

ПОЛИОРГАНОТИТАНОСИЛОКСАНЫ

II. О РЕАКЦИИ СОГИДРОЛИЗА БИС-(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ)ДИХЛОРТИТАНА  
С АЛКИЛ(АРИЛ)ТРИХЛОРСИЛАНАМИ

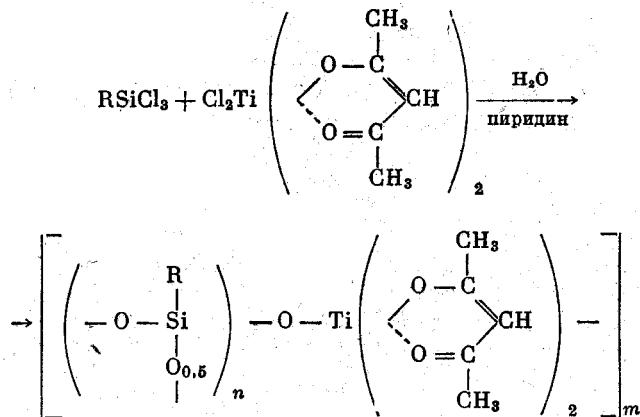
*К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, И. В. Бочкарёва*

В литературе отсутствуют данные об исследовании реакции, согидролиза трифункциональных кремнийорганических соединений с дифункциональными титаноганическими соединениями. В одной из работ было показано, что бис-(ацетилацетонат)дихлортитан при согидролизе с диалкил(арил)дихлорсиланами реагирует как дифункциональный мономер с образованием полимеров [1].

Представляет определенный интерес исследовать реакции согидролиза бис-(ацетилацетонат)дихлортитана с трифункциональными кремнийорганическими соединениями.

В данной работе рассматриваются экспериментальные данные реакции согидролиза бис-(ацетилацетонат)дихлортитана с метил-этил- и фенилтрихлорсиланами. Реакция согидролиза была изучена в водной среде, с применением пиридина в качестве акцептора и толуола как растворителя.

Опыты показали, что реакция согидролиза бис-(ацетилацетонат)дихлортитана с алкил(арил)трихлорсиланами протекает по следующей схеме:



и приводит к получению высокомолекулярных соединений. Однако состав полимеров зависит от органической группы алкил(арил)трихлорсиланов, взятых в реакцию.

При проведении реакций в молекулярных соотношениях алкил(арил)-трихлорсиланов с бис-(ацетилацетонат)дихлортитаном в составе полимера отношение атомов кремния к титану не соответствовало взятому в реакцию. Во всех случаях наблюдалось более высокое соотношение Si : Ti в полимере, причем максимальное соотношение было получено при согидролизе бис-(ацетилацетонат)дихлортитана с метилтрихлорсиланом и минимальное — для поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилооксана (см. табл. 1).

Таблица 1

## Элементарный состав полимеров

Реагенты	Элементарное звено цепи полимеров	Найдено, %				Вычислено, %				Молекулярный вес
		C	H	Si	Ti	OH	C	H	Si	
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{Cl}_2\text{Ti}$	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{C} \diagdown \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O} - \text{Si} \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \right)_6 - \text{O} - \text{Ti} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{C} \diagup \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 -$	31,07	5,46	—	7,48	5,51	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3 + \text{Cl}_2\text{Ti}$	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{C} \diagdown \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \left( \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{O} - \text{Si} \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \right)_4 - \text{O} - \text{Ti} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{C} \diagup \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 -$	31,35	5,60	24,99	7,39	5,46	30,15	4,85	23,45	8,04
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3 + \text{Cl}_2\text{Ti}$	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{C} \diagdown \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \left( \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ -\text{O} - \text{Si} \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \right)_8 - \text{O} - \text{Ti} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{C} \diagup \text{CH} \\   \\ \text{O} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 -$	38,42	5,92	—	8,04	2,96	—	—	—	—

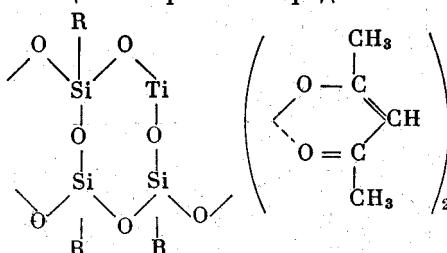
Данные элементарного анализа и анализ функциональных групп полимеров показывают, что состав полимеров соответствует звену цепи в полимере, приведенному в табл. 1. Молекулярный вес, определенный осмометрическим методом для поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксана, оказался большим и равным 103 000<sup>1</sup>.

Исследование ИК-спектров поли-бис-(ацетилацетонат)титаноалкил-(арил)силоксанов показало, что все полимеры имеют полосу поглощения для связи Ti — O в группе Ti — O — Si и наблюдается полное поглощение в области, характерное для связи Si — O в группе Si — O — Si (см. табл. 2).

Таблица 2  
ИК-спектры полимеров

Полимеры	Частоты для групп, см <sup>-1</sup>					
	CH <sub>3</sub> — Si	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — Si	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — Si — O — Si	Ti — O — Si	Ti — O	Ti
Поли-бис-(ацетил-ацетонат)титанометилсилоксан	1260	—	—	Полное поглощение	915	1370 1520 1570
Поли-бис-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксан	—	1248	—	То же	921	1370 1520 1570
Поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксан	—	—	1130	То же	921	1370 1520 1570

Хорошая растворимость полимеров, а также их термомеханические свойства (рис. 1, а) указывают на отсутствие спиральной или пространственной структуры молекул, в то время, как данные элементарного анализа и анализ на функциональные группы соответствуют звену цепи, молекула которой должна иметь спиральную или цикло-линейную структуру. Сопоставление экспериментальных данных анализов и изучения свойств поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилсилоксана, поли-бис-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксана и поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксана позволяют сделать вывод, что они имеют цикло-линейную структуру такого состава, где возможны цепи, как с восьми-, так и шестичленными циклами, связанные в цепи через кислород.



Исследование вязкости растворов в бензole показало, что приведенная вязкость для поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксана составляла 0,073, для поли-бис-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксана 0,0670, а для поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилсилоксана — 0,069. Эти данные являются нетипичными для нитевидных молекул, что говорит в пользу указанной выше структуры молекул полимера. Полученные полимеры были подвергнуты структурированию нагреванием при 100, 160

<sup>1</sup> Молекулярный вес определялся Ю. С. Ксимантовской.

*К. ст. Адрианова К. А., Пичхдзе И. В., Бочкаревой И. В.*

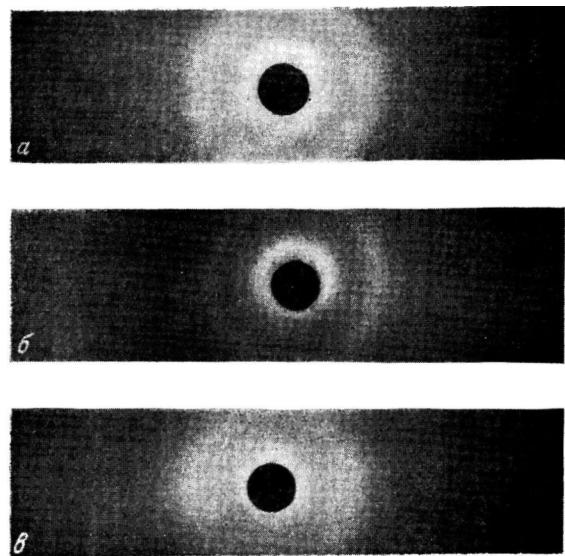


Рис. 2. Рентгенограммы:  
а — поли-*bis*-(ацетилацетонат) титанометилсилоксан; б —  
поли-*bis*-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксан; в — поли-  
*bis*-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксан

*К. ст. Татариновой Л. И., Вайнштейн Б. К.*

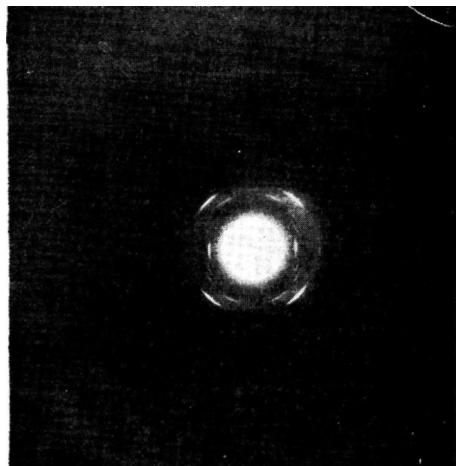


Рис. 3. Электрограмма от ориентированного препарата поли- $\gamma$ -метил-*L*-глютамата

и 200°. Было установлено, что все полимеры в результате такого нагревания теряют растворимость (табл. 3).

Как видно, только поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксан сохраняет частичную растворимость даже после нагревания при 200° в течение 4 час., а поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилсилоксан и поли-бис-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксан теряют полностью растворимость.

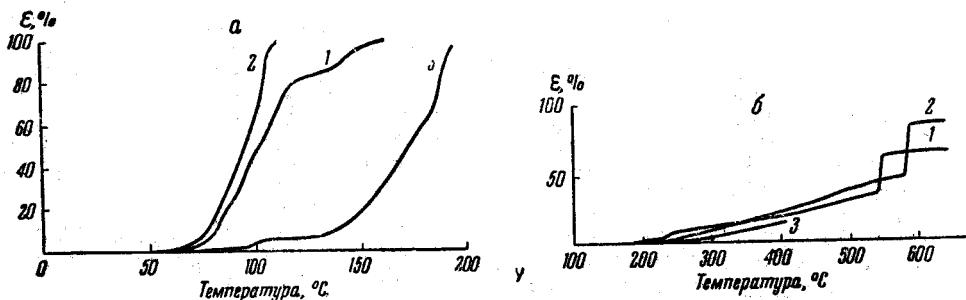


Рис. 1. Термомеханические кривые полимеров: *а* — до нагревания; *б* — после нагревания при 200°

1 — поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилсилоксан; 2 — поли-бис-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксан; 3 — поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксан

Одновременно у полимеров после нагревания резко изменяются термомеханические свойства (см. рис. 1, *б*). Полимеры после нагревания обладают свойствами, типичными для структурированных полимеров.

Таблица 3

Растворимость поли-бис-(ацетилацетонат)титанорганосилоксанов

Раствори-тель	Поли-бис-(ацетилацетонат)-титанофенилсилоксан				Поли-бис-(ацетилацетонат)-титаноэтилсилоксан				Поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилсилоксан			
	—	100°	160°	200°	—	100°	160°	200°	—	100°	160°	200°
	Продолжительность нагревания, часы											
	0	5	2	4	0	5	2	4	0	5	2	4
Толуол	100	100	100	79	100	100	Нерастворим	100	Нерастворим			
Ацетон	100	100	63	33	100	100	То же	100	То же			

Рентгеноструктурное исследование этих полимеров показывает (рис. 2), что поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилсилоксан и поли-бис-(ацетилацетонат)титаноэтилсилоксан имеют структуру, которая по степени упорядоченности в расположении макромолекул является промежуточной между кристаллической и аморфной структурами, и лишь поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоксан обладает аморфной структурой.

Все синтезированные полимеры представляют собою желтые вещества, которые в растворимом состоянии образуют твердые пленки на поверхности после испарения растворителя.

### Экспериментальная часть

бис-(Ацетилацетонат)дихлортитан был синтезирован по методу Розенгейма [2]. Согидролиз метил трихлорсилина с бис-(ацетилацетонат)дихлортитаном. Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и двумя капельными ворон-

ками. В колбу помещали 100 мл толуола, 14,16 г (0,0947 моля) метилтрихлорсилана и 30 г (0,0947 моля) бис-(ацетилацетонат)дихлортитана. Из капельных воронок при перемешивании вводили пиридин и 10-кратное количество воды от рассчитанного. По окончании реакции согидролиза толуольный слой отделяли от водяного и промывали несколько раз дистиллированной водой. Толуол отгоняли под уменьшенным давлением, а полученный полимер вакуумировали до постоянного веса. Получили 12,55 г полимера (выход 40,3% от теоретического).

**Согидролиз этилтрихлорсилана с бис-(ацетилацетонат)дихлортитаном.** Синтез полимера проводили в приборе, описанном выше; из 15,48 г (0,0947 моля) этилтрихлорсилана и 30 г (0,0947 моля) бис-(ацетилацетонат)дихлортитана получили 18 г полимера (выход 48% от теоретического).

**Согидролиз фенилтрихлорсилана с бис-(ацетилацетонат)дихлортитаном.** Поли-бис-(ацетилацетонат)титанофенилсилоан синтезировали из 30 г (0,0949 моля) бис-(ацетилацетонат)дихлортитана и 20,03 г (0,0949 моля) фенилтрихлорсилана. Получили 23,19 г полимера (выход 62,6% от теоретического).

Растворимость полимеров определяли по методу, описанному в литературе [3]. Гидроксильные группы были определены по методу Терентьева. Термомеханические исследования проводили по описанной методике [4].

ИК-спектры были сняты в оптической лаборатории ИНЭОС, руководимой И. В. Обреимовым; термомеханические измерения проведены в лаборатории физики полимеров, руководимой Г. Л. Слонимским. Рентгенограммы были сняты в лаборатории рентгеноструктурного анализа, руководимой А. И. Китайгородским. Авторы выражают благодарность сотрудникам этих лабораторий за оказанную помощь.

### Выводы

1. Исследована реакция согидролиза алкил(арил)трихлорсиланов с бис-(ацетилацетонат)дихлортитаном и показано, что она приводит к синтезу полиорганотитаносилюксанов.

2. Полученные полимеры в начальной стадии обладают свойствами, типичными для полимеров цикло-линейной структуры, и после термического воздействия они превращаются в структурированные полимеры.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Ш. В. П и ч х а д з е, И. В. Б о ч к а р е в а, Высокомолек. соед., 3, 1321, 1961.
2. L. W. R o s e n h e i m, Ber, 36, 1835, 1903.
3. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Э. З. А с п о в и ч, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.
4. Б. Л. Ц е т л и н, В. И. Г а в р и л о в, И. А. В е л и к о в с к а я, В. В. К о ч к и н, Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

### POLYORGANOTITANOSILOXANES. II. COHYDROLYSIS OF *BIS-(ACETYLACETONATE)DICHLOROTITANIUM* AND ALKYL(ARYL)TRICHLOROSILANES

*K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze, I. V. Bochkareva*

#### S u m m a r y

The cohydrolysis of alkyl(aryl)trichlorosilanes and bis-(acetylacetonate)dichlortitanium has been investigated and shown to lead to the formation of polyorganotitanosiloxanes. The resultant polymers initially exhibit properties typical for polymers with a cyclo-linear structure; after thermal treatment they are transformed into structurized polymers.