

УДК 541.64:547.128'1

СИНТЕЗ ПОЛИЛИТИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ¹

© 1997 г. Н. Г. Василенко*, Е. В. Гетманова*, В. Д. Мякушев*, Е. А. Ребров*,
М. Möller**, А. М. Музрафов*

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

**University of Ulm, Organische Chemie III, 89069 Ulm, Germany

Поступила в редакцию 03.04.97 г.

Принята в печать 22.04.97 г.

Синтезированы метилбидецилсилильные производные полиаллилкарбосилановых дендримеров второй и третьей генерации, с непредельными группами во внутренней сфере. На их основе получены литийорганические соединения, содержащие 8 и 16 атомов лития в молекуле. Расположение атомов лития во внутренней сфере дендримера предотвращает их межмолекулярную агрегацию. Синтезированные соединения являются новыми полифункциональными инициаторами анионной полимеризации, обладающими хорошей растворимостью в органических растворителях и равной активностью реакционных центров. На примере полимеризации гексаметилциклотрисилоксана показана высокая эффективность использования подобных инициаторов для синтеза звездообразных полимеров с активными функциональными группами на концах лучей.

Органические соединения лития широко используют в качестве инициаторов анионной полимеризации диеновых и гетероциклических мономеров различной природы [1]. Литийорганические соединения с большим количеством литиевых реакционных центров представляют интерес как многоцентровые инициаторы анионной полимеризации, приводящей к образованию полимеров и блок-сополимеров звездообразного строения.

Изучение синтеза и свойств монофункциональных органических соединений лития показало, что их отличительной особенностью является высокая склонность к агрегации в полярных и неполярных растворителях, что определяет ряд сложностей в использовании таких соединений в качестве инициаторов полимеризации.

Интерес к синтезу телехелиевых олигомеров для получения сополимеров типа АБА обусловил проведение исследований по синтезу дифункциональных соединений лития. В этом случае высокая степень агрегации атомов лития приводит к нарушению равноценности атомов Li в одной молекуле и значительно ухудшает, вплоть до полной потери, растворимость таких органолитиевых инициаторов в углеводородных средах, и полимеры, полученные с их использованием, часто обладают полимодальным молекулярно-массовым распределением. Только введение большого количества органических фрагментов в состав

литийсодержащего соединения, например олигомеров ПС [2], позволяет провести гомогенный процесс инициирования полимеризации. Переход к синтезу и исследованию свойств полифункциональных инициаторов был вызван интересом к получению звездообразных полимеров и блок-сополимеров. Достаточно хорошо известен способ получения полимерных звезд связыванием монофункциональных "живущих" олигомеров полифункциональными соединениями [3].

Рост функциональности литийсодержащих макромолекул приводит к увеличению агрегации и потере растворимости полиметаллического соединения. Попытки получения многоцентровых литиевых инициаторов основывались на использовании сшитых структур с жестким каркасом [4], который существенно затруднял агрегацию активных литиевых концов, и высоким содержанием органических фрагментов в составе молекулы, обеспечивающих растворимость соединения.

Особенности строения и свойств дендримерных макромолекул – глобулярная форма и высокая функциональность – позволяют рассматривать их в качестве матриц для получения полифункциональных литийорганических соединений. Очевидно, что при введении атомов лития в поверхностный слой дендримера неконтролируемая агрегация может привести к потере растворимости. В этой связи, использование возможности осуществления реакций во внутренней сфере дендримера представлялось весьма перспективным. В литературе уже обсуждали химию внутренней сферы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 95-03-0937а и 96-03-32701а).

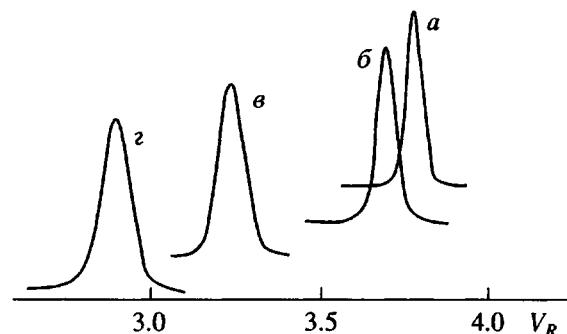


Рис. 1. Кривые ГПХ: *а* – метилбидецилсилильное производное дендримера Si_{13}^{16} (All); *б* – полилитиевое соединение на основе дендримера Si_{13}^{16} (All), обработанное триметилхлорсиланом; *в* – полилитиевое соединение на основе дендримера Si_{29}^{32} (All), обработанное триметилхлорсиланом; *г* – звездообразный полидиметилсилоксан, полученный с использованием полилитиевого дендримера *б* в качестве инициатора.

