

УДК 541.64:547(128'1+245)

КАРБОСИЛАНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ С ЭКРАНИРОВАННЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ¹

© 2000 г. Е. В. Гетманова*, Е. А. Ребров*, В. Д. Мякушев*, Т. Б. Ченская*,
М. J. Krupers**, А. М. Музаров*

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

**TNO Institute of Industrial Technology Materials, Technology Division
De Wielen 6 PO Box 6235 5600 HE Eindhoven, The Netherlands

Поступила в редакцию 16.11.1999 г.
Принята в печать 12.01.2000 г.

Представлены два варианта синтеза карбосилановых дендримеров с гидроксисилильными функциональными группами. Анализ физического и химического взаимодействий гидроксильных групп методами ИК-спектроскопии и ГПХ позволил сделать заключение о степени участия гидроксильных групп во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. Различия в расположении гидроксильных групп по отношению к экранирующим метилбидецилсилильным структурным фрагментам определяют наличие или отсутствие межмолекулярной конденсации функциональных дендримеров.

Показано, что в определенных случаях гидроксильные группы внутренней сферы, не участвующие в реакциях между дендримерами, доступны для исчерпывающего взаимодействия с низкомолекулярными реагентами.

ВВЕДЕНИЕ

Карбосилановые дендримеры в последнее время стали объектом повышенного внимания благодаря особенностям их химической природы и хорошо контролируемому синтезу [1–7]. Многочисленные производные дендримеров этого типа, начиная с функциональных, используемых в качестве многоцентровых разветвляющих центров [1, 8, 9], и заканчивая жидкокристаллическими [10–13], получены благодаря устойчивому молекулярному скелету и высокой активности функциональных групп.

Среди исследований, направленных на получение функциональных производных, особое место занимают работы по синтезу гидрофильных и водорастворимых карбосилановых дендримеров. В известной мере это отражает общий интерес к дифильным полимерным системам и к дифильным дендримерам в частности [14–16]. И если для

гидрофильных полиамидоаминных дендримеров актуальным является наращивание гидрофобной кремнийуглеродной “шубы” [15], то для гидрофобных карбосилановых дендримеров основные усилия направлены на создание гидрофильной оболочки вокруг гидрофобного кремнийуглеродного ядра [17–21].

Помимо основной задачи – создания дендримеров с тонко регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом – не меньший интерес вызывает и информация о строении и свойствах дендримеров, которая может быть при этом получена. Изучение поведения гидроксильных групп в составе карбосиланового дендримера методами ИК-спектроскопии и молекулярных пленок с помощью сканирующей микроскопии атомных сил позволяет получить информацию о подвижности молекулярного скелета и его ориентационной и конформационной гибкости [14, 16, 19]. Сам факт дифильности дендримеров, построенных по принципу ядро–оболочка, свидетельствует, по-видимому, о доступности внутренней сферы дендримера для молекул растворителя.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33283а и 99-03-33379а).

Принципиально задачу получения водорастворимых карбосилановых дендримеров удалось решить путем введения ионных функций в периферийную область структуры дендритных молекул [21]. В то же время изучение особенностей внешней и внутренней структуры дендримеров, имеющих в своем составе нейтральные гидроксильные группы, по-прежнему представляется перспективным. Развитие этого подхода может заметно обогатить представления о подвижности элементов внутренней структуры и доступности функциональных групп дендримеров. Такие данные представляют особый интерес в связи с наметившейся тенденцией к активному использованию внутренней сферы дендримеров [22].

Действительно, использование внутреннего пространства дендримеров стало еще одной областью их применения, основанной на уникальных особенностях молекулярной структуры этих веществ. В отличие от цитируемых выше работ, эксплуатировавших высокую функциональность внешнего слоя, в работах по молекулярному капсулированию внутреннее пространство дендримера использовали как своеобразный молекулярный контейнер, заполненный молекулами органического красителя, химически не связанного со структурой дендримера [23]. В этом случае внутреннее пространство молекул дендримера играет пассивную роль, а их внешний слой выполняет функцию полупроницаемой мембранны, пропускающей молекулы растворителя и не пропускающей молекулы закапсулированного вещества.

В качестве развития такого подхода и перехода к активному использованию внутренней сферы можно рассматривать работы по химии внутреннего пространства дендримера в качестве молекулярного реактора [24, 25]. В одной из первых работ по "активизации" внутренней структуры дендримера элементы молекулярного скелета использовали для взаимодействия с мономерными реагентами с образованием внутримолекулярных комплексов [25]. Не менее перспективными выглядят и совсем новые данные по нейтрализации третичных атомов азота в структуре полиамида-минного дендримера полимерной поликислотой, свидетельствующие о доступности элементов внутренней структуры дендримеров для химических взаимодействий [26].

Другим примером реализации концепции активной внутренней сферы являются результаты работы [27], в которой описан синтез полилитиевых производных карбосилановых дендримеров, свободных, в отличие от обычных литиевых производных, от межмолекулярной агрегации. В этом случае принадлежность элементов структуры к

внутренней или внешней сфере дендримера имеет вполне конкретное значение, которое может быть определено по участию данного элемента структуры в межмолекулярном взаимодействии с молекулами соседних дендримеров. Дальнейшее развитие концепции активной внутренней сферы за счет введения гидроксильных функций во внутреннюю структуру дендримера позволит получить информацию не только о возможности или невозможности химического взаимодействия между ними, но также о степени их ассоциированности в различных условиях.

