

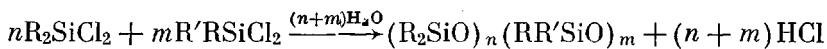
УДК 66.095.26:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ  
СПОСОБНОСТЬ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В РЕАКЦИИ  
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*К. А. Андрианов, С. Е. Якушина, Н. Н. Терентьев*

Реакция полимеризации неорганических гетероциклических соединений широко используется для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул. В литературе большое внимание уделяется изучению реакций полимеризации органоциклюсилоксанов. Качественные исследования полимеризации органоциклюсилоксанов с различными органическими заместителями у атома кремния показывают, что реакционная способность цикла зависит в значительной степени от органических групп, обрамляющих неорганический цикл.

В настоящей работе была сделана попытка оценить влияние полярности заместителя в серии органоциклюсилоксанов на их способность к реакции полимеризации, используя для этого уравнение Гамметта — Тафта. При изучении анионной полимеризации ряда органоциклюсилоксанов в качестве стандартного соединения, полярность заместителей у которого принималась равной нулю, был взят октаметилциклотетрасилоксан. Другие члены ряда были получены замещением метильной группы в молекуле октаметилциклотетрасилоксана на другие группы — винильную, этильную, фенильную и хлорфенильную. Все исследуемые органоциклюсилоксаны были получены реакцией совместного гидролиза водой в кислой среде по схеме:



$$R = CH_3, R' = CH_3, C_2H_5, CH = CH_2, C_6H_5, C_6H_4Cl$$

Основные характеристики органоциклюсилоксанов приведены в табл. 1. Полимеризацию проводили при  $120^\circ$  в среде аргона в присутствии 0,1% KOH. Было установлено, что скорость полимеризации органоциклюсилоксанов пропорциональна первой степени концентрации мономера и подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Эта зависимость соблюдается при конверсии мономера до 40%. В результате проведенных опытов были получены данные, характеризующие зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации (рис. 1, 2).

Из рис. 2 видно, что при небольшой глубине превращения мономера между  $\lg c$  и продолжительностью полимеризации сохраняется линейная зависимость. Значения констант скоростей  $k_1$  полимеризации замещенных органоциклюсилоксанов и отношение их констант скорости ( $k_1$ ) к константе скорости полимеризации октаметилциклотетрасилоксана приведены в табл. 2.

Сравнивая значения  $k_1$  замещенных диметилциклотетрасилоксанов с  $k_{CH}$ , октаметилциклотетрасилоксана, можно наблюдать, что введение электронодонорного заместителя приводит к понижению реакционной спо-

Таблица 4

## Органоциклюсилоксаны

Мономер	T. кип., ° C/mm	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$		C, %		H, %		Si, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$[(CH_3)_2SiO]_4$	175	0,9558	1,3975	74,67	74,78	32,90	32,45	8,12	8,10	37,41	37,90
$[(CH_3)_2SiO]_3 - SiO - CH_3$	60—65/10	0,9584	1,4021	78,83	78,43	34,85	34,55	8,42	8,38	36,24	36,20
$[(CH_3)_2SiO]_2 - Si - O - CH_3$	105—107/3	1,0166	1,4488	94,66	94,52	43,41	43,60	7,45	7,25	31,71	31,30
$[(CH_3)_2SiO]_2 - Si - O - CH=CH_2$	61—61,5/1,5	0,9706	1,4095	78,90	78,92	35,83	35,10	7,75	7,89	38,82	39,01
$[(CH_3)_2SiO]_2 - SiO - C_6H_4Cl$	115—120/2	1,0613	1,4560	98,09	98,81	39,95	39,75	6,54	6,37	29,89	28,55*

\* Найдено 8,75% Cl, вычислено—9,40% Cl.

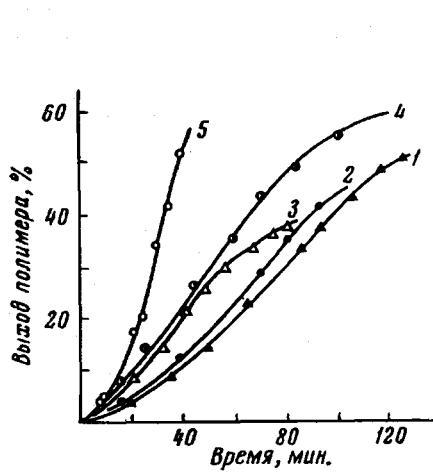


Рис. 1. Зависимость выходов полимеров от продолжительности полимеризации

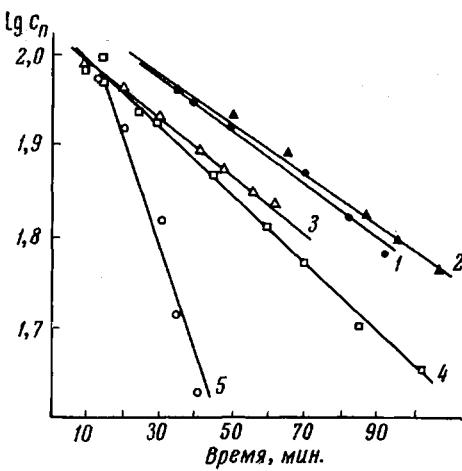


Рис. 2. Зависимость логарифмов концентрации от продолжительности полимеризации

собности органоцикlosилоксанов при полимеризации, а введение электроакцепторных заместителей способствует повышению реакционной способности.

