при кремнии в спектрах ЯМР ¹H.

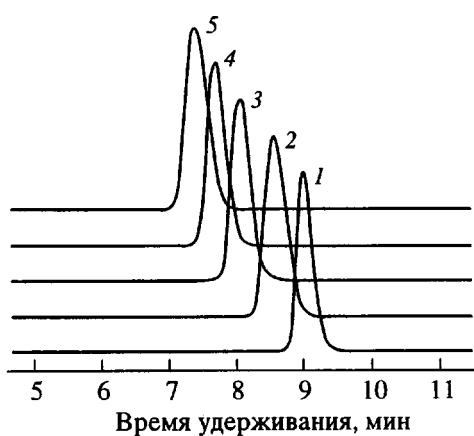


Рис. 6. ГПХ-кривые ЖК-дендримеров: 1 – Si₂₁⁸ (UndCB), 2 – Si₄₅¹⁶ (UndCB), 3 – Si₉₃³² (UndCB), 4 – Si₁₈₉⁶⁴ (UndCB), 5 – Si₃₈₁¹²⁸ (UndCB).

После завершения реакции избыток мезоген-содержащего силана XIII удаляли методом колоночной хроматографии на силикагеле для ЖК-дендримеров первой–третьей генераций (соединения XIV–XVI) и отмывали кипячением с метанолом для ЖК-дендримеров четвертой и пятой генераций (соединения XVII, XVIII).

Структуру всех полученных ЖК-дендримеров доказывали методом спектроскопии ЯМР ¹H. Так, на рис. 5б приведен ЯМР ¹H-спектр ЖК-дендримера четвертой генерации (соединение XVII). На нем соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов полностью соответствуют теоретически рассчитанным значениям (см. экспериментальную часть).

Следует отметить, что при увеличении номера генерации ЖК-дендримера происходят заметные изменения в спектрах ЯМР ¹H указанных соединений. При этом наблюдается не только уширение линий, характерное для всех полимерных систем, но и некоторые другие особенности, присущие дендримерам. Так, хим. сдвиги протонов мезогенной группы и спайсера, химически связанных с дендритным ядром, все больше и больше (на 0.03, 0.04 и 0.06 м.д. для генераций 3, 4 и 5 соответственно) отличаются от соответствующих хим. сдвигов свободной мезогенной группы, например в виде силана (соединение XIII) (рис. 5). Данный факт, по-видимому, указывает на то, что при увеличении номера генерации ЖК-дендримеров происходит увеличение плотности упаковки мезогенных групп в поверхностном слое структуры дендримера, приводящее к усилиению внутримолекулярного взаимодействия между ними. Это согласуется с литературными данными, из которых известно, что в случае плотных дендримеров хим. сдвиги на спектрах ЯМР сильно зависят от номера генерации [23–25]. В то же время для относительно рыхлых, неплотных дендримеров такой зависимости не наблюдается [26].

Индивидуальность и чистоту всех полученных ЖК-дендримеров доказывали методом ГПХ (таблица). На рис. 6 приведены ГПХ-кривые ЖК-дендримеров генераций 1–5 (соединения XIV–XVIII). Как видно, каждому из полученных ЖК-дендримеров соответствует узкий монодисперсный пик, что подтверждает (наряду с данными спектроскопии ЯМР ¹H) индивидуальность полученных соединений. Анализируя данные ГПХ, следует отметить, что с увеличением номера генерации соотношение ММ, полученной по ПС-стандарту, к теоретически рассчитанной ММ все более отклоняется от единицы как для дендримеров с аллильными концевыми группами, так и для ЖК-дендримеров (таблица). Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными по аналогичным системам [26]. В настоящее время известно, что дендримеры обладают меньшим

гидродинамическим объемом, чем их линейные аналоги, благодаря своей компактной архитектуре [2]. Уменьшение описанного выше соотношения свидетельствуют о том, что с увеличением номера генерации возрастает плотность молекул дендримеров, что приводит к уменьшению гидродинамического радиуса последних по сравнению с молекулами линейного ПС.