Цель настоящей работы – синтез карбосилановых дендримеров с гидроксильными группами во внутренней сфере и изучение степени доступности этих групп для внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

В ходе выполнения работы были синтезированы два карбосилановых дендримера с гидроксильными группами у атомов кремния. Изменение расстояния гидроксильных групп от поверхностного слоя дендримера, осуществляемого введением спейсера, позволило оценить доступность реакционных центров для химического взаимодействия с молекулами соседних дендримеров, а оценка конверсии функциональных групп во внутримолекулярных реакциях свидетельствовала о некоторой подвижности функциональных групп во внутренней сфере дендримера. Полученная информация была также подтверждена и дополнена данными по исследованию ИК-спектров гидроксильных производных карбосилановых дендримеров.

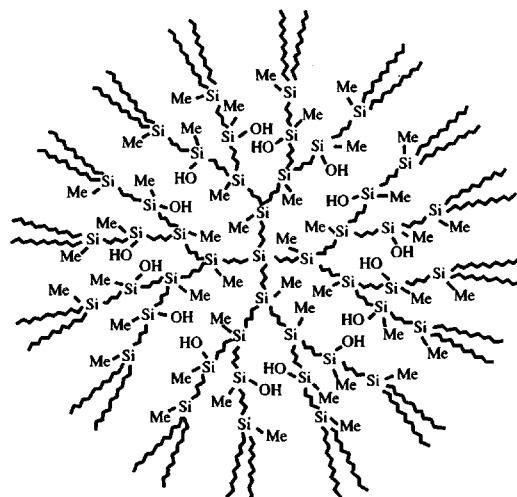
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез карбосиланового дендримера со связями Si–OH во внутренней сфере

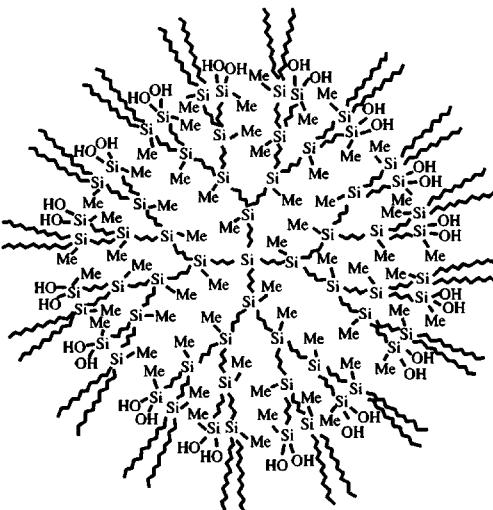
Введение метилбидецилсилильных фрагментов во внешнюю сферу полиаллилкарбосиланового дендримера обеспечивает эффективное разделение структуры дендримера на внешнюю, сформированную введенными децильными группами, и внутреннюю, представленную собственной структурой исходного дендримера. Как было показано ранее, каждая из незамещенных функциональностей лишина возможности участия в межмолекулярных взаимодействиях с соответствующими фрагментами соседних дендримеров, сохраняя высокую реакционную способность по отношению к мономерным реагентам [28]. Исходя из этого, для генерации гидроксильных групп во внутренней сфере оказалось возможным использовать реакции β -рас-

пада, являющиеся составной частью электрофильного присоединения по непредельным группам при атоме кремния [29].

Ниже показаны структуры полученных дендримеров с гидроксильными группами во внутренней сфере.

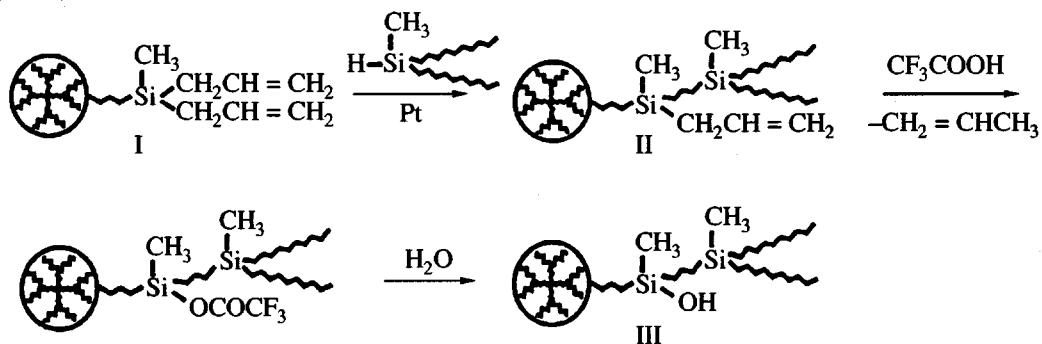


III



IV

Последовательность химических операций приведена на примере фрагмента молекулярной структуры дендримера III

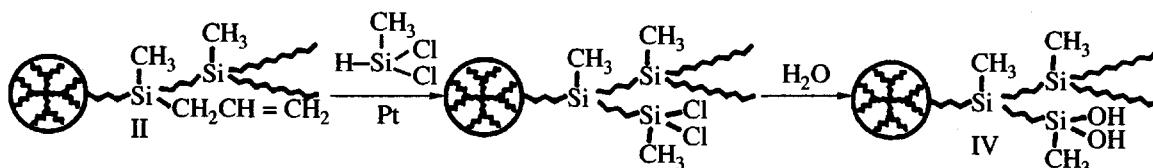


Присоединение метилбидецилсилана проходит с достаточно высокой избирательностью по одной из аллильных групп, как это было показано ранее [28]. Взаимодействие с трифторуксусной кислотой сопровождается присоединением молекулы кислоты по двойной связи и последующей перегруппировкой с выделением пропена, известной как β -распад [29]. По данным ПМР-спектроскопии, конверсия двойных связей в этом процессе достигала 95–97% (для достижения полноты превращения реакционную массу прогревали до 60°C). Завершающая стадия приведенного на схеме процесса – гидролиз трифторацетокси-групп, про-

текала количественно. Во избежание возможной конденсации гидроксильных групп гидролиз проводили в разбавленном растворе с использованием больших избытков воды.

