

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А. 2007, том 49, № 5, с. 757–770

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64.547.245

ДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ СЕГМЕНТНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ¹

© 2007 г. Е. А. Ребров*, Г. М. Игнатьева*, А. И. Лысачков**,
Н. В. Демченко*, А. М. Музрафов*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова
Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 22.11.2006 г.

В рамках дивергентного подхода синтезирован ряд карбосилановых сополимеров первой–третьей генераций. В состав молекул полученных соединений входят по две пары дендронов – сегментов, имеющих одинаковую полипропиленсилильную карбосилановую дендритную архитектуру и отличающихся номером генерации, а также количеством и типом концевых группировок (*n*-децильные или аллильные). Целевые дендримеры выделены в индивидуальном состоянии методом препаративной ГПХ; строение их подтверждено методом спектроскопии ЯМР ¹Н.

ВВЕДЕНИЕ

Наука о дендримерах динамично развивается, начиная с 1985 г. За это время разработана и многократно модифицирована методология их синтеза, получены представительные ряды различных по химической природе и строению соединений. Изучение свойств синтезированных дендримеров позволило в известной степени уяснить специфику дендритной организации вещества, а также со всей определенностью показать, что дендримеры представляют собой весьма неординарный обособленный класс соединений [1, 2].

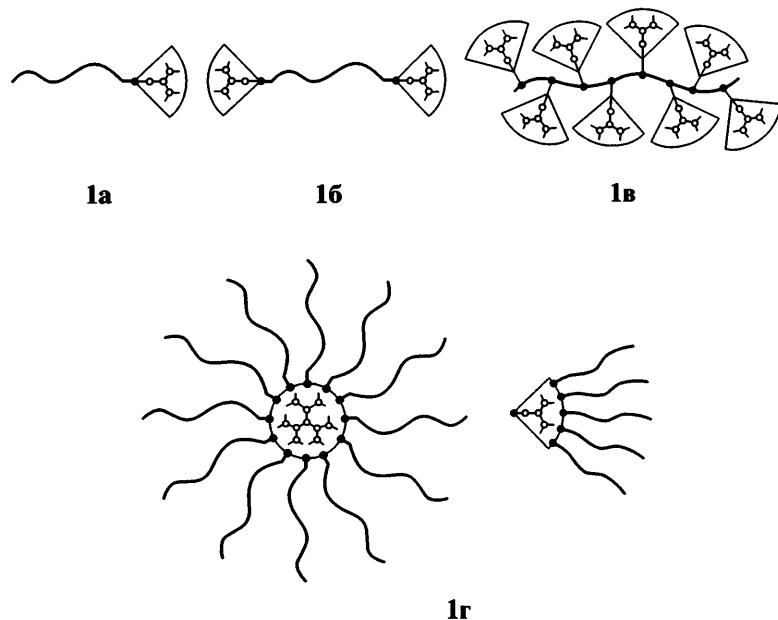
Дендримеры высших генераций являются высокомолекулярными веществами, поэтому их обычно рассматривают как особый тип полимерных объектов в рамках химии высокомолекулярных соединений. В свою очередь становление и достаточно быстрое развитие химии дендримеров обусловило появление весьма специфичных полимерных систем, дополняющих уже известные классы соединений новым содержанием. Одним из широко известных представителей такого типа являются блок-сополимеры. Использование дендримеров в составе блок-сополимерных систем привело к появлению объектов с новыми вариантами взаимного расположения блоков. Полимеры, в состав молекул которых структурно включены дендритные блоки, подразделяются на две самостоятельные группы, принципиально отличающиеся по своей молекулярной организации

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке школы “Макромолекулы-частицы – новая форма высокомолекулярных соединений”; программы Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (НШ-1878.2003.3).

E-mail: rebrov@ispm.ru (Ребров Евгений Анатольевич).

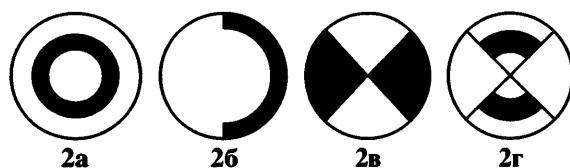
и топологии [3–5]. Первая группа – так называемые “гибридные” полимеры, в макромолекулах которых дендритные и классические линейные блоки соединены между собой традиционными способами: АВ диллок- (1а) и АВА трилок- (1б)

сополимеры [6–10], блок-сопривитые, “дendролизованные” сополимеры или цилиндрические дендримеры (1в) [11–15], а также многоголовечевые полимеры (1г) [16–22]:



Более подробно возможные типы структур гибридных блок-сополимеров, сформированных из линейных и дендритных блоков, рассмотрены в обзорной публикации [5].

Ко второй группе относят сополимеры нового типа, молекулы которых построены исключительно из элементов дендритной архитектуры. Некоторые представители такого класса высокомолекулярных соединений схематически изображены ниже.



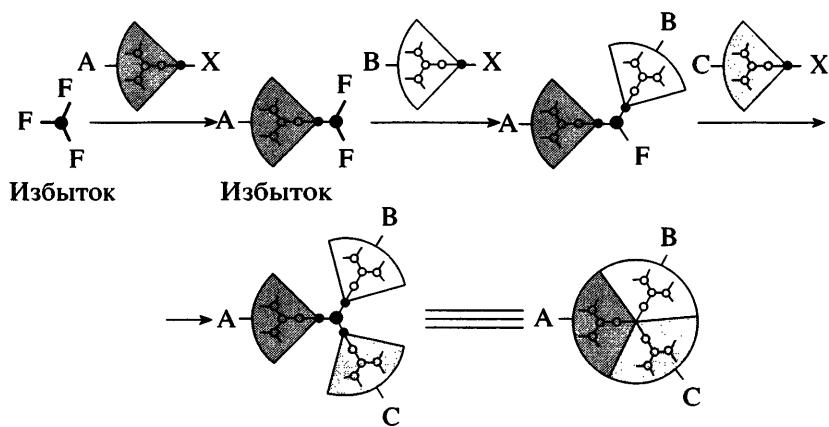
Слоевые (2а) и поверхностно-слоевые (2б) сополимеры содержат в молекулах различные по размерам (толщине), расположению, химической природе, дендритной архитектуре или способу соединения слои [23–29]; сегментные и сегментно-слоевые сополимеры схематически представлены формулами 2в и 2г [23, 24, 30–35].

В молекулах сегментных сополимеров разные по строению и составу монодендроны присоединены к одному и тому же исходному разветвляющему центру.

