

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 1

УДК 541.64:66.095.26:678.84

**РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СИММ-ТЕТРАФЕНИЛДИГИДДИСИЛОКСАНА ПРИ ДЕЙСТВИИ
ПЕРЕКИСИ ДИТРЕТИЧНОГО БУТИЛА**

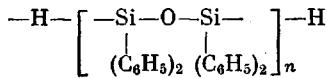
B. П. Алексеева, В. В. Коршак, С. Л. Сосин

Ранее, исследуя поведение дифенилсилана в условиях реакции полирекомбинации, нами было найдено, что под действием перекиси дитретичного бутила (ПДТБ) дифенилсилан подвергается процессу диспропорционирования. Была предложена цепная схема такого процесса, выделены и исследованы продукты диспропорционирования дифенилсилана: SiH_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, из которых тетрафенилсилан вовлекался далее в построение полимерной цепи [1, 2].

В данной работе было исследовано поведение в реакции полирекомбинации другого кремнийсодержащего производного, в котором наряду с гидридными водородами содержалась силюксановая связь, а именно тетрафенилдигиддисилоксана (ТФДС).

Обсуждение результатов

Было найдено, что при разложении перекиси ПДТБ в ТФДС образуются как низкомолекулярные, так и полимерные продукты реакции. Строение полученных полимеров не соответствует возможному полирекомбинационному механизму их образования. Рост цепи при таком механизме [3] мог бы происходить за счет отрыва подвижных гидридных водородов и образования полимерной цепи следующего строения

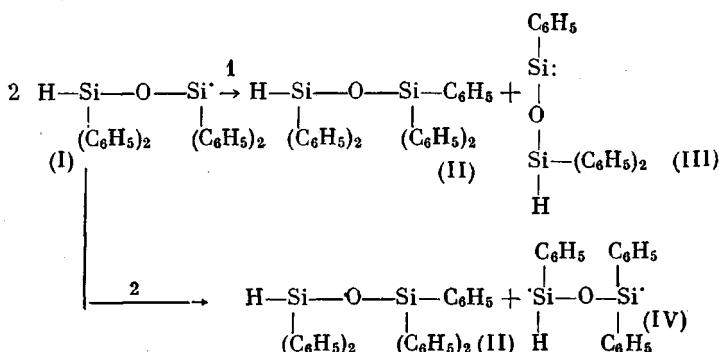


Однако данные ИК-спектроскопии и строение продуктов гидролиза полимера не отвечают этой структуре. Наиболее характерной особенностью полученного полимера является присутствие гидридных водородов, содержание которых (20–25 гидридных водородов) в расчете на одну полимерную цепь при молекулярных весах до 20 000 было на порядок больше, чем это соответствует присутствию гидридных водородов только по концам полимерной цепи. Эти гидридные водороды обнаруживались в ИК-спектрах полимеров (полоса поглощения $2130-2140 \text{ см}^{-1}$) и количественно определялись по объему выделяющегося водорода при гидролизе полимера смесью пиридинина и водноспиртовой щелочи. Кроме того, было обнаружено, что при добавке гидрохинона не происходит образования полимера при том же расходе перекиси, а образуются олигомеры с незначительной концентрацией гидридных водородов (табл. 1, опыт 2), что может рассматриваться как указание на цепной механизм образования полимера из

ТФДС. Эти данные позволяют предположить, что в построении полимерной цепи принимают участие радикалы иного строения, чем радикал, первоначально образующийся при отрыве гидридного водорода от ТФДС. По-видимому, как и в случае дифенилсилана [1], имеет место диспропорционирование образующегося из ТФДС радикала, что подтверждается выделением образующихся при этом индивидуальных насыщенных продуктов — пентафенилдисилоксана II и гексафенилдисилоксана VI. Соответствующие этим соединениям ненасыщенные продукты бирадикального типа полимеризуются по цепному механизму с образованием полимеров, строение и свойства которых исследуются в настоящей работе.