Синтез карбосиланового дендримера с фрагментами $-(CH_2)_3-Si-(OH)_2$ во внутренней сфере

Схема синтеза второго гидроксилсодержащего дендримера была изменена:



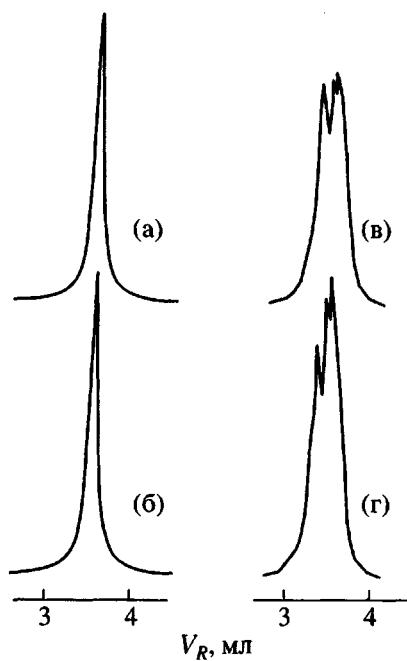


Рис. 1. Кривые ГПХ дендримера III (а); дендримера III после кипячения в толуоле (б); дендримера IV (в) и дендримера IV после кипячения в толуоле (г).

Сразу после создания метилбидецильной внешней сферы оставшиеся аллильные группы гидросилировали метилдихлорсиланом до полной конверсии аллильных групп, а полученное дихлорсilyльное производное осторожно гидролизовали при большом разбавлении.

Исследование полученных гидроксильных производных

Главной особенностью синтезированных гидроксильных производных карбосилановых дендримеров является тот факт, что гидроксильные группы расположены непосредственно у атомов кремния. В отличие от спиртовых гидроксильных групп они, как известно, склонны к конденсации, протекающей с отщеплением воды и образованием силоксановой связи [30, 31]. Высокая реакционная способность гидроксильных групп в синтезированных дендримерах позволяет оценить эффективность внешнего защитного слоя, роль которого заключается в затруднении межмолекулярных взаимодействий функциональных групп внутренней сферы дендримера. На рис. 1 приведены кривые ГПХ для полученных образцов. Хорошо видно, что молекулярно-массовые характеристики дендримера III после кипячения в толуоле не изменились. Этот факт является прямым доказательством отсутствия реакций между дендримерами,

а следовательно, и того, что дендримеры с более глубоким расположением гидроксильных групп не склонны к межмолекулярным контактам и не образуют химической связи между дендримерами даже в условиях повышенной температуры (рис. 1а, 1б).

В случае дендримера IV с меньшей глубиной расположения гидроксильных групп в ходе его получения наблюдается образование продуктов межмолекулярного взаимодействия. Методом ГПХ отчетливо детектируются димеры и тримеры, а после прогревания в блоке без растворителя до температуры 100–110°C наблюдалось образование свитого нерастворимого полимера. Кипячение дендримера IV в разбавленном растворе в толуоле приводит к образованию полностью растворимого продукта (рис. 1в, 1г). Такое поведение дендримера IV свидетельствует о том, что в зависимости от условий конденсация гидроксильных групп может протекать либо с преобладанием межмолекулярных процессов, и именно в таком случае мы наблюдаем гелеобразование в ходе гидролитической поликонденсации, либо преимущественно внутримолекулярно, и тогда функциональные группы расходуются главным образом на формирование внутримолекулярных циклов и лишь незначительная часть из них участвует во взаимодействии с соседними дендримерами. На рис. 2 показана схема гидролитической конденсации дендримера IV, приводящая в зависимости от условий к внутримолекулярному циклообразованию, либо, в случае межмолекулярного взаимодействия, к образованию сетчатой структуры.

Первому случаю соответствует наблюдаемое методом ИК-спектроскопии полное исчерпание гидроксильных групп в ходе поликонденсации в разбавленном растворе (рис. 3). При этом исследуемая система остается не только полностью растворимой, но и практически не увеличивает (по данным ГПХ) молекулярную массу (рис. 1в, 1г). Только полное преобладание процессов внутримолекулярного (в данном случае внутридендримерного) циклообразования может объяснить исчерпание функциональных групп при неизменной ММ.

Учитывая, что гидроксильные группы у атомов кремния в поверхностном слое молекулярной структуры дендримеров обеспечивают эффективное сшивание полигидроксильных производных [30, 31], можно полагать, что в дендримере IV функции расположены как раз на границе максимально возможного взаимопроникновения молекул дендримера. В связи с этим в зависимости от условий гидролитической конденсации они могут реализоваться во внутри- или межмолекулярных реакциях.