Предмет настоящей публикации – дендритные сополимеры сегментного типа 2в и 2г. Обычно принято считать как очевидный факт,

что функционализированные в фокальной точке монодендроны, полученные с использованием конвергентной схемы синтеза дендримеров,

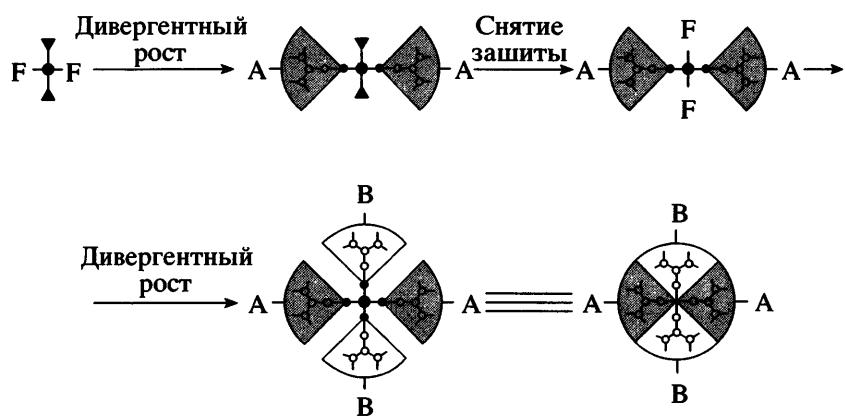
являются идеальными готовыми строительными блоками для получения названных выше соединений [36, 37]:



Вместе с тем данный метод имеет ряд существенных недостатков, основной из которых – влияние стерического фактора на завершающей стадии процесса. Этот фактор становится непреодолимым барьером для сборки высших генераций, а именно такие системы представляют пер-

воочередной интерес для получения сополимерных дендримеров.

Дивергентный способ, несмотря на кажущуюся техническую сложность, практических лишен перечисленных недостатков и также успешно применяется для синтеза дендритных сополимеров [12, 32]:



Цель настоящего исследования – разработка метода дивергентного синтеза кремнийорганических и, в частности, поликарбосилановых сополимеров сегментного типа и оценка его эффективности с точки зрения получения и идентификации новых сополимерных дендримеров, сочетающих в своем составе дендроны с различным номером генерации и концевыми группировками.

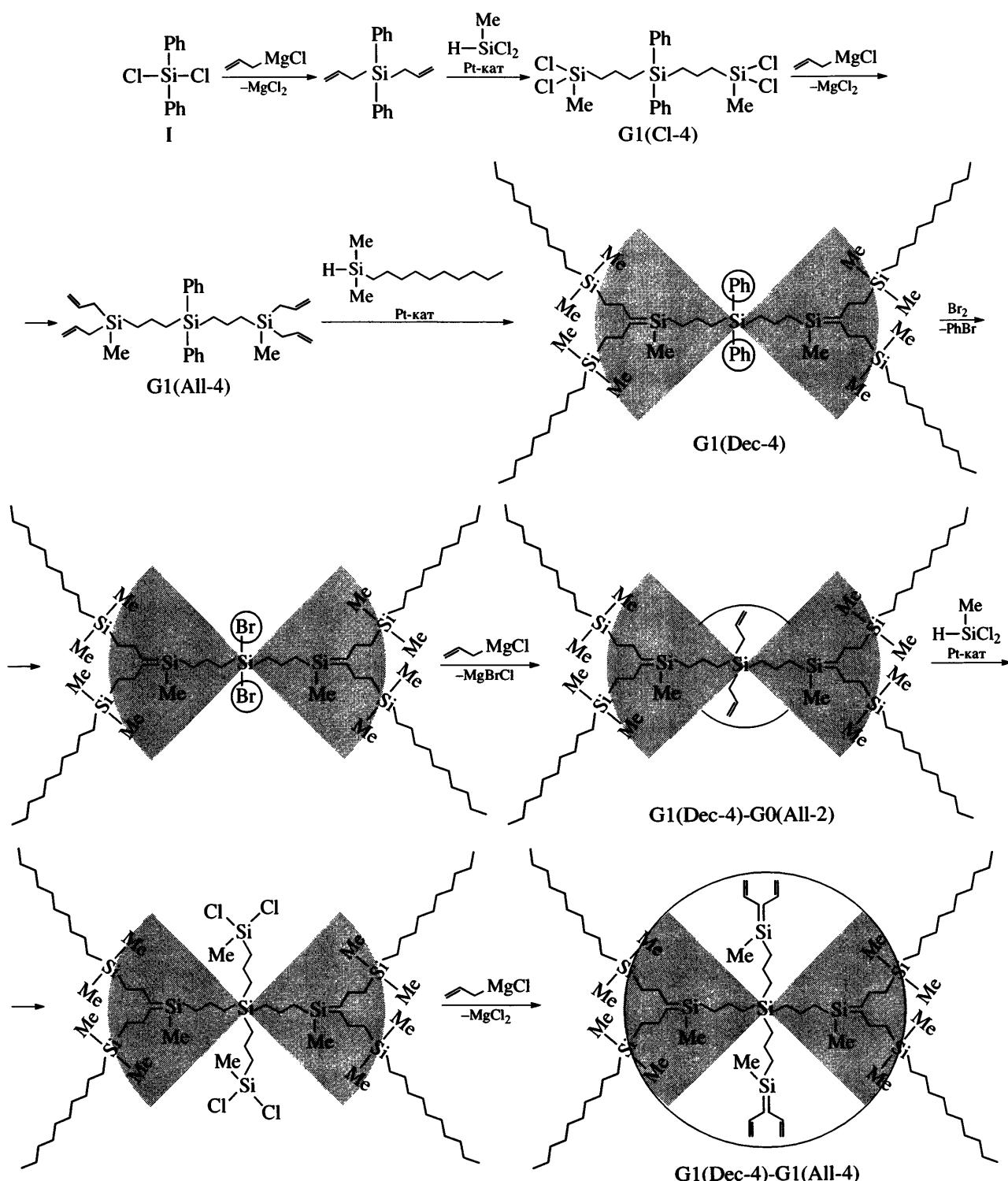
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор собственно карбосилановой основы для построения дендритной структуры молекул целевых сополимеров вполне оправдан, если учесть свойства как самих карбосилановых дендримеров, так и специфику реакций, используемых для их получения [38]. Уместно отметить, что подавляющее большинство упомянутых выше многолучевых полимеров 1г синтезированы

на основе именно карбосилановых дендримерных матриц. Аналогичная ситуация наблюдается и в области синтеза сравнительно нового типа ЖК-соединений – дендримеров регулярного строения, молекулы которых содержат различные концевые мезогенные группировки [38–48]. Дальнейшее развитие

последнего направления в известной мере стимулировало проведение настоящего исследования.

Схема реализации общего дивергентного подхода в данном конкретном случае на примере синтеза сополимеров первой генерации представлена ниже.



