

УДК 541.64; 546.28; 542.953

© 1991 г.

**ОБЪЕМНОРАСТУЩИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ. ВОЗМОЖНОСТИ
МОЛЕКУЛЯРНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
В ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

Музагаров А. М., Ребров Е. А., Папков В. С.

Проведен анализ общих моментов построения объемнорастущих структур с органическим и неорганическим скелетом. Рассмотрены проблемы синтеза новой полимерной формы на основе кремнийорганических мономеров. Обсуждены пути преодоления стерических эффектов в поверхностном слое, обусловленных особенностями формирования объемнорастущих структур.

Библиография — 27 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1596
II. Основные предпосылки, понятия, общие схемы	1596
III. Примеры реальных структур, соответствующих общим схемам	1598
IV. Объемнорастущие полиоргансилоксаны	1600
V. Отдельные проблемы синтеза объемнорастущих силоксанов	1607

I. ВВЕДЕНИЕ

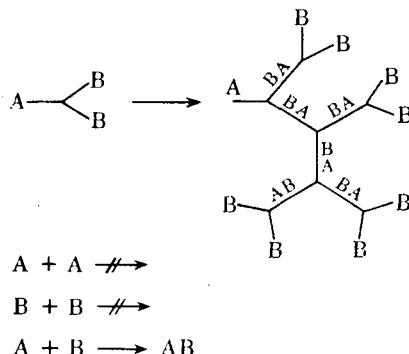
Настоящий обзор первоначально базировался на материалах доклада, прочитанного на I Международной школе-семинаре по нетрадиционным способам синтеза полимеров [1]. Однако в последнее время появилось значительное количество работ по этой теме, благодаря которым стало возможным говорить о том, что в полимерной химии сформировалось новое направление, которое в русском переводе звучит как «синтез дендримеров» или более поэтично — полимеров типа «взрывающихся звезд». Основные достижения и проблемы, а также особенности формирования структуры, включая и теоретические предпосылки появления новой полимерной формы, явились предметом только что появившегося обзора Д. Томалия с соавт. [2]. Публикация этого обстоятельный обзора в значительной степени упростила стоявшую перед нами задачу. Здесь мы остановимся только на результатах и проблемах, возникших в ходе синтеза объемнорастущих органосилоксанов или кремнийорганических дендримеров. Данные же по органическим аналогам будут использованы лишь в той мере, которая необходима для понимания общности и сходства исследуемых проблем и различий в синтетических подходах к их решению.

II. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ, ПОНЯТИЯ, ОБЩИЕ СХЕМЫ

Основные предпосылки создания макромолекулярных дендритных систем восходят к работам П. Флори [3], который высказал предположение о возможности получения в высокофункциональной системе не спирального и не полициклического, а сильно разветвленного полимера. Для достижения такого результата необходимо выполнить одно главное условие, назовем

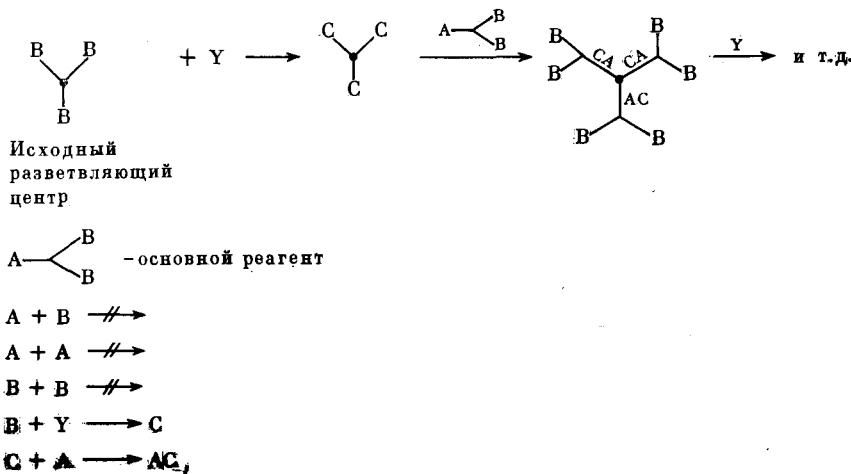
его условием Флори. Итак, если в мономере содержится более двух функциональных групп, одна из которых А, а остальные В, и если А не реагирует с А, а В с В, а имеет место только взаимодействие А с В, в результате которого образуется химическая связь А—В, то в этих условиях и может образоваться неспицтый и неполициклический полимер, представленный на схеме 1.

Схема 1



Если же теперь представить, что в том же самом исходном олигомере не только А не взаимодействует с А и В с В, но и А не взаимодействует с В, а образование химической связи происходит лишь при взаимодействии А с С, а функциональная группа В на определенном этапе может быть трансформирована в С, то в результате использования такой схемы может быть реализован процесс полностью контролируемого роста молекулы (схема 2):

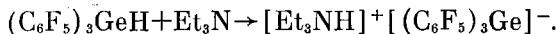
Схема 2



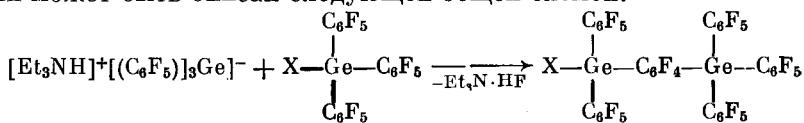
Практически все синтезированные к настоящему времени системы могут быть описаны в общем виде с помощью схем 1 и 2, поэтому мы будем часто пользоваться ими, оценивая особенности той или иной конкретной системы.

III. ПРИМЕРЫ РЕАЛЬНЫХ СТРУКТУР, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ОБЩИМ СХЕМАМ

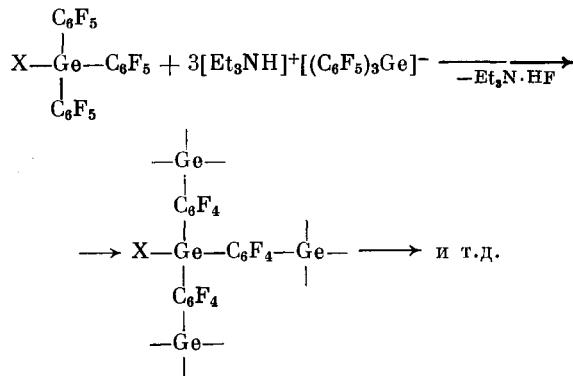
Схема 1 достаточно наглядно проиллюстрирована в работах [4, 5] с использованием элементоорганических соединений. Изучая особенности химического поведения гидридов германия и кремния с перфторфенильными заместителями у гетероатомов, авторы обнаружили интересное явление. Присутствие трех перфторфенильных заместителей у атома элемента приводит к столь значительному перераспределению электронной плотности в молекуле, что при добавлении основания — триэтиламина — происходит разделение зарядов, причем водородный атом при таком разделении имеет не гидридную, а протонную природу.