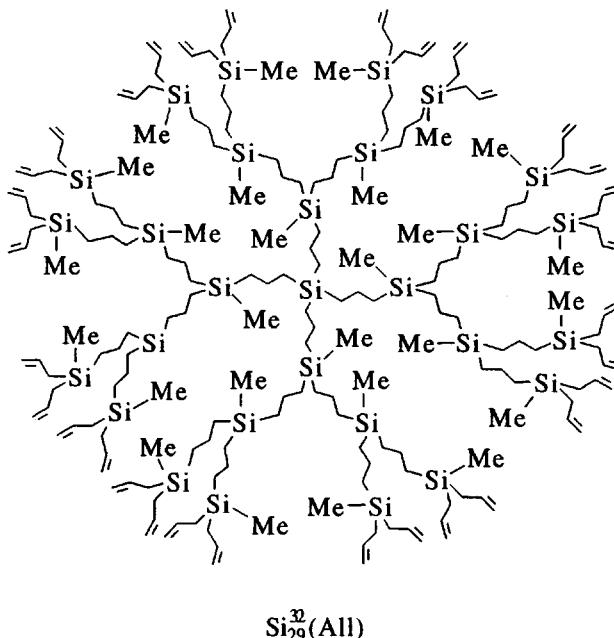
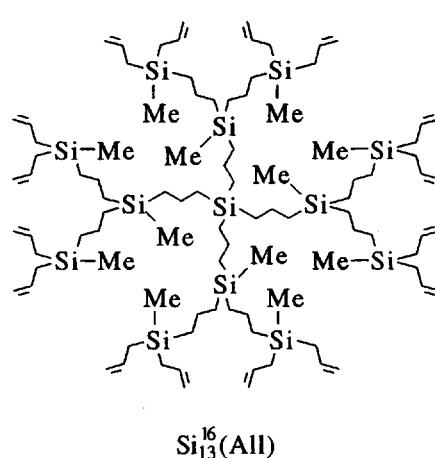
полифункциональных дендримерных соединений [5]. Однако понятие “внутренняя сфера” должно быть определено более точно – оно свя-

зано не столько с графическим изображением структуры дендримера, как это представлено в работе [6], а главным образом с отсутствием возможности межмолекулярных контактов групп, расположенных в этой сфере.

Регулярное строение скелета дендритной макромолекулы, возможность получения определенного, заранее заданного числа функциональных групп, позволяет последовательно провести цепь превращений, обеспечивающих гарантированное разделение внутренней и внешней сферы дендримера. Цель настоящей работы – получение полилитиевых производных карбосилановых дендримеров с активными центрами, расположенными во внутренней сфере.

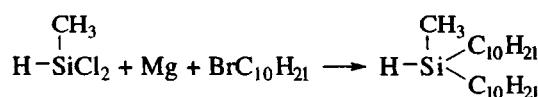
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходного соединения для синтеза полилитиевых производных использовали карбосилановые дендримеры второй – Si_{13}^{16} (All) и третьей – Si_{29}^{32} (All) генерации, представляющие собой индивидуальные соединения следующей структуры:



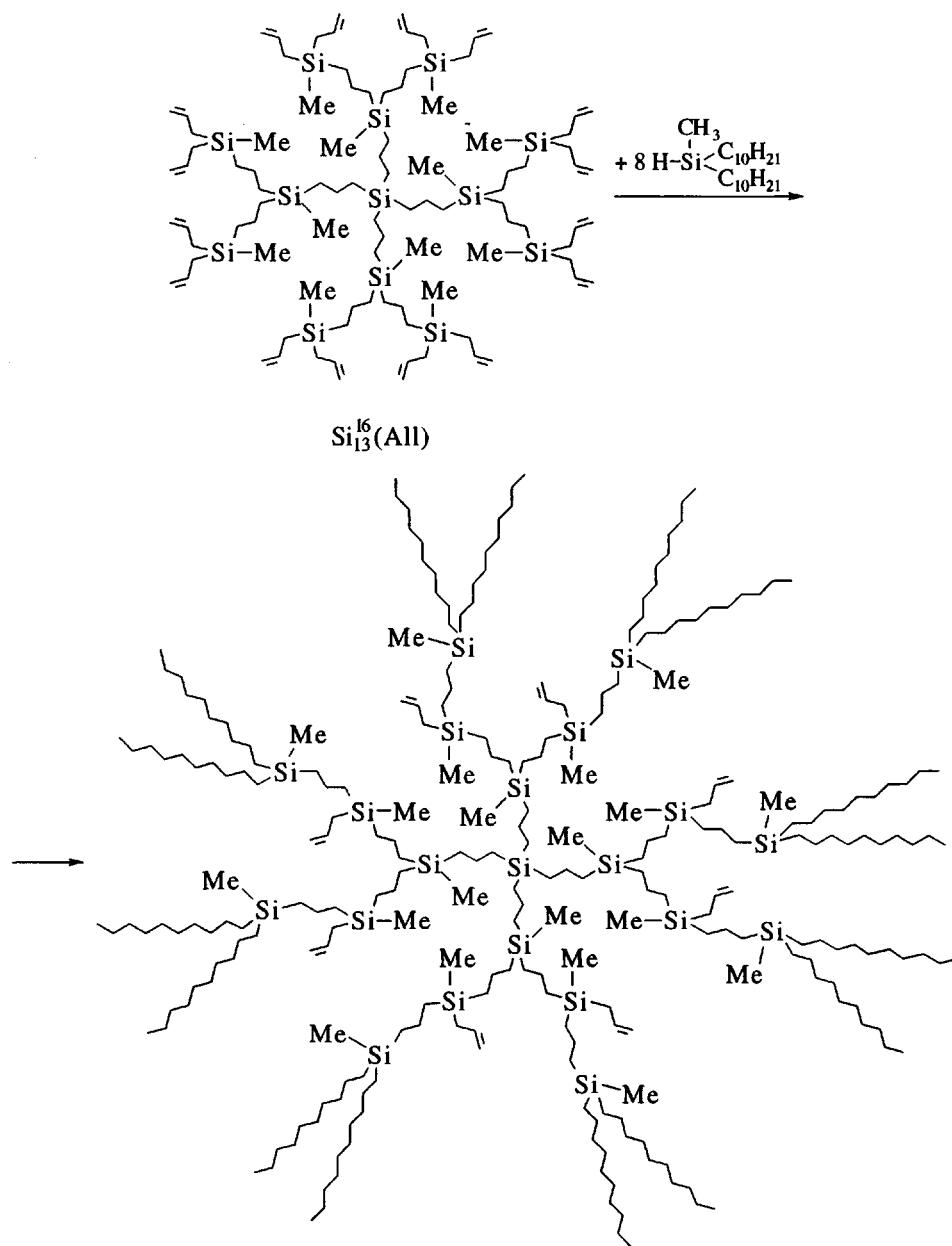
Формирование наружного слоя дендримера, обеспечивающего отсутствие межмолекулярных контактов, достигалось присоединением пространственно-затрудненного метилбидецилсилана по аллильным группам. Последовательность пре-

вращений включала в себя синтез метилбидецилсилана по реакции Гриньяра



Метилбидецилсилан был выделен из реакционной смеси дистилляцией в вакууме с выходом 75%.

Реакцию гидросилилирования половины аллильных групп, полученным на первой стадии метилбидецилсиланом, проводили по схеме

