

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 6, с. 917–922

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547.245

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-СИЛАЦИКЛОБУТАНА¹

© 1999 г. М. А. Бовина*, Н. Б. Беспалова*, В. Л. Ходжаева*,
А. И. Ребров*, О. Б. Семенов*, Г. Л. Теплицкая**

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

** Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 15.10.98 г.
Принята в печать 21.12.98 г.

Новые кремнийорганические фуллеренсодержащие полимеры синтезированы при взаимодействии фуллерена-60 с литий(полисилтриметиленами) – продуктами анионной полимеризации производных 1-силациклобутана. Методом ТСХ из смеси полимеров выделены высокомолекулярные фракции, исследованные методами ВЭЖХ, ИК-, УФ- и ЯМР ¹Н-спектроскопии. Они представляют собой молекулы, в которых к ядру фуллерена присоединилось по две полимерных кремнийорганических цепи. Полученные полимеры сохраняют свойства исходных поли(силтриметиленов) и обладают электронными и электрохимическими свойствами фуллерена.

Фуллеренсодержащие полимеры (ФСП) – новый класс высокомолекулярных соединений, потенциальные возможности которых пока не раскрыты. Они интересны тем, что способны соединять в себе свойства как исходного полимера (растворимость, способность к пленкообразованию, эластичность и т.д.), так и необычные (электронные, оптические, электрохимические, катализитические) свойства самого углеродного кластера. Эта совокупность позволяет предложить их в качестве новых перспективных материалов в различных областях науки и техники [1–4]. При этом предполагается, что стоимость таких материалов не будет значительно увеличена из-за включения в них дорогостоящего фуллерена, так как его содержание в составе ФСП, как правило, не превышает 5–7% [2].

В настоящее время для синтеза ФСП используют два основных подхода: полимеризация предварительно полученных фуллеренсодержащих мономеров или сополимеризация их с другими соединениями [4–6]; взаимодействие фуллерена с

функционализированными полимерами [7–9]. В последнем случае удобными реагентами являются литийорганические соединения, поскольку фуллерен легко вступает в реакции с литийсодержащими полимерными цепями, что использовано в ряде работ для получения ФСП [8–10].

В представленной работе этот подход применен для синтеза новых кремнийорганических ФСП. В качестве активных полимеров, способных взаимодействовать с молекулой C₆₀, в реакциях использовали заранее синтезированные литий(полисилтриметилены). Такие полимеры образуются в ходе анионной полимеризации производных 1-силациклобутана, протекающей под действием алкилов лития по механизму “живых” цепей [11]. Варьирование заместителей у атома кремния в молекуле гетероцикла позволяет получать полимерные материалы с разнообразными свойствами для различных прикладных целей [12]. Введение фуллерена в такие полимеры посредством взаимодействия его с литий(полисилтриметиленами) представляет собой, на наш взгляд, новый удобный способ для получения целого ряда кремнийорганических ФСП, которые также могут оказаться перспективными материалами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 97027).

Данные спектров ЯМР¹Н фуллеренсодержащих полисил trimetilenов $2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})_2\text{Si}-)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_2\text{Si}-)_n]_m$

Полимер	Значения δ, м.д. (I, %)* для протонов групп		
	C ₆₀ CH ₂ -	[-SiR ₂ (CH ₂) ₃ -] _n	[-SiR ₂ (CH ₂) ₃ -] _n
2a	2.06 (0.211; 2H)	-0.01 (48.05; 6nH)	0.57 (33.82; 4nH) 1.36 (17.89; 2nH)
2b	2.35 (0.236; 2H)	7.35 (59.08; 10nH)	1.5–0.5 (40.68; 6nH)

* Интегральные значения сигналов протонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭЖХ-анализ проводили на приборе "Waters" (рефрактометрический детектор R-401, стирогелевая колонка "Microgel-5", 25°C, элюент толуол, скорость подачи элюента 1 мл/мин). УФ-спектры получали на спектрофотометре "Specord UV-VIS". ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-80". Спектры ЯМР ¹Н записывали на спектрометре "Bruker MSL-300".

Температуру стеклования определяли методом ДСК на приборе "Mettler TA-400".

Термогравиметрические исследования полимеров проводили на приборе МОМ (модель OD-102).

