

含硅的树枝状大分子的研究进展

李春芳, 李东祥, 冯圣玉

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 树枝状大分子是一类具有规则的、高度支化的三维结构的高分子, 含硅的树枝状大分子是以硅原子作为两代之间的支化点的树枝状大分子。本文主要综述了硅氧烷型、碳硅烷型、硅烷型树枝状大分子的合成方法及含硅的树状金属络合物的研究进展。

关键词: 树枝状大分子; 金属络合物; 催化剂

树枝状大分子是高度支化的、规则的、三维的树状单分散的大分子, 大的树状多采用球体形状。树枝状大分子一般通过发散或收敛方法制备。1978 年 Vögtle 等首次报道合成了聚胺树枝状大分子^[1]。80 年代中期, Tomalia 等^[2]和 Newkome 等^[3]分别做了重要工作, 树枝状大分子已成为现代化学的一个重要的研究方向。含硅的树枝状大分子以硅原子作为两代之间的支化点, 是一个含杂原子的树枝状大分子, 主要有三种类型的链接用于支化点上: 硅-氧、硅-碳和硅-硅, 形成了三种重要的含硅树枝状大分子: 硅-氧烷型、碳-硅烷型和硅烷型。含硅的树状金属络合物在含硅树状大分子上连接金属络合物, 金属络合物可以连接在核心, 也可以连接在树枝状大分子的外层。

本文将从硅氧烷型、碳硅烷型、硅烷型树枝状大分子的合成方法及含硅的树状金属络合物几个方面, 简述含硅的树枝状大分子的研究进展。

1 含硅的树枝状大分子的合成

1.1 硅氧烷型树枝状大分子的合成

1989 年 Rebrov 等合成的聚硅氧烷型树枝状大分子是第一个硅氧烷型树枝状大分子^[4]。合成从一个三官能核心如甲基三氯硅烷开始, 包括两步反应的重复: 第一步是硅氯基团被甲基二乙氧基硅醇钠亲核取代, 第二步是 SOCl_2 与硅乙氧基端基反应得到硅氯端基(Scheme 1)。这两步的重复已完成至第四代, 它包括 48 个乙氧基端基。

1990 年, Uchida 等合成了带有较长支链的低聚硅氧烷的树枝状大分子^[5]。这些树枝状大分子也是从一个三官能核心开始, 重复两步反应。第一步是 Si-H 基催化氧化成为 Si-OH 基, 第二步是一 OH 基被硅烷取代(Scheme 2)。这两步的重复已进行至第三代。

1991 年, Morikawa 等发现, 硅氧烷树枝状大分子也可从一个三官能核心开始, 重复三个反应得到^[6,7]: (1) 溴与硅苯基端基反应得到溴硅烷; (2) 二乙基胺同溴硅烷端基反应; (3) 硅烷二乙基胺端基同带有两个硅苯基的硅醇偶合(Scheme 3)。这种树枝状大分子的核磁共振光谱与预测结构一致, 其 Mark-Houwink 常数 K 和 α 分别为 4.7×10^{-3} 和 0.21。这种硅氧烷型树枝状大分子的合成已进行至第三代。

基金项目: 山东省自然科学基金(Q2003B01);