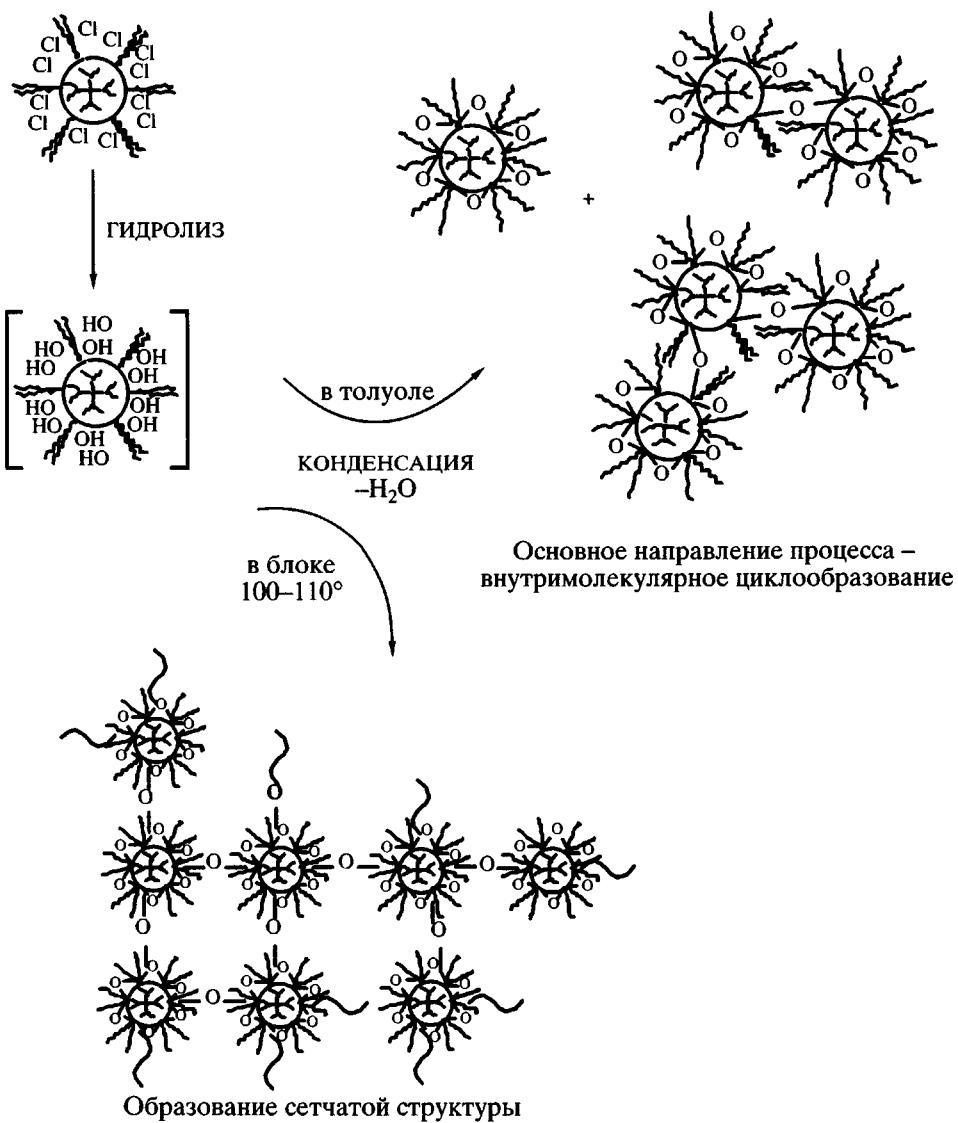


Рис. 2. Гидролитическая конденсация дендримера IV.

Хорошо коррелируют с приведенными данными результаты исследования ИК-спектров в области валентных колебаний гидроксильных групп. Анализ спектров, представленных на рис. 4, показывает, что для дендримера III как в блоке, так и в растворе характерно наличие значительного количества неассоциированных гидроксильных групп (интенсивная узкая полоса в области 3700 cm^{-1}), в то время как для дендримера IV их существенно меньше.

К очень интересным результатам приводят сравнение интенсивности соответствующих полос у образцов гидроксилсодержащих дендримеров до и после прогревания.

В случае дендримера III процесс протекает внутримолекулярно при нагревании как в блоке, так и при кипячении в растворителе. При этом конверсия гидроксильных групп детектируема, но незначительна, наблюдается лишь небольшое уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей колебаниям гидроксильной группы (рис. 5). Для дендримера IV, как было отмечено выше, условия конденсации заметно влияют на наличие или отсутствие межмолекулярных взаимодействий. При этом и в растворе, и в блоке достигается высокая конверсия гидроксильных групп. В ИК-спектре резко падает интенсивность полосы поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп (рис. 3).

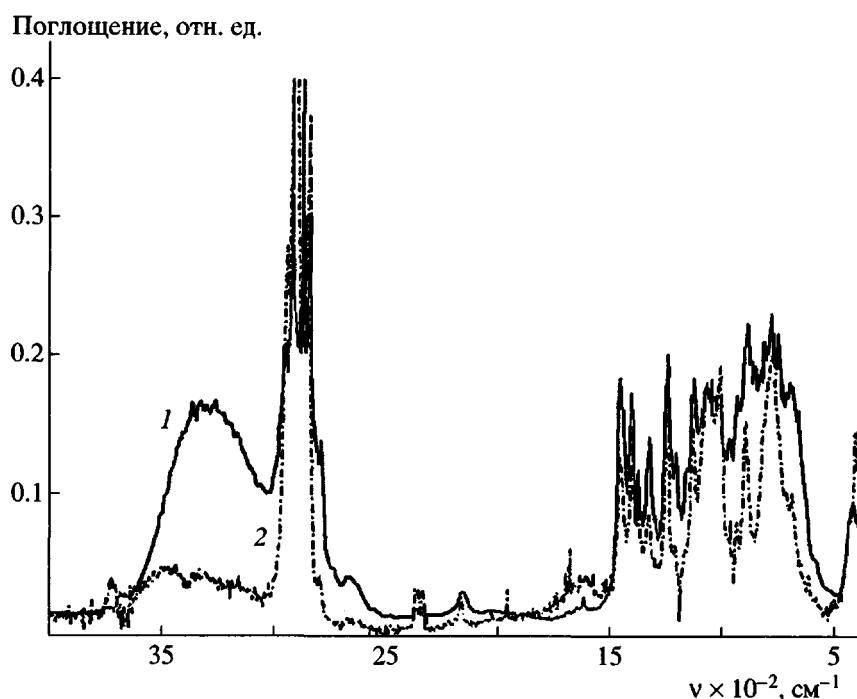


Рис. 3. ИК-спектры дендримера IV в блоке до прогревания (1) и после кипячения в толуоле (2).

