

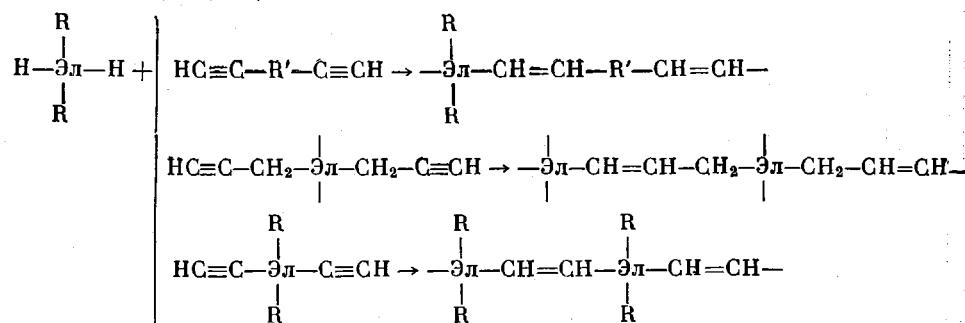
УДК 541.64+678.01:53+678.86

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
С КРЕМНИЕМ, ГЕРМАНИЕМ И ОЛОВОМ В ЦЕПИ**

Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак

Ранее сообщалось [1—3] о получении элементоорганических полимеров, содержащих двойные связи в цепи, чередующиеся с атомами кремния, германия или олова. Для синтеза таких полимеров мы использовали реакцию полиприсоединения гидридов кремния, германия и олова к непредельным соединениям.

Из дигидридов диалкил(арил)кремния, германия и олова с *бис*-ацетиленами либо *бис*-этинильными и *бис*-пропаргильными производными кремния, германия и олова мы получили полимеры по общей схеме ($R = Alk$, Ar ; Эл = Si, Ge, Sn):



Можно предположить, что введение кремния, германия или олова в цепь полимера, содержащего сопряженные двойные связи в цепи, не нарушит сопряжения, так как атомы этих элементов имеют вакантные d -орбиты, которые могут быть акцепторами π -электронов двойной связи. Частичное взаимное перекрывание π -электронных облаков и d -орбит обусловливает участие последних в образовании химической связи элемент — углерод; при этом элемент становится как бы двоесвязанным ($p_{\pi} — d_{\pi}$ -сопряжение).

В литературе приводится немало примеров, косвенно подтверждающих участие d -орбит в образовании химической связи [4]. Большая основность трисилиамина по сравнению с trimетиламином, образование комплексных соединений кремния, повышение константы диссоциации кремний-, германий- и оловозамещенных бензойных кислот при сравнении их с углеродными аналогами [5, 6] хорошо согласуются с приведенными выше предположениями. Данные ИК-спектроскопии винильных и этинильных производных кремния, германия, олова и свинца [7] показывают, что в этих соединениях длина связи элемент — углерод уменьшена по сравнению с длиной этой связи в алкильных производных. Это также сви-

Таблица 1

Состав и свойства полученных полимеров

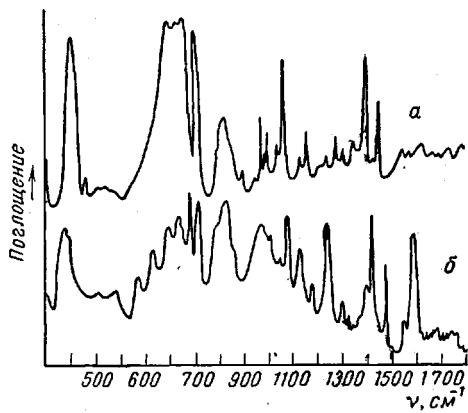
Исходные продукты		Полимер	Элементарное соединение	Элементарное звено		Цвет	Растворитель
гидрид	этилильное соединение			найдено	вычислено		
Метилфенилсилан	Диэтинилбензол	I		C 82,23; 82,41; H 6,58; 6,32; Si 9,48; 9,46	C 82,25; H 6,45; Si 11,3	Беж	Не растворим
	Метилфенилдиэтинилсилан	II		C 77,06; 76,91; H 6,28; 6,50; Si 15,88; 15,14	C 77,6; H 5,9; Si 16,5	Коричневый	Бензол, гентан, толуол
	Дифенилдиэтинилсилан	III		C 74,98; H 5,7; Si 14,8	C 77,9; H 6,2; Si 15,9	То же	Бензол, толуол
	Этилфенилдиэтинилгерман	IV		(SiO2+GeO2) 47,5	(SiO2+GeO2) 47,0	»	Не растворим
Дифенилсилан	Диэтинилбензол	V		C 86,37; H 5,59	C 84,7; H 6,4	»	То же
	Дифенилдиэтинилгерман	VI		C 65,04; 65,25; H 4,78; 4,78; Ge 27,71; 28,00	C 66,5; H 4,7; Ge 28,8;	Янтарный	Бензол, толуол
Дифенилгерман	Диэтинилбензол	VII		C 69,48; H 5,16	C 74,3; H 5,1; Ge 20,5	Коричневый	Не растворим
	Диметилдипропаргилсилан	VIII		C 62,3; H 5,99	C 65,6; H 6,5; (GeO2+SiO2) 45,02	Желтый	Бензол, толуол
	Диметилдипропаргилстанинан	IX		C 54,58; 54,62 H 4,81; 4,81; (GeO2+SnO2)	C 53,1 H 5,3	Коричневый	То же
	n-Фенилен-бис-(диметилэтинил)-силан	X		C 63,57; 63,31, H 6,27; 6,50 (GeO2+SiO2) 45,66; 45,36	C 66,3; H 6,4; (GeO2+SiO2) 42,1	Желтый	»
Дибутилстанинан	Диэтинилбензол	XI		Sn 34,22; 34,40	Sn 32,90	Янтарный	Тетрагидрофуран, бензол