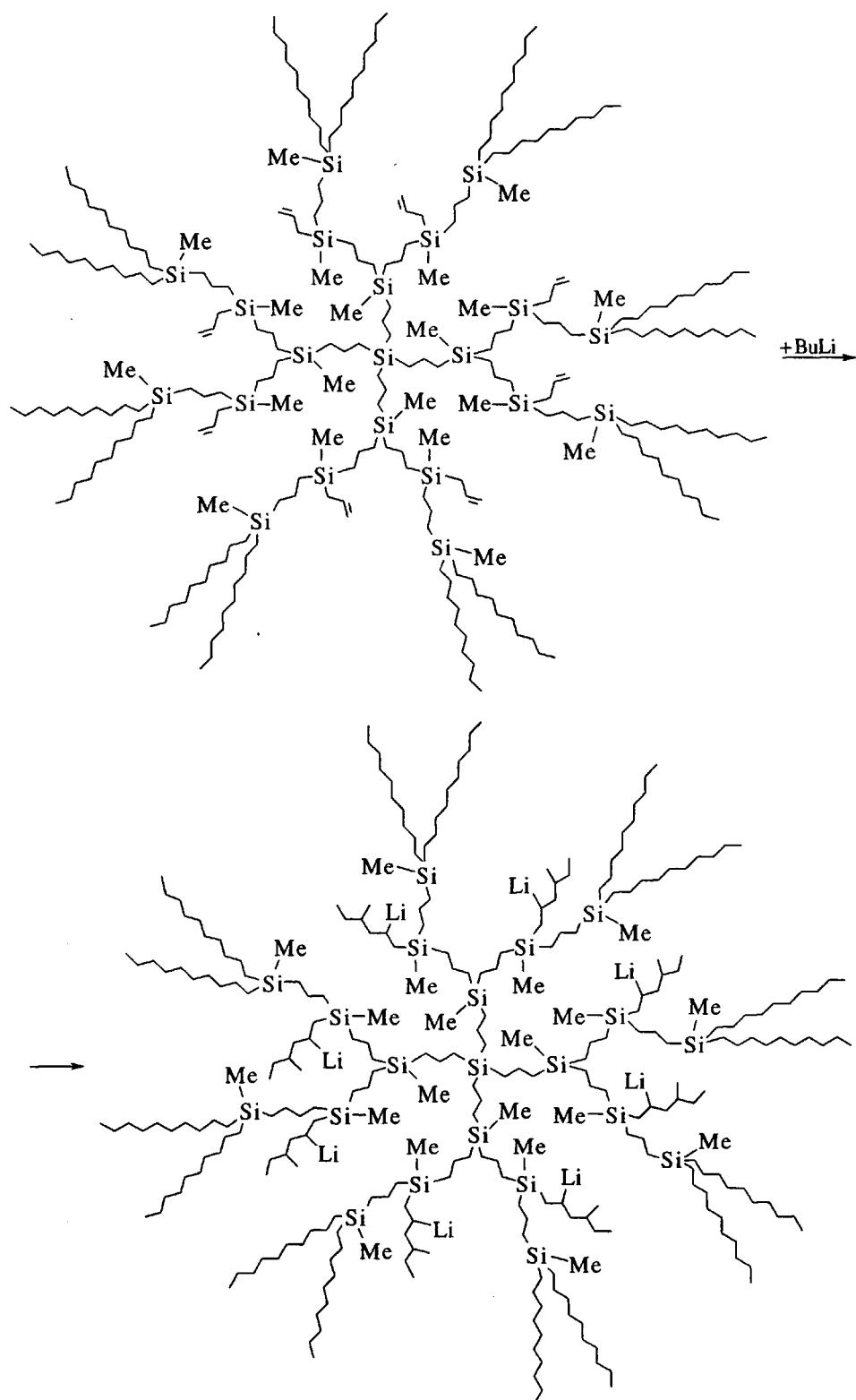


Присоединение метилбидецилсилана идет преимущественно по одной из двух аллильных групп при каждом атоме кремния в поверхностном слое дендримера (именно такой вид процесса показан на схеме). Несмотря на одинаковую реакционную способность аллильных групп, вероятность присоединения по второй группе резко понижается из-за экранирующего эффекта метилбидецилсилильного заместителя. В спектрах ЯМР ^{29}Si продуктов реакции отсутствует сигнал в области 0.27 м. д., соответствующий кремнию с двумя аллильными

заместителями, что подтверждает наше предположение об избирательности присоединения. Узкое мономодальное ММР на кривой ГПХ (рис. 1, кривая *a*) подтверждает равномерное присоединение метилбидецилсилильных групп к различным молекулам дендримера, что также возможно лишь при регулярном замещении. Таким образом, на этом этапе общей последовательности превращений была сформирована внешняя оболочка, предотвращающая межмолекулярные контакты между аллильными группами различных молекул.