作者简介: 李春芳(1971—), 女, 博士研究生, 导师冯圣玉教授, 主要从事有机硅高分子材料领域的研究。

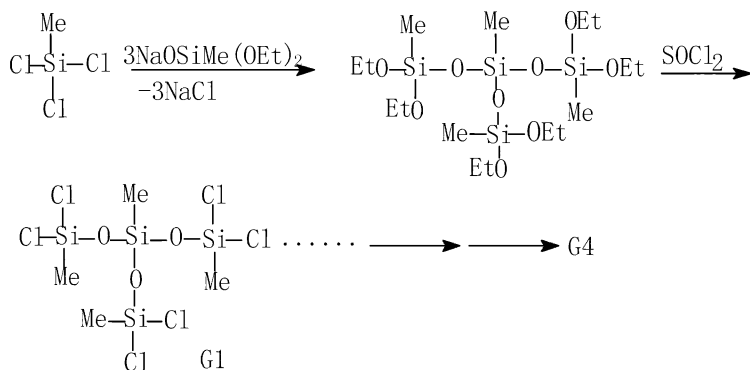


图 1 硅氧烷型树枝状大分子的合成

Scheme 1 Synthesis of siloxane dendrimer

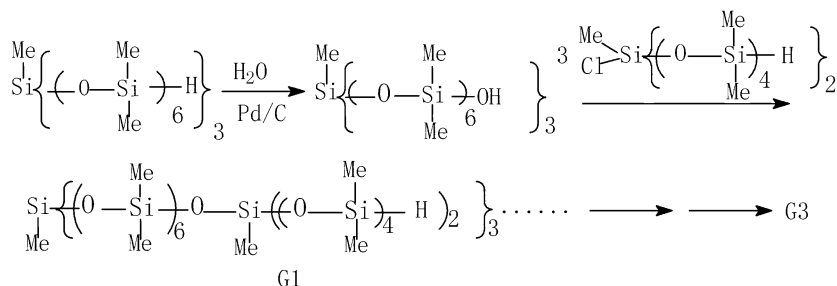


图 2 硅氧烷型树枝状大分子的合成

Scheme 2 Synthesis of siloxane dendrimer

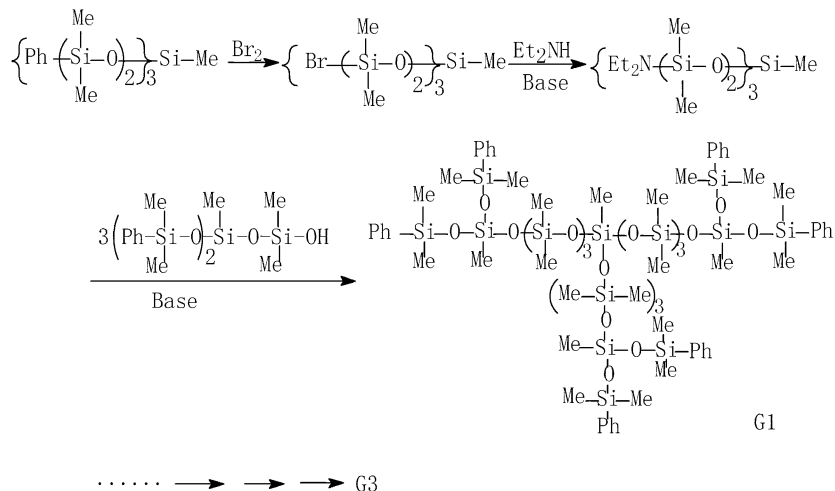


图 3 硅氧烷型树枝状大分子的合成

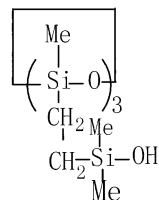
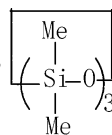
Scheme 3 Synthesis of siloxane dendrimer

2001 年,有日本专利报道合成了高度支化的带有硅醇端基的聚硅氧烷,合成分两步:(1)环三硅氧烷 I 和 II 在硅醇锂催化下开环聚合;(2)利用酸或带有硅卤的化合物终止反应^[8]。

1.2 碳硅烷型树枝状大分子的合成

早在 1978 年, Fetters 等报道使用了一个支化的碳硅烷聚合物, 可看作是带有 12 个端基的第一代树枝状大分子^[9]。

Vander Made 于 1992~1993 年间, 利用四烯丙基硅烷作为核心分子, 三氯硅烷为硅氢化试剂, 烯丙基溴化镁为 ω -烯基化试剂, 合成了五代的碳硅烷型树枝状大分子。作者也报道了利用十一碳烯溴化镁来制备具有较小密度结构的树枝状大分子^[10,11]。



1993 年, Zhou 和 Roovers 从四乙烯基硅烷开始, 利用甲基二氯硅烷的硅氢化和乙烯基溴化镁的烯基化制备了四代的树枝状大分子^[12,13]。

而 1994 年, Seyferth 等以四乙烯基硅烷为核心分子, 利用乙烯基和三氯硅烷的硅氢化, 接硅氯端基和乙烯基溴化镁的反应, 得到四代的碳硅烷树枝状大分子, 代表一种最为紧密的结构^[14]。Seyferth 等利用 LiAlH_4 将每一代的氯硅烷还原为相应的硅氢封端的树枝状大分子, 作为热解碳硅的前体。这些前体在氩气中 950°C 热解的陶瓷剩余物产量随代数而增加, 对于第四代, 得到 66%。在陶瓷聚合物化学中令人满意。

带有烯丙基端基的碳硅烷树枝状大分子的合成, 由 Kim 等报道^[15~19]。Kim 等使用了含烯丙基和乙烯基的不同的核心分子, 如 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基四硅氧烷、二烯丙基苯基甲基硅烷、1,2-二(三烯丙基硅基)乙烷和三烯丙基甲基硅烷。以烯丙基溴化镁为格氏试剂, 以三氯硅烷和甲基二氯硅烷为硅氢化试剂构造了树枝状大分子。在后来的出版物中, Kim 等报道合成了以苯乙炔基、对溴苯氧基和对苯基苯氧基封端的碳硅烷树枝状大分子^[20~24]。1998 年, Kim 等以四苯乙炔基硅烷为核心, 利用甲基二氯硅烷对炔基的硅氢化和苯基乙炔锂对硅氯基团的炔基化, 制备了三代的碳硅烷树枝状大分子^[25]。

Nakayama 等在 1997 年合成了含有 16 个噻吩环的另一类型的碳硅烷型树枝状大分子^[26]。用 4 当量的丁基锂处理四(2-噻吩基)硅, 然后使用 4 当量的甲基三(2-噻吩)硅醚, 得到络合物混合物, 从中可利用色谱法回收第一代树枝状大分子, 收率为 19%。

最近, Van Leeuwen 发展了合成核心带有胺官能团的碳硅烷型树枝状大分子的发散途径, 是以溴丙基三氯硅烷为核心构造树枝状大分子, 并同氨在加压下反应产生胺官能团, 将胺与苯三酸偶合可得到杂化的带有球状三酰胺核心的体系, 这个核心可用作接受器结构中球状客体的键接点^[27,28]。

一种带有官能化核心的碳硅烷树枝状大分子最近由 Van Koten 等描述^[29,30]。他们通过 4-(三烯丙基硅氧基)苯基锂的低温(1,4)-硅基迁移得到 4-(三烯丙基)硅基苯酚, 前者由 4-(三烯丙基硅氧基)溴苯的锂化得到, 利用得到的分子收敛合成碳硅烷树枝状大分子。

最近, 利用 $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ 三共振 3D-NMR 方法进行碳硅烷树枝状大分子的研究由 Tessier 及其合作者出版^[31,32]。以四烯丙基硅烷作为核心, 作者通过二甲基氯硅烷的硅氢化得到 G_0 , 然后用 LiAlH_4 还原。为得到第一代, 四烯丙基硅烷用甲基二氯硅烷硅氢化。产物在用二甲基氯硅烷硅氢化前转化为乙烯基格氏试剂, 接下来的还原得到第二代。树枝状大分子用 $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ 三共振表征。在自然丰度下偶合到 ^{13}C 和 ^{29}Si 上的 ^1H 原子的单键和双键连接的信号被选择性检测到。3D-NMR 中光谱分布和原子联系信息提供了排布和确切结构的证据。