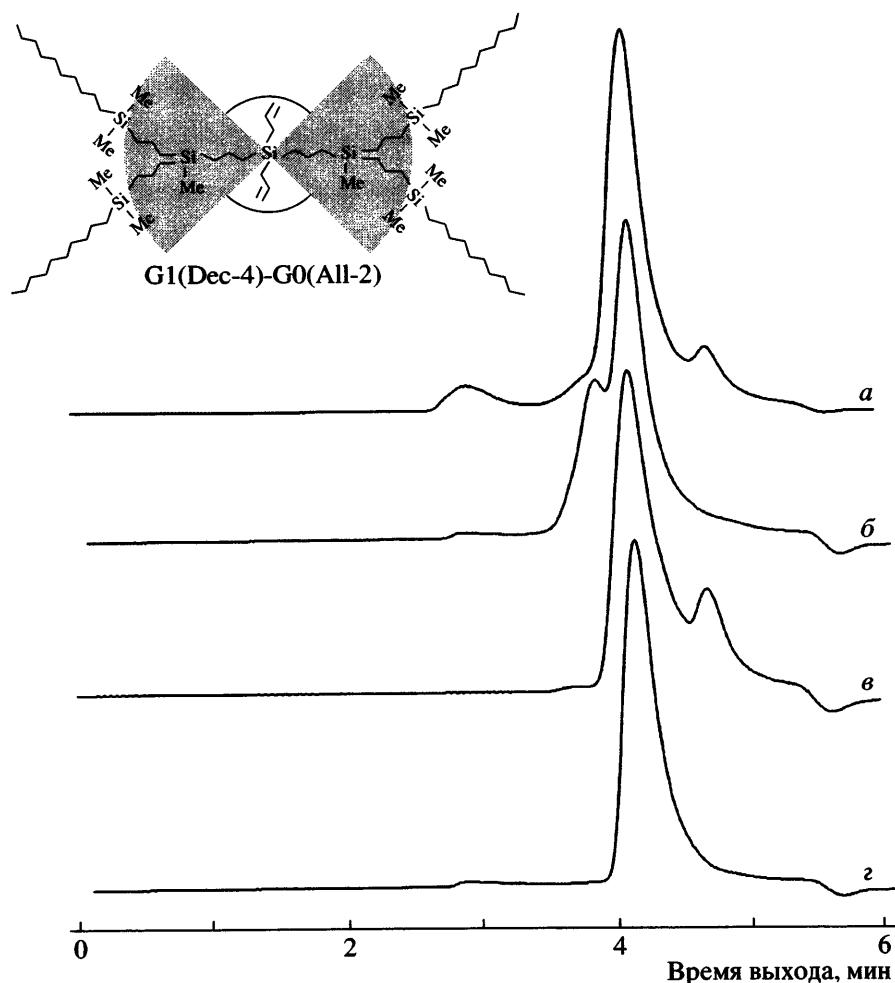
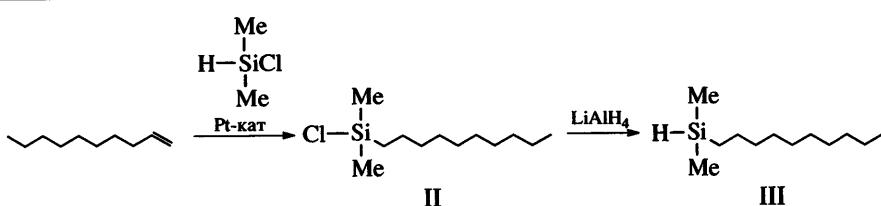


Рис. 1. Очистка соединения G1(Dec-4)-G0(All-2) методом препаративной жидкостной хроматографии. Хроматографические кривые исходной реакционной смеси, предварительно очищенной методом колоночной хроматографии на силикагеле (а), первой фракции (б), третьей фракции (в) и целевого вещества (г).

С использованием дифенилдихлорсилана (I) в качестве стартового разветвляющего центра и хорошо зарекомендовавшей себя последовательности реакций Гриньара с аллилмагнийхлоридом и гидросилирирования метилдихлорсиланом была получена первая генерация аллил-термированных дендримеров G1(All-4). В результате последующего гидросилирирования диметилдецилсиланом была окончательно сформирована первая пара карбосилановых дендритных

сегментных блоков (дендронов), содержащих по две децильные концевые группировки в составе молекулы G1(Dec-4).

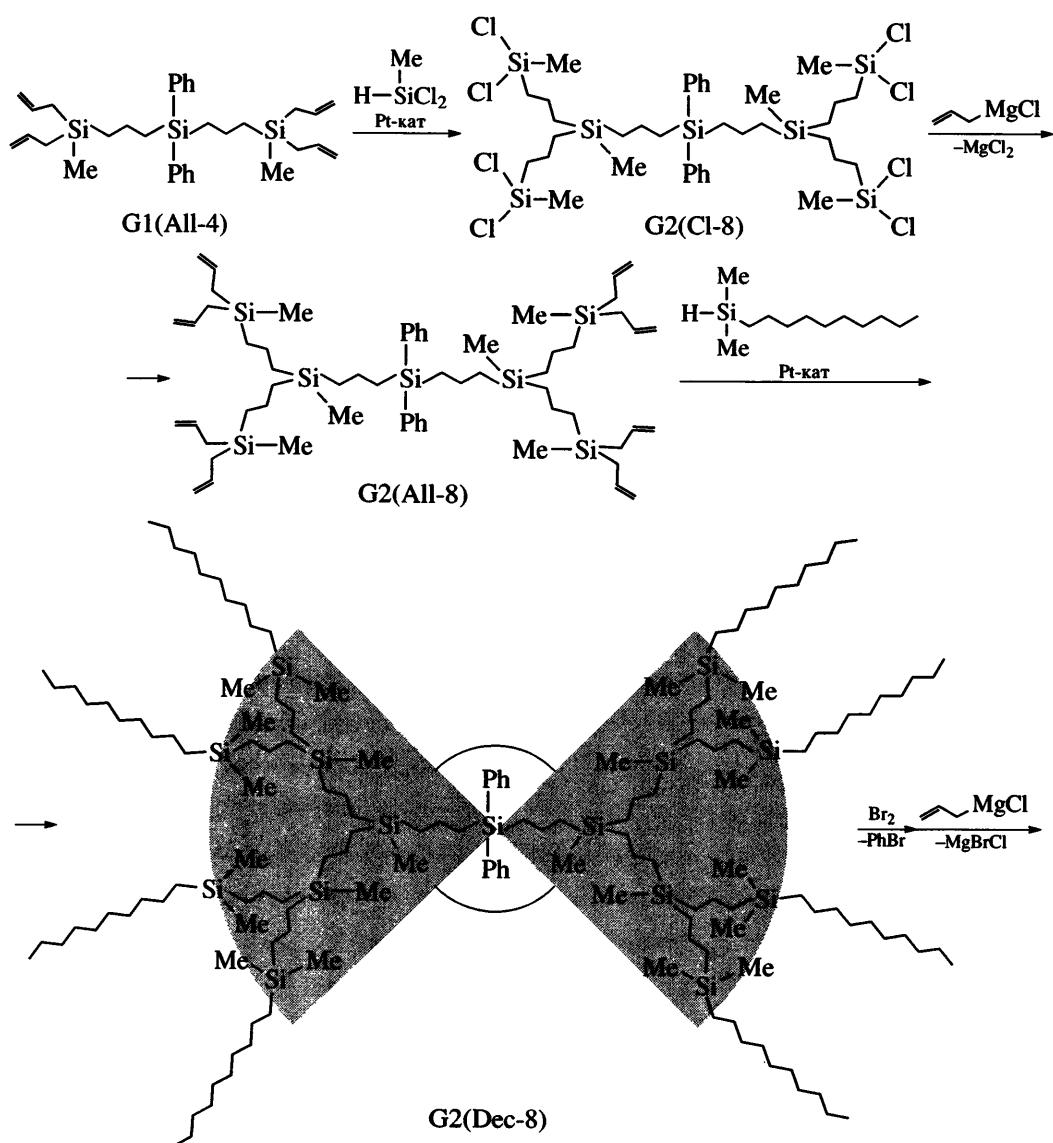
Диметилдесицислан (**III**) был предварительно синтезирован гидросилилированием децена-1 диметилхлорсиланом с последующим восстановлением образовавшегося диметилдесицхлорсилана (**II**) литийалюминийгидридом:

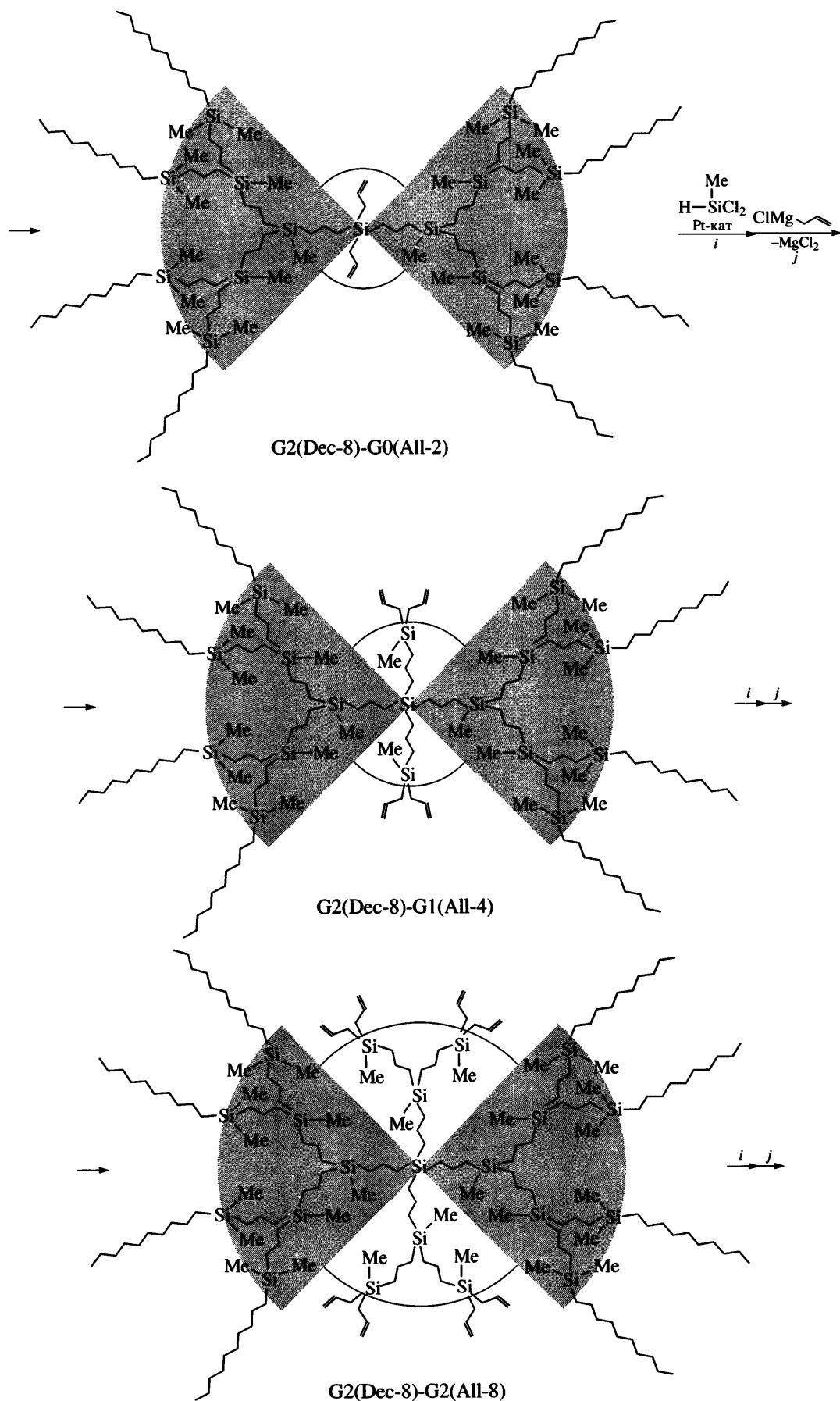


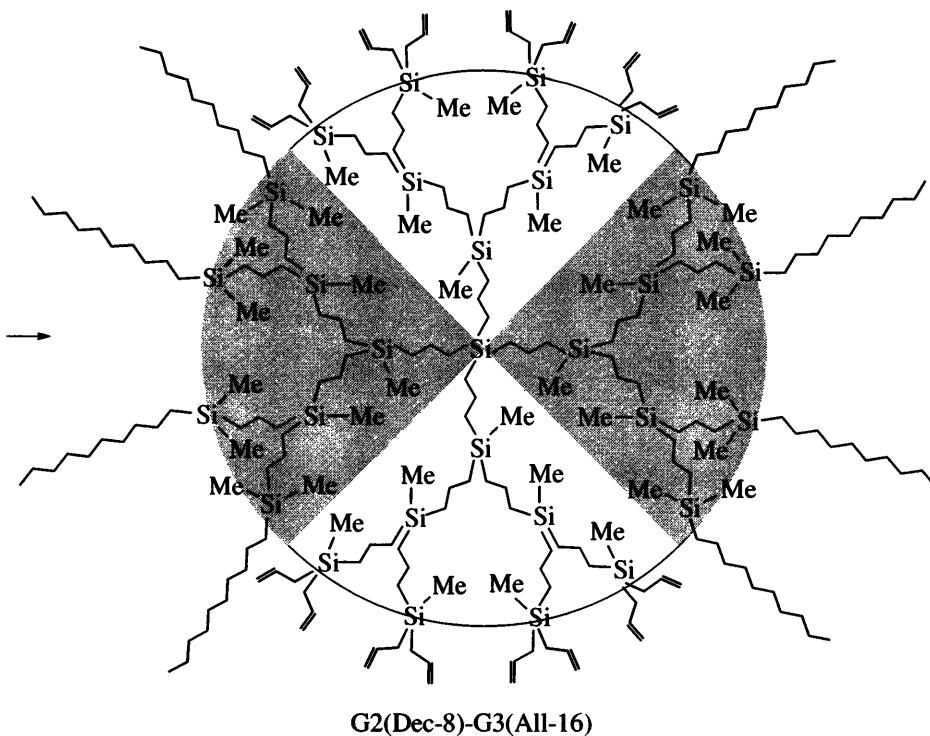
Для формирования второй пары дендритных сегментных блоков фенильные группы в молекулах G1(Dec-4) были количественно замещены на атомы брома под действием элементарного брома в отсутствие катализаторов. В дальнейшем в ходе применения известной последовательности реакций Гриньяра и гидросилилирования был получен искомый блок-сополимер первой генерации – G1(Dec-4)-G1(All-4), молекулы которых содержат по два сегмента с концевыми децильными и аллильными группами. Полноту протекания реакций гидросилилирования контролировали методом спектроскопии ЯМР ^1H по полному исчезновению сигналов протонов аллильных групп в областях $\delta_{\text{H}} = 5.7$ и 4.8 м. д.; реакций бромирования – по полному исчезновению сигналов протонов фенильных групп: $\delta_{\text{H}} = 7.4$ и 7.5 м. д. Индивидуальность всех полученных соединений контрол-

лировали методами ГЖХ и ГПХ (за исключением хлорсодержащих продуктов). Очистку блок-сополимеров осуществляли методами колоночной хроматографии на силикагеле и препаративной ГПХ. На рис. 1 в качестве примера представлены результаты очистки соединения G1(Dec-4)-G0(All-2) методом препаративной ГПХ. Эффективность очистки проиллюстрирована сопоставлением хроматограмм исходной смеси продуктов реакции (кривая a), целевой (кривая z) и соседних фракций, содержащих соответственно высоко- (кривая b) и низкомолекулярные (кривая v) побочные продукты. Строение синтезированных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H .

Синтез второй и третьей генераций сегментных сополимеров представлен ниже.







По существу используемых химических превращений эта схема идентична предыдущей и отличается лишь размерами образующихся соединений. Учитывая возросшие стерические затруднения, создаваемые объемными дендронами, содержащими децильные группы, сборку второй пары аллил-терминированных сегментов проводили с использованием значительных (2.5–5-кратных) избытков исходных реагентов – аллилмагнийхлорида и метилдихлорсилана. Особое внимание при этом уделяли первой стадии – замещению двух атомов брома у центральных атомов кремния на аллильные группы. Как и в первом случае, промежуточные и конечные продукты были очищены методами колоночной хроматографии на силикагеле и препаративной ГПХ. Строение полученных соединений было также подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H . На рис. 2 в качестве примера приведены спектры ЯМР ^1H для стартовых соединений G2(All-8) и G2-Dec-8), в которых синглетные сигналы протонов метильных групп у атомов кремния достаточно хорошо разрешены вследствие специфики их химического окружения и однозначно соответствуют количеству неэквивалентных атомов кремния в их составе.

В результате проведенного исследования был синтезирован ряд конечных целевых сopolимеров G1-Dec-4-G0(All-2), G1-Dec-4-G1(All-4), G2-Dec-8-G0(All-2), G2-Dec-8-G1(All-4), G2-Dec-8-G2(All-8), G2-Dec-8-G3(All-16), в состав молекул которых входят по две пары дендронов – сегментов, имеющих одинаковую пропиленсилильную карбосилановую дендритную архитектуру и отличающихся номером генерации, а также количеством и типом концевых группировок (n -децильные или аллильные).

Таким образом, была показана принципиальная пригодность выбранной дивергентной схемы для синтеза карбосилановых сopolимеров сегментного типа. В рамках этого подхода в широких пределах возможно регулировать структуру и свойства молекул образующихся соединений. Предложенный метод позволяет независимо контролировать для каждой пары сегментов номер генерации, их размеры и количество концевых группировок. В зависимости от конкретных обстоятельств реакционноспособные аллильные группы можно использовать для прививки различных по составу и строению фрагментов, например С-гидроксилсодержащих [49], перфторалкильных [50], а также упомянутых выше мезогенсодержащих.

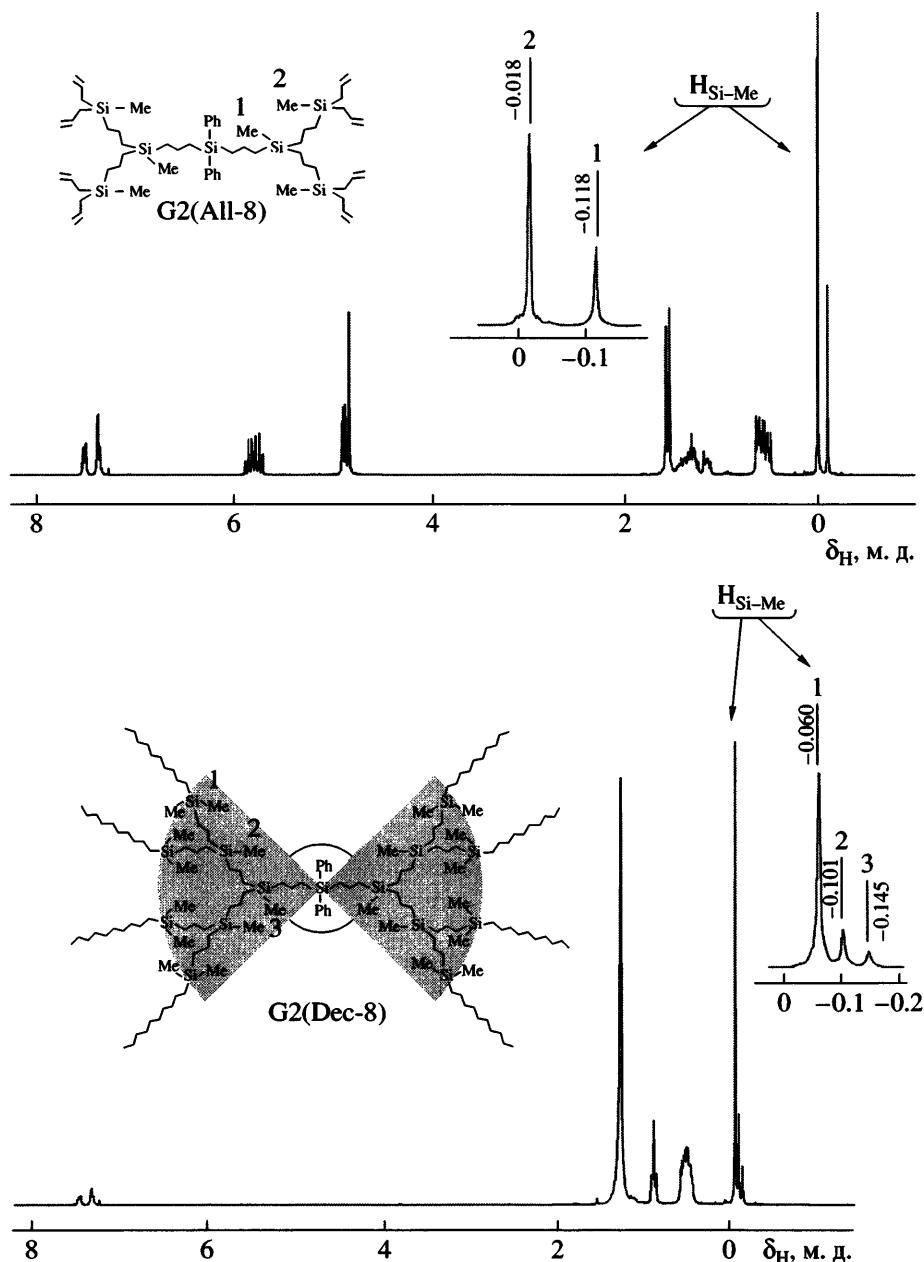


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц) соединений G2(All-8) и G2(Dec-8).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и методы исследования

Исходные вещества органохлорсиланы, дцен-1, аллилхлорид, органические растворители подвергали предварительной подготовке в соответствии с общепринятыми методиками [51]. Бром встряхивали с концентрированной серной кислотой и перегоняли над P_2O_5 ($T_{\text{кип}} = 58^\circ\text{C}$).

Реакции осуществляли в атмосфере сухого аргона. Гидросилилирование проводили в прису-

ствии катализатора РС-072 – комплекса Pt^0 с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном – $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt}$ (0.10 М раствор в ксиоле).

ГЖХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-80. Длина колонок 1 и 2 м, диаметр 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 проводили на приборе GTsP (Чехия). Длина колонок 250, диаметр 4 мм, детектор

рефрактометр; сорбент Lichrosphere 100 (7.5 мм), обработанный гексаметилдисилазаном, элюент ТГФ.

После синтеза предварительную очистку полученных сополимеров проводили на колонках (20 × 500 мм), заполненных силикагелем Silica-gel 60, с размером частиц 0.063–0.100 мм ("Merck"). Элюент *n*-гексан.

Препаративную очистку сополимеров осуществляли на приборе "Стайер", серия II ("Аквилон", Россия). Длина колонок 350, диаметр 21.20 мм, детектор рефрактометр; сорбент – Phenogel, размер частиц 10 мкм (Phenomenex, США), элюент ТГФ.

Спектры ПМР регистрировали на приборе "Bruker WP-250" в CDCl₃. Внутренний эталон CHCl₃.

Синтез исходных соединений

Дифенилдиаллилсилан (I). В суспензию 29.0 г (1.192 моля) стружки магния в 50 мл сухого ТГФ вводили 5 мл чистого хлористого аллила. После инициирования процесса при перемешивании в реакционный объем добавляли по каплям раствор смеси 100 г (0.395 моля) дифенилдихлорсилана и 79.0 г (1.032 моля) хлористого аллила в 300 мл сухого ТГФ и 150 мл *n*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей (60–65°C). По окончании прикатывания реакционную смесь перемешивали при 65°C в течение 3.5 ч. Избыток аллилмагнийхлорида дезактивировали насыщенным водным раствором NH₄Cl. Выпавший осадок MgCl₂ отфильтровывали, промывали на фильтре *n*-гексаном; фильтрат упаривали, остаток вакуумировали (20 мм рт. ст.) при 65°C. В результате дистилляции в вакууме 1 мм рт. ст. получили 95.4 г (91.3%) дифенилдиаллилсилана. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла ~98.5%. T_{кип} = 128.5°C/1 мм рт. ст., n_D²⁰ = 1.5747. По данным [52] T_{кип} = 138°C/1.5 мм рт. ст., n_D²⁰ = 1.5750.

Диметилдесилхлорсилан (II). К раствору 114.6 г (0.817 моля) децена-1 в сухом *n*-гексане (174 мл) и 395 мкл PC-072 при перемешивании добавляли по каплям 92.8 г (0.981 моля) диметилхлорсилана. Температура в ходе реакции не пре-

вышала 28°C. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ¹H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в молекулах децена-1 в областях δ_H = 5.80 (м, 1H) и 4.95 м. д. (т, 2H). Реакционную смесь упаривали от *n*-гексана и после дистилляции в вакууме 1 мм рт. ст. получили 158.4 г (80.4%) диметилдесилхлорсилана. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла 98.2%.

T_{кип} = 84–85°C/1 мм рт. ст., n_D²⁰ = 1.4462. По данным [52] T_{кип} = 90–94°C/3 мм рт. ст., n_D²⁰ = 1.4460. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц): δ_H = 0.395 (с, 6H), 0.818 (т, 2H), 0.883 (т, 3H), 1.271 м. д. (м, 16H).

Диметилдесилсилан (III). К суспензии 15.2 г (0.40 моля) LiAlH₄ в сухом ТГФ (400 мл) при перемешивании и 25°C добавляли по каплям раствор 158.4 г (0.674 моля) диметилдесилхлорсилана в ТГФ (200 мл). Полноту протекания реакции контролировали по отсутствию ионов Cl в реакционном объеме (проба Бельштейна). Избыток LiAlH₄ дезактивировали уксусной кислотой (300 мл), после чего в реакционный объем добавляли *n*-гексан (400 мл) и воду (300 мл). Нижний слой отделяли на делительной воронке, верхний промывали водой – три порции по 150 мл. Гексановый раствор высушивали безводным сульфатом натрия. После фильтрации раствор упаривали от *n*-гексана, остаток фракционировали в вакууме 1 мм рт. ст. В результате получили 111.96 г (82.8%) диметилдесилсилана. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла 98.3%. T_{кип} = 64–64.5°C/1 мм рт. ст., n_D²⁰ = 1.4335. По данным [52] T_{кип} = 74°C/2.5 мм рт. ст., n_D²⁰ = 1.4337. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц): δ_H = 0.052 (д, 6H), 0.589 (м, 2H), 0.890 (т, 3H), 1.276 (м, 16H), 3.858 м. д. (м, 1H).

Дивергентный синтез сегментных блок-сополимеров

G1(Cl-4). К раствору 80.0 г (0.303 моля) дифенилдиаллилсилана (I) в сухом *n*-гексане (120 мл) и 200 мкл PC-072 при перемешивании добавляли по каплям 90.5 г (0.787 моля) метилдихлорсилана. Температура в ходе реакции не превышала 28°C. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ¹H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в аллильных группах в областях

$\delta_H = 4.841$ (т, 2H) и 5.741 м. д. (м, 1H). Реакционную смесь упаривали от *n*-гексана и после дистилляции в вакууме 1 мм рт. ст. получили 141.2 г (95%) соединения G1(Cl-4), $T_{\text{кип}} = 177\text{--}179^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла 98.6%. Найдено 28.65% Cl, вычислено 28.67% Cl. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_H = 0.744$ (с, 6H), 1.261 (к, 8H), 1.662 (м, 4H), 7.416 (м) и 7.533 м. д. (м, 10H).

G1(All-4). В суспензию 13.4 г (0.551 моля) стружки магния в 50 мл сухого ТГФ вводили 5 мл чистого хлористого аллила. После инициирования процесса при перемешивании в реакционный объем добавляли по каплям раствор смеси 45.5 г (0.092 моля) G1(Cl-4) и 36.6 г (0.478 моля) хлористого аллила в 150 мл сухого ТГФ и 75 мл *n*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей ($60\text{--}65^\circ\text{C}$). По окончании прикрепления реакционную смесь перемешивали при 65°C в течение 3.5 ч. Избыток аллилмагнийхлорида дезактивировали насыщенным водным раствором NH_4Cl . Выпавший осадок MgCl_2 отфильтровывали, промывали на фильтре *n*-гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (20 мм рт. ст.) при 65°C . Получили 46.6 г (98%) сырого продукта. После очистки на силикагеле выделено 45.9 г (96.5%) целевого G1(All-4). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_H = 0.102$ (с, 6H), 0.650 (т, 4H), 0.118 (м, 4H), 1.250 (м, 4H), 1.270 (д, 8H), 4.832 (т, 8H), 5.745 (м, 4H), 7.416 (м) и 7.533 м. д. (м, 10H).

G1(Dec-4). К раствору 20.1 г (0.039 моля) G1(All-4) в сухом *n*-гексане (45 мл) и 146 мкл РС-072 при перемешивании добавляли по каплям раствор 35.8 г (0.179 моля) диметилдецилсилана в *n*-гексане (45 мл). Температура в ходе реакции не превышала 28°C . Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в аллильных группах в областях $\delta_H = 4.841$ (т, 2H) и 5.741 м. д. (м, 1H). Реакционную смесь упаривали от *n*-гексана, избыток диметилдецилсилана удаляли в вакууме 1 мм рт. ст. при 95°C . В результате получили 50.3 г (98%) сырого продукта. После очистки на силикагеле выделено 49.52 г (96.6%) целевого G1(Dec-4). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_H = -0.127$ (с, 6H), -0.065 (с, 24H), 0.524 (м, 40H), 0.914 (т, 12H),

1.179 (м, 4H), 1.300 (м, 64H), 7.416 (м) и 7.533 м. д. (м, 10H).

G1(Dec-4)-G0(All-2). Бромирование G1(Dec-4). К раствору 30.0 г (0.023 моля) G1(Dec-4) в CCl_4 (150 мл) при перемешивании и $0\text{--}3^\circ\text{C}$ добавляли по каплям раствор 14.7 г (0.092 моля) брома в CCl_4 (35 мл). Температуру в течение 3 ч доводили до комнатной. Реакционную смесь перемешивали 5 ч. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H по полному исчезновению сигналов протонов фенильных групп в областях $\delta_1 = 7.416$ (м) и $\delta_2 = 7.533$ м. д. (м). После упаривания CCl_4 и избытка брома получили 30.2 г (99%) дигромида. Найдено 11.96% Br, вычислено 12.06% Br.

Синтез G1(Dec-4)-G0(All-2). В суспензию 6.43 г (0.264 моля) стружки магния в 30 мл сухого ТГФ вводили 2 мл чистого хлористого аллила. После инициирования процесса при перемешивании в реакционный объем добавляли по каплям раствор смеси 30.2 г (0.023 моля) дигромида, полученного по описанной выше методике, и 17.45 г (0.228 моля) хлористого аллила в 150 мл сухого ТГФ и 75 мл *n*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей ($60\text{--}65^\circ\text{C}$). По окончании прикрепления реакционную смесь перемешивали 3.5 ч при 65°C . Избыток аллилмагнийхлорида дезактивировали насыщенным водным раствором NH_4Cl . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре *n*-гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (20 мм рт. ст.) при 65°C . Получили 27.29 г (96%) сырого продукта. После очистки на силикагеле выделено 26.30 г (92.5%) целевого G1(Dec-4)-G0(All-2). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_H = -0.081$ (с, 6H), -0.058 (с, 24H), 0.548 (м, 44H), 0.879 (т, 12H), 1.265 (м, 64H), 1.572 (д, 4H), 4.849 (т, 4H) и 5.793 м. д. (м, 2H).

G1(Dec-4)-G1(Cl-4). К раствору 20.0 г (0.016 моля) G1(Dec-4)-G0(All-2) в сухом *n*-гексане (40 мл) и 70 мкл РС-072 при перемешивании добавляли по каплям раствор 11.07 г (0.096 моля) метилдихлорсилана в *n*-гексане (10 мл). Температура в ходе реакции не превышала 28°C . Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в аллильных группах. Реакционную смесь

упаривали от *n*-гексана. В результате получили 23.21 г (98%) G1(Dec-4)-G1(Cl-4). Найдено 9.54% Cl, вычислено 9.60% Cl.

G1(Dec-4)-G1(All-4). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 20.67 г (0.014 моля) G1(Dec-4)-G1(Cl-4), 12.85 г (0.167 моля) хлористого аллила и 5.28 (0.217 моля) магния получили 20.25 (96.5%) G1(Dec-4)-G1(All-4). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.077$ (с, 6Н), -0.058 (с, 24Н), -0.017 (с, 6Н), 0.547 (м, 56Н), 0.880 (т, 12Н), 1.264 (м, 64Н), 1.559 (д, 8Н), 4.853 (т, 8Н) и 5.757 м. д. (м, 4Н).

G2(Cl-8). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 34.18 г (0.066 моля) G1(All-4), 45.56 г (0.396 моля) метилдихлорсилана, 100 мкл PC-072 получили 64.35 г (99.6%) G2(Cl-8). Найдено 29.05% Cl, вычислено 29.02% Cl. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.083$ (с, 6Н), 0.606 (м, 12Н), 0.606 (м, 8Н), 0.758 (с, 12Н), 1.139 (м, 12Н), 1.478 (м, 16Н), 7.489 (м) и 7.371 м. д. (м, 10Н).

G2(All-8). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 64.35 г (0.0658 моля) G2(Cl-8), 60.43 г (0.79 моля) хлористого аллила, 24.96 г (1.026 моля) магния получили 65.02 г (96.6%) G2(All-8). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.118$ (с, 6Н), -0.018 (с, 12Н), 0.564 (м, 20Н), 1.144 (т, 4Н), 1.303 (м, 12Н), 1.528 (д, 16Н), 4.826 (т, 16Н), 5.767 (м, 8Н), 7.489 (м) и 7.371 м. д. (м, 10Н).

G2(Dec-8). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4) из 30.0 г (0.0293 моля) G2(All-8), 49.42 г (0.2465 моля) диметилдесицилсилана, 100 мкл PC-072 получили 71.57 г (93%) целевого G2(Dec-8). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.145$ (с, 6Н), -0.101 (с, 12Н), -0.60 (с, 48Н), 0.508 (м, 100Н), 0.879 (т, 24Н), 1.259 (м, 128Н), 7.338 (м) и 7.489 м. д. (м, 10Н).

G2(Dec-8)-G0(All-2). Бромирование G2(Dec-8). Аналогично методике бромирования G1(Dec-4) из 56.88 г (0.0216 моля) G2(Dec-8), 27.62 г (0.1728 моля) брома получили 55.86 г (98%) целевого дигромида. Найдено 6.070% Br, вычислено 6.074% Br.

Синтез G2(Dec-8)-G0(All-2). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G0(All-2) из 55.86 г (0.0212 моля) дигромида, 16.25 г (0.2123 моля) хлористого аллила, 6.71 г (0.2759 моля) магния получили 51.86 г (95.6%) G2(Dec-8)-G0(All-2). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.073$ (с, 18Н), -0.051 (с, 48Н), 0.555 (м, 100Н), 0.886 (т, 24Н),

1.271 (м, 128Н), 1.547 (д, 4Н), 4.855 (т, 4Н) и 5.761 м. д. (м, 2Н).

G2(Dec-8)-G1(Cl-4). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 45.14 г (0.0176 моля) G2(Dec-8)-G0(All-2), 10.17 г (0.0883 моля) метилдихлорсилана, 121 мкл PC-072 получили 48.86 (99.3%) целевого тетрахлорида G2(Dec-8)-G1(Cl-4). Найдено 5.01% Cl, вычислено 5.09% Cl.

G2(Dec-8)-G1(All-4). Аналогично методике G1(All-4) из 48.60 г (0.0174 моля) G2(Dec-8)-G1(Cl-4), 21.38 г (0.3055 моля) хлористого аллила, 8.83 г (0.3630 моля) магния получили 46.69 (95.3%) G2(Dec-8)-G1(All-4). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.076$ (с, 18Н), -0.056 (с, 48Н), -0.016 (с, 6Н), 0.555 (м, 112Н), 0.887 (т, 24Н), 1.272 (м, 128Н), 1.548 (д, 8Н), 4.857 (т, 8Н) и 5.762 м. д. (м, 4Н).

Синтез G2(Dec-8)-G2(Cl-8). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 40.47 г (0.0144 моля) G2(Dec-8)-G1(All-4), 16.59 г (0.1442 моля) метилдихлорсилана, 116 мкл PC-072 получили 46.68 г (99.1%) целевого октахлорида G2(Dec-8)-G2(Cl-8). Найдено 8.62% Cl, вычислено 8.68% Cl.