дetermines о наличии $p_{\pi} - d_{\pi}$ -сопряжения в соединениях подобного типа. Если в полимерах, синтезированных нами, сопряжение не нарушено, то это должно вызвать появление аномальных электрофизических свойств, характерных для полисопряженных систем.

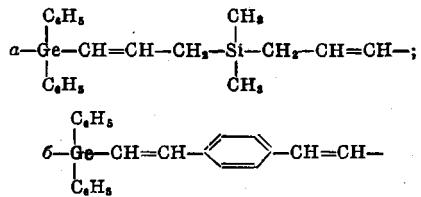
В реакции полиприсоединения мы использовали фенилметилсилан, дифенилсилан, дифенилгерман и дибутилстанинан. В качестве *бис*-ацетиленов, *бис*-этинильных и *бис*-пропаргильных соединений кремния, германия и олова были синтезированы *n*-диэтинилбензол, метилфенилдиэтинилсилан, этилфенилдиэтинилгерман, дифенилдиэтинилсилан, дибутоксидиэтинилгерман, диметилдипропаргилсилан, диметилдипропаргилстанинан и *n*-фенилен-*бис*-диметилэтинилсилан. Полученные диэтинильные и дипропаргильные соединения кремния, германия и олова в литературе не описаны.

Реакцию полиприсоединения проводили либо в среде изопропилового спирта или гептана, либо без растворителя. В качестве катализаторов реакции полиприсоединения дигидридов кремния и германия применяли платинохлористоводородную кислоту и перекись бензоила; реакцию полиприсоединения дибутилстанинана проводили без катализатора.

Свойства полученных полимеров представлены в табл. 1. Часть полимеров представляла собою нерастворимые неплавкие порошки, некоторые полимеры — растворимые, смелообразные продукты с низкой температурой плавления ($40-100^{\circ}$). Для растворимых полимеров были определены молекулярные веса изопиестическим либо збулиоскопическим методом. Молекулярный вес полимера III равен 6000; молекулярный вес полимера VI равен 17000. Из дибутилстанинана и диэтинилбензола получен полимер с молекулярным весом 7000. Взаимодействием дифенилгермана с диметилдипропаргилсиланом получен полимер с молекулярным весом 2700.



ИК-спектры элементоорганических полимеров:



Данные ИК-спектров полученных полимеров

Таблица 2

Поли- мер	Характеристические частоты, cm^{-1}							
	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	$-\text{C}_6\text{H}_5-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{Эл}-\text{C}$	$\text{Эл}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Эл}-\text{CH}_3$
I	1620	—	990	740	3000	—	1260	800
V	1590	2100	1020	820	3000	—	1180	
VI	1590	—	—	840	3050	465, 645	1095	—
VII	1640	—	1200	850	3050	465	1100	—
VIII	1600	—	990	700	3140	470 (Ge-C) 620, 650, 670 (Si-C)	1150	740, 1250
XI	1590	2300	990	—	3010	не определена	—	1180

тилдипропаргилсиланом получен полимер с молекулярным весом 2700.

Данные ИК-спектроскопии приведены в табл. 2 и на рисунке. Из табл. 1 и 2 видно, что данные элементарного анализа и ИК-спектров под-

тврждают предполагаемую структуру. Некоторые расхождения в элементарном анализе можно объяснить наличием концевых групп в полимерах, молекулярные веса которых, по-видимому, небольшие.