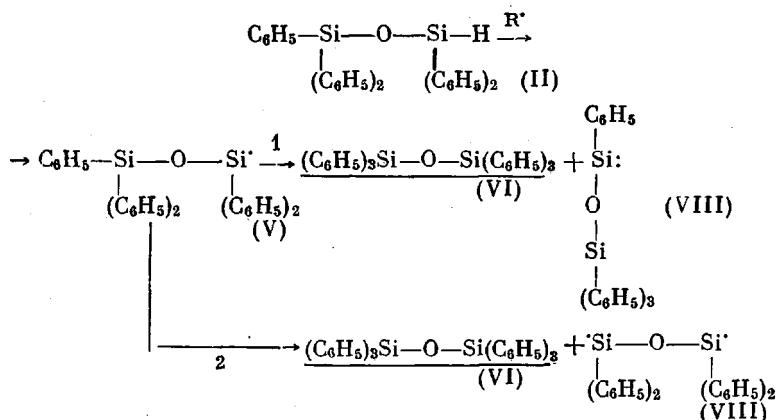
Первая стадия неописанного ранее процесса диспропорционирования первоначально возникающего радикала I из ТФДС, приводящая к образованию пентафенилдисилоксана II, может быть представлена двумя путями (согласно схеме 1), в результате которых одновременно с II могут получаться свободные радикалы типа III и IV с неспаренными электронами при атоме кремния.

Схема 1



Образование другого насыщенного соединения — гексафенилдисилоксана VI связано, видимо, с дальнейшим превращением соединения II при обработке его ПДТБ по схеме 2 по одному из двух возможных направлений.

Схема 2



В процессе обработки ТФДС перекисью имеет место как диспропорционирование радикала I, так и его димеризация — соответствующий димер IX выделен из низкомолекулярных продуктов реакции:

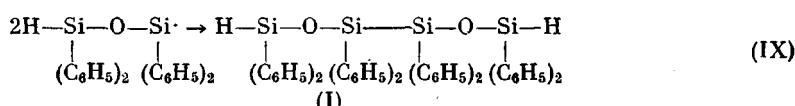


Таблица 1

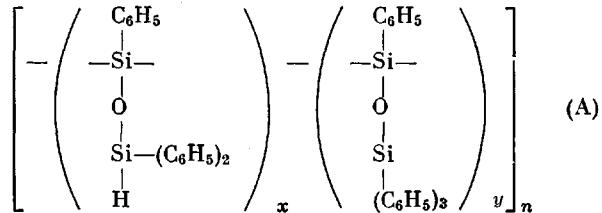
Данные опытов по полирекомбинации ТФДС в присутствии гидрохинона

Опыт, №	Количество молей ИГБ на 1 моль ТФДС	Полимеры и олигомеры, растворимые в C_6H_6 , ТГФ, CCl_4 , $CHCl_3$ после двух переосаждений				Низкомолекулярные продукты реакции		Возврат исходного и другие низкомолекулярные продукты реакции, перегнанные в вакууме
		выход, %	т. пп., $^{\circ}C$	мол. вес	величина $1/\text{коэффициента } \chi$ при $x = 1$	олигомер из маточника	генкафенилсиликсан, %	
						выход, %	мол. вес	
1	0,1 ⁵	6,2 ⁸	—	700 ¹⁰	0	19,2	620	1,43
2	1,11 ²	60 ⁷	136—142	1550 ⁹	3,5	12,4	625	7,9
3	1,1 ⁴	63,5	158—170	4600 ⁹	3,5	25	—	8,64
4	1,1 ³	58,6	185—194	28 700 ⁹	3,2	28	—	8,7

¹ Величина коэффициента y в полимерах структуры А при $x = 1$.² Опыт проводили в присутствии 3 мол. % гидрохинона.³ После прибавления 1 моля перекиси в реакционную массу вводили 3 мол. % гидрохинона.⁴ После прибавления 0,35 моля перекиси в реакционную массу вводили 3 мол. % гидрохинона.⁵ Опыт проводили в присутствии 3 мол. % гидрохинона.⁶ Во всех опытах с гидрохиноном выделенный $(C_6H_5)_4SiOSi(C_6H_5)_4$ дополнительно промывали C_2H_5OH для удаления возможных следов гидрохинона.⁷ В опыте были выделены следы нерастворимого в бензole полимера с т. размягч. 160—170°.⁸ Продукт переосаждается в виде желтой смолы.⁹ Молекулярный вес определяли эбулиоскопически в бензole.¹⁰ Молекулярный вес определяли криоскопически в бензole.

