

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРПРОИЗВОДНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ¹

© 2006 г. Н. А. Шумилкина*, В. Д. Мякушев*, Е. А. Татарина*,
М. И. Бузин**, ***, Н. В. Воронина*, ***, Т. В. Лаптинская***,
М. О. Галлямов***, А. Р. Хохлов***, А. М. Музафаров*

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, Вавилова ул., 28

***Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

****Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 27.04.2006 г.

Принята в печать 13.06.2006 г.

Химической модификацией полиалликарбосиланового дендримера шестой генерации методами гидросилилирования и гетерофункциональной конденсации синтезированы фторпроизводные с разным числом фторуглеродных групп в поверхностном слое молекулярной структуры. Полученные фторсодержащие дендримеры хорошо растворимы в органических растворителях, а также в сверхкритическом CO₂. Их свойства исследованы методами ДСК, вискозиметрии, динамического светорассеяния, атомно-силовой микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последнего десятилетия дендритные макромолекулы привлекают к себе повышенное внимание исследователей благодаря уникальной структуре и комплексу специфических свойств. Разработанные методы химической модификации внешнего поверхностного слоя позволяют управлять свойствами дендримеров в широких пределах. Особый интерес представляют фторпроизводные дендримеров. Известно, что введение фторуглеродных фрагментов наделяет дендритные системы гидрофобностью, тер-

мической стойкостью [1–4], улучшенной смазывающей способностью по сравнению с немодифицированными углеводородными аналогами. Фторфениленовые дендримеры показывают хорошие электропроводящие свойства и могут быть использованы в качестве материалов для светодиодов [5]. Исследования Соорег с соавторами [6] показали высокую каталитическую активность фторпроизводных дендримеров на полиаминополиамидном ядре в среде сверхкритического CO₂.

Не меньшим потенциалом для практического применения обладают фторпроизводные карбосилановых дендримеров. Сочетание в структуре дендримера фторуглеродного внешнего слоя и кремнийуглеводородного скелета позволяет рассматривать такие макромолекулы как систему ядро–оболочка и открывает широкие возможности в исследовании дендримеров [7, 8]. При этом отличие от гидроксильных производных карбосилановых дендримеров их внешняя оболочка даже более гидрофобна, чем ядро. Известные к насто-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке школы НШ-1878.2003.3 “Макромолекулы-частицы – новая форма высокомолекулярных соединений”; программы Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”. Исследования по осаждению фторсодержащих пленок из сверхкритического CO₂ поддержаны Федеральным агентством по науке и инновациям в рамках государственного контракта № 02.442.11.7490 (шифр темы 2006-РИ-19.0/001/224).

E-mail: shumilkina_n@mail.ru (Шумилкина Наталья Александровна).

ящему времени синтетические подходы к получению подобных систем несовершенны. Они основаны на прививке длинных перфторалкильных заместителей к карбосилановому скелету [9, 10] по реакции гидросилилирования или радикального присоединения. В обоих случаях дендримеры, уже третьей генерации не растворимы в органических растворителях, что существенно ограничивает возможности для исследования и применения подобных систем. В связи с этим развитие синтетических схем является по-прежнему актуальным.

В недавней работе мы показали принципиальную возможность получения фторированных производных карбосилановых дендримеров высоких генераций [11]. Цель настоящей работы – развитие указанных подходов и сопоставление свойств дендримеров с различной степенью модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере инертного газа. Абсолютирование растворителей осуществляли перегонкой над CaH_2 . Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker WP-200”. Дендримеры очищали при помощи хроматографа “Стайер”, серия II (“Аквилон”, Россия), снабженного рефрактометрическим детектором, с использованием колонки размером 300×21.2 мм; сорбент Phenogel (10 мкм) (“Phenomenex”, USA), элюент ТГФ. Растворители удаляли вакуумированием (1 мм рт. ст.) при нагревании до 50°C .

Температуру стеклования определяли по началу ступени, соответствующей скачку теплоемкости при расстекловывании.

Исследование дендримеров методом динамического светорассеяния выполняли на установке ALV/DLS/SLS-5022F Compact Goniometer System (ALV-GmbH, Германия) с He-Ne-лазером (длина волны $\lambda = 632.8$ нм, мощность 22 мВт). Все измерения проводили при температуре 25°C , с углом рассеяния 90° , используя в качестве растворителей метил-*трет*-бутиловый эфир и гексафторбензол.

Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре Уббелодде (диаметр капилляра 0.3 мм), растворители – ТГФ, метил-*трет*-бути-

ловый эфир, гексафторбензол. Точность термостатирования 0.1°C .

Нанесение дендримеров на подложку из среды в сверхкритическом CO_2 проводили по методике, подробно описанной в работах [12, 13]. Использовали CO_2 степени чистоты 99.997% (ОАО “Линде Газ Рус”). Подложку экспонировали в кювете высокого давления, содержащей раствор дендримеров в сверхкритическом CO_2 концентрацией около 0.01 г/л при давлении 65 МПа и температуре 65°C в течение 2 ч. Экспозицию завершали декомпрессией кюветы, после чего подложку извлекали из кюветы и исследовали осажденные структуры методом АСМ.

АСМ-эксперименты выполняли на приборе “MultiMode SPM” (“Digital Instruments”, США), оборудованном контроллером NanoScope-IIIa и предварительно прокалиброванным D-сканером в режиме прерывистого контакта с использованием коммерческих кантилеверов (Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина, Россия) при плотности записи информации 512×512 точек и частоте сканирования 1 Гц.

Синтез поли{*трис*-(γ -трифторпропил)силокси}карбосиланового дендримера с циклическими фрагментами в составе макромолекул (G-7.5(F, Si–O–Si)) проводили следующим образом. В атмосфере инертного газа к раствору 1.55 г (2.75×10^{-5} моля) дендримера $\text{Si}_{509}^{256}(\text{Cl})$ в 2.4 мл абсолютного толуола при перемешивании прикапывали смесь, состоящую из 2.6 г (0.77×10^{-2} моль) *трис*-(γ -трифторпропил)силанола и 0.64 г (0.81×10^{-2} моля) пиридина. Реакционную массу выдерживали в плотно закрытой колбе 24 ч, затем нагревали при 40°C в течение 8 суток. За протеканием реакции следили по данным спектров ЯМР ^1H . Добавляли 100 мл метил-*трет*-бутилового эфира и отмывали дистиллированной водой, сушили на Na_2SO_4 . После переосаждения получили 2.18 г (59%) продукта.

Найдено, %: Si 16.81; C 45.71; H 7.27; F 26.28; O 3.27. Для $\text{Si}_{765}\text{C}_{4592}\text{H}_{8412}\text{F}_{2304}\text{O}_{256}$ вычислено (с учетом 50% модификации), %: Si 19.69; C 45.48; H 5.64; F 24.08; O 3.38.

Синтез поли{*трис*-(γ -трифторпропил)силокси}карбосилонового дендримера (G-7.5(F)) подробно описан в статье [11].

Синтез *трис*-(γ -трифторпропил)силанола описан в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения поставленной задачи были исследованы две синтетические схемы, отличающиеся

природой функциональных групп исходного дендримера и строением модифицирующего агента.

Первая синтетическая схема заключалась в реакции гидросилилирования аллильных групп дендримера с 3,3-диметил-1,1,1-*трис*-(γ -трифторпропил)дисилоксаном в присутствии Pt-катализатора в среде метил-*трет*-бутилового эфира по описанному ранее методу [11]:

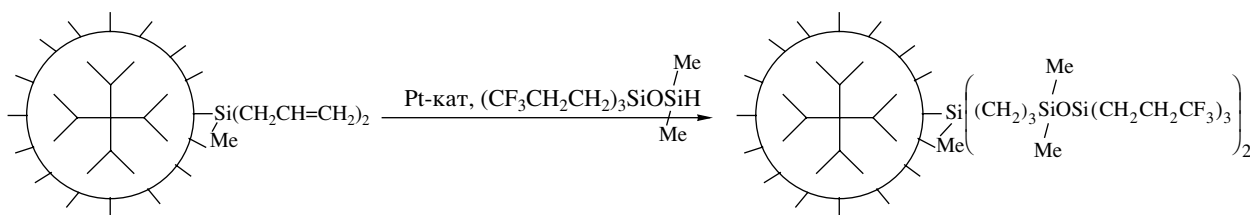
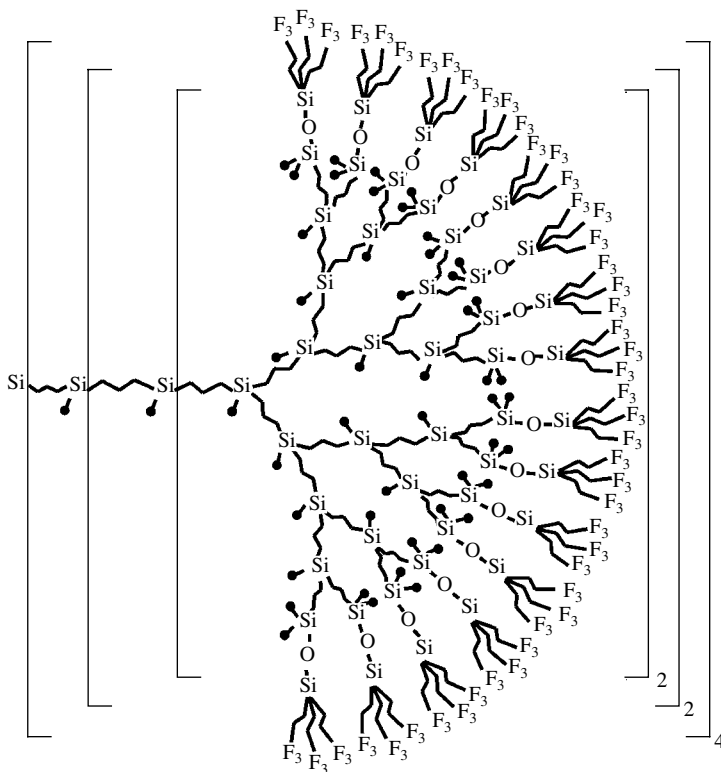


Схема 1

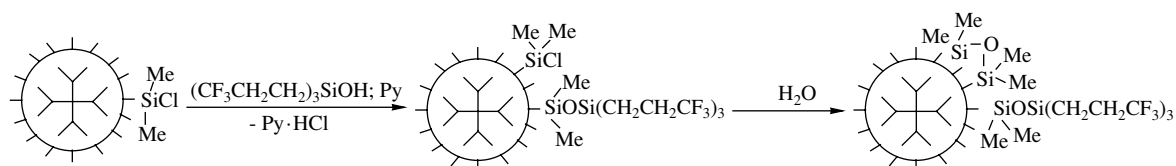
Использование этого подхода позволило получить полностью модифицированный карбосилоновый дендример с *трис*- γ -трифторпропильными группами в поверхностном слое мо-

лекулярной структуры (G-7.5(F)), хорошо растворимый в различных органических растворителях. Его структурная формула приведена ниже:



Второй вариант получения фторпроизводного карбосилонового дендримера заключался в проведении реакции гетерофункциональной конденсации. Исходным карбосилоновым дендримером в этом случае был дендример, с хлорсилильными

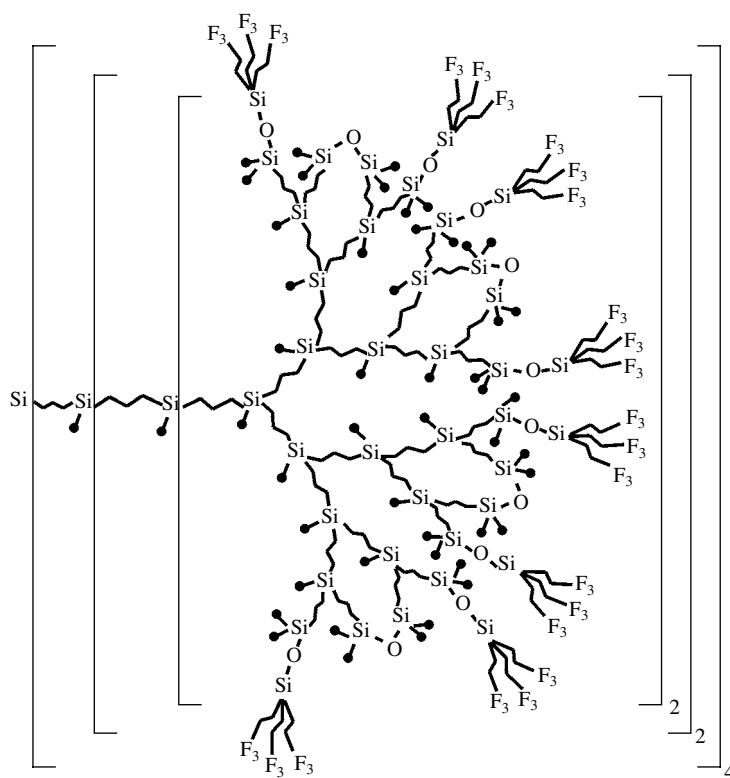
группами в поверхностном слое (G-6 (Cl)), а в качестве модифицирующего агента выбрали *трис*-(γ -трифторпропил)силанол. Последовательность химических реакций представлена на схеме



Соотношение реагентов в первой реакции выбрано таким образом, чтобы получить дендример, с вдвое меньшим количеством *трис*- γ -трифторпропильных групп на поверхности, чем у дендримера, полученного по схеме 1. Иными словами по завершении конденсации в составе дендримера должны быть представлены диметил(хлор)силильные и *трис*- γ -трифторпропилсилоксановые группировки примерно в равном соотношении.

По окончании реакции продукт отмывали водой, и в результате гидролиза оставшихся хлорси-

лильных групп образовались циклические фрагменты. При более мягких условиях проведения гидролиза процесс можно было остановить и на стадии гидроксильных производных по аналогии с работой [15]. По данной схеме синтеза получили карбосилоновый дендример, имеющий в поверхностном слое наряду с *трис*- γ -трифторпропильными группами и циклические силоксановые фрагменты. Структурная формула дендримера (G-7.5(F, Si-O-Si)) представлена ниже.



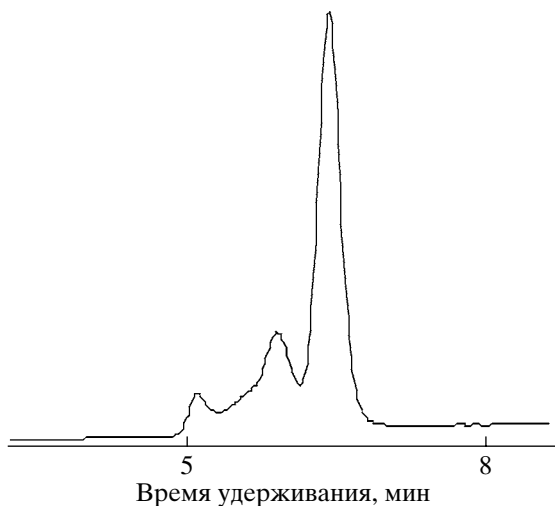


Рис. 1. Кривая ГПХ дендримера G-7.5(F, Si–O–Si) после реакции.

После выделения целевого продукта методами препаративной гель-хроматографии строение доказывали с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Последние два метода крайне чувствительны к полноте модификации. По данным элементного анализа, содержание атома фтора в дендримере G-7.5(F, Si–O–Si) составляет 26.28% и существенно отличается от содержания фтора в дендримере G-7.5(F) – 32.89%. По данным ИК-спектров в составе дендримеров G-7.5(F) и G-7.5(F, Si–O–Si) отсутствуют гидроксильные группы.

Закономерным является вопрос о распределении модифицирующих звеньев между молекулами дендримеров, полученных в процессе частичной модификации. В данном случае в дендримере теоретически возможны регулярное и нерегулярное распределения. Если принять во внимание тот факт, что *трис*- γ -трифторпропилсилильные звенья достаточно объемные заместители, то можно ожидать, что распределение заместителей будет регулярным по аналогии с метилбидецилсилильными заместителями [16]. Такой характер распределения заместителей подтверждают данные ГПХ-анализа дендримера G-7.5(F, Si–O–Si) непосредственно после реакции (рис. 1).

Из приведенной хроматограммы видно, что, несмотря на наличие высокомолекулярных фракций, являющихся результатом побочных межмолекулярных реакций в ходе гидролиза, целевой продукт в реакционной смеси представлен узким

характерным для дендримеров пиком. В случае нерегулярного распределения, которое одновременно влечет за собой и неравномерное распределение заместителей в составе дендримеров – основной пик проявлялся бы уширенным несимметричным максимумом.

В пользу регулярного распределения свидетельствуют и данные спектров ЯМР.

Из сравнения спектров полностью модифицированного дендримера G-7.5(F) и дендримера с частичным присоединением фторуглеводородных фрагментов G-7.5(F, Si–O–Si) (рис. 2) видно, что в последнем случае сигналы метильных протонов у атомов кремния в составе дендримера представлены двумя синглетами (0 и 0.09 м.д.) в отличие от одного в случае G-7.5(F). При неравномерной модификации таких сигналов должно было быть три, поскольку появлялся бы еще один вариант атомов кремния, включенных в две циклосилоксановые группировки, чего в рассматриваемом случае не наблюдается. Таким образом, из каждого двух хлорсилильных группировок на разветвляющем атоме кремния при недостатке реагента замещается только одна.

Оба продукта представляют собой прозрачные, бесцветные, смолообразные некристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях, например, в ТГФ, метил-*трет*-бутиловом эфире, гексафторбензоле.

Дендримеры G-7.5(F) и G-7.5(F, Si–O–Si) были выделены из реакционной смеси методом препаративной хроматографии. На рис. 3 представлены хроматограммы дендримеров после препаративной очистки.

Таким образом, получены два фторпроизводных карбосилонового дендримера, отличающихся количеством *трис*- γ -трифторпропильных групп в поверхностном слое и наличием или отсутствием циклических фрагментов между ветвями дендримеров. Наличие циклических фрагментов в G-7.5(F, Si–O–Si) формально должно увеличивать жесткость его молекулярной структуры, что должно найти отражение в его физических свойствах.

На рис. 4 приведены ДСК-термограммы для дендримеров G-7.5(F) и G-7.5(F, Si–O–Si). Скачок теплоемкости в области -50°C для G-7.5(F) и -44°C для G-7.5(F, Si–O–Si), следует отнести к

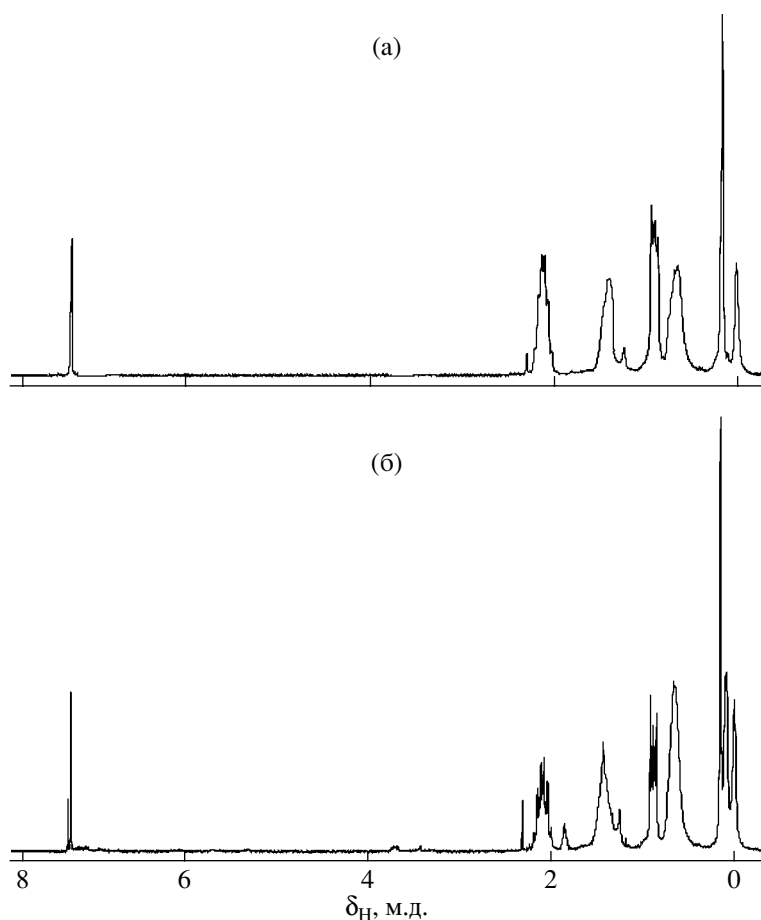


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3) дендримеров G-7.5(F) (а) и G-7.5(F, Si-O-Si) (б).

температуре стеклования. Из сравнения полученных данных с данными ДСК для исходного карбосиланового аналога ($T_c = -90^\circ\text{C}$) [17], можно сделать вывод о существенном повышении температуры стеклования при введении фторуглеродных заместителей в поверхностный слой молекулярной структуры дендримера.

Количество фторуглеродородных фрагментов в составе дендримера G-7.5 (F, Si-O-Si) в 2 раза меньше по сравнению с дендримером с полностью фторуглеродородным поверхностным сло-

ем G-7.5(F). В связи с этим можно было бы ожидать расстекловывания дендримера с меньшим количеством фторуглеродородных групп в интервале -90°C (T_c карбосиланового аналога) и -50°C (T_c полностью замещенного G-7.5(F)). Однако температура стеклования дендримера G-7.5(F, Si-O-Si) на 6° выше, чем для G-7.5(F). Такую разницу в температурах стеклования следует отнести к значительному уменьшению молекулярной подвижности в системе, содержащей циклические фрагменты.

Значения характеристической вязкости и гидродинамического радиуса, рассчитанные методами вискозиметрии и динамического светорассеяния

Растворитель	$[\eta]$, дл/г		$r_{[\eta]}$, нм		$r_{\text{ДСР}}$, нм	
	G-7.5(F)	G-7.5 (F, Si-O-Si)	G-7.5(F)	G-7.5 (F, Si-O-Si)	G-7.5(F)	G-7.5 (F, Si-O-Si)
Тетрагидрофуран	0.02	0.03	3.65	3.47	–	–
Метил-трет-бутиловый эфир	0.03	0.03	4.03	3.5	4.05	3.7
Гексафторбензол	0.03	0.03	3.9	3.4	4.2	3.9

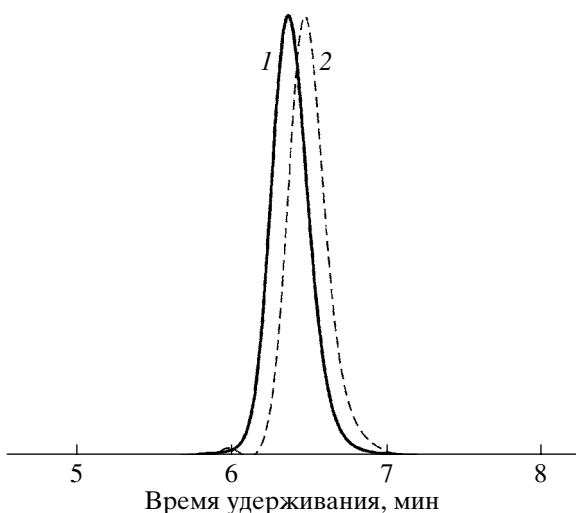


Рис. 3. Кривые ГПХ дендримеров G-7.5(F) (1) и G-7.5(F, Si–O–Si) (2) после препаративной очистки.

По-разному ведут себя исследуемые образцы и в растворе (таблица). В случае дендримера G-7.5(F) изменение в размерах молекулярной глобулы детектируется по данным вискозиметрии. Значение характеристической вязкости в ТГФ ниже, чем в гексафторбензоле и метил-*трет*-бутиловом эфире, что говорит о более компактной организации молекулярной структуры дендримера в этом растворителе. Максимальные размеры молекулярной глобулы наблюдаются в метил-*трет*-бутиловом эфире.

На величину характеристической вязкости дендримера G-7.5(F, Si–O–Si) природа растворителя практически не влияет. По-видимому, циклические фрагменты понижают конформационную подвижность отдельных ветвей и тем самым ограничивают возможность реагирования на изменение качества растворителя. Иными словами, между сравниваемыми системами есть детектируемая разница, однако оба дендримера достаточно плотные глобулярные объекты. Помимо данных вискозиметрии такое заключение подтверждается и результатами измерений гидродинамических радиусов дендримеров методом динамического светорассеяния в различных растворителях (рис. 5).

Одной из важных отличительных черт фторсодержащих полимерных систем, в том числе и дендримеров, является растворимость в сверхкритическом CO₂. В данном случае эта особенность имеет важное значение в силу существенно

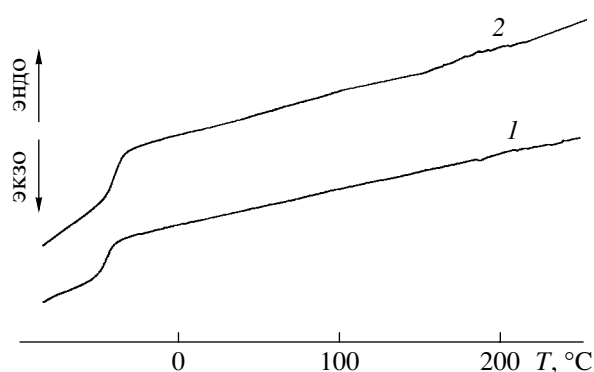


Рис. 4. ДСК-термограммы для дендримеров G-7.5(F) (1) и G-7.5(F, Si–O–Si) (2) при скорости нагревания в среде аргона 20 град/мин.

больших размеров дендримера, а следовательно, и его большей емкости в качестве потенциально-го контейнера для реакций в сверхкритическом CO₂. При выбранных условиях эксперимента удалось растворить навеску дендримера в сверхкритическом CO₂ и осадить материал на слюдяную подложку. На рис. 6 представлены изображения АСМ-дендримера с фторуглеродным слоем (G-7.5(F)) на поверхности слюды.

Хорошо видны отдельные островки монослоя дендримеров, высотой 3.6 ± 0.5 нм над поверхностью подложки. Можно отметить, что, как и в случае АСМ-результатов для подложки из пирографита [11], на изображениях различимы индивидуальные дендримеры, упакованные в регулярную двумерную решетку, близкую к гексагональ-

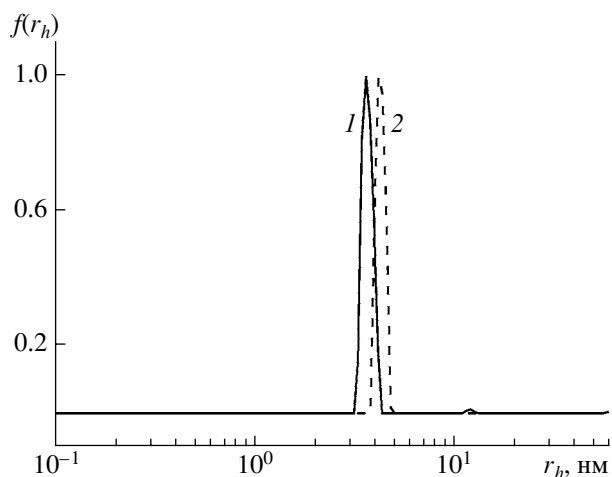


Рис. 5. Функции распределения по гидродинамическим радиусам для дендримеров в гексафторбензоле: 1 – G-7.5(F, Si–O–Si), 2 – G-7.5(F).

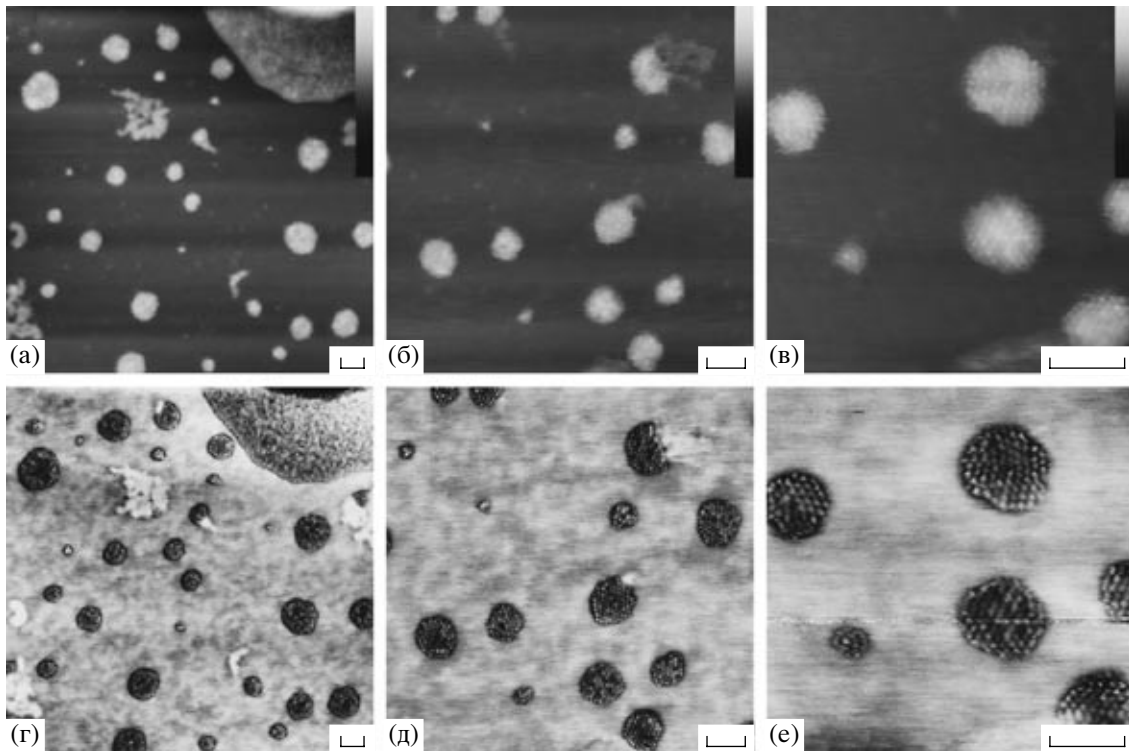


Рис. 6. Топографические (а–в) и соответствующие им фазовые (г–е) АСМ-изображения островков монослоя дендримеров с фторуглеродным слоем (G-7.5(F)) после осаждения на поверхность слюды из раствора в сверхкритическом CO_2 . Увеличение возрастает справа налево: размер кадра 750×750 (а, г), 500×500 (б, д), 250×250 нм (в, е). Размер реперной черты 50 нм, шкала высот 10 нм.

ной, с периодом элементарной ячейки 6.1 ± 0.4 нм. Измеренные значения периода упаковки дендримеров и толщины монослоя хорошо коррелируют с данными, полученными ранее [11].

По-видимому, способ нанесения дендримеров и природа подложки не оказывают существенного влияния на упаковку макромолекул в двумерную регулярную структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, прививка внешнего фторуглеродного слоя к карбосилановому дендримеру приводит к уплотнению этого слоя, а введение сшивок между ветвями превращает дендример в гидродинамически жесткий объект, не реагирующий на качество растворителя. Температура стеклования модифицированных дендримеров определяется природой внешнего слоя, в то же время ограничение подвижности отдельных ветвей дендримера сказывается на величине температуры стеклования. Факт растворимости карбосиланового дендримера с фторуглеродным

внешним слоем молекулярной структуры в сверхкритическом CO_2 подтверждает высказанные ранее предположения и способствует развитию исследований по использованию дифильных дендримеров в качестве активных добавок в процессах, проводимых в сверхкритическом CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stark B., Steuhn B., Frey H., Lorenz K., Frick B. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5415.
2. Grieveldinger G., Seebach D. // *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1997. V. 77. P. 134.
3. Miller T.M., Neenan T.X., Zayas R., Bair H.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 3. P. 1018.
4. Yu D., Frechet J.M.J. // *Polym. Prepr.* 1998. V. 39. P. 633.
5. Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Tokito S., Taga Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 8. P. 1832.
6. Cooper I., Londono J.D., Wignall G., McClain J.B., Samulski E.T., Lin J.S., Dobrynin A., Rubinstein M.,

- Burke A.L.C., Frechet J.M.J., DeSimone J.M.* // *Nature*. 1997. V. 389. № 6649. P. 368.
7. *Sheiko S.S., Muzafarov A.M., Winkler R.G., Getmanova E.V.* // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 15. P. 4172.
8. *Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Islamov A.Kh., Gordeliy V.I., Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Krykin M.A., Ozerina L.A., Shumilkina N.A., Sharipov E.Yu., Mukhamedzyanov R.I.* // *Macromol. Symp.* 2003. V. 195. № 1. P. 171.
9. *Omotowa A., Keefer K. D., Kirchmeier R. L., Shreeve J. M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 48. P. 11130.
10. *Lorenz K., Frey H., Stuhn B., Mulhaupt R.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 22. P. 6860.
11. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Галлямов М.О., Хохлов А.Р., Бузин М.И., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 5. С. 644.
12. *Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., Yaminsky I.V., Schaumburg K.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 18. P. 6928.
13. *Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Schaumburg K.* // *Хим. физика*. 2004. Т. 23. № 6. С. 76.
14. *Коган Е.Г., Козлова Н.В., Клебанский А.Л.* // *Журн. общ. химии*. 1965. Т. 35. С. 1065.
15. *Гетманова Е.В., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Кгирpers М.Ж., Музафаров А.М.* // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 6. С. 943.
16. *Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Eßwein B., Strieget B., Möller M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 5. P. 889.
17. *Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М., Цветкова Л.Я., Татаринова Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М.* // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 8. С. 1369.

Synthesis and Properties of Fluorinated Derivatives of Carbosilane Dendrimers of High Generations

N. A. Shumilkina^a, V. D. Myakushev^a, E. A. Tatarinova^a, M. I. Buzin^{b, d}, N. V. Voronina^{a, c}, T. V. Laptinskaya^c, M. O. Gallyamov^c, A. R. Khokhlov^c, and A. M. Muzafarov^a

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

^b *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^c *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

^d *Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia*
e-mail: shumilkina_n@mail.ru

Abstract—Fluorinated derivatives containing different amounts of fluorocarbon groups in the surface layer of the molecular structure have been synthesized by the chemical modification of the polyallylcarbosi-lane dendrimer of the sixth generation via hydrosilylation and heterofunctional condensation procedures. The fluoro-containing dendrimers are well soluble in organic solvents and supercritical CO₂. Their properties have been studied by DSC, viscometry, dynamic light scattering, and atomic force microscopy.