Вольтамперные измерения осуществляли с помощью программатора ПР-8 и потенциостата ПИ-50-1 без компенсации омических потерь. Вольтамперограммы регистрировали на двухкоординатном самописце Н307/1. Измерения проводили при 20°C в вакуумированной ячейке в растворе толуол-ацетонитрил (9 : 1). Фоновым электролитом служил 0.1 М раствор Bu₄NBr. Использовали готовый фуллерен C₆₀ (99.9% по данным ВЭЖХ). Кремнийорганические гетероциклы 1,1-диметил- и 1,1-дифенил-1-силацикlobутаны синтезировали по методике [13], сушили CaH₂, n-BuLi (1.4 моль/л в гексане) получен по методике [14].

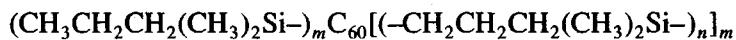
Реакции анионной полимеризации производных 1-силацикlobутана и взаимодействие литий(полисил trimetilenов) с C₆₀ проводили при комнатной температуре в вакууме в цельнопаянной системе из двух стеклянных ампул, разделенных мембраной, в абсолютном дегазированном толуоле.

Фуллерен C₆₀ (60 мг, 0.084 ммоля) вакуумировали в первой ампуле до 0.133 Па при 80°C, растворяли с абсолютном толуоле (30 мл), переконденсированном с металлического натрия, после чего раствор C₆₀ охлаждали до температуры жидкого азота, снова вакуумировали и ампулу отпивали. К раствору гетероцикла (16.8 ммоля) в абсолютном толуоле (5 мл), переконденсированного с металлического натрия в другую ампулу, в токе аргона добавляли n-BuLi (0.168 ммоля), ампулу охлаждали жидким азотом, вакуумировали и отпивали. Полимеризацию проводили в течение 20 мин, затем разбивали мембранию, соединяющую ампулы, и к раствору кремнийполимера добавляли фиолетовый раствор C₆₀. Наблюдали помутнение и изменение цвета реакционной смеси на темно-коричневый. Через 1 ч ампулу вскрывали в токе аргона и дезактивировали реакционную смесь дегазированным метанолом (1 мл). При этом раствор полимера становился оранжево-коричневым и прозрачным. Раствор упаривали, коричневый полимер высаживали в метанол, сушили в вакууме. Анализировали методом ВЭЖХ. С помощью ТСХ (Al₂O₃) выделяли высокомолекулярную фракцию ФСП. Исследовали ее методами ВЭЖХ, УФ-, ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии.

Фуллеренсодержащие полисил(диметил)trimetilenы

Неочищенный полимер: выход 58%; $M_w = 14950$, $n = 6.8$. Высокомолекулярная фракция (2a): выход 30%; $M_w = 17100$, $n = 1.8$.

TCX (Al₂O₃, элюент гексан, растворитель бензол), $R_f = 0.21$.



УФ (гептан): λ (нм) = 217 (макс), 227 (плечо), 250–330 (пологое плечо), 468 (макс). ИК (KBr): ν (см⁻¹) = 2960, 2920, 2880, 2855, 1450, 1412, 1315, 1250,

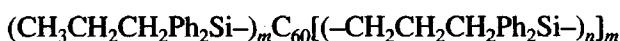
1248, 1220, 1190, 1140, 910, 965, 830, 760, 685. Параметры ПМР-спектра представлены в таблице.

$T_c = -63^\circ\text{C}$, температуры 10%-ной потери массы и полной деструкции 418 и 450°C соответственно.

**Фуллеренсодержащие
поли[сил(дифенил)треметилены]**

Неочищенный полимер: выход 53%; $M_w = 18600$, $n = 5.7$. Высокомолекулярная фракция (2б): выход 34%; $M_w = 22100$, $n = 1.53$.

ТСХ (Al_2O_3 , элюент гексан: бензол = 2 : 1, растворитель бензол), $R_f = 0.125$.

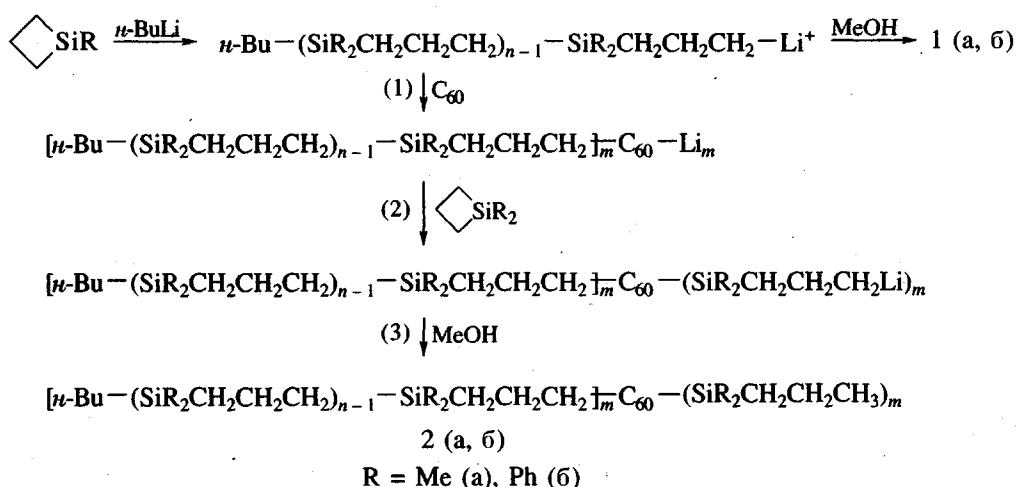


УФ (CCl_4): λ (нм) = 260 (макс), 268 (макс), 273 (макс), 275–330 (пологое плечо), 470 (макс.). ИК (KBr): ν (cm^{-1}) = 3080, 3050, 3015, 2920, 2880, 1590, 1490, 1430, 1140, 1110, 1030, 900, 790, 740, 700, 510, 490, 480. Параметры ПМР-спектра представлены в таблице.

$T_c = -16^\circ\text{C}$, температуры 10%-ной потери массы и полной деструкции 429 и 480°C соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез фуллеренсодержащих поли[сил(диметил)-] (2а) и поли[сил(дифенил)треметиленовых] (2б) полимеров представлен ниже:



Схема

Активные литий(полисилтриметилены) были получены из 1,1-диметил- и 1,1-дифенил-1-силациклогексана. Ранее было показано [11], что анионная полимеризация этих соединений протекает быстро: уже через 25 мин после ее начала конверсия мономера превышала 50%, затем скорость реакции падала, начиналась частичная трансформация и распад активных центров.

С учетом этих данных взаимодействие C_{60} и синтезированных "живых" кремнийорганических цепей проводили через 20 мин после начала полимеризации гетероциклов при достаточной конверсии мономера и в то же время сохраняющейся активности литиевых центров.

В реакциях использовали количества реагентов, соответствующие мольному соотношению $[\text{Li}] : \text{C}_{60} = 2 : 1$. Такое соотношение было выбрано, чтобы получить в основном линейные ФСП (не более двух полимерных цепей у молекулы C_{60}).

Как следует из литературных данных [9, 10, 15], при большем избытке литийорганических соединений образуются звездообразные молекулы с неконтролируемым числом (от 4 до 10) полимерных отростков у фуллеренового ядра.

Непосредственно из реакционной смеси высадили полидисперсные ФСП. Из них с помощью ТСХ были выделены высокомолекулярные фракции полимеров (2а: $M_w = 17100$, $n = 1.8$; 2б: $M_w = 22100$, $n = 1.53$), с которыми проводили дальнейшие исследования.

Полимеры 2, в отличие от C_{60} , легко растворяются в ТГФ, CCl_4 , ацетоне, бензоле, хлороформе. Фуллеренсодержащие поли[сил(диметил)треметилены] 2а также растворяются в гексане и гептане. Таким образом, в полученных ФСП полностью сохраняется растворимость, свойственная исходным полисилтриметиленам.

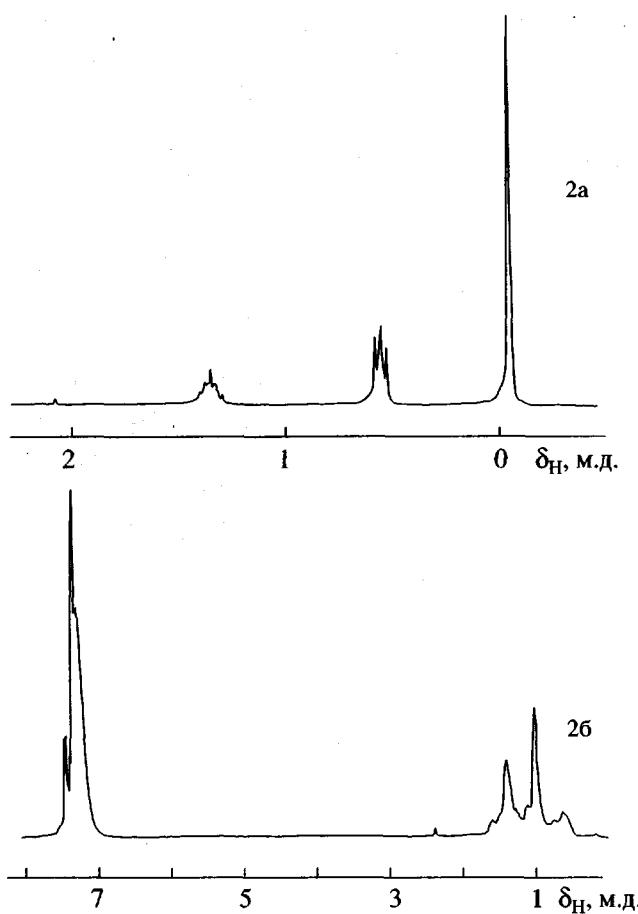


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H фуллеренсодержащих полисилтриметиленов 2а и 26 (300 МГц, CDCl_3).

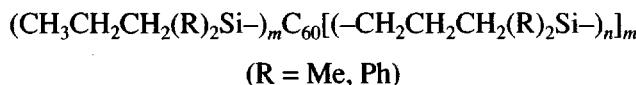
Полимеры 2 были исследованы методом ЯМР ^1H . Спектры ПМР соединений 2 (рис. 1) кроме интенсивных сигналов протонов полимерных цепей содержат слабые сигналы при $\delta = 2.06$ (2а) и 2.35 м.д. (2б). Последние можно отнести к протонам у атома углерода полимерной цепи, непосредственно связанного с фуллереновым ядром $-\text{C}_{60}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{R})_2[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{R})_2]_{n-1}$. Полученные экспериментальные значения хорошо согласуются с расчетными данными теоретических спектров ЯМР ^1H фуллеренсодержащих силтриметиленов (1.97–2.04 м.д. для 2а и 2.29–2.45 м.д. для 2б, программа ACDLabs. $^1\text{HNMR}$ Ver.2.0.).

Эти результаты подтверждают представленную выше схему реакции, согласно которой первоначально (схема, реакция (1)) взаимодействие литий(полисилтриметиленов) с фуллереном проходит известным путем [16] и приводит к образованию полимерных молекул $([\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_n)_m\text{C}_{60}\text{Li}_m$. Они затем реагируют с молекулами исходного, не вступившего в полимеризацию силациклогубтана (схема, реакция (2)), подобно обычным литийор-

ганическим соединениям [11]. При этом полярная связь Si^+-C^- гетероцикла расщепляется, атомы Li на фуллереновом ядре замещаются кремнийорганическими фрагментами $-\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$, которые после обработки метанолом (схема, реакция (3)) преобразуются в $-\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Сигналы протонов этих фрагментов входят в области интенсивных сигналов протонов полимерных цепей. Рост цепи от $\text{C}_{60}-\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ нам представляется маловероятным, поскольку сильное электроноакцепторное влияние фуллерена должно приводить к снижению отрицательного заряда образующегося карбаниона и, следовательно, к уменьшению его способности вести дальнейшую полимеризацию.

В то же время в ПМР-спектрах полимеров, полученных после дезактивации метанолом $([-\text{Si}(\text{R})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_n)_m\text{C}_{60}\text{Li}_m$, должны присутствовать сигналы в области 4–6 м.д., характерные для протонов, непосредственно связанных с ядром C_{60} [16, 17]. Для полимеров 2 сигналы в указанной области отсутствуют. Поэтому для исследуемых кремнийорганических ФСП 2, на основании перечисленных фактов была предложена формула $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})_2\text{Si}-)_m\text{C}_{60}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})_2\text{Si}-)_n)_m$.

Примерную оценку коэффициентов n и m в молекулах



провели с учетом данных ВЭЖХ и ЯМР ^1H . Для определения среднего значения кремнийорганических звеньев n в одной полисилтриметиленовой цепи, присоединенной к фуллереновому ядру, воспользовались интегральными значениями резонансов протонов полимеров 2. Сопоставление величин интегралов протонов полимерных цепей и протонов $\text{C}_{60}-\text{CH}_2-$ (таблица) позволяет рассчитать среднее значение n для соединений 2а и 2б. Оно составляет 80 в первом случае и 53 во втором, т.е. полимерная цепь в молекулах 2а должна содержать около 80 кремнийорганических звеньев, а в 2б – примерно 53. Количество полимерных цепей у ядра C_{60} (значение m) можно оценить с учетом M_w полимеров 2 (данные ВЭЖХ). Из них следует, что для полимера 2а ($M_w = 17100$) на одну молекулу C_{60} должно приходиться не более двух полимерных цепей, состоящих из ~80 звеньев $-[\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]-$. Для полимера 2б ($M_w = 22100$) число цепей из ~53 кремнийсодержащих звеньев $-[\text{SiPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]-$ также соответствует двум. Таким образом, можно считать, что и в том, и в другом случае исследуемые ФСП представляют собой линейные молекулы, в которых к

ядру C_{60} присоединилось две полимерных кремнийорганических цепи.

Исследование полимеров методами УФ- и ИК-спектроскопии подтвердило химическую связь между C_{60} и кремнийорганической полимерной цепью в молекулах полимеров 2.

УФ-спектры растворов полимеров 2 представлены на рис. 2. В них наблюдается поглощение в характерных для C_{60} областях при $\lambda = 217$ нм (макс), 227 нм (плечо), 250–330 нм (пологое плечо) – 2а; 278–330 нм (плечо) – 2б, а также появление новой слабой полосы поглощения в видимой части спектра при $\lambda = 468$ нм (макс). Последняя является особенно показательной, так как появление слабых полос в районе 400–700 нм отмечено в УФ-спектрах растворов многих производных фуллерена-60 [6, 16–19]. Все эти полосы отсутствуют в спектрах исходных полисилитрилленов 1 (рис. 2).

ИК-спектры полимеров 1а и 2а при толщине поглощающего слоя 20 мкм практически идентичны. Однако при толщине образцов 50 и 200 мкм в разностном спектре образца 2а наблюдаются дополнительные полосы с частотами 1315, 1220, 1190 и 965 cm^{-1} , отсутствующие в спектре образца 1а. Все четыре полосы можно отнести к неактивным колебаниям фуллеренового скелета с частотами 1315, 1215, 1190, 963 cm^{-1} , наблюдаемым в виде слабых полос в ИК-спектре фуллерена C_{60} , увеличивающихся по интенсивности при снижении симметрии в производных фуллерена [20]. Другие полосы фуллеренового ряда в спектре не обнаружены, вероятно, вследствие их слабой интенсивности и перекрывания интенсивными фрагментами $>\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}<$.

ИК-спектр полимера 2б в целом идентичен спектру полимера 1б и не претерпевает каких-либо изменений со временем. Слабые полосы неактивных колебаний фуллеренового скелета, присутствующие в спектре 2а, в этом случае не могут быть обнаружены, так как они перекрываются интенсивными полосами колебаний фенильных колец полимерной цепи.

Для полимеров 2 были определены температуры стеклования, 10%-ной потери массы и полной деструкции. Их значения ниже соответствующих температур исходных полисил(диметил)- и полисил(дифенил)триметиленов-1 на 15°C. Аналогичные изменения термической стабильности и температур стеклования отмечены в литературе для ряда ФСП, содержащих 1–5% C_{60} [6, 7].

Электрохимическое поведение полимеров 2 исследовали методом циклической вольтамперометрии. Было обнаружено, что в области потенциала первого редокс-перехода фуллерена [21] у

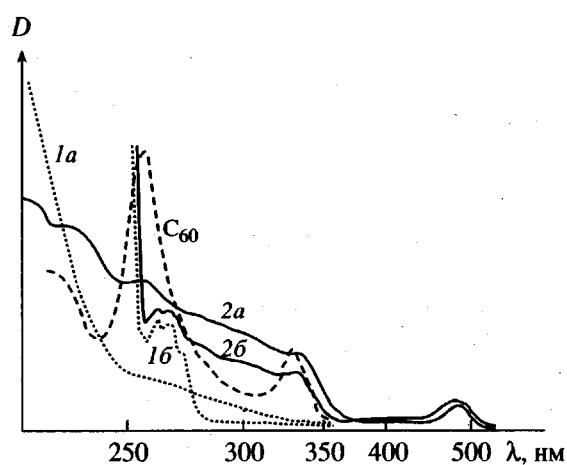


Рис. 2. УФ-спектры C_{60} , соединений 1а, 2а в гептане и 1б, 2б в CCl_4 .

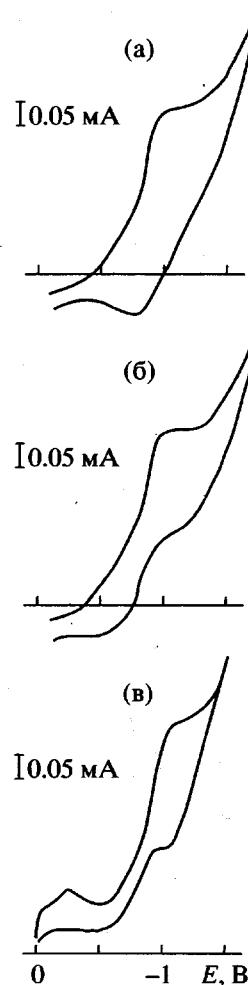


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы C_{60} (а), полимеров 2а (б) и 2б (в) на Pt-электроде в 0.1 М растворе бромида тетрабутиламмония в смеси толуол : ацетонитрил = 9 : 1 относительно Ag/AgCl электрода сравнения при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

полимеров 2 наблюдается присутствие характерных для C_{60} волн (рис. 3), что свидетельствует о сохранении в какой-то степени электрохимических свойств углеродного кластера в полученных кремнийорганических ФСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kunio Oka, Takahiro Gunji, Hideraki Takahashi, Miller M., West R.* // Xth Int. Symp. on Organosilicon Chemistry. Poznan, 1993. P. 114.
2. *Yusuke Tajima, Yoshihiko Tezuka, Tadahiro Ishii, Kazuo Takeuchi* // Polym. J. 1997. V. 29. № 12. P. 1016.
3. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Быкова Е.Н., Кленин С.И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1159.
4. *Masumi Taki, Shoji Takigami, Yuriko Watanabe, Yusuke Nakamura, Jun Nishimura* // Polym. J. 1997. V. 29. № 12. P. 1020.
5. *Shi S., Khimani K.C., Q. Chan Li, Wudl F.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10656.
6. *Zhang N., Schricker R.S., Wudl F.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 3. P. 441.
7. *Hawker C.J., Wooley K.L., Frechet J.M.J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 925.
8. *Bergbreiter D.E., Gray H.N.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. P. 45.
9. *Samulski E.T., DeSimone J.M., Hunt M.O., Menceloglu Y.Z., Jarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1153.
10. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
11. Наметкин Н.С., Беспалова Н.Б., Ушаков Н.В., Вдовин В.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 621.
12. Беспалова Н.Б., Вдовин В.М., Ушаков Н.В. // Инж.-физ. журн. 1979. Т. 36. № 1. С. 5.
13. *Sommer L.H., Baum G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5002.
14. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, калий, натрий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Кн. 1. С. 101.
15. *Patil O., Schriver G.W., Carstensen B., Lundberg R.D.* // Polym. Bull. 1993. V. 30. P. 187.
16. *Hirsch A., Grosser T., Skiebe A., Soi A.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 1061.
17. *Fagan P.J., Krusic P.J., Evans D.H., Lerke S.A., Johnston E.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 9697.
18. *Hirsch A., Lamparth I., Grosser T.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 9385.
19. *Lamparth I., Hirsch A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 1727.
20. *Schettino V., Salvi P.R., Bini R., Cardini G.* // Chem. Phys. 1997. V. 101. P. 11079.
21. *Xie O., Perez-Codero E., Echegoyen L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 3978.

New Organosilicon Fullerene-Containing Polymers Based on 1-Silacyclobutane Derivatives

**M. A. Bovina*, N. B. Bespalova*, V. L. Khodzhaeva*, A. I. Rebrov*,
O. B. Semenov*, and G. L. Teplitskaya****

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

** Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117912 Russia

Abstract—New organosilicon fullerene-containing polymers were synthesized by the reaction of fullerene C_{60} with lithium poly(siltrimethylenes) produced by the anionic polymerization of 1-silacyclobutane derivatives. High-molecular-mass fractions isolated from the polymer mixture by thin-layer chromatography were studied by HPLC, and IR, UV, and 1H NMR spectroscopy. It was shown that these fractions are composed of molecules in which a fullerene nucleus is attached to two polymer organosilicon chains. The resulting polymers retain the properties of the initial poly(siltrimethylenes) and acquire the electronic and electrochemical properties of fullerene.