

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

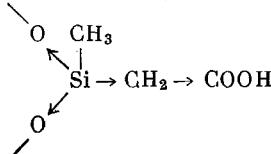
№ 2

1965

УДК 678.67

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ ПОЛИМЕРОВ*А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский*

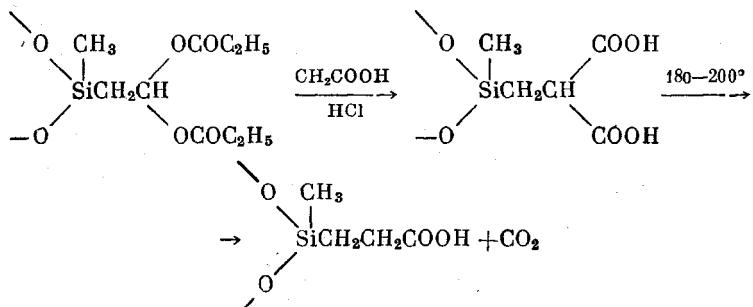
Впервые кремнийорганическое соединение, содержащее в органическом радикале карбоксильную группу, было получено Гольдом с сотрудниками [1] при действии этилового эфира хлормуравьиной кислоты на магнийхлорметилтриметилсилан с последующим омылением полученного эфира. Полученное этим способом триметилсилилуксусная кислота оказалась неустойчивой. Несколько позже Соммер с сотрудниками [2] также установили, что триметилсилилуксусная кислота гидролитически неустойчива и распадается по  $\text{Si}-\text{C}$ -связи (в  $-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{CH}_2\text{COOH}$ -группе) под действием нуклеофильных и электрофильных реагентов. Нами на примере карбоксиметилгентаметилциклотетрасилоксана (I) было показано, что наличие силоксановой связи способствует некоторому повышению прочности связи  $\text{Si}-\text{C}$  (в  $-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{CH}_2\text{COOH}$ -группе), так как это соединение перегоняется с водяным паром без изменения [3, 4]. Такое упрочнение связи в силоксановых производных вызвано, по-видимому, тем, что индукционный эффект атомов кислорода при кремнии по направлению противоположен влиянию карбоксильной группы:



Однако под влиянием кислот или оснований, а также при нагревании до  $130-140^\circ$  в течение 6 час. в указанном соединении происходит распад по  $\text{Si}-\text{C}$ -связи на 30% с выделением уксусной кислоты. Соединение I было получено карбонизацией магний- или литийорганического реагентов, синтезируемых из соответствующих бромидов.

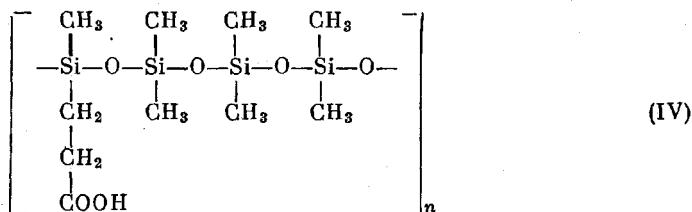
Вследствие того, что  $\alpha$ -карбоксильные бифункциональные производные силоксана оказались нестабильными как в присутствии электрофильных реагентов, так и при термическом воздействии и не могли служить исходными мономерами для получения каучукоподобного полимера, нами была предпринята попытка синтеза и изучения свойств бифункциональных производных силоксана, содержащих карбоксильную группу у  $\beta$ -углеродного атома. Кроме того, такие соединения представляют интерес для выяснения влияния положения полярной функциональной группы на устойчивость  $\text{Si}-\text{C}$ -связи.

$\beta$ -Карбоксильное производное было получено нами омылением  $\beta,\beta'$ -(ди-карбетоксиэтил)гентаметилциклотетрасилоксана (II) смесью уксусной и соляной кислот (при объемном соотношении 3 : 1 соответственно) по схеме:



Соединение II было получено по методу Соммера [5] действием на бромметилгентаметилциклотетрасилоксан [6] Na-малоновым эфиром. В индивидуальном состоянии  $\beta$ -кислоту выделить не удалось, так как при действии смеси уксусной и соляной кислот одновременно с омылением протекает процесс полимеризации, в результате чего был получен поли- $\beta,\beta'$ -(дикарбоксиэтил)гентаметилциклотетрасилоксан (III).

После длительного нагревания этого соединения при 180—200° происходит медленное выделение  $\text{CO}_2$ , причем для отщепления одной молекулы  $\text{CO}_2$  от каждого звена необходимо было нагревать полимер при указанной температуре в течение 60 час. Следует также отметить, что наряду с декарбоксилированием протекает процесс полимеризации до образования каучукоподобного  $\beta$ -карбоксилсодержащего полимера. Этот полимер растворим в хлороформе на 94% и, по данным анализа на содержание карбоксильных групп, он имеет следующую структуру:



При проведении омыления и последующего декарбоксилирования соединения II в избытке октаметилциклотетрасилоксана, взятого в различных соотношениях, были получены сополимеры, содержащие карбоксильные группы. Следует отметить, что  $\beta$ -карбоксильные сополимеры с содержанием от 0,2 до 2 мол. %  $\beta$ -карбоксиэтилметилсилоксановых звеньев удавалось довести до каучукоподобного состояния только при применении 2% конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в то время как полимер, содержащий 25 мол. % таких звеньев, доводился до каучукоподобного состояния нагреванием при 180—200° без применения катализатора.