ЖК-дендримеры генераций 1–3 Si_{21}^8 (UndCB), Si_{45}^{16} (UndCB) и Si_{93}^{32} (UndCB) представляют собой неокрашенные рассеивающие свет очень вязкие жидкости с $T_{\text{пр}} \sim 90^\circ\text{C}$. ЖК-дендримеры генераций 4 и 5 Si_{189}^{64} (UndCB) и Si_{381}^{128} (UndCB) по своему физическому состоянию напоминают воск и плавятся при 109 и 120°C соответственно. Растворимость полученных ЖК-дендримеров в неполярных органических растворителях, таких как тетрахлорометан, бензол, толуол, существенно падает с увеличением номера генерации. Так, ЖК-дендримеры генераций 1 и 2 неограниченно растворимы в CCl_4 при комнатной температуре, а ЖК-дендример генерации 3 растворяется в этом растворителе только при нагревании до 35°C . При комнатной температуре ЖК-дендримеры генераций 1–3 неограниченно растворимы в толуоле, а начиная с генерации 4 образуется двухфазная система. В то же время все полученные соединения практически неограниченно растворимы в более полярных органических растворителях, таких как хлороформ, ТГФ, этилацетат. Данный факт и позволил охарактеризовать все полученные ЖК-дендримеры методами спектроскопии ЯМР ^1H и ГПХ.

Первые результаты исследования фазового состояния показывают, что все полученные ЖК-дендримеры с первой по пятую генерации действительно обладают двулучепреломлением в широком температурном интервале. При этом с увеличением номера генерации интервал существования ЖК-фазы возрастает. Подробное исследование фазового состояния полученных ЖК-дендримеров будет представлено в нашей следующей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах "Bruker WP-200" и "Bruker WP-250", 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 Хроматон-N-AW-HMDS (5% SE-30). ГПХ-анализ осуществляли на приборе KNAUER, колонка "Waters"

(8×300 мм), заполненная ультрастирогелем 1000 Å (7 мкм). Элюент ТГФ, детекторы рефрактометр Waters R-410 и УФ-спектрофотометр KNAUER. Алкенилсодержащие олигомеры очищали на колонке (20×300 мм), заполненной силикагелем-60 (фракция 40/60) производства фирмы "Merck". Элюент толуол. Для ТСХ-анализа использовали пластины Silufol UV-254. Препартивную ВЭЖХ вели на приборе KNAUER, колонка Vertex (32×250 мм), заполненная сферическим силикагелем Eurospher Si-100 (7 мкм). Для препартивной ГПХ использовали прибор KNAUER, колонка Waters (19×300 мм), заполненная ультрастирогелем 1000 Å (7 мкм).

Дивергентный синтез полифункциональных карбосилановых дендримеров

Синтез дендримеров осуществляли в атмосфере аргона с использованием тщательно осущеных гидридом кальция органических растворителей – *n*-гексана и ТГФ.

Дендример I– $\text{Si}_5^8(\text{Cl})$. К 50.0 г (2.6×10^{-1} г-моля) тетрааллилсилана добавляли 0.26 мл (1.3 × 10^{-6} г-моля) раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины в толуоле; при 90°C и перемешивании прикалывали 132 г (1.15 г-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 1628 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний двойной углерод-углеродной связи и по исчезновению в спектрах ЯМР ^1H сигналов протонов аллильной группы: $\delta_1 = 5.00$ (м, 2Н), $\delta_2 = 5.84$ (м, 1Н). После нагревания в течение 4 ч избыток метилдихлорсилана удаляли в вакууме (133 Па); остаток перегоняли в вакууме (133 Па). В результате получили 137.4 г (81.0%) 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. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = 0.720$ (м, 8Н), $\delta = 0.860$ (с, 12Н), $\delta = 1.220$ (т, 8Н), $\delta = 1.660$ (м, 8Н). Чистоту продукта контролировали методом ГЖХ; она соответствовала ~99%-ному содержанию основного вещества.