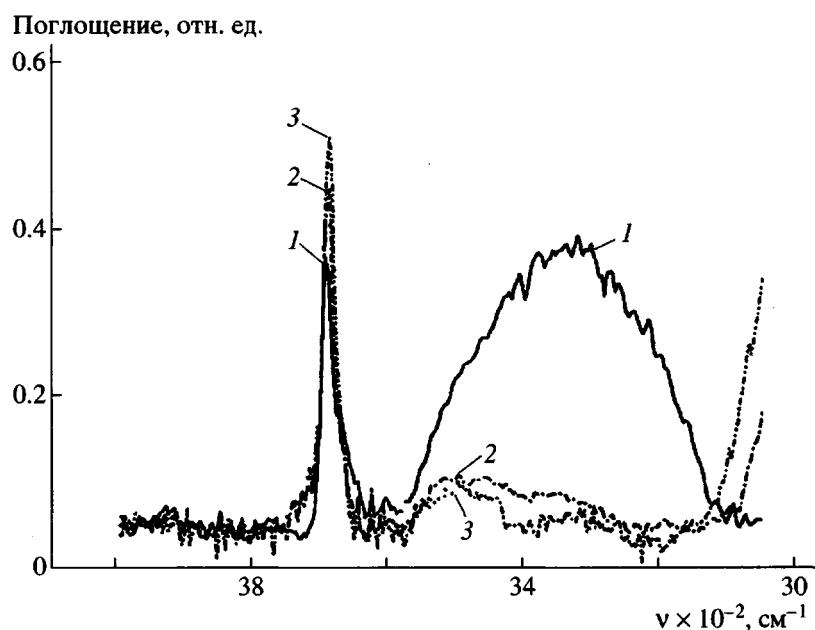


Рис. 4. ИК-спектры дендримера III в блоке (1), в 0.01 M (2) и 0.002 M растворах в CCl $_4$ (3).

Во всех рассмотренных случаях интенсивность поглощения гидроксильных групп в ИК-спектрах падает после нагревания, но, принимая во внимание данные ГПХ, можно считать, что только в случае проведения реакции в блоке у дендримера IV процесс идет преимущественно межмолекуляр-

но; во всех остальных случаях имеет место внутримолекулярное циклообразование.

Этот процесс может существенно видоизменить структуру, а следовательно, и свойства дендримера, добавив жесткости молекулярному скелету за счет образования поперечных связей.

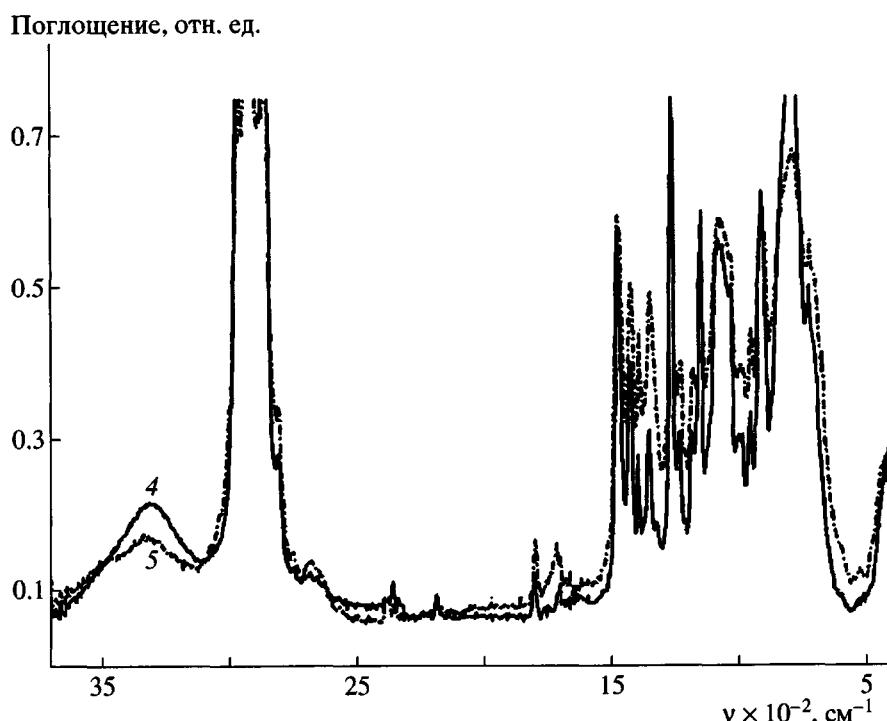


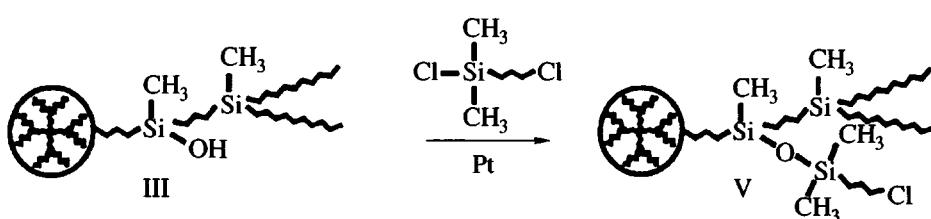
Рис. 5. ИК-спектры дендримера III в блоке до прогревания (1) и после кипячения в толуоле (2).