Нам казалось возможным допустить образование в процессе диспропорционирования бирадикалов III и VII в соответствии с имеющимися в литературе данными о диметилсилиленовых радикалах [4, 5], образование которых подтверждалось строением продуктов их дальнейших превращений. Полимерная цепь могла возникнуть в результате полимеризации и сополимеризации бирадикалов различного строения, как содержащих, так и не содержащих гидридные водороды, что обуславливает сложность строения образующихся полимерных цепей. Нами была сделана попытка выяснения возможного строения полученного полимера на основании как спектральных характеристик и данных элементарного состава, так и в особенности на основании исследования продуктов гидролиза полученного полимера.

В зависимости от того, по какому пути (1 и 2) шло диспропорционирование радикала I, в цепном механизме роста полимерной цепи могли бы участвовать бирадикалы либо III и VII, либо IV и VIII. В первом случае полимер имел бы строение:



с основной цепью из атомов кремния, а во втором случае основная цепь полимерной молекулы должна была быть комбинированного строения из

Таблица 2

Данные опытов по обработке перекисью олигомерных и полимерных продуктов, полученных из ТФДС

Исходное соединение	Строение исходного соединения	Найденный мол. вес исходного соединения		Выделенный нерастворимый в бензole полимер	Выделенный растворимый в бензole полимер					
		Количество молей ПТВ на моль исходного соединения	выход, %		выход, %	т. пл., °C	мол. вес	величина ¹ коэффициента u при $x = 1$		
Димер	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>Вычисленный мол. вес 763</p>	780 ⁴	1	Следы	—	64	142—150	8750 ⁵	0,7	1,5
Тример	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{Si}-\text{(C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Вычисленный мол. вес. 1067,7</p>	1120 ⁴	1	17,5	>400 ²	59	152—179	8440 ⁵	0,6	1,8
Полимер	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ -\text{Si}-\text{Si}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{Si}-\text{(C}_6\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \quad \text{H} \end{array} \right]$ <p>т. пл. 133—145°</p>	5000 ³	20	42,8	>300	35,8	175—184	8780 ⁵	3	2

¹ Величина коэффициента u в полимерах структуры А при $x = 1$.

² По данным термомеханики т. размлг. 95°, полимер не плавится до 400°, при $T > 400^\circ$ образец горает.

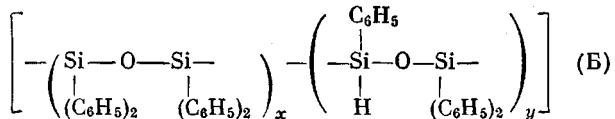
³ Опыт вели в расплаве при 150° в приборе с обратным ходоильником.

⁴ Выделение из продуктов реакции гексафенилдисилоксана VI (около 2%) может рассматриваться как результат частичной деструкции с разрывом связи Si—Si олигомерных (например IX) и полимерных продуктов с последующим диспропорционированием образующихся радикалов по схемам, аналогичным 1 и 2.

⁵ Молекулярный вес определен эзотермически в бензole.

⁶ Молекулярный вес определен криоскопически в бензole.