Дендример II– $\text{Si}_5^8(\text{All})$. К смеси 41 г (1.68 г-ат) стружки магния и 60 мл сухого ТГФ добавляли 5 мл хлористого аллила. После инициирования реакции при перемешивании в реакционный объем прикалывали раствор 100 г (1.53×10^{-1} г-моля) соединения I и 117.3 г (1.53 г-моля) хлористого аллила в смеси 250 мл сухого ТГФ и 125 мл *n*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей (60 – 65°C). По окончании перемешивания реакционную смесь перемешивали при 65°C

3.5 ч. Выпавший осадок $MgCl_2$ отфильтровывали, промывали на фильтре n -гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (133 Па) при 65°C. В результате получили 101.5 г (95.0%) соединения II, $n_D^{25} = 1.4987$. Чистота продукта ГЖХ соответствовала ~98%-ному содержанию основного вещества. Найдено, %: Si 19.82; C 68.43; H 10.65. Вычислено, %: Si 20.13; C 68.88; H 10.98. ЯМР 1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = -0.133$ (с, 12Н), $\delta = 0.400$ (м, 8Н), $\delta = 1.100$ (м, 8Н), $\delta = 1.366$ (т, 8Н), $\delta = 4.633$ (к, 2Н), $\delta = 5.500$ (м, 1Н).

Дендример III–Si₁₃¹⁶ (Cl). Аналогично методике получения дендримера I из 30.97 г (4.44×10^{-2} г-моля) соединения II и 49.0 г (4.26×10^{-1} г-моля) метилдихлорсилана в присутствии 0.16 мл раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины (1.19 г/л Pt) в толуоле, после вакуумирования (133 Па) при 100°C в течение 5 ч получено 68.64 г (95.5%) соединения III. Найдено, %: Si 22.62; C 35.69; H 6.80; Cl 34.65. Вычислено, %: Si 22.57; C 35.64; H 6.73; Cl 35.06.

Дендример IV–Si₁₃¹⁶ (AlI). Аналогично методике получения дендримера II из 68.15 г (4.21×10^{-2} г-моля) соединения III, 64.48 г (8.42×10^{-1} г-моля) хлористого аллила и 22.54 г (9.26×10^{-1} г-ат) магния получено 68.60 г (95.4%) сырого соединения IV. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле 3.10 г продукта (элюент толуол) получили 2.62 г (84%) хроматографически чистого соединения IV. Найдено, %: Si 21.46; C 67.43; H 11.07. Вычислено, %: Si 21.38; C 67.52; H 11.10. ЯМР 1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = 0.060$ (с, 12Н), $\delta = 0.133$ (с, 24Н), $\delta = 0.800$ (м, 48Н), $\delta = 1.450$ (м, 24Н), $\delta = 1.660$ (д, 32Н), $\delta = 4.925$ (к, 32Н), $\delta = 5.850$ (м, 16Н).

Дендример V–Si₂₉³² (Cl). Аналогично методике получения дендримера I из 32.88 г (1.92×10^{-2} г-моля) соединения IV и 42.53 г (3.69×10^{-1} г-моля) метилдихлорсилана в присутствии 0.17 мл раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины (1.19 г/л Pt) в толуоле, после вакуумирования (133 Па) при 100°C в течение 5 ч получено 67.25 г (98.5%) соединения V. Найдено, %: Cl 31.51. Вычислено, %: Cl 31.97.

Дендример VI–Si₂₉³² (AlI). Аналогично методике получения дендримера II из 66.74 г (1.88×10^{-2} г-моля) соединения V, 62.18 г (8.12×10^{-1} г-моля) хлористого аллила и 21.70 г (8.92×10^{-1} г-ат) магния получено 69.21 г (98.7%) сырого соединения VI. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле 5.00 г продукта (элюент толуол) получили 4.05 г (81%) хроматографически чистого соединения VI. Найдено, %: Si 21.98; C 67.41; H 11.11. Вычислено, %: Si 21.85; C 67.01; H 11.14. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 250 МГц): $\delta = -0.076$ (с, 36Н),

$\delta = -0.021$ (с, 48Н), $\delta = 0.546$ (м, 128Н), $\delta = 1.308$ (м, 56Н), $\delta = 1.535$ (д, 64Н), $\delta = 4.809$ (к, 64Н), $\delta = 5.745$ (м, 32Н).

Дендример VII–Si₆₁⁶⁴ (Cl). Аналогично методике получения дендримера I из 31.62 г (8.48×10^{-3} г-моля) соединения VI и 37.47 г (3.25×10^{-1} г-моля) метилдихлорсилана в присутствии 0.17 мл раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины (1.19 г/л Pt) в толуоле, после вакуумирования (133 Па) при 100°C в течение 5 ч получили 61.62 г (98.0%) соединения VII. Найдено, %: Cl 30.23. Вычислено, %: Cl 30.62.

Дендример VIII–Si₆₁⁶⁴ (AlI). Аналогично методике получения дендримера II из 61.50 г (8.30×10^{-3} г-моля) соединения VII, 56.00 г (7.31×10^{-1} г-моля) хлористого аллила и 19.60 г (8.05×10^{-1} г-ат) магния получили 62.23 г (96.5%) сырого соединения VIII. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле 45.55 г продукта (элюент толуол) получили 33.52 г (73.5%) чистого соединения VIII. После дополнительной очистки методом препаративной ВЭЖХ 26.96 г соединения VIII получили 13.47 г (50.0%) хроматографически чистого вещества. Найдено, %: Si 22.00; C 66.53; H 11.12. Вычислено, %: Si 22.05; C 66.79; H 11.16. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 250 МГц): $\delta = -0.085$ (с, 84Н), $\delta = -0.028$ (с, 96Н), $\delta = 0.537$ (м, 240 Н), $\delta = 1.294$ (м, 120Н), $\delta = 1.530$ (д, 128Н), $\delta = 4.805$ (к, 128Н), $\delta = 5.740$ (м, 64Н).

Дендример IX–Si₁₂₅¹²⁸ (Cl). К раствору 5.02 г (6.46×10^{-3} г-моля) соединения VIII в 5.0 мл сухого n -гексана добавили 10 мкл РС-072³ и при комнатной температуре и перемешивании прикалывали 6.43 г (5.58×10^{-2} г-моля) метилдихлорсилана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре ~40 ч. После вакуумирования (133 Па) при 100°C в течение 5 ч получили 9.61 г (98.3%) соединения IX. Найдено, %: Cl 29.61. Вычислено, %: Cl 29.99.

Дендример X–Si₁₂₅¹²⁸ (AlI). Аналогично методике получения дендримера II из 9.50 г (6.28×10^{-4} г-моля) соединения IX, 10.47 г (1.37×10^{-1} г-моля) хлористого аллила и 6.60 г (2.71×10^{-1} г-ат) магния получили 9.80 г (98.5%) сырого соединения X. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле 1.08 г продукта (элюент толуол) получили 0.84 ч (77.8%) хроматографически чистого соединения X. Найдено, %: Si 22.32; C 66.41; H 11.14. Вычислено, %: Si 22.14; C 66.68; H 11.17. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 250 МГц): $\delta = -0.083$ (с, 180Н), $\delta = -0.028$ (с, 192Н), $\delta = 0.577$ (м, 496Н),

³ Раствор комплекса платины с дивинилтетраметилдисилоксаном в ксиололе; концентрация Pt⁰ ~ 3–3.5%.

$\delta = 1.329$ (м, 248Н), $\delta = 1.531$ (д, 256Н), $\delta = 4.802$ (к, 256Н), $\delta = 5.742$ (м, 128Н).

Модификация мезогенных групп

4'-Цианобифен-4-ил-10-ундеканоат – соединение XI. К раствору 2.40 г (1.23×10^{-2} г-моля) 4-гидрокси-4'-цианобифенила и 2.10 мл (1.23×10^{-2} г-моля) N-этилдиизопропиламина в 30 мл сухого ТГФ при перемешивании и температуре 0°C при капывали раствор 2.49 г (1.23×10^{-2} г-моля) хлорангидрида 10-ундекиленовой кислоты в 10 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего добавляли 300 мл свежеперегнанного хлороформа и 30 мл воды. Слой хлороформа промывали водой, затем раствором бикарбоната натрия и снова водой до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме, остаток трижды перекристаллизовывали из этанола. Выход 3.55 г (80.1%). $T_{N-I}^4 = 71^\circ\text{C}$ (по лит. данным [27] $T_{N-I} = 73^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = 1.323$ (м, 10Н); $\delta = 1.760$ (м, 2Н); $\delta = 2.028$ (м, 2Н); $\delta = 2.585$ (т, 2Н); $\delta = 4.954$ (м, 2Н); $\delta = 5.797$ (м, 1Н); $\delta = 7.190$ (д, 2Н), $\delta = 7.580$ (д, 2Н), $\delta = 7.676$ (к, 4Н).