1.3 硅烷型树枝状大分子的合成

第一个硅烷型树枝状大分子在 1995 年由 Lambert 等^[33]和 Suzuki 等^[34]各自独立地描述。

1996 年, Lambert 等还合成了另一种硅烷树枝状大分子^[35](Scheme 4)。

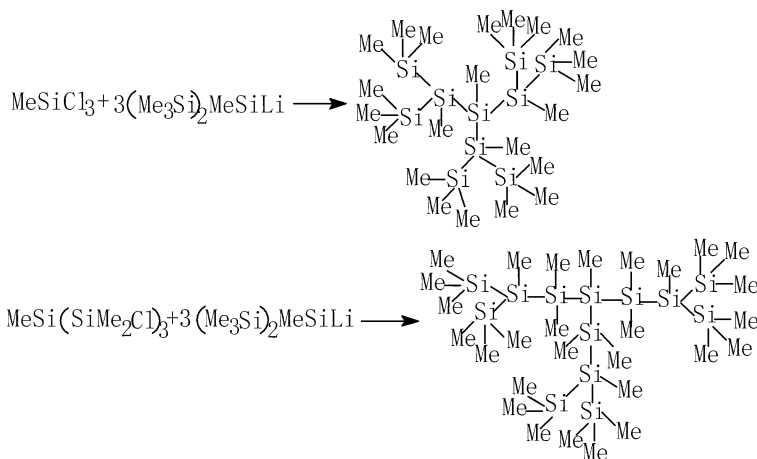


图4 硅烷型树枝状大分子的合成

Scheme 4 Synthesis of silane dendrimer

1995年, Sekiguchi等利用两步反应的重复合成了二代的硅烷树枝状大分子^[36]: (1) 利用三氟甲磺酸裂解 Si—Me 键; (2) 形成 Si—Si 键 (Scheme 5)。

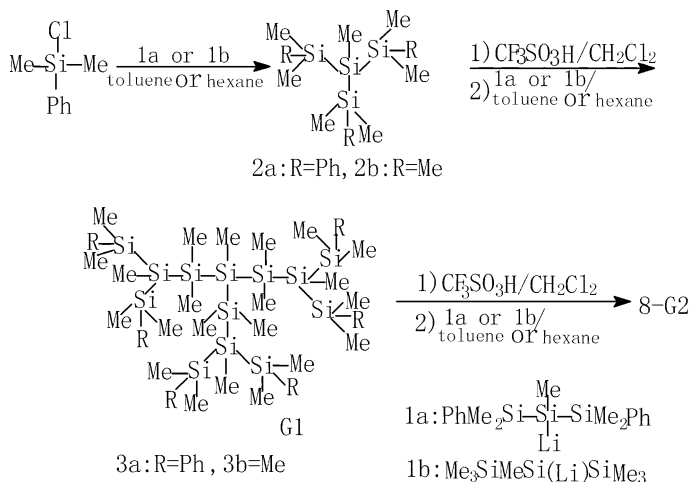


图5 硅烷型树枝状大分子的合成

Scheme 5 Synthesis of silane dendrimer

1.4 杂化树枝状大分子的合成

杂化树枝状大分子包含两种或以上类型的硅单元, 如硅氧烷和碳硅烷, 或包含两种不同的元素, 如 Si 和 P, 或 Si 和 Ge。

1992年, Kakimoto及其合作者^[37]描述了第一个硅氧烷-碳硅烷型的树枝状大分子, 它由收敛方法得到。合成以烯丙基脒为起始原料, 以烯丙基-二[4-(二甲基硅羟基)苯基]甲基硅烷为增长单元, 重复下面三个反应得到: (1) 烯丙基脒和二甲基氯硅烷的硅氢加成; (2) 二乙基胺与氯硅端基反应; (3) 硅烷二乙基胺端基同带有两个硅醇端基的增长单元反应 (Scheme 6)。这个合成已进行至第四代。

将发散与收敛方法结合可形成其他类型的硅氧烷-碳硅烷树枝状大分子。例如, Sheiko等^[38]

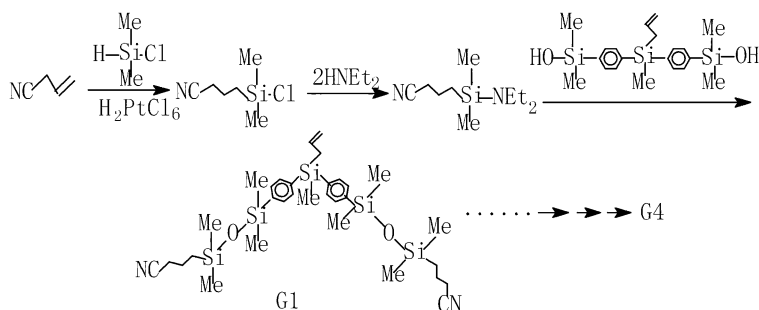
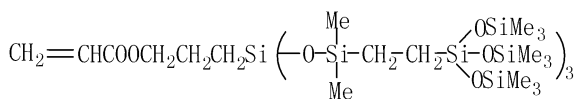


图 6 碳硅氧烷型树枝状大分子的合成

Scheme 6 Synthesis of carbosiloxane dendrimer

在 1996 年合成了含两种支化点的三代树枝状大分子。Kim 等^[39]在 1997 年从一个硅氧烷四聚体核心开始,通过交替使用与 MeSiHCl_2 的硅氢化反应和烯丙基溴化镁的烯基化反应合成了四代的碳硅烷型树枝状大分子。Jaffrès 和 Morris 选择多面的硅倍半硅氧烷为核心,三氯硅烷、甲基二氯硅烷为硅氢化试剂,利用乙烯基溴化镁、烯丙基溴化镁,得到了端基数目、类型不同的两代树枝状大分子。带有 24 个乙烯基的第一代可生成单晶,表明晶体中乙烯端基的无序性^[40]。

有日本专利报道合成了含可自由基聚合的有机基团的碳硅氧烷树枝状大分子Ⅲ,并与烯类单体进行乳液共聚,制得了具有良好贮存稳定性的共聚物乳液,可用作涂料,具有良好黏结性、防水性、防污性和可印刷性等^[41]。



