

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**
1966

Том VII

№ 11

УДК 541.64

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ
МЕТОДОМ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ**

B. P. Алексеева, С. Л. Сосин, В. В. Коршак

Ранее, при изучении поведения дифенилсилана в условиях реакции полирекомбинации [1] нами наблюдалось диспропорционирование исходного дигидрида, а структура полученных полимерных продуктов заметно отличалась от структуры исходного соединения.

Методом полирекомбинации на основе дитолилдифенилсилана и дикрезилдифенилсилана нами были получены новые полимерные продукты, содержащие в составе основных цепей молекул силфениленовые звенья, т. е. фениленовые кольца и атомы кремния.

Дитолилдифенилсилан (ДТДС) и дикрезилдифенилсилан (ДКДС) были выбраны как исходные соединения, поскольку можно ожидать, что методом полирекомбинации из них будут получаться полимеры со структурой элементарного звена, аналогичной структуре исходного продукта.

Из литературы известно, что силфениленовые полимеры в ряде случаев отличаются повышенной термостойкостью [2, 3] и в некоторых случаях — радиационной стойкостью [4]. Так, например, при введении в силоксановые полимерные цепи некоторого количества фениленовых звеньев наблюдали увеличение термостойкости исходного силоксанового полимера [5, 6].

Таблица 1

Полимеры, полученные реакцией полирекомбинации из ДТДС при 200°

Мольное соотношение исходных соединений, пропущенное через типичный бутылочный бугель	Растворимый в бензоле и хлороформе полимер			Нерастворимый в бензоле и хлороформе полимер			Возврат исходного соединения, %	Молярное соотношение трех компонентов в бутылковый спирт: ацетон	Элементарный состав, % *****		
	т. пл., °C	выход, %	мол. вес.	т. пл., °C	выход, %	мол. вес.			C	H	Si
1:1	98—108***	60,0	1410*	—	—	—	~40	0,376	85,67	6,23	7,80
1:2, 49	150—170	66,0	4380*	~200 (разм.мягч.)	7	—	~23	0,288	85,66	6,38	7,63
1:3, 4	172—180	19,4	12700*	~180—210**** (разм.мягч.), т. пл. 310—330	41	164 000**	—	—	85,57	6,52	7,48

* Молекулярные веса определены эбуллиоскопически в бензole.

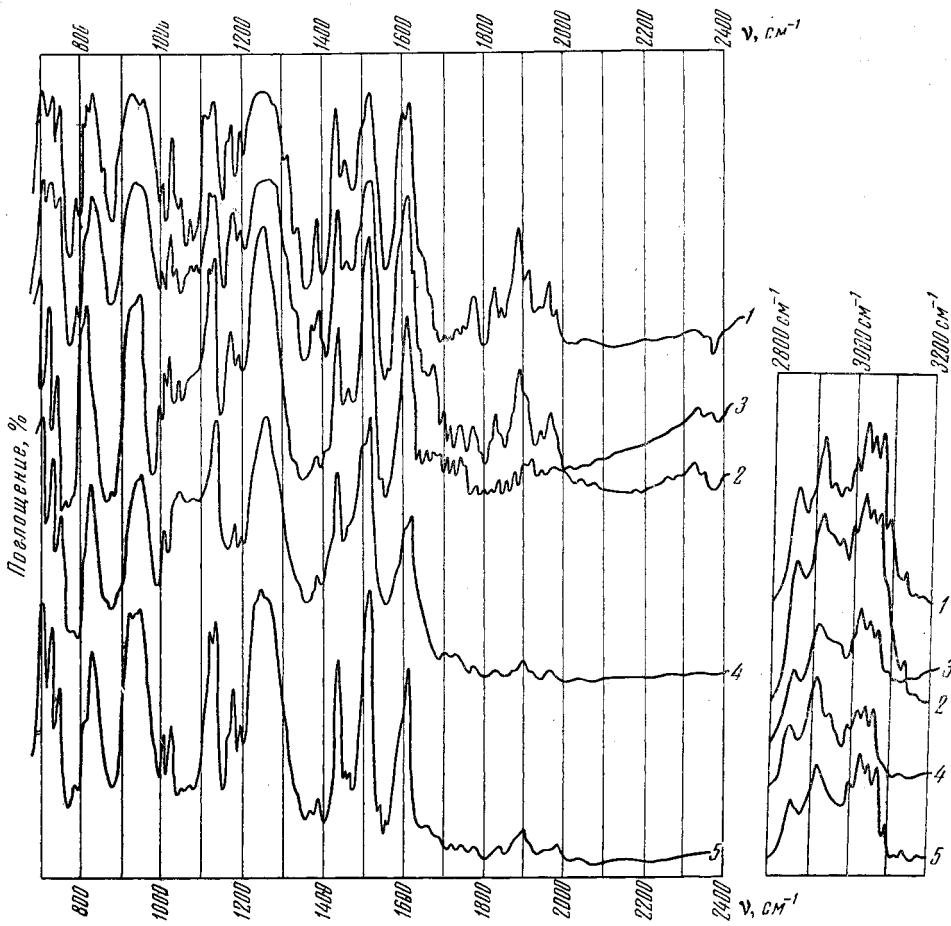
** Молекулярный вес определялся методом светорассеяния в бензилбензоате.

*** Белый аморфный порошок.

**** Твердый стеклообразный продукт желтого цвета, при ~200° размягчается до каучуко-подобного состояния, набухает в горячем бензole, растворяется в бензилбензоате при нагревании.

***** Для звена — $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ — вычислено, %: C 86,3; H 6,10; Si 7,75.

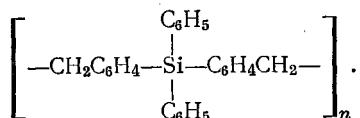
При обработке ДТДС перекисью третичного бутила в условиях реакции полирекомбинации был получен полимерный продукт с молекулярным весом до 164 000 (табл. 1). Элементарное звено полученного полимера на



ИК-спектры полученных продуктов:

1 — ДКДС, 2 — полимер из ДКДС, 3 — сополимер ДКДС и *n*, *n'*-дитолила, 4 — сополимер ДКДС и ферроцена, 5 — полимер ДТДС

основании данных ИК-спектров и элементарного анализа (табл. 1) может быть представлено следующей структурной формулой:



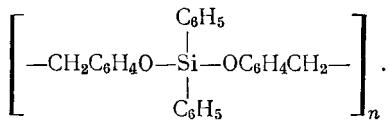
Действительно, в ИК-спектре полимера ДТДС (рисунок) имеются сильные полосы, характерные для группировки $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$, в области 1118—1120 cm^{-1} , полоса 810 cm^{-1} *пара*-замещения в бензольном кольце и полосы 703 и 747 cm^{-1} монозамещенного бензола. Учитывая молярное соотношение третичный бутиловый спирт: ацетон [12, 13] (преимущественное содержание ацетона) (табл. 1), можно сделать вывод, что полирекомбинация ДТДС идет с трудом. Об этом же говорит и высокий расход перекиси третичного бутила на моль исходного ДТДС — максимальный расход перекиси составляет 3,4 моля на 1 моль исходного соединения. Полимер с той же структу-

рой, что и в случае ДТДС, но с кислородными мостиками между фениленовыми кольцами и атомами кремния, был получен на основе дитолилового эфира дифенилсиландиола (дикрезидифенилсилана) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O} - \text{Si} - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. От высокомолекулярных продуктов на основе ДКДС ожидали увеличения эластичности полимерных цепей ввиду наличия связей $\text{Si}-\text{O}$ в исходном ДКДС. Аналогично получению дифенилового эфира дифенилсиландиола [7], из дифенилдихлорсилана и *n*-крезола нами получен в виде кристаллов ДКДС, не описанный в литературе, с т. пл. $44-45^\circ$, перегоняющийся при $241-242^\circ / 2 \text{ мм}$.

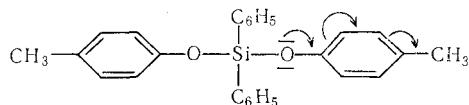
В спектре ЯМР ДКДС имелись химические сдвиги, соответствующие протонам только двух типов: бензольных и метильных. Для последних обнаружен химический сдвиг $50 \cdot 10^{-7} \text{ ед}$ (по литературным данным, химический сдвиг, равный $48,8 \cdot 10^{-7} \text{ ед}$, отвечает протонам метильной группы в молекуле толуола [8]). Соотношение метильных протонов к протонам бензольного кольца, вычисленное из площадей соответствующих пиков, равно $1 : 3$, т. е. совпадает с соотношением указанных протонов в молекуле ДКДС. В ИК-спектре этого соединения (рисунок) имеются полосы поглощения, отвечающие метильной группе (2863 и 2920 см^{-1}), *пара*-замещенному бензольному кольцу (810 см^{-1}), простой ароматической эфирной связи $= \text{C}-\text{O}-$ (1250 см^{-1}), и дублет в области 1110 и 1125 см^{-1} , отвечающий связям $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ [9].

Таким образом, сопоставление данных ИК- и ЯМР-спектров и элементарного анализа позволяет приписать данному соединению строение *n,n'*-дикрезидифенилсилана. Нами были получены полимеры из ДКДС, а также сополимеры с *n,n'*-дитолилом и ферроценом.

Данные элементарного анализа (табл. 2) и ИК-спектров подтверждают предполагаемое строение полимера из ДКДС:

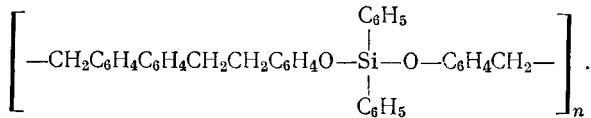


Молярное соотношение третичного бутилового спирта к ацетону в летучих продуктах реакции значительно выше в случае ДКДС, чем в случае ДТДС. Это указывает на большую реакционноспособность первого соединения при электрофильной атаке метильных групп третичными бутоксильными радикалами. Повышенная реакционная способность может быть связана, по-видимому, со сдвигами электронной плотности в ДКДС к метильной группе вследствие $+E$ -эффекта:



Растворимый в бензоле полимер обладает некоторой адгезионной способностью, проявляющейся в склеивании стеклянных поверхностей.

Полученному сополимеру ДКДС и *n,n'*-дитолила на основании данных микроанализа (табл. 2) и ИК-спектров может быть приписано следующее строение:

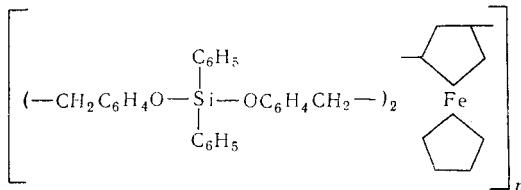


ИК-спектры растворимой в бензоле и нерастворимой части, так же как и данные микроанализа, тождественны.

Отмеченные нами выше основные полосы поглощения в спектрах полимеров из ДКДС повторяются и в ИК-спектре сополимера ДКДС с *n,n'*-ди-

голилем (рисунок). В литературе имеются указания на то, что от полимеров, содержащих в основных цепях Si—O-связи и ферроценовые звенья, можно ожидать повышенной термостойкости [2].

Мы попытались получить полимер подобного строения в условиях реакции полирекомбинации, используя в качестве исходных соединений ДКДС и ферроцен. В соответствии с данными микроанализа и ИК-спектров вероятная структура звена может быть представлена как:



При этом возможно также метилирование ферроценовых звеньев [17].

Сополимер ферроцена с ДКДС получен в виде как растворимой в бензole части, которая переосаждалась метанолом, так и в виде нерастворимой в бензole части, имеющей, по данным микроанализа, одинаковый элементарный состав с растворимой частью. По данным термомеханики, нерастворимый в бензole сополимер размягчается около 350°. При испытании на дериватографе в атмосфере аргона сополимер начал терять в весе начиная с 180°, не плавясь, а потеря веса достигала максимального значения (45%) при 500°; при дальнейшем повышении температуры до 900° продукт не изменялся.

Экспериментальная часть

Дитолидифенилсилан (по реферату статьи [10]). К мелконарезанной натриевой проволоке (7,08 г) в 500 мл абсолютного эфира прикашивали смесь 18,4 г дифенилдихлорсилана и 24,8 г *n*-бромтолуола с такой скоростью, чтобы кипел эфир. Реакционную массу сине-черного цвета кипятили при перемешивании еще 2,5 часа и по охлаждении обрабатывали метиловым спиртом.

Выпавшие соли отфильтровывали. Раствор выливали в воду и отделяли эфирный слой. Эфир отгоняли и твердый остаток перекристаллизовывали из смеси метанола и этилацетата (1 : 1). Выход ДТДС — 6,2 г (30% от теоретич., считая на (C₆H₅)₂SiCl₂; белый кристаллический продукт с т. пл. 119—120° [11], 121—122° [10]).

Данные элементарного анализа:

Найдено, %: С 85,55; 85,44; Н 6,69; 6,57; Si 7,82; 7,85.
C₂₆H₂₄Si. Вычислено, %: С 85,8; Н 6,64; Si 7,71.

Полирекомбинация ДТДС. Полирекомбинацию дитолидифенилсилана проводили по общей методике реакции полирекомбинации [12, 13] в приборе, описанном там же. К исходному ДТДС, нагретому до 200° и находящемуся в расплавленном состоянии, прикашивали под слой расплава перекись третичного бутила. Минимальное взятое количество перекиси третичного бутила составляло 1 моль на 1 моль ДТДС, максимальное — 3,4 моля перекиси на 1 моль исходного соединения. К концу прибавления перекиси реакционная масса темнела и загустевала. Продукт реакции кипятили с хлороформом. Нерастворимую в хлороформе желебобразную часть отфильтровывали и сушили.

Из хлороформенного раствора метанолом высаживали полимер желтоватого цвета в виде мелкодисперсного порошка. Данные об этом полимере приведены в табл. 1. Маточный раствор упаривали, твердый остаток перекристаллизовывали из смеси метанола и этилацетата, причем выделялся не вступивший в реакцию ДТДС. В ходе полирекомбинации улавливали конденсат легколетучих продуктов реакции (в основном смесь ацетона, третичного бутилового спирта и перекиси третичного бутила) в змеевиковой ловушке, охлаждаемой льдом с солью. Анализ легколетучих продуктов реакции производили методом газо-жидкостной хроматографии (на приборе Хром-1). Результаты опытов по полирекомбинации ДТДС сведены в табл. 1.

ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-10 в диапазоне 700—3000 cm^{-1} ; образец прессовали с КВт.

Дикрезидифенилсилан. К 63,5 г дифенилдихлорсилана, нагревшего до 150°, прикачивали 60 г *n*-крезола. Температуру реакционной смеси повышали до 200° и при этой температуре при перемешивании продолжали нагревание реакци-

Таблица 2

Результаты опытов по полирекомбинации дикрезилдифенилсилана и получению сополимеров

Соединение, №	Исходные соединения, моли	Температура опыта, °C	Молярное соотношение перекись трет. бутила : исходное соединение	Растворимый в бензole полимер			Нерастворимый в бензole полимер			Молярное соотношение трет. бутиловой спирт : ацетон
				выход, %	т. пл., °C	мол. вес	выход, %	т. пл., °C	мол. вес	
1	ДКДС (1)	200	1,8	27,6	118—130 ¹	9000 *	34,7	150—162 ²	75800 ***	1,17
	ДКДС (1) + + <i>n,n</i> -дитоилим (1)	200	2,05	21,6 ³	104—114	640 ***	51,5 **	230—240 ⁴		1,38
2	ДКДС (1) + + ферронен (1)	170—185	1,35	13 ⁵	Т. размягч. 80—100	2800 *	36,5 **	Не плавится ⁶ до 900°		1,24

* Молекулярный вес определен эбулиоскопически в бензоле. ** Нерастворимый в бензоле полимер, умеренно растворяется при нагревании в бензилбензоате, раствор сильно окрашен. *** Определен криоскопически в бензоле. **** Определен методом светорассеяния. ¹ Порошкообразный продукт желтого цвета, переосаждается из бензола метанолом. ² Набухающая в горячем бензоле желеобразная масса; после продолжительного высыпивания становится твердой и стеклообразной, желтого цвета. ³ Порошок светло-коричневого цвета, переосаждается из бензола метанолом. ⁴ Продукт коричневого цвета, стеклообразный. ⁵ Темно-коричневый продукт. ⁶ Черно-коричневый продукт, набухающий в бензоле.

Данные микроанализа для соединений № 1–3:

1) Вычислено для $(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-)$, %:

C 79,0 H 5,60 Si 7,10

Найдено, %: C 78,65; 78,26; H 5,86; 5,63; Si 6,98; 6,64

Найдено, %: C 78,63; 78,26; H 5,80; 5,03; Si 0,98; 0,04
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$, %:

С 83,5; Н 5,95; Si 4:88
Н 5,95; Si 4:88

Найдено, %; С 81,45; Н 5,85; Si 4,2
 $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OSiH}_2$

онной массы в течение ~ 3 час. до прекращения выделения HCl. Продукт реакции дважды перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. $241-242^\circ / 2 \text{ мм}$ в виде бесцветного густого масла, которое при комнатной температуре легко кристаллизуется в белые кристаллы с т. пл. $44-45^\circ$. Получено 76 г ДКДС; выход — 77% от теоретич., считая на лифенилпихлорсилан.

Найдено, %: C 79,08; 78—23; H 6,14; 6,11; Si 6,91; 7,08.
 $C_{26}H_{24}O_2Si$. Вычислено, %: C 78,74; H 6,10; Si 7,08.

Спектр ЯМР ДКДС снимали на приборе Trüb Täuber на частоте 25 мгц.

ценом проводили так же, как и в случае ДТДС. Результаты опытов сведены в табл. 2. В случае сополимера ферроцена и ДКДС из полимерных продуктов после высушивания возгоняли ферроцен при 150°, который мог выпасть как примесь при пересаждении.

Исходные соединения для получения сополимеров: ферроцен — т. пл. 172—173°⁵ (из смеси бензола и петролейного эфира), по литературным данным т. пл. 173—174°^[14]; *n,n'*-дитолил — т. пл. 121°; по литературным данным т. пл. 121°^[15], т. кип. 145° / 7 мм.

Выводы

1. Методом полирекомбинации получены полимеры из тетразамещенных силанов: из дитолидифенилсилана и из не описанного ранее дикрезидилдифенилсилана и установлено их строение.

2. Получены и охарактеризованы сополимеры дикрезидифенилсилоана с *n,n'*-дитолилом и с ферроценом и получены некоторые термогравиметрические характеристики последнего сополимера.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., 6, 745, 1964.
2. J. Aitken, R. Sheldon, G. Stapleton, Brit. Plast. 34, 662, 1961.
3. Т. Вада, И. Исидзава, И. Ивамацу, К. Кавадзуми, Коге кагаку дзасси, 66, 634, 1963.
4. С. Б. Долгоплоск, А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, В. С. Фихтенгольц, Е. Ю. Шварц, Докл. АН СССР, 150, 813, 1963.
5. R. L. Mergler, M. J. Scott, J. Polymer Sci., A2, 15, 1964.
6. Г. И. Пономарева, Т. А. Красовская, М. В. Соболевский, Пласт. массы, 1964, № 6, 21.
7. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1927, 2728.
8. Н. Ф. Чемберлен, Успехи химии, 28, 1370, 1959.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 480.
10. Chem. Abstrs., 53, 6233, 1959; Tung Jin, Lin Yuen Hsu, Shin-Huei Wu, Hsüch Hsüch Pao, 24, 170, 1958.
11. M. Maienthal, M. Hellmann, C. R. Habez, L. A. Hymo, S. Carpenter, A. J. Catte, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6392, 1954.
12. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, 132, 360, 1960.
13. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., 3, 1332, 1961.
14. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Успехи химии, 27, 8, 1958.
15. E. Sakellarious, Ber. 57, 322, 1924.
16. H. W. Post, Silicones, and other Organic silicon compounds, N. Y., 1949, 180.
17. H. Rosenberg, E. Neuse, J. Organometallic Chem. 6, 76, 1966.

SYNTHESIS OF NEW POLYMERS FROM TETRASUBSTITUTED SILANES BY POLYRECOMBINATION METHOD

V. P. Alekseeva, S. L. Sosin, V. V. Korshak

Summary

Synthesis of polymers containing silphenylene units that are phenylene rings and silicon atoms in backbone chains has been described. The starting materials (tetrasubstituted silanes such as ditolyldiphenylsilane, dicresyldiphenylsilane) have been treated under the conditions of polyrecombination with tert-butylperoxide. The structure of the polymer elementary units is found with the aid of IR-spectra and elementary analysis. The copolymers of dicresyldiphenylsilane with *p,p'*-ditolyl and ferrocene are prepared. The properties of the obtained silicon polymers and copolymers are described.