4'-Цианобифен-4-ил-11-(диметилхлорсилил)ундеканоат – соединение XII. Реакционную смесь, состоящую из 3.55 г (9.83×10^{-3} г-моля) соединения XI, 1.86 г (1.97×10^{-2} г-моля) диметилхлорсилана и 10 мкл (1.0×10^{-7} г-моля Pt) раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины в толуоле, нагревали в закрытом сосуде при 95°C в течение 72 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению в ИК-спектрах полосы поглощения в области 1640 cm^{-1} и по исчезновению в спектрах ЯМР ^1H сигналов протонов концевой двойной углерод-углеродной связи: $\delta_1 = 4.95$ (м, 2Н), $\delta_2 = 5.80$ (м, 1Н). После завершения реакции смесь вакуумировали (133 Па) в течение 2 ч. Выход 4.39 г (98%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = 0.395$ (с, 6Н), $\delta = 0.811$ (т, 2Н), $\delta = 1.294$ (с, 14Н), $\delta = 1.765$ (м, 2Н), $\delta = 2.580$ (т, 2Н), $\delta = 7.190$ (д, 2Н), $\delta = 7.580$ (д, 2Н), $\delta = 7.676$ (к, 4Н).

4'-Цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканоат – соединение XIII. К раствору 2.20 г (4.83×10^{-3} г-моля) соединения XII и 18.27 г (0.193 г-моля) диметилхлорсилана в 35 мл сухого ТГФ при интенсивном перемешивании при капывали раствор 7.83 г (9.90×10^{-2} г-моля) пиридина и 1.8 мл (9.90×10^{-2} г-моля) воды в 15 мл ТГФ. После окончания прикапывания в реакционную смесь добавляли 7.80 г (9.86×10^{-2} г-моля) пиридина до pH 5. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, после чего до-

бавляли 300 мл хлороформа и 50 мл воды. Слой хлороформа промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме. Полученное вещество очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем ("Merck", 40–60 меш), элюент толуол. Выход 1.67 г (69.6%). $T_{S-I}^5 = 67^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = 0.047$ (с, 6Н), $\delta = 0.150$ (д, 6Н), $\delta = 0.516$ (т, 2Н), $\delta = 1.280$ (м, 14Н), $\delta = 1.761$ (м, 2Н), $\delta = 2.578$ (т, 2Н), $\delta = 4.665$ (м, 1Н), $\delta = 7.190$ (д, 2Н), $\delta = 7.580$ (д, 2Н), $\delta = 7.676$ (к, 4Н).

Синтез ЖК-дендримеров

ЖК-дендример XIV-Si₂₁⁸ (UndCB). Реакционную смесь, состоящую из 0.193 г (2.78×10^{-4} г-моля) дендритной карбосилановой матрицы Si₅⁸ (All) (соединение II), 1.60 г (3.32×10^{-3} г-моля) соединения XIII, 0.03 мл (1.95×10^{-7} г-моля) раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины в толуоле, нагревали в закрытом сосуде при 100°C в течение 48 ч. После вакуумирования на масляном насосе (133 Па) конечный продукт очищали от избытка силана XIII хроматографически на колонке, заполненной силикагелем ("Merck", 40–60 меш), элюент толуол. Окончательную хроматографическую очистку проводили, используя в качестве элюента смесь толуол : этилацетат 10 : 1. Выход 1.15 г (90%). ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = 0.10$ (с, 12Н); $\delta = 0.20$ (с, 96Н); $\delta = 0.80$ (м, 64Н); $\delta = 1.50$ (м, 124Н); $\delta = 1.90$ (м, 16Н); $\delta = 2.80$ (т, 16Н); $\delta = 7.20$ (д, 16Н); $\delta = 7.70$ (м, 48Н).

ЖК-дендример XV-Si₄₅¹⁶ (UndCB). Аналогично методике получения дендримера XIV из 0.246 г (1.56×10^{-4} г-моля) дендритной карбосилановой матрицы Si₁₃¹⁶ (All) (соединение IV) и 1.88 г (3.78×10^{-3} г-моля) соединения XIII в присутствии 0.05 мл раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины (1.19 г/л Pt) в толуоле, после хроматографической очистки получили 1.35 г (90.5%) соединения XV. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.068$ (с, 36Н); $\delta = 0.034$ (с, 192Н); $\delta = 0.542$ (м, 112Н); $\delta = 1.290$ (м, 268Н); $\delta = 1.724$ (м, 32Н); $\delta = 2.570$ (т, 32Н); $\delta = 7.180$ (д, 32Н); $\delta = 7.568$ (д, 32Н); $\delta = 7.663$ (м, 96Н).

ЖК-дендример XVI-Si₉₃³² (UndCB). Аналогично методике получения дендримера XIV из 0.234 г (6.29×10^{-5} г-моля) дендритной карбосилановой матрицы Si₂₉³² (All) (соединение VI) и 1.20 г (2.42×10^{-3} г-моля) соединения XIII в присутствии

⁴ Температура перехода нематическая мезофаза *N*–изотропный расплав I.

⁵ Температура перехода смектическая *A*-мезофаза *S*–изотропный расплав I.

0.05 мл раствора бис-(триоктилбензиламино)тетрагидропиритоплатины (1.19 г/л Pt) в толуоле, получено 0.793 г (64.5%) соединения XVI. После хроматографической очистки методом препаративной ГПХ из 0.729 г продукта получено 0.333 г (64.7%) хроматографически чистого соединения XVI. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.038$ (с, 84Н); $\delta = 0.029$ (с, 384Н); $\delta = 0.537$ (м, 240Н); $\delta = 1.282$ (м, 568Н); $\delta = 1.713$ (м, 64Н); $\delta = 2.559$ (т, 64Н); $\delta = 7.171$ (д, 64Н); $\delta = 7.559$ (д, 64Н); $\delta = 7.654$ (м, 192Н).

ЖК-дендрипер XVII–Si₁₈₉⁶⁴ (UndCB). Реакционную смесь, состоящую из 0.244 г (3.14×10^{-5} г-моля) дендритной карбосиленовой матрицы Si₆₁⁶⁴ (All) (соединение VIII), 1.50 г (3.02×10^{-3} г-моля) соединения XIII, 5 мкл РС-072 и 10 мл сухого толуола, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в токе аргона в течение 48 ч. После завершения реакции реакционную смесь пропускали через 10 г сухого силикагеля для дезактивации катализатора; элюент ТГФ. Продукт отмывали от избытка соединения XIII кипячением с метанолом по стандартной методике. Выход 0.98 г (82%). Чистота 92.5% (ГПХ). Для полной очистки продукта от высокомолекулярной примеси использовали метод дробного осаждения из бензола. Из 0.625 г продукта получили 0.538 г (86%) хроматографически чистого соединения XVII. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.081$ (с, 180Н); $\delta = 0.019$ (с, 768Н); $\delta = 0.535$ (м, 624Н); $\delta = 1.264$ (м, 1144Н); $\delta = 1.728$ (м, 128Н); $\delta = 2.539$ (т, 128Н); $\delta = 7.151$ (д, 128Н); $\delta = 7.542$ (д, 128Н); $\delta = 7.635$ (м, 384Н).

ЖК-дендрипер XVIII–Si₃₈₁¹²⁸ (UndCB). Аналогично методике получения дендримера XVII из 0.096 г (6.06×10^{-6} г-моля) дендритной карбосиленовой матрицы Si₁₂₅¹²⁸ (All) (соединение X), 0.577 г (1.16×10^{-3} г-моля) соединения XIII и 3 мкл РС-072 после кипячения в метаноле получили 0.350 г (73%) продукта чистоты 90.0% (ГПХ). После хроматографической очистки методом препаративной ГПХ из 0.241 г продукта получено 0.201 г (83.4%) хроматографически чистого соединения XVIII. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.086$ (с, 372Н); $\delta = 0.013$ (с, 1536Н); $\delta = 0.530$ (м, 1264Н); $\delta = 1.253$ (м, 2296Н); $\delta = 1.711$ (м, 256Н); $\delta = 2.522$ (т, 256Н); $\delta = 7.133$ (д, 256Н); $\delta = 7.521$ (д, 256Н); $\delta = 7.611$ (м, 768Н).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S., Kostromin S.G. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V., Lam Lui. New York: Springer, 1994. P. 77.
2. Tomalia D.A., Durst H.D. // Top. Curr. Chem. 1993. V. 165. P. 193.
3. 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.
4. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Boiko N.I., Muzafov A.M., Shibaev V.P. // Proc. on III Int. Symp. on Polymers for Advanced Technologies (PAT'95). Piza, 1995. P. 207.
5. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
6. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Соркин А.А., Эссекс Дж., Лакхарт Дж., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Тез. докл. Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах (К 90-летию академика В.А. Каргина)". Москва, 1997. С. 2-70.
7. Percec V., Chu P., Ungar G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 11441.
8. Frey H., Mulhaupt R., Lorenz K., Rapp U., Mayer-Posner F.J. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 73. P. 127.
9. Frey H., Lorenz K., Mulhaupt R. // Macromol. Symp. 1996. V. 102. P. 19.
10. Lorenz K., Holter D., Stuhn B., Muhaup R., Frey H. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 414.
11. Percec V., Kawasumi M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 15. P. 3843.
12. Percec V., Chu P., Kawasumi M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4441.
13. Bauer S., Fisher H., Ringsdorf H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. № 11. P. 1589.
14. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Platé N.A. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. P. 651.
15. Platé N.A., Shibaev V. P. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987. P. 310.
16. Kostromin S.G., Tal'roze R.V., Shibaev V.P., Platé N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 803.
17. Gennes P.G., Hervet H. // J. Phys. Lett. 1983. V. 44. L. 351.
18. Lescanec R.L., Muthucumar M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2280.
19. Ryumtsev E.I., Evlampieva N.P., Lezov A.V., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liquid Crystals (in press).
20. Zhou L.L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
21. 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.
22. Lorenz K., Mulhaupt R., Frey H., Rapp U., Meyer-Posner F.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6657.
23. Wooley K.L., Hawker C.J., Frechet J.M.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans I. 1991. № 4. P. 1059.

24. Wooley K.L., Hawker C.J., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 4252.
25. Morikawa A., Kakimoto M., Imai J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 24. P. 6324.
26. Balagurusami V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 1539.
27. Krucke B., Schossarec M., Zaschke H. // *Acta Polymerica*. 1988. B. 39. № 11. S. 610.

Synthesis of Carbosilane Liquid-Crystalline Dendrimers of the First–Fifth Generations Containing Terminal Cyanobiphenyl Groups

S. A. Ponomarenko*, E. A. Rebrov**, N. I. Boiko*,
A. M. Muzafarov**, and V. P. Shibaev*

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

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

Abstract—Carbosilane LC dendrimers of the first–fifth generations containing 8, 16, 32, 64, and 128 cyanobiphenyl terminal mesogenic groups, respectively, were synthesized according to the divergent scheme. The synthesis of both the starting carbosilane dendrimers with the terminal allylic groups and the resulting LC compounds is described. The synthetic method is based on a Grignard reaction–hydrosilylation cycle, and silane bearing cyanobiphenyl groups linked via a spacer of 11 methylene groups is added at the last stage of synthesis. The structure and the individuality of all the new dendrimers were established by NMR spectroscopy and gel-permeation chromatography. All the resulting dendrimers display LC mesophase in a wide temperature range.