Ⅲ

另外,杂化树枝状大分子还包括硅-杂元素型和硅-无机型树枝状大分子,在此不加以详述。

2 含硅的树状金属络合物及其在催化剂上的应用

含硅的树枝状大分子的一个最有前途的应用是作为催化或还原活性金属络合物的脚手架。树枝状大分子结合的催化剂结合了异相和均相催化剂的优点:一方面它们能准确控制活性点的数量和结构,另一方面它们能方便地利用异相催化剂所用的超滤作用从含有产物的溶液中回收。这项技术被认为用于合成各种精细化学物质很有前途。

基于树状碳硅烷脚手架的第一个均相催化剂例子在 1994 年,由 Van Koten 报道^[42,43]。作者将一个 4-氨基取代的 2,6-二(二甲基胺甲基)-1-溴苯(NCN-Br)用 1,4-丁二醇分别连接到带有 4 个二甲基氯硅基的零代和带有 12 个二甲基氯硅基的一代碳硅烷树枝状大分子的外层, (NCN)是一个多配位齿的单阴离子配体 $1-[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3, 5]^-$ 。第一代是用三氯硅烷对四烯丙基硅烷进行硅氢化,然后用烯丙基溴化镁进行烯基化。利用二甲基氯硅烷将零代和一代转化为二甲基氯硅烷衍生物。为获得脚手架和 NCN-Br 配体间的连结,4-氨基取代 NCN-Br 与三光气(COCl_2)₃ 反应得到异氰酸酯衍生物,然后与过量 1,4-丁二醇反应得到改性的配体。二甲基氯硅烷官能化的树枝状大分子与改性的配体间的反应得到带有 4 个和 12 个过渡金属连接点的树枝状大分子。含镍的树枝状大分子通过这些高分子与镍配合物 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 的氧化加成得到(Scheme 7)。制备的含镍的树枝状大分子成功用作 Kharasch 加成反应的均相催化剂。但这种方式得到的树状催化剂的缺点是通过氨基

甲酸酯连接,需较多的合成步骤,且对有机金属试剂较敏感。

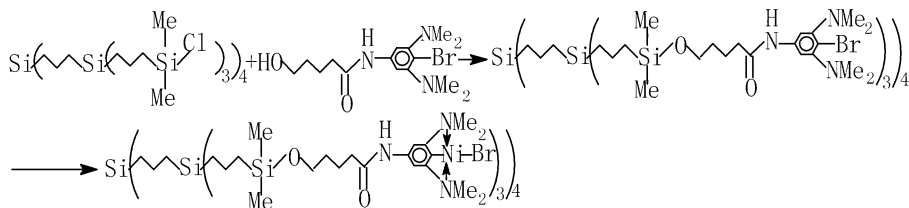


图7 含芳基镍(Ⅱ)的碳硅烷树枝状大分子的合成

Scheme 7 Synthesis of carbosilane-supported arylnickel(Ⅱ) dendrimer

为提高稳定性和简化合成方案,发展了将催化的金属配体部分直接连接在外层硅原子上的方法。如 Van Koten 等用 *t*-丁基锂处理上述 NCN 配体的含磷同系物,二磷芳基配体 3,5-(Ph₂PCH₂)₂C₆H₃Br(PCP),然后用三甲基氯硅烷对产生的锂衍生物进行猝灭,结果表明这种路线可允许将这些配体直接连接到碳硅烷树枝状大分子上^[44]。而且通过模型化合物表明,将反应性的 Ru(Ⅱ)PCP 络合物结合到碳硅烷树枝状大分子上可通过一个 NCN 配体的替换完成,避免使用传统的 RuCl₂(PPh₃)₃,因为它会导致芳基-硅键裂解,并导致碳硅烷树枝状大分子的降解。

带有二甲基氯硅基的零代和一代碳硅烷树枝状大分子同 3,5-二[(二甲基胺)甲基]苯基锂的反应得到了 NCN-H 端基直接相连的碳硅烷树枝状大分子^[45,46]。这种化合物可用于通过锂化/过渡金属化引入不同的金属。例如用 PtCl₂(SEt₂)₂ 将四锂化的 NCN 衍生的零代碳硅烷高分子过渡金属化得到铂-金属化的树枝状大分子(Scheme 8)。Kleij 等用 PtCl₂(DMSO)₂ 将带有单阴离子的二齿配位体的碳硅烷树枝状大分子过渡金属化制得了含铂的树枝状大分子,而且发现铂络合物Ⅳ在 PPh₃ 存在下可得到膦络合物Ⅴ^[47]。

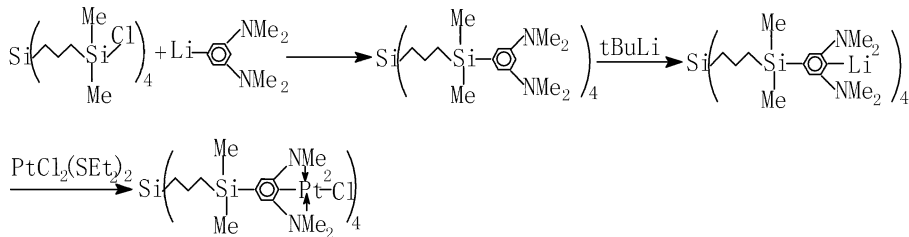
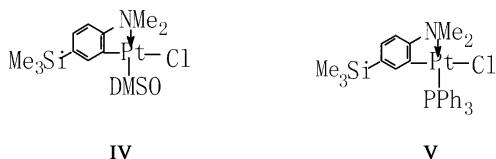