Это подтверждает, что начальным актом реакции является атака нуклеофильной группой OH преимущественно наиболее электроположительного атома кремния по схеме:

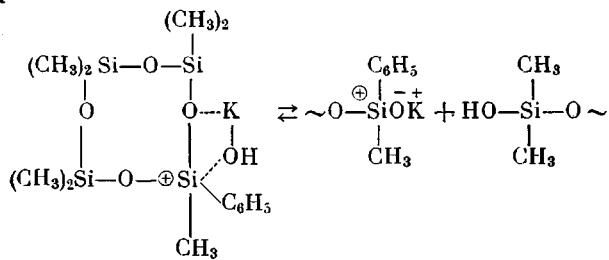


Таблица 2

Зависимость реакционной способности органоцикlosилоксанов к полимеризации от полярности заместителя у атома кремния

Мономер	$k \cdot 10^4$ мин <sup>-1</sup>	$\frac{k_1}{k_{\text{CH}_3}}$	$\lg \frac{k_1}{k_{\text{CH}_3}}$	$\sigma^*$	$E, \text{ ккал/моль}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	4,58	1	0	0	19,6
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}-\text{O}}}$	4,09	0,893	0,0492	0,1	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3-\overset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}-\text{O}}}$	5,73	1,252	0,097	0,4	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3-\overset{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}-\text{O}}}$	6,97	1,521	0,1838	0,8	18,91
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}-\text{O}}}$	7,79	1,700	0,2305	0,6	17,85

Реакционная способность органоцикlosилоксанов исследуемого ряда в анионной полимеризации увеличивается с повышением электроноакцепторных свойств заместителя и находится в прямой зависимости от индукционных констант  $\sigma^*$  Тафта. При этом имеет место линейная корреляция между  $\sigma^*$  и  $\lg \frac{k_1}{k_{\text{CH}_3}}$  в уравнении Гаммета — Тафта  $\lg \frac{k_1}{k_{\text{CH}_3}} = \sigma^* \rho^*$

для заместителей  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . Эта зависимость представлена на рис. 3.

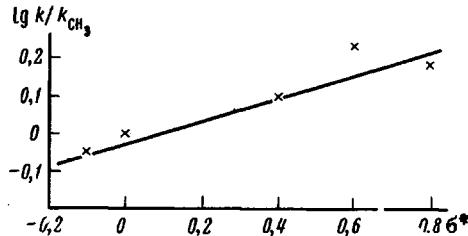


Рис. 3. Зависимость отношений констант скоростей от индукционного эффекта заместителей при анионной полимеризации органоцикlosилоксанов:  $r = 0,93$ ;  $\rho = 0,41$

ряда органоцикlosилоксанов стерические эффекты не имеют влияния.

Как видно из рис. 2, константа  $\sigma^*$  меняет знак при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям. Полученное значение  $\rho^*$  равно  $+0,41$ . Это показывает, что обрамляющие группы у кремния

Таблица 3

Алкил(арил)дихлорсиланы

Алкил(арил)дихлорсилан	Т. кип., ° С/мм	Cl, %	
		вычислено	найдено
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70	55,00	55,08
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{Cl}_2 \end{array}$	100/747	49,70	49,70
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl}_2 \end{array}$	91—93	50,45	50,35
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{Cl}_2 \end{array}$	207—205	37,18	37,10
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{Cl}_2 \end{array}$	161—164/100	31,15	31,48

оказывают влияние на реакцию полимеризации, но это влияние относительно мало. Пониженная чувствительность этой реакции к влиянию заместителей объясняется, вероятно, тем, что в органоцикlosилоксанах имеется не только кремний, связанный с заместителем, но и другие атомы кремния, которые могут также подвергаться нуклеофильной атаке. Отсюда следует, что суммарный индукционный эффект заместителя получается более низким, чем если бы реагирующая молекула имела один реакционный центр.

Вычисленные значения энергии активации (см. табл. 2) для полимеризации фенилгептаметилциклотетрасилоксана и хлорфенилгептаметилциклотетрасилоксана близки между собой и близки к значениям энергии ак-

тизации октаметилциклотрасилоксана.

Изменение скорости полимеризации от температуры наблюдалось при полимеризации фенилгептаметилциклотрасилоксана и хлорфенилгептаметилциклотрасилоксана. Данные представлены на рис. 4.