Данные о  $\beta$ -карбоксилсодержащих каучукоподобных полимерах приведены в таблице.

**Характеристика и условия образования  $\beta$ -карбоксилсодержащих каучукоподобных полимеров**

Содержание звеньев, мол. %		Количество $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	Растворимость в хлороформе, %	Характеристическая вязкость	Продолжительность полимеризации, часы	Температура полимеризации, °C
$\text{CH}_3$ —Si—O— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$					
0,2	99,8	2,0	99,4	1,24	5,0	18—20
0,5	99,5	2,0	98,5	1,27	5,5	18—20
1,0	99,0	2,0	97,3	1,04	7,0	18—20
2,0	98,0	2,0	93,3	0,72	9,5	18—20
25,0	75,0	Без катализатора	94,0	0,96	60	180—200

Способность  $\beta$ -карбоксильного жидкого полимера, содержащего 25 мол. %  $\beta$ -карбоксиэтилметилсилоксановых звеньев, превращаться в каучукоподобный полимер при нагревании ( $180-200^\circ$ ) в отсутствие катализатора следует приписать, по нашему мнению, наличию в молекуле карбоксильной группы, способной при указанных температурах раскрывать связь Si—O в циклических силоксанах и катализировать процесс полимеризации. Наличие значительно меньших количеств таких звеньев (от 0,2 до 2 мол. %) в полимере оказывается недостаточным для проведения процесса полимеризации до каучукоподобного состояния и требует активации этого процесса введением  $H_2SO_4$ . Было также установлено, что каучукоподобный полимер, содержащий 25 мол. %  $\beta$ -карбоксиэтилметилсилоксановых звеньев, является значительно более устойчивым к температурным воздействиям, чем соединение I. Так, при нагревании этого полимера при  $240-250^\circ$  в течение 12 час. последний (по данным анализа на карбоксильную группу) совершенно не претерпевает никаких изменений, в то время как соединение I разлагается уже при  $130-140^\circ$  с выделением уксусной кислоты. Следует также отметить, что при смешивании  $\beta$ -карбоксилсодержащего полимера (25 мол. %  $\beta$ -карбоксиэтилметилсилоксановых звеньев) с  $ZnO$  и оставлении на часовом стекле в течение 24 час. при комнатной температуре образуется вулканизат с хорошей адгезией к стеклу.

### Экспериментальная часть

**Получение соединения I из магнийбромметилгептаметилциклогексилотрасилоксана.** Автоклав, предварительно высушенный и продутый азотом, охлаждали твердой углекислотой и загружали мелкими кусочками сухой прессованной углекислоты в 10-кратном избытке по отношению к взятому количеству магнийбромметилгептаметилциклогексилотрасилоксана. Из капельной воронки с хлоркальциевой трубкой, охлажденной при помощи рубашки твердой углекислотой, прибавляли в автоклав по каплям в течение 30 мин. раствор магнийбромметилгептаметилциклогексилотрасилоксана, полученный из 150 г бромметилгептаметилциклогексилотрасилоксана, растворенного в 150 мл эфира, и 4,0 г (10%-ный избыток) магния. Когда весь раствор был прилит, автоклав плотно закрывали и ставили в ледник на 24 часа при периодическом взбалтывании. Затем сливали давление и содержимое автоклава переносили небольшими порциями в охлажденную колбу с 5%-ным раствором HCl. После отделения эфирного слоя водный слой насыщали сульфатом натрия и экстрагировали эфиром (5 раз по 50 мл). Эфир из раствора отгоняли при  $20^\circ$  в вакууме (20 мм). После отгонки эфира раствор вымораживали в смеси льда с солью. Выпадали кристаллы, которые отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из пентана. В результате было получено 81,5 г (выход 60% от теоретич.) белых игольчатых кристаллов с т. пл.  $43,5^\circ$ .

Найдено, %: Si 32,97; эквивалент нейтрализации 164.  
 $C_8H_{24}O_6Si_4$ . Вычислено, %: Si 33,0; эквивалент нейтрализации 165.

Серебряная соль:

Найдено, %: Ag 24,2.  $C_8H_{23}O_6Si_4Ag$ . Вычислено, %: Ag 24,2.