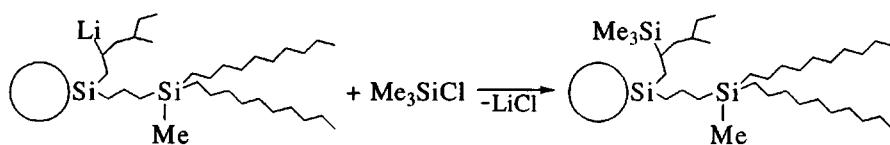
Для металлизирования полученного соединения использовали реакцию присоединения втор-бутиллития к двойным связям аллильных групп в присутствии полярных добавок. Использование небольшого недостатка (порядка

1–2%) втор-бутиллития относительно стехиометрического количества предотвращает появление монофункциональных примесей в растворе инициатора. Реакция протекала по схеме



Наилучший результат – близкая к 100%-ной конверсия непредельных групп дендримера – был достигнут в присутствии тетраметилэтилендиамина в качестве полярной добавки. Контроль за степенью превращения вели по изменениям интенсивности сигнала протонов аллильных групп в спектрах ПМР. На рис. 2а приведен спектр исходного дендримера Si_{13}^{16} (All), где в области 4.8–5.75 м. д. представлены два хорошо разрешенных мультиплета протонов аллильных групп, на рис. 2б – спектр продук-

та присоединения метилбидецилсилана. Появление интенсивного сигнала протонов децильных групп и уменьшение интенсивности протонов аллильных групп является результатом этой реакции. На спектре триметилсилированного производного продукта металлизации (рис. 2в), полученного блокированием активных групп C–Li триметилхлорсиланом по схеме (показано превращение одного структурного фрагмента)



полностью отсутствует мультиплет сигналов аллильных групп и наблюдается резко возросшая интенсивность протонов метильных групп у атомов кремния. Значения интегральных интенсивностей сигналов протонов хорошо соответствуют рассчитанным значениям.

Кривые ГПХ образцов полилитиевых дендримеров, обработанных триметилхлорсиланом (рис. 1, кривые б и в), показывают сохранение узкого мономодального молекулярно-массового распределения синтезированных соединений в ходе цепи превращений.

Таким образом, в результате реализации приведенной синтетической схемы были синтезированы полилитиевые производные карбосилановых дендримеров Si_{13}^{16} (All) и Si_{29}^{32} (All), содержащие в своем составе 8 и 16 атомов лития соответственно.

Полученные полилитиевые производные в виде прозрачных слабо-желтых растворов в гексане были использованы в качестве инициатора полимеризации гексаметилциклотрисилоксана. Результатом реакции, проведенной по методике с предварительным формированием силанолятных активных центров [7] и далее с добавлением ТГФ, было образование полимера с мономодальным и узким ММР (рис. 1, кривая г). Интересной особенностью полимеризации явилось обратимое гелеобразование во всем реакционном объеме за счет агрегирования атомов Li на концах лучей образующегося звездообразного полимера при конверсии мономера около 70%. При этом полимеризация прекращалась. Добавление в систему растворителя разрушало структуру физического геля и делало возможным дальнейшее осуществление процесса. Добавление триметилхлорсилана также приводило к разрушению геля и одновременно к блокированию активных центров. Процесс гелеобразования за счет агрегации C–Li концевых групп при полимеризации с использо-

ванием дифункциональной инициирующей системы описан в работах [8] и [9]. В случае применения восьмифункционального инициатора явление гелеобразования выражено значительно сильнее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на ЯМР-спектрометре "Bruker WP-200 SY" (200.13 МГц). Растворитель CCl_4 , эталон – тетраметилсиликон. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре "Bruker IFS-88". Синтезированные соединения исследовали методом ГПХ на колонках Waters *m*-Styragel (размер пор 10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^6 Å) и Lichrosphere Si 100 (размер частиц 7.5 мкм), элюент толуол или хлороформ, детектор – дифференциальный рефрактометр "Waters 410" или "RIDK 102". ММ рассчитывали на основе ПС-стандартов.

Синтез карбосилановых дендримеров второй Si_{13}^{16} (All) и третьей Si_{29}^{32} (All) генерации описан ранее в работе [10].

Синтез метилбидецилсилана

К 13.3 г (0.55 моля) Mg в эфире прикалывали раствор 23 г (0.20 моля) метилдихлорсилана и 115.02 г (0.52 моля) бромистого децила в 350 мл абс. эфира со скоростью, обеспечивающей кипение раствора. По окончании прикалывания кипятили смесь в течение 4 ч. Эфирный слой отфильтровывали, промывали водой, сушили Na_2SO_4 и вакуумировали. Остаток перегоняли в вакууме. Фракция с $T_{\text{кип}}$ 189°C/200 Па представляла собой метилбидецилсилан, выход продукта 75%. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = 0.04$ (м, CH_3Si), $\delta = 0.59$ (с, $-\text{CH}_2\text{Si}$), $\delta = 0.9$ (м, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1.3$ (с, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 3.79$ (м, Si–H).

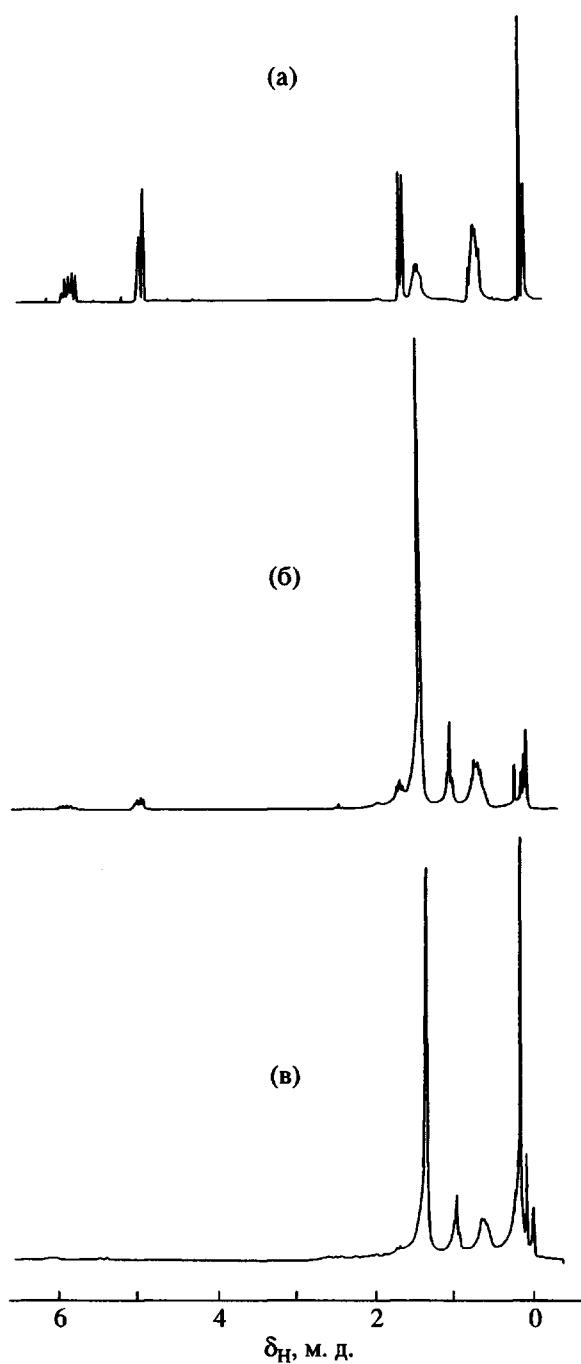


Рис. 2. ПМР-спектры: а – дендример второй генерации $\text{Si}_{13}^{16}(\text{All})$; б – метилбидецилсилановое производное дендримера $\text{Si}_{13}^{16}(\text{All})$; в – полилитиевое соединение на основе дендримера $\text{Si}_{13}^{16}(\text{All})$, обработанное триметилхлоросиланом.

Синтез бидецильного производного карбосиленового дендримера второй генерации

В реакторе с мешалкой в атмосфере инертного газа смешивали 0.6 г (3.5×10^{-4} моля) аллилкар-

босиленана $\text{Si}_{13}^{16}(\text{All})$ и 0.92 г (2.8×10^{-3} моля) метилбидецилсилана и вводили 5 мкл (0.001 мас. %) платинового катализатора РСО72. Перемешивали при 20°C. ГПХ – мономодальное распределение, $M_n = 4360$ (эксп.), 4321 (расчет), $M_w/M_n = 1.15$. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = -0.05$ (м, CH_3Si), $\delta = 0.55$ (м, $-\text{CH}_2\text{Si}$), $\delta = 0.9$ (м, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1.3$ (с, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 4.8$ (м, $\text{CH}_2=$), $\delta = 5.75$ (м, $-\text{CH}=$).

Синтез бидецилсиланового производного дендримера третьей генерации проводили аналогично. ГПХ – мономодальное распределение. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = -0.05$ (м, CH_3Si), $\delta = 0.55$ (м, $-\text{CH}_2\text{Si}$), $\delta = 0.9$ (м, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1.3$ (с, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 4.8$ (м, $\text{CH}_2=$), $\delta = 5.75$ (м, $-\text{CH}=$).

Синтез полилитиевого производного карбосиленового дендримера второй генерации

В тщательно осущененный и заполненный инертным газом реактор, содержащий 1.01 г (2.3×10^{-4} моля) бидецильного производного вводили 1.44 мл 1.3 М раствора BuLi в гексане (1.87×10^{-3} моля) и 0.28 мл (1.87×10^{-3} моля) тетраметилэтилендиамина. Перемешивали при 20°C 5 ч и получали раствор дендримера с содержанием 8 атомов Li в молекуле. Окончание реакции определяли по исчерпанию аллильных групп в реакционной массе по данным ЯМР-спектров. В случае дендримера третьей генерации реакцию проводили по аналогичной методике и получали дендример с содержанием 16 атомов Li в молекуле.

Синтез триметилхлорсиланового производного полилитиевого карбосиленового дендримера

К 0.5 г (1.15×10^{-4} моля) полилитиевого карбосиленового дендримера второй генерации добавляли 0.2 мл (избыток) триметилхлорсилана, перемешивали 5 ч при комнатной температуре. Раствор разбавляли толуолом и отмывали водой до нейтральной реакции, сушили и вакуумировали на роторном испарителе. ГПХ – мономодальное распределение, $M_w/M_n = 1.15$. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = -0.05$ (м, CH_3Si), $\delta = 0.55$ (м, $-\text{CH}_2\text{Si}$), $\delta = 0.9$ (м, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1.3$ (с, $-\text{CH}_2-$).

Полилитиевое производное дендримера третьей генерации получали, обрабатывали триметилхлорсиланом и исследовали аналогично. ГПХ – мономодальное распределение. ЯМР ^1H (CCl_4 , 200 МГц): $\delta = -0.05$ (м, CH_3Si), $\delta = 0.55$ (м, $-\text{CH}_2\text{Si}$), $\delta = 0.9$ (м, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1.3$ (с, $-\text{CH}_2-$).

Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС) с использованием полилитиевого дендримера второй генерации в качестве инициатора

К раствору 2.6 г (1.1×10^{-2} моля) ГМЦТС в а.с. гексане с концентрацией 30 мас. % добавляли 0.62 мл раствора полилитиевого дендримера второй генерации с концентрацией 0.32 м/л лития и перемешивали в инертной атмосфере 1 ч, затем вводили 2 мл ТГФ. Через 2 ч реакционная масса представляла собой прозрачный гель. Затем вводили в реакционную колбу избыток (0.1 мл) триметилхлорсилана в растворе гексана и при перемешивании растворяли гель до прозрачного раствора. По данным ГЖХ конверсия гексаметилциклотрисилоксана составляла 65%. ГПХ: $d = 1.26$, $M_n = 20640$ (эксп.), 33800 (расчет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morton M. Anionic Polymerization: Principles and Practice. New York: Acad. Press, 1983.
2. Tung L.H., Lo G.Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2219.
3. Avgeropoulos A., Poulos Y., Hadjichristidis N. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 6076.
4. Tsitsilianis C., Boulgaris D. // Macromol. Rep. A. 1995. V. 32. Suppl. 5, 6. P. 569.
5. Newkome G.R., Moorefield C.N. // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 63.
6. Dvornic P.R., Tomalia R.A. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 1996. V. 1. P. 221.
7. Boileau S. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 73. P. 177.
8. Wilchek L., Kennedy J.P. // Polym. J. 1987. V. 19. № 5. P. 531.
9. Эстрик Я.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 38. С. 748.
10. 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. № 1. С. 1867.

Synthesis of Polylithium-Derivatives of Carbosilane Dendrimers

N. G. Vasilenko*, E. V. Getmanova*, V. D. Myakushev*, E. A. Rebrov*, M. Möller**, and A. M. Muzafarov*

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

**University of Ulm, Organische Chemie III, 89069 Ulm, Germany

Methylbidecylsilyl-derivatives of polyallylcarbosilane dendrimers of the second and third generations bearing unsaturated groups in the inner sphere were synthesized. Organolithium compounds containing 8 and 16 lithium atoms were synthesized on their basis. The arrangement of lithium atoms in the inner sphere of a dendrimer prevents their intermolecular aggregation. The synthesized compounds are new polyfunctional initiators of anionic polymerization, which show good solubility in organic solvents and which have reaction centers of equal activity. Using polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane as an example, it was shown that these initiators are highly efficient catalysts in the synthesis of star-shaped polymers with the active functional groups at the ends of the arms.