Другими словами, внутримолекулярное циклообразование можно рассматривать в качестве дополнительного структурного фактора при конструировании молекулярной структуры дендримеров. У этого направления может быть интересное развитие в приложении к молекулярному капсулированию с использованием дендримеров. При этом селективный внутримолекулярный процесс циклообразования будет выполнять роль своеобразной "упаковки" молекулярного контейнера, после заполнения его капсулируемым веществом. На сегодняшний день, однако, полученный экспериментальный материал позволяет зафиксировать сам факт внутримолекулярного циклообразования дендримеров и получить некоторое пред-

ставление о подвижности функциональных групп во внутренней структуре дендримера.

Взаимодействие с диметил(γ-хлорпропил)хлорсиланом

Доступность функциональных групп для взаимодействия с мономерными соединениями (не очевидная для дендримера III, поскольку во всех конденсационных процессах значительная часть гидроксильных групп в реакциях не участвовала), была изучена на примере реакции диметил(γ-хлорпропил)хлорсилана с дендримером III до и после кипячения последнего в толуоле с целью внутримолекулярной циклизации



Это позволяло не только проверить доступность гидроксильных групп, но и оценить количественное содержание этих групп до и после циклизации, что дает возможность определить ту часть из них, кото-

рая участвовала в процессе внутримолекулярной циклизации. Выбор диметил(γ-хлорпропил)хлорсилана был обусловлен чисто прагматическими соображениями – протоны γ-углеродного атома в

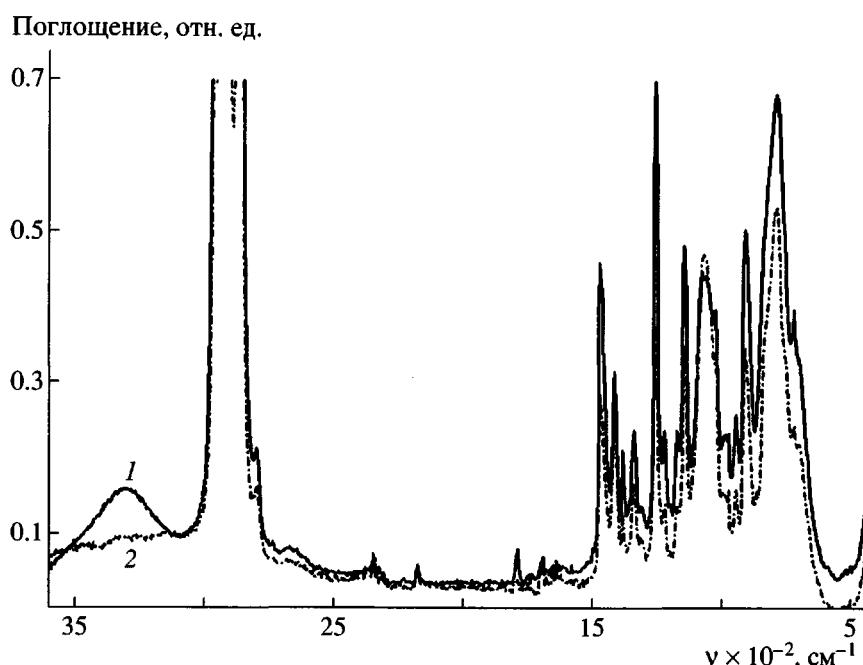


Рис. 6. ИК-спектры дендримера III в блоке до (1) и после его обработки диметил(γ-хлорпропил)хлорсиланом (2).

хлорпропильной группе сильно отличаются по величине хим. сдвига от других протонов, представленных в структуре дендримера, и поэтому легко и с большей точностью детектируются в спектрах ПМР.

Из анализа продуктов реакции следует: основная часть гидроксильных групп эффективно вступает в химическое взаимодействие с мономерными реагентами с образованием дендримера V. На рис. 6 приведен ИК-спектр дендримера III до и после обработки диметил(γ-хлорпропил)хлорсиланом. Отсутствие поглощения в толстом слое свидетельствует о полной конверсии гидроксильных групп во внутренней сфере дендримера после обработки диметил(γ-хлорпропил)хлорсиланом.

Разница в интегральной интенсивности сигналов протонов хлорпропильной группы в спектрах ПМР для дендримера III, обработанного диметил(γ-хлорпропил)хлорсиланом ($\delta = 3.48$ м. д., $-\text{CH}_2\text{Cl}$) сразу после получения, и аналогичного спектра дендримера III, но после предварительного кипячения в толуольном растворе, составляет около 40%. Эта величина, учитывая отмеченное ранее полное отсутствие межмолекулярных реакций, может служить мерой количества гидроксильных групп, израсходованных на образование силоксановой связи циклических фрагментов во внутренней структуре дендримера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на ЯМР-спектрометрах "Bruker WR-200" и "Bruker WR-250", ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре "Specord M-80", сопряженном с компьютером. Синтезированные соединения исследовали методом ГПХ на колонках Waters (μ -Styragel (размер пор $10^5, 10^4, 10^3, 10^6 \text{ \AA}$) и Silasorb 600, силицированный гексаметилдисилазаном (размер частиц 7.5 мкм), элюент-толуол, детектор — дифференциальный рефрактометр "Waters 410" или "RIDK 102".

В качестве осушивающего агента использовали драйерит фирмы "Fluka", а в качестве катализатора (PC072) — ксиоловый раствор комплекса платины с дивинилтетраметилдисилоксаном; концентрация $\text{Pt}^0 \sim 3\text{--}3.5\%$.