Полученные полимеры были исследованы термогравиметрическим методом *. Для оловоорганических полимеров основной максимум выхода летучих соответствует 300—350°. Для кремнийорганических полимеров

Таблица 3
Электрофизические свойства полимеров

Поли- мер	Внутреннее сопротив- ление, ом·см	Энергия акти- вации проводимости, э/э
I	$1,2 \cdot 10^{12}$ — $1,7 \cdot 10^{13}$	0,8—1,84
V	$2,5 \cdot 10^{13}$	1,04
VII	$2,2 \cdot 10^{13}$	0,64

высокая термостойкость вследствие низкого значения энергии диссоциации Эл — С. Наличие сопряжения также подтверждают значения внутреннего сопротивления и энергии активации проводимости, приведенные в табл. 3 **.

значение основного максимума сдвинуто в область 500—520°. Полимеры, содержащие германий, занимают промежуточное положение. Термостойкость полимеров убывает в ряду Si > Ge > Sn. Высокие значения температур разложения для этих полимеров также свидетельствуют о наличии полисопряжения в них, поскольку элементоорганическим соединениям не свойственна

Экспериментальная часть

Метилфенилсилан, дифенилсилан, дифенилгерман, дибутилстанинан были получены восстановлением дигалоидных производных соответствующих соединений Si, Ge и Sn по известным методикам [8—10]. Синтез диэтинильных и дипропаргильных производных будет описан в одной из следующих статей.

Реакция полиприсоединения метилфенилсилина к диэтинилбензолу (I). 3,05 г метилфенилсилина и 3,1 г диэтинилбензола нагревали в 10 мл изопропилового спирта в присутствии 0,05 мл 0,1 н. раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. Через 5—10 час. отгоняли растворитель. Остаток продолжали нагревать при 150° при остаточном давлении 3 мм в течение 5 час. Элементарный анализ см. табл. 1.

Реакция полиприсоединения дибутилстанинана к диэтинилбензолу (XI). 3,5 г дибутилстанинана и 1,87 г диэтинилбензола нагревали в 10 мл гексана в течение 10 час. После отгонки растворителя остаток прогревали при пониженном давлении в течение 5 час. при 140°. Свойства полимера. см. табл. 1.

Реакция полиприсоединения дифенилгермана к дифенилдиэтинилгерману (VI). К раствору 0,605 г дифенилдиэтинилгермана в 10 мл изопропилового спирта прибавили 0,05 мл 0,1 н. раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте и 0,5 г дифенилгермана. Смесь нагревали в токе азота при 140° 4 часа, а затем отгоняли растворитель и остаток продолжали нагревать при той же температуре и остаточном давлении 10 мм в течение 10 час. Свойства полимера представлены в табл. 1 и 2.

Выходы

1. Получены кремний-, германий- и оловоорганические полимеры, содержащие двойные связи в цепи, чередующиеся с атомами кремния, германия и олова.

2. Данные электрофизических исследований (внутреннее сопротивление и энергия активации проводимости) позволяют предположить, что d-орбиты Si, Ge и Sn участвуют в образовании химической связи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 2252.
2. T. G. Nolte, G. J. Kerk, Recueil trav. chim., 81, 41, 1962.
3. М. Е. Вольгин и др., Изв. АН СССР, Серия химич., 1963, 727.

* Исследование проведено З. С. Смуткиной.

** Электрофизические свойства были определены Т. М. Хренковой.

4. F. G. A. Stone, D. Seyferth, J. Inorg. and Nucl. Chem., **1**, 112, 1955.
 5. R. A. Benkeser, C. E. de Boer, R. E. Robinson, D. M. Sauve, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 682, 1956.
 6. J. Chatt, A. A. Williams, J. Chem. Soc., 1954, 4403.
 7. Д. Н. Шигорин, Е. А. Гастилович, Н. В. Комаров, Тезисы докл. на XV Совещании по спектроскопии. Минск, 1963, стр. 180.
 8. M. C. Harvey, W. H. Nebergall, I. S. Peake, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4555, 1954.
 9. J. L. Speier, B. Zimmerman, J. Webster, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2278, 1956.
 10. G. Kerk, J. Luijten, J. Appl. Chem., **7**, 306, 1957.
-

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ORGANOELEMENT POLYMERS WITH SILICON, GERMANIUM AND TIN IN THEIR CHAINS

L. K. Luneva, A. M. Sladkov, V. V. Korshak

Summary

Organosilicon, germanium, and tin polymers containing double bonds alternating with the silicon, germanium and tin atoms have been synthesized. Electrophysical data (internal resistance and activation energy of semiconductivity) lead to the conclusion that the *d*-orbitals of Si, Ge and Sn participate in formation of the chemical bond.