**Получение соединения I из литийметилгептаметилциклогексилотрасилоксана.** Условия синтеза те же, что и в предыдущем опыте с той разницей, что применяли раствор литийметилгептаметилциклогексилотрасилоксана, полученный из 100 г бромметилгептаметилциклогексилотрасилоксана, растворенного в 100 мл эфира и 3,72 г (0,532 г-атома) лития. Было получено 77 г (выход 85% от теоретич.) белых игольчатых кристаллов с т. пл.  $43,3^\circ$ .

Найдено, %: Si 33,09.  $C_8H_{24}O_6Bi_4$ . Вычислено, %: Si 33,0.

**Термическая устойчивость соединения I.** В колбу Вюрца с коротким горлом помещали 34,0 г соединения I. После 3-часового перемешивания при  $130-140^\circ$  в змеевиковую ловушку, охлажденную льдом с солью, начинал отгоняться продукт с запахом уксусной кислоты. При нагревании в течение 24 час. в ловушке было собрано 1,8 г уксусной кислоты т. пл.  $17,1^\circ$ , т. кип.  $117,5^\circ$ . Фенациловый эфир уксусной кислоты, полученный по методу Бауера [7] имел т. пл.  $39,8^\circ$ . Выход уксусной кислоты 30%.

**Получение поли- $\beta$ -карбоксиэтилгептаметилтетрасилоксана.** Трехгорлая круглодонная колба (100 мл) была снабжена обратным холодильником с ртутным затвором, механической мешалкой, капельной воронкой, промежуточ-

ной склянкой, охлаждаемой льдом с солью; для улавливания соляной, уксусной кислот и уксусноэтилового эфира, а также последовательно соединенной с ней склянкой Тищенко с 5%-ным раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  для поглощения выделяющегося  $\text{CO}_2$ . В колбу загружали 24 г соединения II и 44 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 13,2 мл конц.  $\text{HCl}$ . Смесь нагревали при перемешивании в течение 8 час. на масляной бане при 100—105°. Выделения  $\text{CO}_2$  не происходило. Затем температуру повышали до 140—150° и перемешивали смесь дополнительного в течение 8 час. Выделения  $\text{CO}_2$  также не наблюдалось. В результате нагревания образовался вязкий малоподвижный полимер.

Найдено, %: Si 28,02; 28,021; эквивалент нейтрализации 208,0 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Si}_4\text{O}_8)_n$ . Вычислено, %: Si 28,2; эквивалент нейтрализации 201,0.

При дальнейшем нагревании 16,5 г соединения III при т. 180—200° наблюдалось выделение  $\text{CO}_2$ , которую улавливали в склянке Тищенко с 5%-ным раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в течение 60 час. После 60-часового нагревания из соединения III был получен каучукоподобный поли- $\beta$ -карбоксиэтилгептаметилтетрасилоксан (IV).

Найдено, %: Si 31,5; 31,8; эквивалент нейтрализации 114,2; 113,6 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Si}_4\text{O}_6)_n$ . Вычислено, %: Si 31,7; эквивалент нейтрализации 113,0.

## Выводы

1. Получен карбоксиметилгептаметилциклотетрасилоксан (I) карбонизацией магний- и литийорганических производных бромметилгептаметилциклотетрасилоксана.
2. Термостойкость соединения I неудовлетворительна; оно разлагается с выделением уксусной кислоты при нагревании до 130—140° в течение 6 час.
3. Разложение соединения I с выделением уксусной кислоты ускоряется в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре.
4. Получены каучукоподобные  $\beta$ -карбоксиэтилметилсилоксановые сополимеры с различным молярным содержанием в сополимере  $\beta$ -карбоксиэтилсилоксановых звеньев.
5. Установлено, что эти полимеры являются устойчивыми как в термическом отношении, так и к действию конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
4 V 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Gold, L. Sammers, F. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2874, 1948.
2. L. H. Sammerg, J. R. Gold, G. M. Goldberg, M. S. Marans, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1509, 1949.
3. А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, Химия кремнеорганических соединений, вып. 1, ЦЕТИ, Л., 1958, стр. 123.
4. А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, В. И. Кудина, Химич. наука и пром-сть, **3**, 285, 1958.
5. L. H. Sommerg et al., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2010, 1956.
6. А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский, Ж. общей химии, **32**, 4022, 1962.
7. К. Баур, Анализ органических соединений, Изд. ин. лит., 1953, стр. 217.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIFUNCTIONAL ORGANOSILICON ACIDS AND THEIR POLYMERS

A. I. Ponomarev, A. L. Klebanskii

### Summary

Carboxymethylheptamethylcyclotetrasiloxane (I) has been synthesized by carbonization of organomagnesium and organolithium derivatives of bromomethylheptamethylcyclotetrasiloxane. Compound (I) is of unsatisfactory thermal stability, decomposing with evolution of acetic acid on heating to 130—140° for 6 hrs. The decomposition occurs at room temperature on adding conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Rubberlike  $\beta$ -carboxyethylmethylsiloxanic copolymers with varying content of  $\beta$ -carboxyethylsiloxane units in the copolymer have been prepared. These polymers have been found to be stable both thermally and towards  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .