

УДК 541.64.547.1'125

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ

© 1995 г. Н. К. Гладкова*, Т. В. Стрелкова**, Б. Г. Завин**

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

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

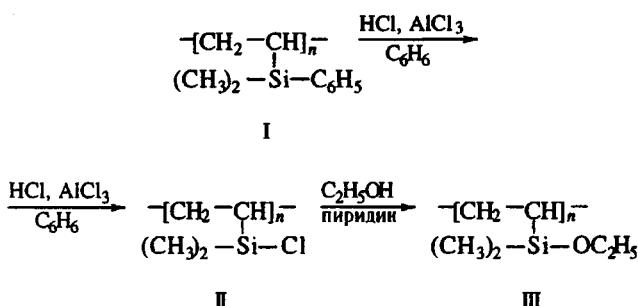
Поступила в редакцию 15.02.94 г.

Предлагается количественный метод введения функциональных заместителей при атоме кремния в боковой цепи высокомолекулярного карбоцепного полимера. Показано, что замещение фенильной группы в поливинилфенилдиметилсилане на хлор приводит к получению полимерного реагента, способного к дальнейшим реакциям замещения, в частности на этоксигруппу. Исследования методом ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают количественное протекание реакций замещения, отсутствие разрыва и сшивки полимерных цепей.

Одним из представителей ряда поликарбосиланов с основной углеводородной цепью и кремнийорганическим боковым заместителем является поливинилтритметилсилан (ПВТМС). Его уникальная способность к селективному переносу различных газов и паров, реализованная в ряде процессов мембранных газоразделения [1], стимулировала дальнейшее развитие исследований по модификации ПВТМС. Так, известны работы по радиационной прививке акриловых мономеров на ПВТМС [2], по синтезу статистических и блок-сополимеров, в состав которых входит ПВТМС [1].

Число известных в настоящее время представителей данного ряда поликарбосиланов ограничено алкил- и арилпроизводными. Такое ограничение обусловлено анионным механизмом полимеризации соответствующих винилалкил(арил)силановых мономеров. В этой связи изучение методов введения различных функциональных групп в боковые заместители представляет определенный интерес в плане возможности получения новых полимерных гомологов ПВТМС. С нашей точки зрения, метод модификации с использованием реакции замещения метильной или арильной группы у атома кремния в боковом заместителе на реакционноспособный хлор может оказаться наиболее эффективным путем введения таких функциональных заместителей, как $-H$, $-OH$, $-OR$, $-SR$, $-N(R)_2$ и т.д., а также привитых полимерных цепей. Так, в ряде работ [3 - 5] реакция разрыва связи $Si-Me$ или $Si-Ph$ была использована с целью получения реакционноспособных полисилиленов, имеющих боковой заместитель $Si-Cl$ или $Si-OSO_2CF_3$ и способных к дальнейшей модификации.

Мы исследовали реакцию замены фенильной группы в поливинилфенилдиметилсилане (I) на хлор, а также реакционную способность образующегося хлорзамещенного поливинилдиметилсилана (II) в реакции нуклеофильного замещения с этиловым спиртом



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер I синтезировали по известной методике [6] полимеризацией винилфенилдиметилсилана под действием втор-литийбутила. Характеристическая вязкость полимера I (бензол, 30°C) составляла 0.35 дL/g, что соответствует $M_{[n]} = 1 \times 10^5$. Раствор полимера I в бензole (5 мас. %) подвергали воздействию газообразного HCl в присутствии $AlCl_3$ при 15°C в течение 3 ч, после чего реакционный раствор вводили в смесь этилового спирта и бензола (1 : 10 по объему) в присутствии пиридина при 8°C. Реакцию продолжали в течение 2 ч при комнатной температуре. Полимер выделяли осаждением реакционного раствора в метиловый спирт. Характеристическая вязкость после превращений возросла незначительно и составила 0.38 дL/g (бензол, 30°C). Полимер хорошо

растворим в ароматических углеводородах, хлористом метилене, ТГФ и др.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре ЯМР ^{29}Si выделенного полимера III имеется один сигнал атомов кремния в области +13.53 м. д. и отсутствует сигнал в области -0.66 м. д., характерный для атомов кремния полимера I. В спектре ЯМР ^1H область 7 м. д. не содержит сигналов, что указывает на отсутствие группы $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ в составе выделенного полимера. Сигнал протонов в области 4 м. д., характерный для группы $-\text{OCH}_2-$, доказывает присутствие этоксигруппы в полимере. Соотношение интенсивностей протонов $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{Si}}-\text{CH}_3$ и сигналов $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{Si}}-$ составляет 2 : 1.

В ИК-спектрах полимера III отсутствуют полосы в области 3020 - 3080, 1430, 1120 cm^{-1} (бензольное кольцо), но имеется интенсивное поглощение при 950 - 1050 cm^{-1} (валентные колебания связей C-O и Si-O). Кроме того, сохраняется полоса поглощения в области 1250 cm^{-1} , соответствующая связи Si-C.

Таким образом, анализ полученных данных свидетельствует о количественном замещении фенильных групп у атома кремния в боковом заместителе поливинилфенилдиметилсилана на хлор при сохранении остальных связей Si-C. Получаемое в ходе реакции хлорпроизводное ПВТМС является полимерным реагентом и может участвовать в химических превращениях по связи Si-Cl с образованием различных функциональных производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dourgarjan S.G., Gladkova N.K., Khotimsky V.S., Brjanceva I.S., Filippova V.G., Yampol'skii Yu.P., Teplyakov V.V. // Frontiers of Macromolecular Science / Ed. by Saegusa T., Higashimura T., Abe A. Oxford; London: Blackwell Sci. Publ., 1989. P. 85.
2. Старанникова Л.Э., Тепляков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 906.
3. West R. // J. Organomet. Chem. 1986. V. 300. № 2. P. 327.
4. Matyjaszewski K. // J. Inorg. Organomet. Polym. 1991. V. 1. № 4. P. 463.
5. Bacque E., Pillot J.-R., Birrot M., Dunogues J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 30.
6. Наметкин Н.С., Филиппова В.Г., Дургарьян С.Г., Хотимский В.С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 10. С. 2216.

Synthesis of Functional Polycarbosilane Derivatives

N. K. Gladkova*, T. V. Strelkova**, and B. G. Zavin**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

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

Abstract – We describe a method that allows quantitative incorporation of functional substituents at the silicon atom in the side chains of a high-molecular-mass carbochain polymer. Substitution of chlorine for phenyl group in polyvinylphenyldimethylsilane leads to a polymeric reagent capable of further transformations via substitution reactions. In particular, ethoxy groups can be introduced in this way. IR and NMR spectroscopic studies confirm that the substitution is quantitative and the polymer chains are neither broken nor cross-linked during the reaction.