Это явление в сочетании с активностью атомов $n-F$ перфторфенильных заместителей у атома элемента, в частности германия, привело к тому, что в этих условиях на каждом реакционном центре реализуется процесс, который может быть описан следующей общей схемой:



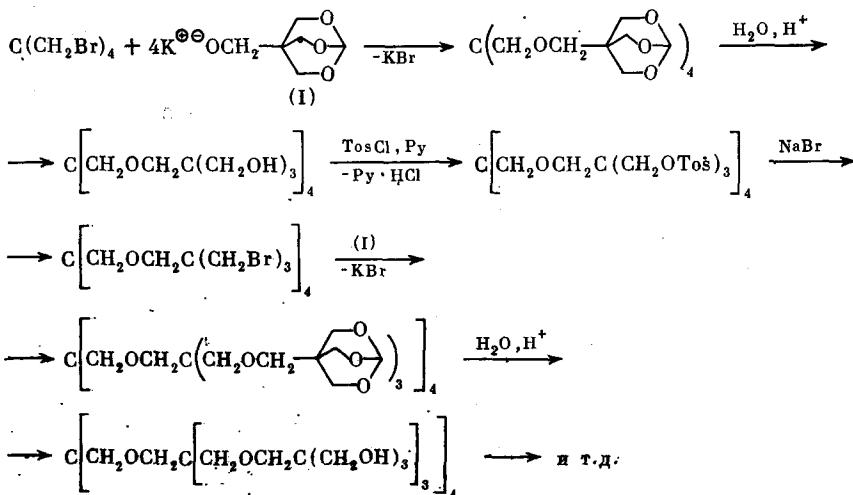
или, имея в виду всю молекулу целиком:



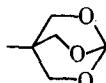
В этой системе германийгидридная группировка (в соответствии с условием Флори) — это функциональная группа А, а атомы фтора в параллельном расположении всех трех перфторфенильных группировок — это функциональная группа В (схема 1).

Кратко остановимся на замечательных свойствах этой системы. Прежде всего следует отметить легкость, с которой происходит реакция при комнатной температуре: с момента введения триэтиламина и до завершения реакции и образования полимера проходит меньше минуты. В результате образуется «живой» полимер. Реакция может быть вновь возобновлена после отделения осадка гидрофторида триэтиламина и введения новой порции реагентов. Такая операция повторяется неоднократно. При этом удается получить полимеры с молекулярной массой, достигающей нескольких миллионов, определение которой проводилось методом светорассеяния. По данным электронной микроскопии молекулы полученных полимеров представляют собой сферические частицы.

Наиболее полной иллюстрацией к общей схеме 2 можно считать систему, реализованную в работе [6]:



где роль основного реагента выполняет калиевая соль трициклического ортоэфира 4-(гидроксиметил)-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана (I). Перевод функциональной группы В

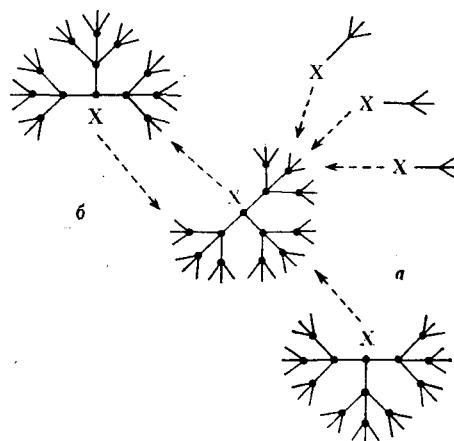


в форму $C[-C(-CH_2Br)_3]$ происходит в три стадии — гидролиз, тозилирование и бромирование. После чего процесс повторяется вновь. В результате образуются разветвленные дендримеры (рис. 1) [6].

Сравнивая между собой две основные схемы построения объемнорастущих систем или дендримеров, следует отметить несколько принципиальных моментов. Схема 1 является одностадийной и не подразумевает регулирования структуры молекул на молекулярном уровне. Наоборот, в соответствии со схемой 2 (и это подтверждено как теоретически, так и на практике) можно формировать структуру молекулы слой за слоем с возможностью остановки на любой стадии. Однако такое тонкое регулирование структуры и размеров молекул на молекулярном уровне требует определенных жертв как в чисто синтетическом плане (достаточно сложный и многостадийный синтез), так и в общенаучном (молекула растет упорядоченно до определенного размера, а затем наступает момент резкого снижения кинетических параметров реакции из-за пространственных затруднений). Дело в том, что поверхность молекулы растет медленнее, чем количество функциональных групп, что и приводит на определенной стадии к пространственным затруднениям [6]. В то же время нерегулируемая система (схема 1) регулирует свой рост сама и поэтому в каждом слое используется столько функциональных групп, сколько возможно без стерических осложнений. В соответствии со схемой 1 можно получать полимеры с молекулярной массой $>1000\,000$ а. е. м. Авторы [4, 5] не анализируют в работе некоторых побочных, чисто структурных процессов, которые могут иметь место при нерегулируемом получении объемных структур. Основное отличие систем 1 и 2 в плане формирования структуры, заключается в том, что если в регулируемом варианте взаимодействие растущих молекул между собой исключено, рост макромолекулы осуществляется только за счет присоединения мономерных образований к растущему центру, то в не регулируемом варианте – растущие молекулы вполне могут взаимодействовать между собой особенно на ранних стадиях, что с, одной стороны, может приводить к экранированию целых

областей поверхности растущей молекулы (схема 3, процесс *a*), а с другой — к циклообразованию (схема 3, процесс *b*):

Схема 3



Итак, мы рассмотрели принципы и основные схемы получения макромолекулярных дендритных систем и теперь перейдем к главному предмету нашего краткого обзора — к объемнорастущим полиорганосилоксанам.

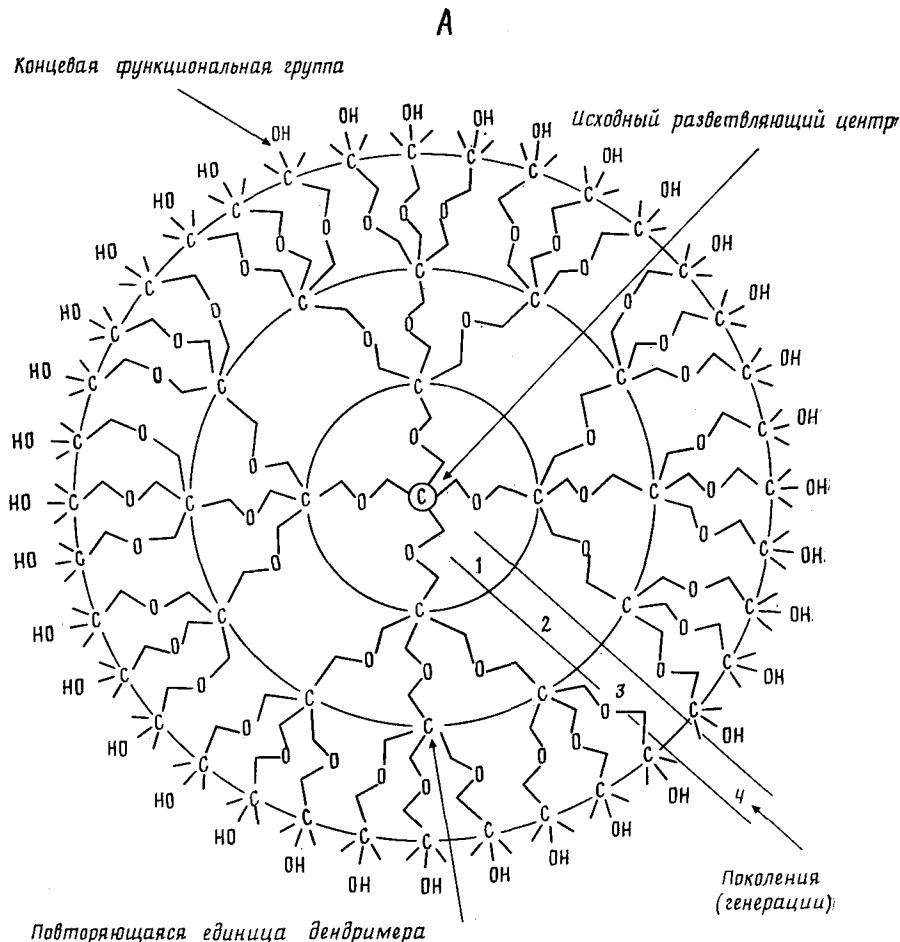
IV. ОБЪЕМНОРАСТУЩИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ

С целью расширения наших возможностей управления структурой кремнийорганических полимеров, а значит в определенной степени и свойствами материалов на их основе, был осуществлен поиск новых удобных методов синтеза кремнийорганических полифункциональных олигомеров с реакционноспособными функциональными группами.

С точки зрения выбора реагентов, пригодных для построения объемнорастущих систем, кремнийорганические мономеры — не самый удобный объект, что связано с ограниченным выбором функциональных групп (по сравнению с обычными органическими мономерами). Особенно это касается построения полимеров с чисто силоксановым скелетом. Проведенный анализ литературных данных показал, в частности, что среди известных кремнийорганических мономеров, нет таких, которые бы в достаточной мере отвечали необходимым требованиям (т. е. позволяли бы осуществить цепь превращений, приведенных на общей схеме 2). Большинство из традиционных мономеров, применяемых при получении силоксановых полимеров методами поликонденсации, содержат функциональные группы либо одноименные, либо обменивающиеся между собой, либо недостаточно стабильные, либо вступающие во взаимодействие с одними и теми же реагентами.

Поэтому при получении простейших разветвленных олигомеров с использованием таких кремнийорганических мономеров не обеспечивается достаточно высокая избирательность основной реакции и дальнейшее развитие функциональной системы [7–15]. Все это стимулировало проведение работ по созданию мономеров, содержащих две и более разноименные функциональные группы. В связи с этим наше внимание привлекла система алcoxисилан-гидрооксид щелочного металла, которая, несмотря на противоречивые литературные данные [16–19], позволяла надеяться на получение мономеров с независимыми функциональными группами, содержащими одновременно натрийокси- и алcoxигруппировки у атома кремния. Синтез таких соединений оказался достаточно простым, а выход

Концевая функциональная группа



Б

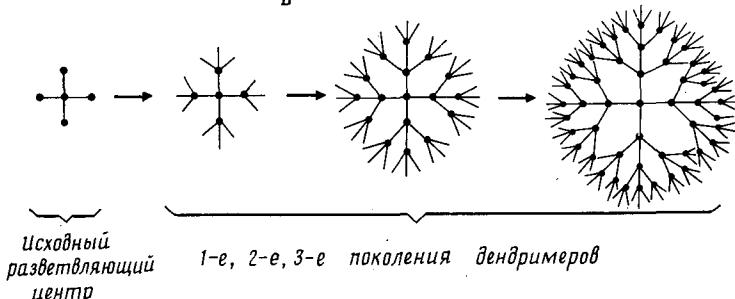
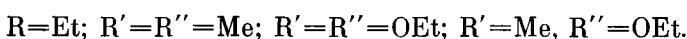
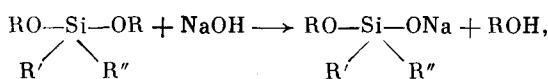


Рис. 1. Плоскостная проекция «звездовзрывного» дендримера (А) и схема его получения (Б)

основного вещества достигал в большинстве случаев 95% [20].

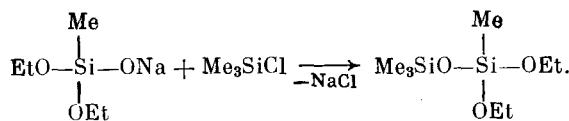


Хотя первоначально казалось, что наличие в молекуле алкооксисилана

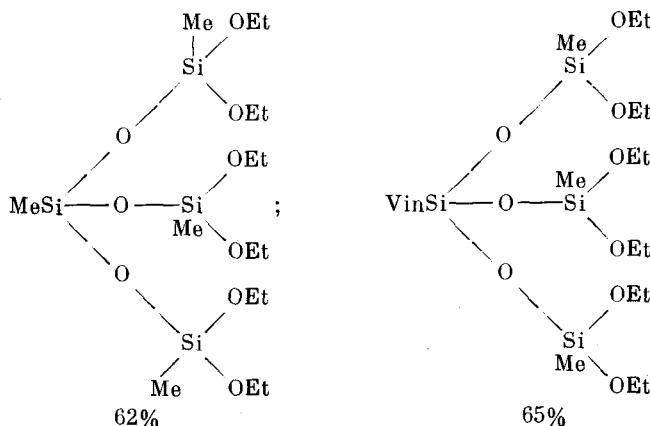
двух и более абсолютно одинаковых функциональных групп не позволит добиться высокой селективности этой реакции. Дальнейшее, более детальное изучение системы $\text{NaOH}-(\text{RO})_2\text{SiR}'\text{R}''$ показало, что это вполне закономерный результат заметного перераспределения электронной плотности в молекуле алкооксисилана после введения в ее состав натрийокси-группировки [21]. Изучение свойств полученных натрийоксиоргanoалкооксисиланов привело нас к выводу, что при определенных условиях алкооксильные группировки можно рассматривать как скрытые функциональные или как защитные для будущих активных реакционных центров ($\text{Si}-\text{Cl}$).

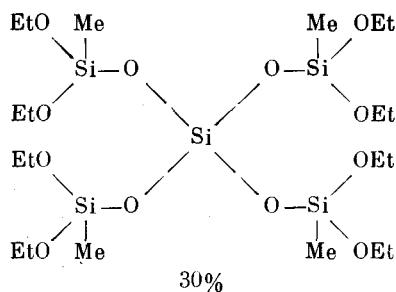
Наиболее простым решением для подтверждения и использования этих предположений стала одноактная трансформация алкооксисилильных группировок в хлорсилильные (схема 4). Переход от $\text{Si}-\text{OR}$ - групп к SiCl -группам позволял замкнуть простейший цикл превращений и приступить непосредственно к молекулярному конструированию силоксановых систем.

В отличие от большинства натрийоксипроизводных кремнийорганических мономеров натрийоксиоргanoалкооксисиланы хорошо растворяются практически в любых органических растворителях, в том числе и таких, как гексан, толуол, диэтиловый эфир и другие. Уже первые реакции, проведенные с использованием новых реагентов, показали «независимость» их функциональных групп, в частности, под этим мы подразумевали возможность проведения реакции с органохлорсиланами по натрийоксигруппировке с образованием силоксановой связи при сохранении в неприкосновенности алкооксильных группировок. Так, при обработке полученных мономеров триметилхлорсиланом (этот процесс использовался нами для идентификации синтезированных соединений и оценки их выхода) образования побочных продуктов не наблюдалось.



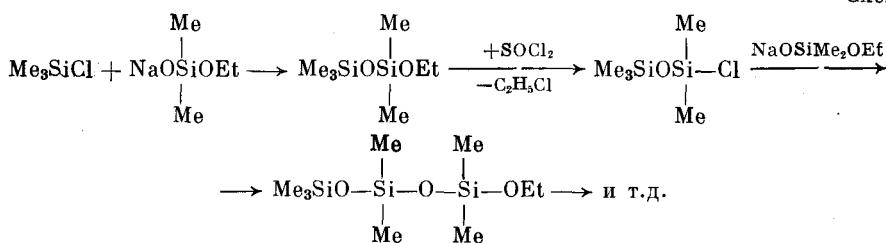
Использование в этой реакции вместо триметилхлорсилана три- или тетрафункциональных силенов, таких как RSiCl_3 ($\text{R}=\text{Me}$, Vin) и SiCl_4 , позволяет получить первое поколение олигомеров.



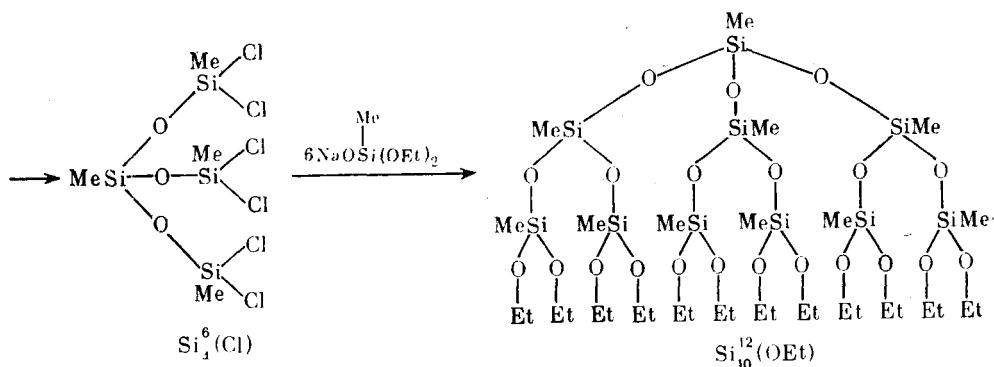
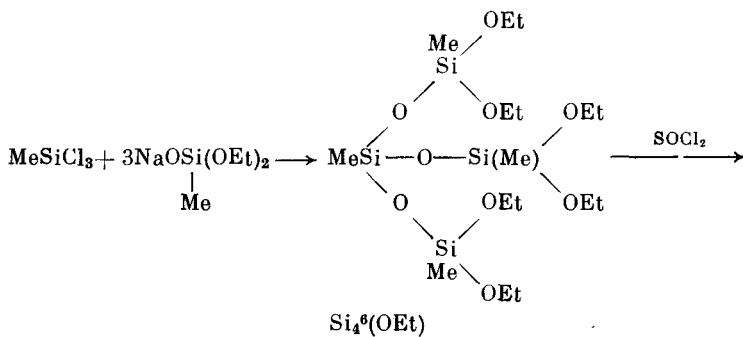


Различие в выходах объясняется различной устойчивостью центральных – разветвляющих – центров к нуклеофильным реагентам. Для дальнейшего развития процесса – перевода функциональных групп из состояния В в форму С (в соответствии с общей схемой 2) – была использована реакция замещения аллоксильных группировок на хлорсилильные по схеме

Схема 4



или при использовании трехфункционального разветвляющего центра



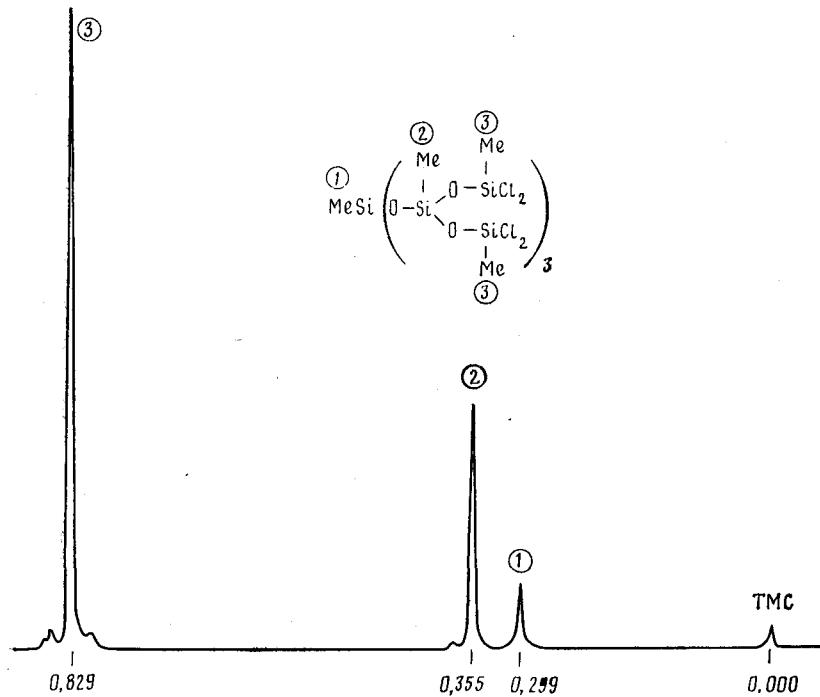


Рис. 2. Спектр ПМР олигомера $\text{Si}_{10}^{12}(\text{Cl})$ в CCl_4 (спектр снят на приборе Bruker WP-200)

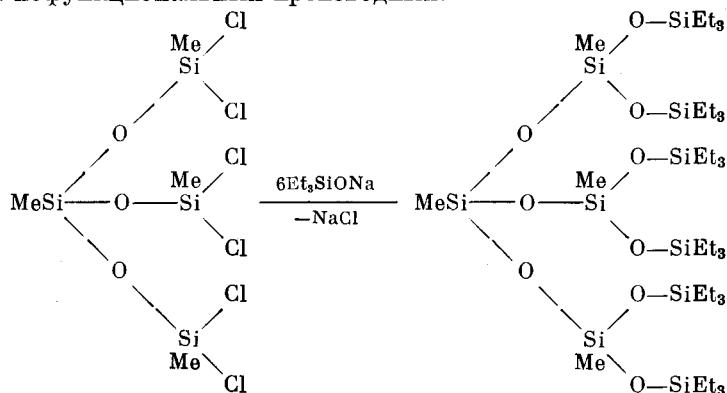
В принятом обозначении объемнорастущих олигомеров верхний индекс — функциональность олигомера; нижний индекс — количество атомов кремния в составе олигомера; в скобках — вид функциональной группы.

Высокий выход олигомеров первого и второго поколений и отсутствие в реакционной смеси продуктов расщепления силоксановой связи свидетельствует о достаточно точном подборе условий проведения реакции. Поскольку соединения с хлорсилильными группировками уже использовались на первом этапе реакции (при взаимодействии с натрийоксиоргanoалкоксисилианами), то получение олигомеров второго поколения не вызвало особых затруднений; при этом оказалось, что выход олигомера $\text{Si}_{10}^{12}(\text{OEt})$, оказался значительно более высоким по сравнению с выходом $\text{Si}_4^6(\text{OEt})$ (эта тенденция повторяется и при переходе от $\text{Si}_{10}^{12}(\text{OEt})$, к $\text{Si}_{22}^{24}(\text{OEt})$, что, по-видимому, объясняется особенностями структуры синтезированных олигомеров, и, в частности, все большим экранированием силоксанового скелета поверхностными функциональными группами. Таким образом, при абсолютной химической идентичности первичного разветвляющего центра с поверхностными реакционными центрами, возможность расщепления силоксановых связей под действием натрийокси-производных у последних понижается. Представленные в работе [22] четыре поколения олигомера $\text{Si}_4^6(\text{OEt})$; $\text{Si}_{10}^{12}(\text{OEt})$; $\text{Si}_{22}^{24}(\text{OEt})$ и $\text{Si}_{48}^{48}(\text{OEt})$ являются неоспоримым свидетельством соответствия приведенной схемы 4 и условиям формирования объемнорастущих систем, о которых мы говорили ранее. На схеме 4 можно видеть все стадии формирования молекулярной структуры при использовании в качестве разветвляющего центра метилтрихлорсилана, а в качестве основного реагента натрийоксиметилдиэтоксисилиана. Реакция роста цепи (наращивание слоя) происходит за счет взаимодействия натрийоксигруппировки с хлорсилильными группировками разветвляющего центра, при этом этоксигруппы выполняют роль защиты будущих реакционных центров, по которым после перевода

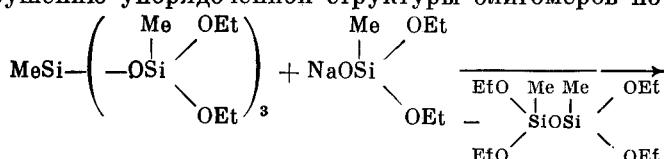
их в активную форму будет формироваться новый «слой» в структуре растущей молекулы.

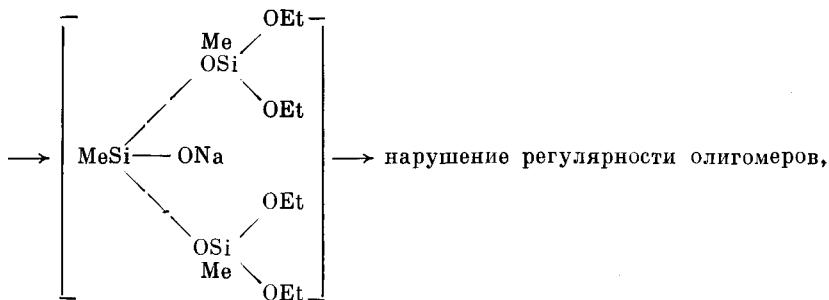
Полученные объемнорастущие олигомеры — прозрачные подвижные жидкости. Для идентификации синтезированных олигомеров использовали комплекс методов, включая функциональный и элементный анализ, спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si , высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). На рис. 2 в качестве примера приведен спектр ПМР олигомера $\text{Si}_{10}^{12}(\text{Cl})$, на котором хорошо разрешены сигналы трех видов протонов метильных групп у атомов кремния: центрального, первого и второго (внешнего) слоя, отношение интегральных интенсивностей сигналов 1 : 3 : 6 находится в полном соответствии с расчетом. Еще более информативны спектры ЯМР ^{29}Si . В частности, для олигомера $\text{Si}_{10}^{12}(\text{OEt})$ наблюдаются три сигнала в области $\delta_1 = -67,91$; $\delta_2 = -67,44$; $\delta_3 = 51,47$ м. д. соответственно для центрального атома кремния и атомов кремния первого и второго слоев.

Вместе с тем, при анализе полученных олигомеров приходилось учитывать и специфику исследуемой высокофункциональной и очень реакционноспособной системы. Из-за высокой реакционной способности хлорсилильных производных для подтверждения монодисперсности синтезированных олигомеров методом ВЭЖХ потребовалось введение дополнительных операций. С этой целью было осуществлено блокирование функциональных групп олигомеров триэтилсилильными группами для последующего анализа нефункциональных производных:



Полученные нефункциональные производные объемнорастущих олигомеров изучались методом ВЭЖХ. При этом было показано, что разрешающей способности прибора с эффективностью колонки 24 000 теор. тарелок достаточно для фиксации различий между олигомерами 1-, 2-, 3- и 4-го поколений. Таким образом, с помощью метода ВЭЖХ была подтверждена монодисперсность образцов, полученных по схеме 4. Метод ВЭЖХ оказался также полезным для подбора оптимальных условий реализации основной синтетической схемы. Последнее обстоятельство представляется особенно важным, поскольку известно, что силоксановые связи, составляющие остов молекулы достаточно чувствительны как к нуклеофильным (натрийоксиоргanoалкоксисиланам), так и к электрофильным (тионилхлорид) реагентам, используемым на различных этапах синтеза. Показано, что проведение синтеза в неоптимальных условиях может привести к нарушению упорядоченной структуры олигомеров по схеме

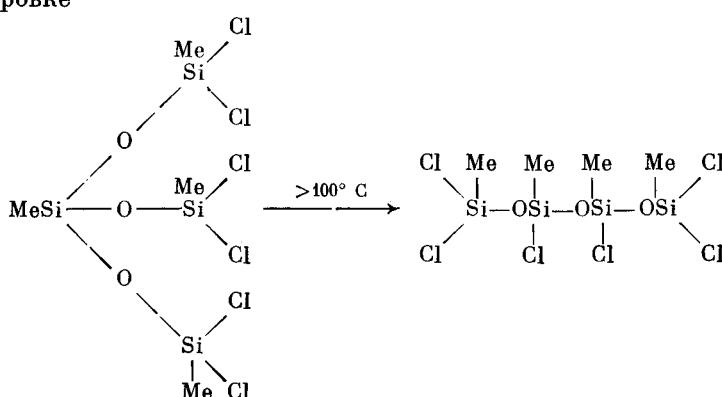




т. е. опасения за стабильность силоксанового остова олигомеров, таким образом, не лишены оснований. Действительно при определенных условиях расщепление группировки $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{OC} -$ натрийоксиоргanoалкоксисилианами может протекать количественно. Что же касается расщепления группировки $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$, то при изучении взаимодействий натрийоксипроизводного $\text{NaOSiMe}(\text{OEt})_2$ с олигомером $\text{PhSi}[\text{OSiMe}(\text{OEt})_2]_3$ среди

продуктов реакции идентифицирован $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$, и это однозначно свидетельствует о необходимости иметь в виду и этот вид взаимодействия в исследуемых системах.

Приведем еще несколько экспериментальных фактов, подтверждающих нестабильность силоксанового остова. Так, например, нами было показано [24], что нагревание олигомеров с хлорсилильными функциональными группами выше 100°C крайне нежелательно, ибо может приводить к перегруппировке



В то же время, в отсутствие хлорсилильных группировок в олигомере проявляется завидная стабильность как силоксанового скелета, так и всей молекулы в целом. Достаточно сказать о том, что олигомер $\text{Si}_{22}^{24}(\text{OEt})$, имеющий молекулярную массу 2356, перегоняется в вакууме, не проявляя при этом какой-либо склонности к перегруппировкам. Знание этих процессов, температурных диапазонов их протекания и ряда других особенностей обеспечивает возможность тщательного контроля образующихся продуктов, благодаря чему большинство из олигомеров были выделены и охарактеризованы как индивидуальные химические соединения. Все это позволяет утверждать, что проведение реакций в оптимальных условиях

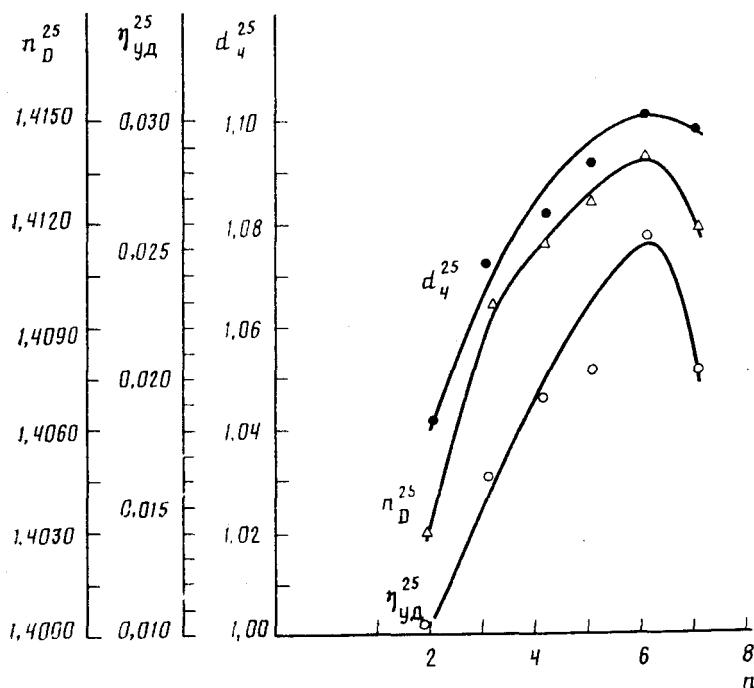


Рис. 3. Зависимость плотности (d_4^{25}), удельной вязкости (η_{UD}^{25} , 1%-ный раствор в толуоле) и показателя преломления (n_D^{25}) объемнорастущих полиэтоксиметилсилексиоксанов от порядкового номера олигомера (n) в гомологическом ряду

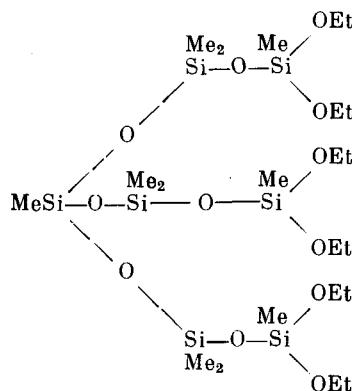
обеспечивает реализацию приведенной синтетической схемы без сколь-нибудь ощутимого влияния побочных процессов.

V. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ОБЪЕМНОРАСТУЩИХ СИЛОКСАНОВ

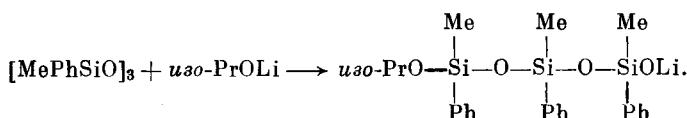
Несмотря на существенные различия в методах синтеза объемнорастущих полиорганосилоксанов и их органических аналогов, системы рассматриваемого типа развиваются по общим и объективным законам. Поэтому естественно было рассмотреть вопрос о насыщении поверхностного слоя функциональными группами и негативных последствиях этого явления для регулируемого роста молекулы. Впервые мы столкнулись с этим в ходе самого синтеза объемнорастущих силоксанов, обнаружив, что на определенном этапе развития процессов синтеза характеристики полученных продуктов стали изменяться не в соответствии с наблюдавшейся ранее тенденцией. Так, на рис. 3 приведены зависимости показателя преломления, удельной вязкости и плотности для объемнорастущих олигомеров с этоксильными функциональными группами от порядкового номера олигомера. Нетрудно видеть, что во всех случаях при переходе от олигомеров 6-го поколения к 7-му на этих кривых наблюдается излом, что, по нашему мнению, может быть связано с потерей регулярности олигомера из-за возникающих стерических затруднений. С тем же самым явлением, но на более ранней стадии, мы столкнулись при блокировании функциональных олигомеров. Уже при блокировании олигомера 4-го поколения Si_{46}^{48} достаточно объемными блокирующими агентами мы обнаружили несоответствие количества привившихся блокирующих окончаний по сравнению с теоретически рассчитанным. По этой причине мы не

располагаем соответствующими хроматограммами, подтверждающими индивидуальность синтезированных олигомеров, содержащих более 46 атомов кремния в составе. Такое достаточно раннее нарушение регулярности системы объясняется, прежде всего тем, что нами использовались истинно мономерные реагенты, поэтому неудивительно, что рост функциональности олигомера достаточно быстро обогнал прирост поверхности, на которой они могли бы расположиться.

Предел регулярного роста дендримеров все же не стоит рассматривать как непреодолимый барьер, скорее наоборот, он должен стимулировать наши усилия в области молекулярного конструирования таких полимеров с целью его преодоления. Принципиально это возможно. Можно математически рассчитать соотношение длины линейного участка олигомера и его функциональности, с тем чтобы на пути синтеза олигомеров определенного размера не возникало стерических затруднений. Есть и другой путь решения этой проблемы. В частности, нами было показано, что предложенная методология позволяет использовать при наращивании очередного слоя мономеры, отличающиеся по своей структуре от основных [22]:



Из приведенной химической формулы видно, что использование дифункционального мономера приводит к увеличению размеров олигомера, а следовательно, и величины его поверхности, при сохранении числа функциональных групп. Такую операцию можно назвать своеобразным «прореживанием» реакционных центров, предотвращающим возникновение стерических затруднений. Безусловно, эффективность такого прореживания пропорциональна длине линейного участка, образующегося между последним разветвлением и функциональной группой. В этом плане для рассматриваемой силоксановой системы перспективным является индивидуальный олигомер, синтезированный по схеме [25]



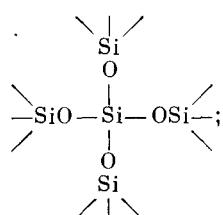
Необходимо сразу оговориться, что операции «прореживания» функциональных групп тесно связаны с изменением внутримолекулярной упаковки объемнорастущих молекул, и на сегодняшний день не ясно — оказывает ли такое прореживание какое-либо воздействие на свойства олигомера в целом. Влияние поверхностного слоя на свойства олигомера, особенно в блокированных олигомерах, достаточно велико, учитывая тот факт, что блокирующие группы в составе объемнорастущих олигомеров составляют около 50% (от всего количества мономерных единиц) и сосредоточены в поверхностном слое, операция блокирования приобрела са-

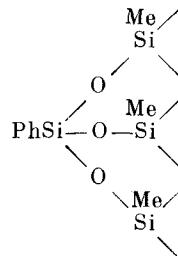
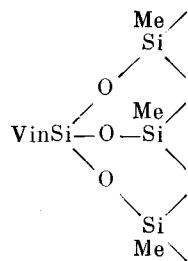
Свойства блокированных олигомеров

Объект блокирования	Блокирующая группа	$T_{ст.}$, °C	η , Па·с
MeSiCl ₃	Et ₃ SiO—	−138,4	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Si ₄ ⁶ (Cl)	Et ₃ SiO—	−133,0	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Si ₁₀ ¹² (Cl)	Et ₃ SiO—	−120,0	0,1
Si ₁₀ ¹² (Cl)	$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiOSiO—} \\ \\ \text{Me} \end{array} $	−110	—
Si ₂₂ ²⁴ (Cl)	Et ₃ SiO—	−101,0	6,5
Si ₄₆ ⁴⁸ (Cl)	C ₁₀ H ₁₁ —	−48,0	$2 \cdot 10^{-2}$
Si ₄₆ ⁴⁸ (Cl)	(CF ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ SiO—	−63,8	0,28
Si ₄₆ ⁴⁸ (Cl)	Me ₃ CO—	−85,0	—
Si ₄₆ ⁴⁸ (Cl)	$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH—SiO—} \\ \\ \text{Me} \end{array} $	—	—

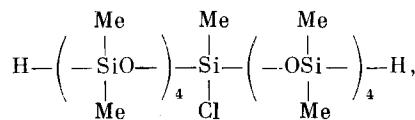
мостостоятельное значение. Появилась возможность в довольно широких пределах изменять межмолекулярное взаимодействие олигомеров путем использования различных органических заместителей у атомов кремния в поверхностном слое. Была показана возможность использования для этой цели таких блокирующих соединений, как Me₃CO₂Na; Me₃SiOSiMe₂OH, (CF₃CH₂CH₂)₃SiONa; C₁₀H₁₁MgBr [23]. Для иллюстрации воспользуемся данными таблицы. В ней представлены олигомеры, имеющие идентичный молекулярный остов, но отличающиеся особенностями поверхностного слоя (прямое следствие использования различных блокирующих агентов). Из представленных данных видно, что как вязкости олигомеров, так и их температуры стеклования различаются в широких пределах.

Проблемы молекулярного конструирования подобных систем не исчерпываются обеспечением возможности послойного наращивания молекулярной структуры, они подразумевают максимальную гибкость синтетического аппарата, для того чтобы иметь максимум возможностей управлять формой и плотностью заполнения внутримолекулярного пространства, а также количественным и качественным составом функциональных групп в поверхностном слое олигомера. Сопоставляя в этом плане дендримеры с органическим и неорганическим скелетом, можно отметить следующее: и в том, и в другом случае показана возможность использования различных начальных разветвляющих центров. Так, Ньюкам [26] для органических систем демонстрирует трех-, четырех- и шестифункциональные разветвляющие центры. Для органосилоксановых систем так же могут быть использованы различные соединения, например [22]

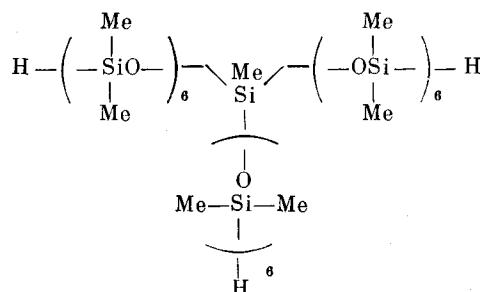




Что касается выбора реагентов, обеспечивающих функционирование общей схемы 2 построения регулируемых дендритных структур, то можно отметить, что в количественном отношении кремнийорганические мономеры превосходят органические аналоги, однако на сегодняшний день все они практически однотипны, в то время как органические реагенты отличаются качественным разнообразием. Они позволяют получать и амидоаминные олигомеры, и полиоксиалкиленовые и чисто углеродные. Кроме того, нельзя не отметить, что при использовании силоксановой системы как процесс наращивания слоя, так и перевод функциональных групп в активную форму заключает в себе две реакции, в то время как в большинстве известных органических систем перевод функциональностей в активную форму включает четыре различные химические реакции [6, 26]. В самое последнее время появилось короткое сообщение [27] о синтезе полиорганосилоксанов типа взрывающихся звезд на иной функциональной основе и на реагентах больших размеров, чем были рассмотрены нами выше. Здесь в качестве основного реагента был взят



а в качестве разветвляющего центра



Перевод формы В в форму С осуществлялся по схеме



Этот пример свидетельствует о том, что и в области кремнийорганических полимеров объемнорастущие системы также не являются исключением, а используемые реагенты могут быть самыми разнообразными.

В заключение скажем несколько слов о возможных направлениях использования объемнорастущих полиорганосилоксанов. Прежде всего об их применении, по аналогии с органическими аналогами [2], в качестве стандартов для ВЭЖХ, электронной микроскопии, калибровки мембран. Перспективно использование объемнорастущих полиорганосилоксанов в биологии и медицине в качестве растворимых полифункциональных матриц с изменяемой природой поверхностного слоя для прививки различных биомолекулярных ансамблей. Хорошие перспективы использования новых полимеров и в области микроэлектроники, материаловедения, мембранных технологий разделения и т. д. Однако на пути к этому предстоит еще шире развить необходимую реагентную основу и провести исследования свойств объемнорастущих полимеров различного строения и состава, найти новые синтетические подходы к управлению структурой и свойствами новых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muzafarov A. M., Rebrov E. A. // Non-traditional methods of polymer synthesis. Intern. School-seminar for young scientists. March–april 1990. Alma-Ata. P. 60.
2. Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddar III W. A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1990. V. 29. P. 138.
3. Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2718.
4. Бочкарев Н. Н., Силкин В. Б., Разуваев Г. А. и др. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 196.
5. Бочкарев Н. Н., Семчиков Ю. Д., Силкин В. Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31Б. С.
6. Wilson L. R., Tomalia D. A. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1989. V. 30. P. 116.
7. Андрианов К. А., Емельянов В. Н., Музаров А. М., Тот А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 103.
8. Wu T. C., Hirt C. A. // J. Organometal. Chem. 1968. V. 11. P. 17.
9. Жданов А. А., Хынку Е. С., Курашева Н. А., Шкловер В. Е. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 1392.
10. Жданов А. А., Хынку Е. С., Горбацевич О. Б., Лаврухин Б. Д. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1076.
11. Rosciszewski P., Strojny T., Zielecka-Szablowska M. // Polymery (Warsaw). 1982. V. 27. N 6–7. P. 240.
12. Пат. 4207247 США // С. А. 1980. V. 93. 185753j.
13. Пат. 4329485 США // С. А. 1982. V. 97. 72576 т.
14. Пат. 4329486 США // С. А. 1982. V. 97. 110186 а.
15. Kligebl U. // Chem. Ber. 1981. V. 114. P. 3366.
16. Пат. 2048018 ФРГ // С. А. 1972. V. 77. 100771 к.
17. Воронков М. Г. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 907.
18. Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1665.
19. Пат. 1954830 ФРГ // С. А. 1971. V. 75. 63120h.
20. Ребров Е. А., Музаров А. М., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 346.
21. Ребров Е. А., Тебенева Н. А., Музаров А. М. // VII Всесоюз. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. Тез. докл. 1990. Ч. 1. С. 43.

22. Ребров Е. А., Музагаров А. М., Папков В. С., Жданов А. А.// Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. С. 376.
23. Музагаров А. М., Ребров Е. А., Мякушев В. Д. и др.// VII Всесоюз. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. Тез. докл. 1990. Ч. I. С. 198.
24. Rebrov E. A., Muzafarov A. M., Myakushev V. D.// Non-traditional methods of polymer synthesis: Intern. School-seminar for young scientists. March–april 1990. Alma-Ata. P. 189.
25. Vasilenko N. G., Muzafarov A. M.// Ibid. P. 188.
26. Newkome G. R., Baker G. R., Saunders M. S. et al.// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 752.
27. Hiroaki Uchida, Yoshio Kabe, Koji Yoshino et al.// J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 19. P. 7077.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Институт элементоорганических
соединений АН СССР