Синтез метилбидецилсилана

Метилбидецилсилан получали из метилдихлорсилана и децилбромида по методике [28]. Выход: 75%; ЯМР ^1H ($\text{CCl}_4, 200 \text{ МГц}$): $\delta = 0.04$ (м, 3Н); $\delta = 0.59$ (с, 4Н); $\delta = 0.9$ (м, 6Н); $\delta = 1.3$ (с, 32Н); $\delta = 3.79$ (м, 1Н).

Синтез диметил(γ-хлорпропил)хлорсилана

Диметил(γ-хлорпропил)хлорсилан синтезировали из диметилхлорсилана и аллилхлорида по методике [32]. Выход 45%, $T_{\text{кип}} = 178\text{--}179^\circ\text{C}$.

Синтез полиаллилкарбосиланового дендримера $\text{Si}_{29}^{32}(\text{All})$ (I)

Дендример I получали из тетрааллилсилана (в качестве разветвляющего ядра) по методике [13]. Выход 68% и после хроматографической очистки в расчете на исходный тетрааллилсилан (сорбент: SiO_2 ; элюент: петролейный эфир + бензол, 20 : 1) ~48%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.10$ (с, 36Н); $\delta = -0.05$ (с, 48Н); $\delta = 0.55$ (м, 112Н); $\delta = 1.26$ (м, 56Н); $\delta = 1.50$ (д, 64Н); $\delta = 4.80$ (к, 64Н); $\delta = 5.74$ (м, 32Н).

Синтез полиаллилполи(бидецил)карбосиланового дендримера $\text{Si}_{29}^{16}(\text{All})^{16}$ (bi-Dc) (II)

В реакторе с мешалкой в атмосфере инертного газа смешивали 4.22 г (1.13×10^{-3} моля) дендримера I, 5.92 г (1.81×10^{-2} моля) метилбидецилсилана и 15 мл толуола и вводили 30 мкл платинового катализатора PC072. Перемешивали при 20°C . Окончание реакции определяли по исчезновению в ИК-спектре полосы поглощения гидридсильных групп при $\sim 2100\text{ см}^{-1}$. Реакционную смесь вакуумировали (133 Па) 3 ч. Дендример II – вязкий прозрачный продукт с $M_w/M_n = 1.098$ (по данным ГПХ); выход: 10.14 г (~100%); ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.05$ (м, 132Н); $\delta = 0.55$ (м, 240Н); $\delta = 0.9$ (м, 96Н); $\delta = 1.3$ (с, 512Н); $\delta = 1.52$ (т, 32Н); $\delta = 4.80$ (к, 32Н); $\delta = 5.74$ (м, 16Н).

Синтез полигидроксиполи(бидецил)карбосиланового дендримера $\text{Si}_{29}^{16}(\text{OH})^{16}$ (bi-Dc) (III)

Смесь 1 г (1.12×10^{-4} моля) дендримера II, 3 мл толуола, 0.4 г (3.58×10^{-3} моля) трифтормукусной кислоты перемешивали при кипячении 5 ч, охлаждали, разбавляли 20 мл гексана и полученный раствор прикашивали при перемешивании в смесь 25 мл эфира, 25 мл гексана, 80 мл воды и 0.5 мл аммиачной воды. Отделяли органический слой, отмывали водой до нейтральной реакции, сушили над драйеритом. После удаления растворителей дендример III вакуумировали (133 Па) 4 ч при 60°C . Выход 0.78 г (72%), ИК-спектр: 3700 и 3340 см^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta = -0.01$

(с, 84Н); $\delta = 0.06$ (м, 48Н); $\delta = 0.55$ (м, 240Н); $\delta = 0.9$ (т, 96Н); $\delta = 1.3$ (с, 512Н).

Дендример III (0.01 г) нагревали в вакууме (133 Па) при 100°C 0.5 ч и получали прозрачный жидкий дендример без внешних изменений.

Дендример III (0.05 г) в 100 мл толуола кипятили с насадкой Дина-Старка 10 ч. Толуольный раствор упаривали досуха, остаток вакуумировали (133 Па) 4 ч при 40°C и получали прозрачный жидкий дендример, растворимый в толуоле, ТГФ и CCl_4 .

Синтез полигидроксиполи(бидецил)карбосиланового дендримера $\text{Si}_{29}^{16}\{(CH_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OH})_2\}^{16}$ (bi-Dc) (IV)

Процесс осуществляли аналогично синтезу дендримера II, используя смесь 1 г (1.12×10^{-4} моля) дендримера II, 3 мл толуола, 0.41 г (3.58×10^{-3} моля) метилдихлорсилана и 3 мкл платинового катализатора PC072. После завершения реакции реакционную смесь разбавляли 20 мл гексана и прикашивали при интенсивном перемешивании в смесь 50 мл эфира, 50 мл гексана, 1 мл аммиачной воды и 50 г льда. Отделяли органический слой, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над драйеритом.

Дендример IV (0.01 г) нагревали в вакууме (133 Па) при 100°C 0.5 ч и получали сшитый нерастворимый полимер.

Дендример IV (0.05 г) в 100 мл толуола кипятили с насадкой Дина-Старка 10 ч. Толуольный раствор упаривали досуха, остаток вакуумировали (133 Па) 4 ч при 40°C и получали прозрачный жидкий дендример, растворимый в толуоле, ТГФ, ацетонитриле.