### Экспериментальная часть

Диметилдихлорсилан и арил(алкил)дихлорсиланы, взятые для гидролиза, имели характеристики, приведенные в табл. 3. Алкил(арил)циклотрасилоксаны были получены совместным гидролизом диметилдихлорсиланов с арил(алкил)дихлорсиланами по методикам [1, 2]; физико-химические константы приведены в табл. 1.

**П о л и м е р и з а ц и я.** В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником, помещали необходимое количество спиртового раствора KOH. Спирт отгоняли в вакууме при пропускании сухого аргона при температуре не выше 60°. Мономер, предварительно вакуумированный при 10<sup>-3</sup> мм в другом сосуде и обработанный сухим аргоном, вливали в колбу с катализатором в токе аргона, после чего колбу помещали в терmostатированную масляную баню, предварительно нагретую до 120°. Пробы во время полимеризации отбирали пипеткой во взвешенные на аналитических весах стаканчики и нейтрализовали CH<sub>3</sub>Cl. Взвешенные пробы помещали в вакуум-пистолет, обогреваемый водой, и отгоняли мономер в вакууме (1–2 мм). Выход полимера определяли по весу сухого остатка. Постоянные σ<sup>\*</sup> Тафта были взяты из таблиц [3, 4]. Величину σ<sup>\*</sup> для n-хлорфенила в цикле вычисляли, исходя из соответствующих значений постоянных σ<sub>x</sub><sup>\*</sup> по формуле

$$\sigma^* x C_6 H_4 = \sigma_x^* + 0,600; \quad \sigma_x^* = 0,20 \quad [5].$$

Значение ρ<sup>\*</sup> вычисляли по методу наименьших квадратов из эмпирических данных.

Коэффициент корреляции *r* = 0,93 для пяти точек является хорошим и значимым при уровне значимости 0,02 [6].

### Выводы

1. Исследована реакция анионной полимеризации октаметилциклотрасилоксана, этилгептаметилциклотрасилоксана, фенилгептаметилциклотрасилоксана, хлорфенилгептаметилциклотрасилоксана, винилгептаметилциклотрасилоксана и показана возможность корреляции скорости полимеризации с индукционными константами σ<sup>\*</sup> Тафта.

2. Найденное численное значение ρ<sup>\*</sup>, равное +0,41 для данной реакции, показывает на небольшое влияние исследованных заместителей на скорость анионной полимеризации органоцикlosилоксанов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 457.
2. К. А. А н д р и а н о в, Л. И. Х а н а н а ш в и л и, Ю. Ф. Ко ноп ч ен к о, Высоко-  
молек. соед., 2, 719, 1960.

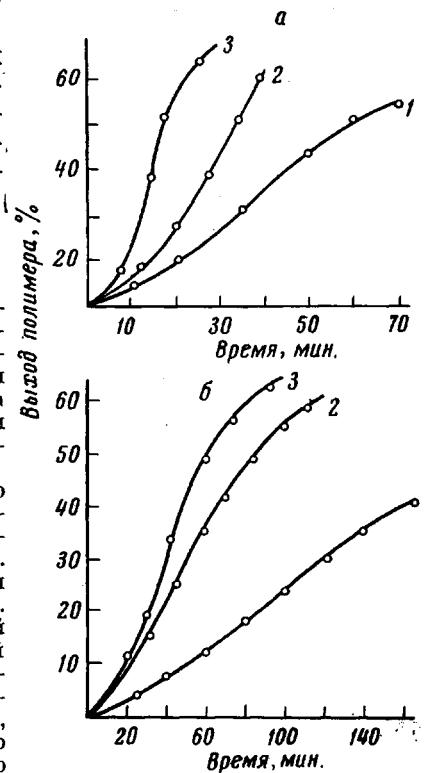


Рис. 4. Зависимость выхода полифенилметилсилоксана (а) и полихлорфенилметилсилоксана (б) от продолжительности полимеризации при:  
1 – 110; 2 – 120; 3 – 130°

3. Р. У. Т а ф т, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
  4. Ю. А. Ж д а н о в, В. И. М и н к и н, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966.
  5. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1964, стр. 954.
  6. В. Н а л и м о в, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
- 

EFFECT OF SUBSTITUENTS ON REACTIVITY  
OF ORGANOSILOXANES IN ANIONIC POLYMERIZATION

*K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina, N. N. Terent'eva*

S u m m a r y

Anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane, ethylheptamethylcyclotetrasiloxane, vinylheptamethylcyclotetrasiloxane, phenylheptamethylcyclotetrasiloxane and chlorophenylheptamethylcyclotetrasiloxane have been studied. Linear correlation between  $\sigma^*$  and  $\lg k_1 / k_{\text{CH}_3}$  in Hammett — Taft's equation ( $\lg k_1 / k_{\text{CH}_3} = \sigma^* \rho^*$ ) has been observed. Calculated correlation coefficient  $r = 0,93$  is quite satisfactory at significance level 0,02. The obtained value of  $\rho^* = +0,41$  indicates that effect of substituents on polymerization rate is small.

---