图8 铂(Ⅱ)封端的树枝状碳硅烷的合成

Scheme 8 Synthesis of platinum(Ⅱ)-terminated dendritic carbosilane



Ⅳ

Ⅴ

2000年,Kleij 合成了 NCN-H 端基直接连接在碳硅烷树枝状大分子外层的含镍的催化剂^[48]。用 NiCl₂(PEt₃)₂ 将带有三齿配位体[C₆H₂(CH₂NMe₂)₂-2,6,-R-4]⁻(=NCN)的多锂化碳硅烷树枝状大分子过渡金属化,得到含镍的树枝状大分子[G⁰]⁻Ni₄,[G¹]-Ni₁₂和[G²]-Ni₃₆(Scheme 9)。这些金属树枝状大分子在原子转移自由基加成反应,即 CCl₄ 向甲基丙烯酸甲酯的加成反应中具有催化活性,但在超出零代时,很快失活。[G⁰]-Ni₁₂和[G²]-Ni₃₆的失活是由于在这些树枝状大分子外层不可逆地形成了无催化活性的 Ni(Ⅲ)络合物。另外两种含镍树枝状大分子[G¹]^{*}-Ni₁₂和[G¹]-Ni₈

(Scheme 9), 其中 Ni 位点之间的距离变大。研究其催化行为则表明其催化效率与母体衍生物和 $[G_0]\text{-Ni}_4$ 相比拟。使用 $[G^0]\text{-Ni}_4$, $[G_1]\text{-Ni}_{12}$ 的膜催化实验表明可有效保留在膜反应器中。

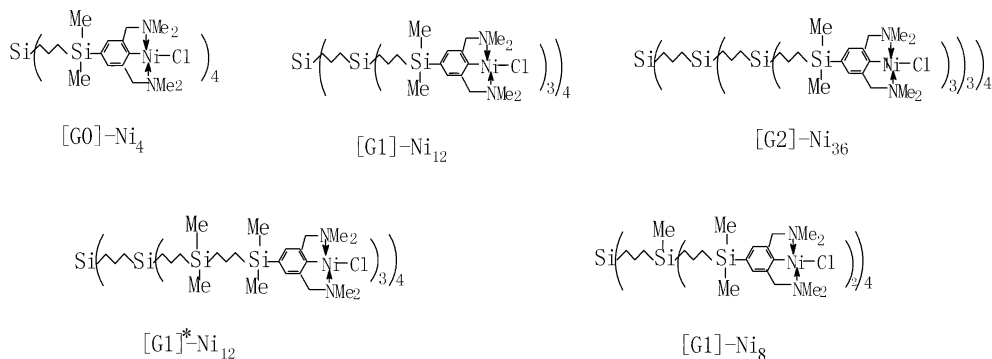


图 9 含芳基镍(II)的碳硅烷树枝状大分子

Scheme 9 Carbosilane-supported arynickel(II) dendrimers

含 12 个外层碘代芳烃基的碳硅烷树枝状大分子由 Van Koten 等制得^[49]。碘代芳基利用 4-碘苯甲酰氯的酯化连接到碳硅烷树枝状大分子聚醇上, 得到的化合物在 N, N, N', N' -四甲基乙烯二胺存在下与 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 反应得到外层钯化的络合物(Scheme 10)。在后来的工作中, 通过酯化连接碘芳基被避免, 因为酯官能团好象阻碍了树枝状大分子向二有机钯(II)络合物的过渡金属化^[50]。树状有机钯(II)和钯(IV)络合物的反应性已仔细研究过, 并且得到了联吡啶络合物 $[\text{PdMe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{Ph}))_4(\text{bpy})]$ 的晶体结构。

最近 Vogt 等报道^[51], 在膜反应器中, 连接在碳硅烷树枝状大分子上的带 P、O 配体的钯络合物催化的苯乙烯的氢乙炔化。带有 4 个二甲基氯硅基的零代碳硅烷树枝状大分子利用保护的(4-溴)-*t*-丁基二甲基硅基苄基醚的锂衍生物转化为去除保护后的树状聚醇。将这种聚醇与 $\text{ClC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 偶合, 然后用三氯硅烷还原, 再与 $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)]$

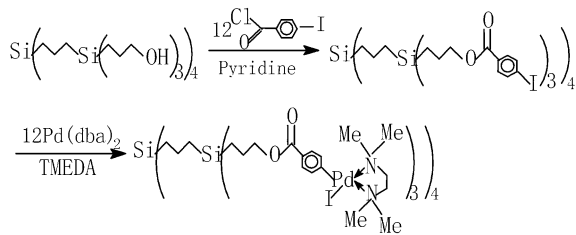


图 10 外层钯化的碳硅烷树枝状大分子的合成

Scheme 10 Synthesis of periphery-palladated carbosilane dendrimer

$\text{Pd}(\text{COD})\text{]} \text{BF}_4$ 反应得到星状的钯催化剂。这种树状催化剂证明在苯乙烯的氢乙炔化反应中有活性。作者希望利用纳米过滤膜提高 G1 树枝状大分子载有的钯催化剂的保留量。在最近的出版物中, Van Leeuwen 等报道合成了 P 官能化的碳硅烷树枝状大分子和相应的钯络合物及其在烯丙基烷基化反应中的应用^[52]。不过, 钯络合物在反应中的降解使催化剂保留量变得复杂。但是, 作者确信带有催化活性部分的碳硅烷树枝状大分子适用于连续过程, 且这些分子结合了均相和异相催化剂的优点。

树枝状大分子为电化学的发展提供了很大的潜力, 因为它们允许将单个电活性基团隔离在里面, 或将大量电活性基团载到单个分子纳米微粒上^[53]。这些含有可控数目的氧化-还原中心的树枝状大分子的电子性能使它们成为应用于多电子氧化-还原催化剂的有前途的材料。这种有趣的有机金属树枝状大分子的第一个例子是由 Cuadrado 早在 1994 年提出^[54]。用二甲基氯硅烷将四烯丙基硅烷硅氢化, 得到硅氯封端的零代树枝状大分子。为得到相应的第一代, 四烯丙基硅烷用甲基二

氯硅烷硅氢化,然后接烯丙基溴化镁的烯丙基化。最后用二甲基氯硅烷硅氢化得到带有8个硅氯端基的目标碳硅烷树枝状大分子。硅氯基可被代替,或者同二茂铁基锂反应得到二茂铁基直接连接到最外层硅原子上(Scheme 11),或同 β -氨基乙基二茂铁反应得到二茂铁基通过乙基胺与最外层硅原子相分离(Scheme 12)。其电子性能已用环形伏特计研究过,表明二茂铁基部分是非相互作用的氧化还原中心。另外发现基于第一代,即8个二茂铁基部分的树枝状大分子在氧化为多阳离子时表现出“氧化沉淀”,结果在Pt电极表面产生薄膜。对含直接连接二茂铁基的树枝状大分子改性电极表面的制备的进一步的研究表明,改性电极非常稳定,且由于未失去电活性材料氧化-还原反应实际上未改变^[55]。利用这些树枝状大分子,制得了树枝状大分子/葡萄糖氧化物/碳糊电极,其电化学行为已用环形伏特计研究过。以二茂铁为媒介的葡萄糖氧化物电极向葡萄糖的稳态的反应也已测出,证明二茂铁基官能化的树枝状大分子可用作碳糊电极的媒介。树状媒介的柔性对于加强媒介和葡萄糖的氧化-还原中心的相互作用是一个重要的因素。

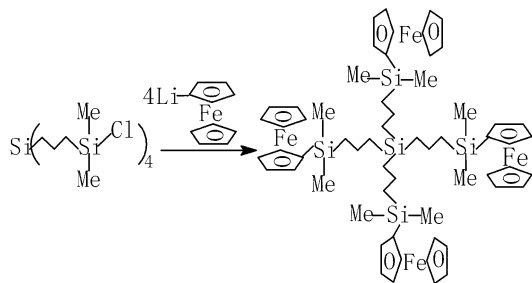


图 11 二茂铁基碳硅烷树枝状大分子的合成

Scheme 11 Synthesis of ferrocenyl carbosilane dendrimer

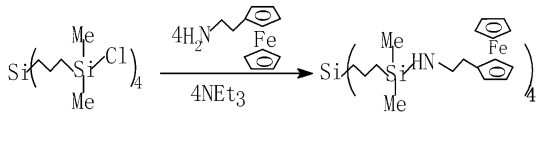
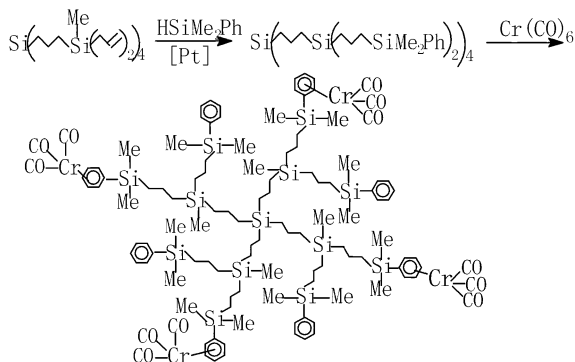


图 12 二茂铁基碳硅烷树枝状大分子的合成

Scheme 12 Synthesis of ferrocenyl carbosilane dendrimer

一个有趣的描述核心官能化的碳硅烷树枝状大分子的报道由 Van Leeuwen 及合作者出版^[56]。从 *p*-溴苯乙烯开始,通过重复的利用三氯硅烷的硅氢化和烯丙基溴化镁的烯基化,树枝状大分子已合成至第三代。溴苯部分锂化后,树枝状大分子与四乙基二茂铁-1,1-二(磷)反应反应得到二齿配位体,其分子量达到 8567。PdCl₂-络合物已由不同配体和 Pd(MeCN)₂Cl₂ 的反应制备。在进一步的实验中,这种特殊结构的催化活性已在钯催化的烯丙基烷基化中实验过。所有的钯络合物均具有催化活性,反应速率在使用高代催化剂时下降。烯丙基烷基化反应的选择性也受代数影响,增加树枝状大分子的代数,选择性下降。

图 13 含三羰基(η^6 -有机硅基)芳烃铬的有机金属树枝状大分子的合成Scheme 13 Synthesis of organometallic dendritic macromolecules containing(η^6 -(organosilyl) arene) chromium tricarbonyl

外层用苯环官能化的第一代碳硅烷树枝状大分子由 Cuadrado 等合成^[57]。树枝状大分子的芳环向过渡金属的 π 配位能力允许合成含有外层络合有 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 部分的有机金属树枝状大分子。零代树枝状大分子同 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的反应得到所要的树状四核络合物,而在第一代时,仅 8 个苯基中的 4 个能转化为 Cr 络合物(Scheme 13)。而且,环状伏特计研究表明金属化的零代树状大分子中三羰基铬是非相互作用的氧化还原中心。

外围带有 Si-环戊二烯基, Si-Co σ 键的有机金属的碳硅烷树枝状大分子,分别由四(二甲基氯硅丙基)硅烷依次分别同碱性的环戊二烯基盐、 LiAlH_4 、八羰基二钴反应得到^[58]。

外层带有乙炔-八羰基二钴的碳硅烷树枝状大分子已由两个研究小组报道: Seyferth 等制备了小的乙炔基封端的树枝状大分子,然后用二甲基氯硅烷进行硅氢化,用乙炔基溴化镁转化为外层带有乙炔基的碳硅烷树枝状大分子^[59]。将这些树枝状大分子同八羰基二钴反应,得到预想的外层带有 4 个(第一代 12 个)乙炔-六羰基二钴络合物的树枝状大分子(Scheme 14)。但八羰基二钴同每个外层硅原子带有两个乙炔取代基的反应失败了。Kim 和 Jung 使用基于四(苯乙炔基)硅烷的树枝状大分子作为具有二(苯乙炔基)甲硅端基的核心分子来得到乙炔(六羰基)二钴封端的树枝状大分子^[60]。与 Seyferth 等不同,他们没有遇到有关八羰基二钴同每个外层硅原子带有两个苯乙炔取代基的树枝状大分子反应的问题。但是,没有得到第二代的 MALDI-TOF 的质谱。

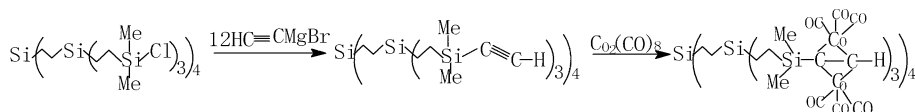


图 14 外层带有乙炔六羰基二钴的碳硅烷树枝状大分子的合成

Scheme 14 Synthesis of carbosilane dendrimer with peripheral acetylenedicobalt hexacarbonyl

一个有趣的关于带电的有机金属碳硅烷树枝状大分子的合成及表征最近由 Tilley 等报道^[61]。他们以四(烯丙基)硅烷为核心分子,通过三氯硅烷的硅氢化,然后用苯基氯化镁加成制备了苯基封端的第一代和第二代树枝状大分子。阳离子的 Ru 中心通过相应的苯基封端的树枝状大分子与 $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{NCMe})_3]^+ \text{OTf}^-$ 的反应引入。作者的目的是想得到带电的球形的树枝状大分子,带有阳离子或阴离子端基以构建超点阵结构。对于第一代,ESI FI-ICR 质谱证明了完美结构的形成。而在第二代情况下,ESI 质谱显示为含 $^{36}\text{Cp}^* \text{Ru}^+$ 单元的完美结构和仅含 $^{35}\text{Cp}^* \text{Ru}^+$ 单元的树枝状大分子组成的混合物。

一种新型的含钛的碳硅烷树枝状大分子由 Arévalo 等制备出来^[62]。首先用 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚与硅氢封端的碳硅烷树枝状大分子进行硅氢化反应,产物与 $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_3]$ 反应得到相应的外层含(环戊二烯基)芳氧基钛的金属树枝状大分子(Scheme 15)。作者用 NMR、MALDI-TOF 质谱和 GPC 对合成的化合物进行了表征。

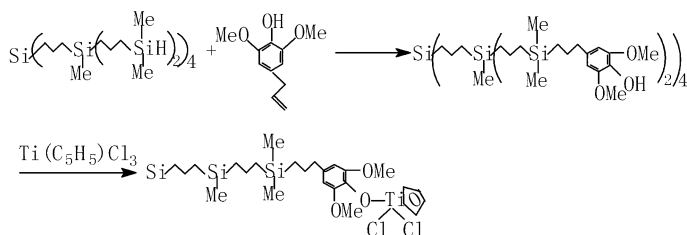


图 15 外层带有(环戊二烯基)芳氧基钛(IV)的碳硅烷树枝状大分子的合成

将过渡金属束连接在到树枝状大分子上代表了树枝状大分子化学发展的另一新奇的一面。复合的金/铁束碎片 $[\text{AuFe}_3(\text{CO})_{11}]$ 已由 Rossel 等连接到了膦基封端的第一代碳硅烷树枝状大分子上^[63]。Rossel 等还将 AuCl -封端的碳硅烷树枝状大分子与 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ 、 $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_8]^-$ 、 $[\text{Mn}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ 反应,得到一系列带有金/过渡金属束的碳硅烷树状大分子^[64]。利用这种方式,可得到外层带有高金属密度的树枝状大分子。

3 结束语

从含硅的树枝状大分子的发展情况看,树枝状大分子的研究正处于一个蓬勃发展的时期,合成了一系列的具有纳米尺度和具体数目官能端基的树枝状大分子,并出现了许多其他类型的有价值的树状体系,但是目前的工作仍处于合成及表征阶段,尚无实质性应用。含硅的树枝状大分子在催化剂、医药化学、树状液晶聚合物等领域的应用潜力已为人们所预见。对含硅的树枝状大分子的进一步研究可以丰富有机硅化学的内容,设计合成出新型的树状催化剂,为有机合成增加新的亮点。

参考文献:

- [1] Buhleier E, Wehner W, Vögtle F. *Synthesis*, 1978, 155.
- [2] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. *Polym J*, 1985, 17, 117.
- [3] Newkome G R, Yao Z, Baker G R, et al. *J Org Chem*, 1985, 50, 2003.
- [4] Rebrov E A, Muzafarov A M, Papkov V S, et al. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1989, 309, 376.
- [5] Uchida H, Kabe Y, Yoshino K, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112, 7077.
- [6] Morikawa A, Kakimoto M A, Imai Y, et al. *Macromolecules*, 1991, 24, 3469.
- [7] Morikawa A, Kakimoto M A, Imai Y. *Polym J*, 1992, 24, 573.
- [8] Okawa N. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 2001 278, 980.
- [9] Hadjichristidis N, Guyot A, Fetters L J. *Macromolecules*, 1978, 11, 668.
- [10] van der Made A W, Van Leeuwen P W N M. *J Chem Soc. Chem Commun*, 1992, 1400.
- [11] van der Made A W, van Leeuwen P W N M, de Wilde J C, et al. *Adv Mater*, 1993, 5, 466.
- [12] Roovers J, Toporowski P M, Zhou L L. *Polym Prepr Am Chem Soc Div Polym Chem*, 1992, 33, 182.
- [13] Zhou L L, Roovers J. *Macromolecules*, 1993, 26, 963.
- [14] Seyferth D, Son D Y, Rheingold A L, et al. *Organometallics*, 1994, 13, 2682.
- [15] Kim C, Sung D D, Chung D, et al. *J Korean Chem Soc*, 1995, 39, 789.
- [16] Kim C, Park E, Kang E. *J Korean Chem Soc*, 1995, 39, 799.
- [17] Kim C, Park E, Kang E. *Bull Korean Chem Soc*, 1996, 17, 419.
- [18] Kim C, Park E, Kang E. *Bull Korean Chem Soc*, 1996, 17, 592.
- [19] Kim C, An K. *Bull Korean Chem Soc*, 1997, 18, 164.
- [20] Kim C, Choi S K. *Main Group Met Chem*, 1997, 20, 143.
- [21] Kim C, Jeong Y. *Bull Korean Chem Soc*, 1997, 18, 347.
- [22] Kim C, Kwon A. *Main Group Met Chem*, 1998, 21, 9.
- [23] Kim C, Jeong Y. *Main Group Met Chem*, 1998, 21, 593.
- [24] Kim C, Park E. *J Korean Chem Soc*, 1998, 42, 277.
- [25] Kim C, Kim M. *J Organomet Chem*, 1998, 563, 43.
- [26] Nakayama J, Lin J S. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38, 6043.
- [27] van Heerbeek R, Reek J N H, Kramer P C J, et al. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40, 7127.
- [28] Oosterom G E, van Haaren R J, Reek J N H, et al. *Chem Commun*, 1999, 1119.
- [29] Gossage R A, Muñoz-Martínez E, Van Koten G. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39, 2397.
- [30] Gossage R A, Muñoz-Martínez E, Frey H, et al. *Chem-Eur J*, 1999, 5, 2191.

- [31] Chai M·Pi Z·Tessier C A·et al·Polym Prepr Am Chem Soc Div Polym Chem, 1998, 39; 625.
- [32] Chai M·Pi Z·Tessier C A·et al·J Am Chem Soc, 1999, 121; 273.
- [33] Lambert J B·Pflug J L·Stern C L·Angew Chem·Int Ed Engl, 1995, 34; 98.
- [34] Suzuki H·Kimata Y·Satoh S·et al·Chem Lett, 1995, 293.
- [35] Lambert J B·Pflug J L·Denari J M·Organometallics, 1996, 15; 615.
- [36] Sekiguchi A·Nanjo M·Kabuto C·et al·J Am Chem Soc, 1995, 117; 4195.
- [37] Morikawa A·Kakimoto M A·Imai Y·Macromolecules, 1992, 25; 3247.
- [38] Sheiko S S·Eckert G·Ignat'eva G·et al·Macromol Rapid Commun, 1996, 17; 283.
- [39] Kim C·An K·J Organomet Chem, 1997, 547; 55.
- [40] Jaffres P A·Morris R E·J Chem Soc Dalton Trans, 1998, 2767.
- [41] Aso T·Furukawa H·Morita Y·Eur Pat Appl Ep, 1, 095, 953.
- [42] Knapen J W J·van de Made A W·de Wilde J G·et al·Nature, 1994, 72; 659.
- [43] van Koten G·Grove D M·Polym Mater Sci Eng, 1995, 73; 228.
- [44] Dani P·Karlen T·Gossage R A·et al·J Am Chem Soc, 1997, 119; 11317.
- [45] van Koten G·Jastrzebski J T B H·Polym Mater Sci Eng, 1997, 77; 75.
- [46] Kleij A W·Kleijn H·Jastrzebski J T B H·et al·Organometallics, 1999, 18; 268.
- [47] Kleij A W·Klein Gebbink R J M·Lutz M·et al·J Organomet Chem, 2001, 621; 190.
- [48] Kleij A W·Gossage R A·Klein Gebbink R J K·et al·J Am Chem Soc, 2000, 122; 12112.
- [49] Hoare J L·Lorenz K·Hovestad N J·et al·Organometallics, 1997, 16; 4167.
- [50] Hovestad N J·Hoare J L·Jastrzebski J T B H·et al·Organometallics, 1999, 18; 2970.
- [51] Hovestad N J·Eggeling E B·Heidbüchel H J·et al·Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38; 1655.
- [52] de Groot D·Eggeling E B·de Wilde J C·et al·Chem Commun, 1999, 1623.
- [53] Kaifer A E·Gómez-Kaifer M·In Supramolecular electrochemistry, 1999, Wiley-VCH, Weinheim, New-York, p 207
- [54] Alonso B·Cuadrado I·Morán M·et al·J Chem Soc, Chem Commun, 1994, 2575.
- [55] Alonso B·Morán M·Casado C M·et al·Chem Mater, 1995, 7; 1440.
- [56] Oosterom G E·van Haaren R J·Reek J N H·et al·Chem Commun, 1999, 1119.
- [57] Lobete F·Cuadrado I·Casado C M·et al·J Organomet Chem, 1996, 509; 109.
- [58] Cuadrado I·Morán M·Moya A·et al·Inorg Chim Acta, 1996, 251; 5.
- [59] Seyferth D·Kugita T·Rheingold A L·et al·Organometallics, 1995, 14; 5362.
- [60] Kim C·Jung I·Inorg Chem Commun, 1998, 1; 427.
- [61] Kriesel J W·König S·Freitas M A·et al·J Am Chem Soc, 1998, 120; 12207.
- [62] Arévalo S·de Jesús E·Javier de la Mata F·et al·Organometallics, 2001, 20; 2583.
- [63] Benito M·Rossell O·Seco M·et al·Inorg Chim Acta, 1999, 291; 247.
- [64] Benito M·Rossell O·Seco M·et al·J Organomet Chem, 2001, 619; 245.

Progress in Silicon-Based Dendrimers

LI Chun-fang, LI Dong-xiang, FENG Sheng-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250014, China)

Abstract: Dendrimers are macromolecules with a regular and highly branched three-dimensional architecture. Silicon-based dendrimers are dendrimers with Si-atoms as branching point between two generations. In this paper, methods of synthesis of siloxane dendrimers, carbosilane dendrimers and silane dendrimers, and progress in silicon-based dendritic metal complexes were summarized.

Key words: Dendrimers; Metal Complexes; Catalysts