Взаимодействие дендримера III с диметил(γ-хлорпропил)хлорсиланом

К раствору 0.2 г (0.23×10^{-4} моля) дендримера III в 5 мл смеси гексан + эфир (1 : 1) добавляли 0.2 г (1.17×10^{-3} моля) диметил(γ-хлорпропил)хлорсилана и 0.1 мл пиридиния. Реакционную смесь перемешивали при 40°C 4 ч, разбавляли 20 мл гексана и 20 мл воды, отделяли органический слой, отмывали до нейтральной реакции и сушили над драйеритом. Дендример V переосаждали спиртом и после удаления растворителей вакуумировали (133 Па) 2 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены гидроксильные производные карбосиланового дендримера. Показано, что в зависимости от расстояния гидроксильных групп от поверхностного слоя молекулярной структуры дендримера они могут быть полностью или частично изолированы от межмолекулярных взаимодействий. В то же время подвижность гидроксильных групп в составе полученных производных вполне достаточна для участия во внутримолекулярных реакциях циклизации, а также при взаимодействии со стерически незатрудненными соединениями.

За рамками настоящего исследования остался ряд принципиальных вопросов, с решением которых концепция активной внутренней сферы дендримера может получить большое практическое значение. Не изучено влияние номера генерации дендримера на доступность функциональных групп в его внутренней сфере – из общих соображений она должна меняться, и в этом случае этот эффект может быть использован как фактор селективности при проведении реакций с различными реагентами. Не менее актуальным является вопрос увеличения количества “внутренних” функций с тем, чтобы они могли оказывать существенное влияние на макросвойства дендримера в целом. Что касается областей практического применения, то помимо систем для молекулярного капсулирования дендримеры с активной внутренней сферой могут найти применение в межфазном катализе – вероятно, одной из самых перспективных областей их использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou L.L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
2. Музаров 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.
3. Seyferth D., Son D.Y., Rheingold A.L., Ostrander R.L. // Organometallics. 1994. V. 13. № 7. P. 2682.
4. Kim C., Park E., Kang E. // Bull. Korean Chem. Soc. 1996. V. 17. P. 419.
5. Kim C., Park E., Kang E. // Bull. Korean Chem. Soc. 1996. V. 17. P. 592.
6. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
7. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Музаров А.М., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1302.
8. Avgeropoulos A., Poulos Y., Hadjichristidis N. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 6076.
9. Поляков Д.К., Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Шейко С.С., Möller M., Музаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1421.
10. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музаров А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
11. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Y., Boiko N.I., Muzafarov M.A., Shibaev V.P. // Lig. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
12. Lorenz K., Holter D., Stuhn B., Mühlhaupt R., Frey H.A. // Adv. Mater. 1996. V. 8. P. 414.
13. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музаров А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
14. Sheiko S.S., Muzafarov A.M., Winkler R.G., Getmanova E.V., Eckert G., Reineker P. // Langmuir. 1997. V. 13. № 15. P. 4172.
15. De Leuze-Jallouli A.M., Swanson D.R., Perz S.V., Owen M.J., Dvornic P.R. // PMSE. Las Vegas, 1997. V. 77. № 2. P. 67.
16. Sheiko S.S., Buzin A.I., Muzafarov A.M., Rebrov E.A., Getmanova E.V. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. P. 481.
17. Lorenz K., Mühlhaupt R., Frey H., Rapp U., Mayer-Posner F.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6657.
18. Frey H., Lorenz K., Mühlhaupt R., Rapp U., Mayer-Posner F.J. // Macromol. Symp. 1996. V. 102. P. 19.
19. Getmanova E.V., Chenskaya T.B., Gorbatsevich O.B., Rebrov E.A., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M. // React. and Funct. Polymers. 1997. V. 33. № 2/3. P. 289.
20. Getmanova E.V., Rebrov E.A., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. P. 581.
21. Krska S.W., Seyferth D. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 15. P. 3604.
22. Newkome G.R. // J. Heterocyclic Chem. 1996. V. 33. P. 1445.
23. Jansen J.F.G.A., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Science. 1994. V. 266. P. 1226.
24. Balogh L., Swanson D.S., Spindler R., Tomalia D.A. // PMSE. Las Vegas, 1997. V. 77. № 2. P. 118.
25. Newkome G.R., Moorefield C.N. // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 63.

26. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.D., Gulayeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // *Macromolecules*. 1999, V. 32. № 6. P. 1904.
27. Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Eßwein B., Strieget B., Möller M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. P. 889.
28. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Möller M., Музаферов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449.
29. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономаренко В.А., Чернышев Е.А. Синтез кремнийорганических мономеров. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 184.
30. Dvornic P.R., de Leuze-Jallouli A.M., Owen M.J., Perz S.V. // *Silicones in Coatings II*. Florida, USA, 1998. Paper 5.
31. Mager M., Mechtel M., Kirchmeyer S. // *Silicones in Coatings II*. Florida, USA, 1998. Paper 47.
32. Ryan J.W., Menzie G.K., Speier J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 14. P. 3601.

Carbosilane Dendrimers with Shielded Hydroxyl Groups at Silicon

E. V. Getmanova*, E. A. Rebrov*, V. D. Myakushev*, T. B. Chenskaya*,
M. J. Krupers**, and A. M. Muzaferov*

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

**TNO Institute of Industrial Technology Materials, Technology Division,
De Wielen 6 PO Box 6235 5600 HE Eindhoven, The Netherlands

Abstract—Two synthetic routes to carbosilane dendrimers bearing hydroxyl groups were developed. Examination of physical and chemical interactions between hydroxyl groups by means of IR spectroscopy and gel permeation chromatography allowed the authors to infer that hydroxyl groups are involved in intra- and intermolecular interactions. Different arrangement of hydroxyl groups relative to the shielding methylbidecylsilyl fragments is responsible for the occurrence or absence of intermolecular condensation of functional dendrimers.

It is demonstrated that, in some cases, hydroxyl groups of the inner sphere that are uninvolved in reactions between dendrimers are accessible for the exhaustive interaction with the low-molecular-mass reagents.