G2(Dec-8)-G2(All-8). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 46.68 г (0.0142 моля) G2(Dec-8)-G2(Cl-8), 34.50 г (0.4508 моля) хлористого аллила, 14.25 г (0.585 моля) магния получили 45.52 г (96.2%) G2(Dec-8)-G2(All-8). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.073$ (с, 24Н), -0.056 (с, 48Н), -0.012 (с, 12Н), 0.555 (м, 136Н), 0.887 (т, 24Н), 1.272 (м, 128Н), 1.564 (д, 16Н), 4.816 (т, 16Н) и 5.776 м. д. (м, 8Н).

G2(Dec-8)-G2(Cl-16). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 15.68 г (0.0047 моля) G2(Dec-8)-G1(All-8), 10.89 г (0.0946 моля) метилдихлорсилана, 50 мкл PC-072 получили 19.88 (99.2%) G2(Dec-8)-G2(Cl-16). Найдено 13.36% Cl, вычислено 13.41% Cl.

G2(Dec-8)-G3(All-16). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 19.88 г (0.0047 моля) G2(Dec-8)-G2(Cl-16), 17.26 г (0.2255 моля) хлористого аллила, 7.13 г (0.2932 моля) магния получили 17.26 г (85%) G2(Dec-8)-G3(All-16). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): $\delta_{\text{H}} = -0.080$ (с, 36Н), -0.058 (с, 48Н), -0.018 (с, 24Н), 0.578 (м, 184Н), 0.880 (т, 24Н), 1.259 (м, 128Н), 1.557 (д, 32Н), 4.813 (т, 32Н) и 5.755 м. д. (м, 16Н).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dendrimers and Other Dendritic Polymers / Ed. by Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. Wiley Series in Polymer Science. New York: Wiley. 2001.
2. Tomalia D.A. // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 294.
3. Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
4. Frauendorf H. // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 325.
5. Gitsov I. // Advances in Dendritic Macromolecules / Ed. by Newkome G.R. Amsterdam: Elsevier, 2002. V. 5. Ch. 2. P. 45.
6. Iyer J., Fleming K., Hammond P.T. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 25. P. 8757.
7. Malenfant P.R.L., Groenendaal L., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 42. P. 10990.
8. Leduc M.R., Hayes W., Frechet J.M.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. P. 1.
9. Román C., Fischer H.R., Meijer E.W. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 17. P. 5525.
10. Ihre H., Padilla De Jesús O.L., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. № 25. P. 5908.
11. Schlüter A.D. // *Top. Curr. Chem.* 1998. V. 197. P. 165.
12. Zhu Yin Y., Tomalia D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 11. P. 2678.
13. Stocker W., Schürmann B.L., Rabe J.P., Förster S., Linder P., Neubert I., Shlütter A.D. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. № 10. P. 793.
14. Neubert I., Shlütter A.D. // *Macromolecules*. 1988. V. 31. № 26. P. 9372.
15. Karakaya B., Claussen W., Gessler K., Saenger W., Shlütter A.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 14. P. 3296.
16. Roovers J., Zhou Lin-Lin, Toporowski P.M., van der Zwan M., Iatrou H., Hadjichristidis N. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4324.
17. Roovers J., Comanita B. // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 142. P. 179.
18. Comanita B., Noren B., Roovers J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 4. P. 1069.
19. Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Eßwein B., Strieget B., Möller M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. P. 889.
20. Поляков Д.К., Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Sheiko S.S., Möller M., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1421.
21. Allgaier J., Martin K., Räder H.J., Müllen K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 10. P. 3190.
22. Gillies E.R., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 47. P. 14137.
23. Hawker C.J., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 8405.
24. Hawker C.J., Wooley K.L., Fréchet J.M.J. // *Macromol. Symp.* 1994. V. 77. P. 11.
25. Trollsas M., Claesson H., Atthoff C., Hedrik J.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. № 22. P. 3132.
26. Kim C., Soon K. C., Kim B. // *Polyhedron*. 2000. V. 19. P. 1031.
27. Kim C., Son S. // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 599. P. 123.
28. Mak C.C., Chow Hak-Fan // *Chem. Commun.* 1996. № 10. P. 1185.
29. Водопьянов Е.А., Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Музаферов А.М. // *Изв. РАН*. 2004. № 2. С. 344.
30. Hawker C.J., Fréchet J. M.J. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 21. P. 4726.
31. Aoi K., Itoh K., Okada M. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 8072.
32. Martin J.K., Twyman L.J. // *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42. № 6. P. 1119.
33. Maraval V., Sebastian R.-M., Ben F., Laurent R., Caminade A.-M., Majoral J.-P. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. № 7. P. 1681.
34. Kremers J.A., Meijer E.W. // *J. Org. Chem.* 1994. V. 59. P. 4262.
35. Grayson S.M., Fréchet J.M.J. // *Org. Lett.* 2002. V. 4. № 19. P. 3171.
36. Chow Hak-Fun, Mong Tony K.-K., Nongrum M.F., Wan Chi-Wai // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. P. 8543.
37. Grayson S.M., Fréchet J.M.J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3819.
38. Frey H., Schlenk C. // *Topics in Current Chem.* 2000. V. 210. P. 69.
39. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музаферов А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.

40. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 1996. V. 21. № 1. P. 1.
41. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
42. Ponomarenko S., Boiko N., Rebrov E., Muzafarov A., Whitehouse I., Richardson R., Shibaev V. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 332. P. 43.
43. Zhu X.-M., Vinokur R.A., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2055.
44. Boiko N.I., Zhu Xiaomin, Vinokur R.A., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Shibaev V.P. // *Ferroelectrics*. 2000. V. 243. P. 59.
45. Boiko N.I., Zhu X., Vinokur R.A., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Shibaev V.P. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 352. P. 343.
46. Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1757.
47. Zhu X.-M., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Kozlovscky M.V., Richardson R.M., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 8. P. 1259.
48. Lebedev B.A., Kulagina T.G., Ryabkov M.A., Ponomarenko S.A., Makeev E.A., Boiko N.I., Zhibaev V.P., Rebrov E.A., Muzaferov A.M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 71. P. 481.
49. Гетманова Е.В., Терещенко А.С., Игнатьева Г.М., Татаринова Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 1. С. 134.
50. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Галымов М.О., Хохлов А.Р., Бузин М.И., Музафаров А.М. // *Докл. РАН*. 2005. Т. 403. № 5. С. 644.
51. Гордон А., Форд Р. // *Спутник химика*. М.: Мир, 1976.
52. Bažant B., Chvalovský V., Rathouský J. Register of Organosilicon Compounds. Prague: Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czechoslovak Academy of Sciences, 1973–1983.

Divergent Synthesis of Segmented Carbosilane Dendrimers

E. A. Rebrov^a, G. M. Ignat'eva^a, A. I. Lysachkov^b, N. V. Demchenko^a, and A. M. Muzaferov^a

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

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: rebrov@ispm.ru

Abstract—A number of carbosilane copolymers of the first through third generations has been synthesized via the divergent approach. Each molecule of these compounds contains two pairs of dendrons—segments that have the same poly(propylsilyl) carbosilane dendritic architecture but differ in the generation number and the amount and type of terminal groups (*n*-decyl or allyl). The target dendrimers have been isolated as individual compounds via preparative gel-permeation chromatography, and their structure has been studied by ¹H NMR spectroscopy.