силоксановых групп, соединенных кремний-кремневыми связями:



Выбор между двумя возможными структурами полимера был сделан на основании результатов гидролиза полимера. Из продуктов гидролиза полимера ТФДС, наряду с полимерными продуктами силоксанового типа, был выделен трифенилсиликон. При гидролизе полимерного продукта со структурой Б трифенилсиликон мог бы образоваться лишь при допущении, что полимерные цепи имеют концевые группы $-\text{O}-\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. При гидролизе полимера со структурой А образование трифенилсиликона происходит за счет отщепления таких группировок в виде боковых ветвей. Последнее направление более вероятно, так как трифенилсиликон образуется в количестве значительно большем, чем соответствует концевым группам. Это обстоятельство дает основание предполагать, что в построении полимерных цепей принимают участие бирадикалы III и VII с образованием структуры А. Полимер данной структуры образуется в результате различных по своему характеру реакций на разных стадиях процесса.

Таблица 3

Данные опытов по полирекомбинации ТФДС

Опыт, №	Количество молей ПДТБ на моль ТФДС	Полимеры и олигомеры, растворимые в C_6H_6 , ТГФ, CCl_4 , $CHCl_3$, после двух переосаждений					Низкомолекулярные продукты реакции			Возврат исходного и другие низкомолекулярные продукты реакции, перегнанные в вакууме
		выход, %	т. пл., °C	мол. вес	величина коэффициента y при $x = 1$	олигомеры из маточника	выход, %	мол. вес	гексафенилдисилоксан, %	
1	0,05	5,25	7	700 ¹¹	0	8,5	680	2,78	1) 57% ТФДС; 2) 13,4% фракции с т. кип. 260—271°/2,5 мм	
2	0,1	32,8	7	780 ¹¹	0	2,3	700	9,35	1) 4,3% фракции с т. кип. 123—136°/3,5 мм; 2) 37,8% ТФДС; 3) 6,3% фракции с т. кип. 267—272°/3 мм	
3	0,2	26,8	7	850 ¹¹	0	19,4	690	3	1) 3,5% фракции с т. кип. 83—100°/6 мм; 2) 36,8% ТФДС	
4	0,24	16,2	6	1100 ¹¹	0	38,0	700	3	1) 3,07% фракции с т. кип. 120—124°/2,5 мм 2) 30,6% ТФДС	
5	0,35	28,8	6	1060 ¹¹	0	42,4	—	9,8	20,0% ТФДС	
6	0,4	21,0	130—136	5000 ²	0,6	55,5	600	3	10,7% ТФДС	
7	0,5	38,9	140—150	13000 ¹⁰	1	38	900	10,0	1) 5,93% ТФДС; 2) 5,18% фракции с т. кип. 265—271°/3 мм	
8	0,7	5,55 ⁶	158—167	—	1	28,5	—	10,38	—	
9	1,08	66 ⁶	175—188	20000 ⁹	1	25,2	—	3	—	
10	1,2	66 ⁴	210—232	57000 ⁸	6	19,2	—	10,8	—	

¹ Величину коэффициента y в полимерах строения А при $x = 1$ определяли на основании содержания в полимере свободных гидридных водородов.

² Полимер трижды переосаждали из бензола метанолом.

³ Продукт количественно не выделяли.

⁴ В опытах выделено 3,3% нерастворимого в бензоле полимера с т. размягч. 230—240°.

⁵ В опытах выделялись следы нерастворимого в бензоле полимера с т. размягч. 230—240°.

⁶ Продукт выделялся в виде густой, застывающей при высушивании смолы.

⁷ Выделялся продукт в виде смолы.

⁸ Молекулярный вес определяли осмометрически в бензоле.

⁹ Молекулярный вес определяли центрифугированием и методом светорассеяния в бензоле.

¹⁰ Молекулярный вес определяли азбулиоскопически в бензоле.

¹¹ Молекулярный вес определяли криоскопически в бензоле.

По данным микроанализа, для полимера указанного строения, для звена А, где $x = y = 1$:

Найдено, %: а) С 73,88; Н 5,96; Si 14,88.

б) С 72,46; Н 5,70; Si 15,97.

Вычислено, %: С 73,70; Н 5,30; Si 16,40.

а) Полимер получен при расходе 1,1 моля ПДТБ на моль ТФДС.

б) Полимер получен при расходе 0,5 моля ПДТБ на моль ТФДС.

По данным ИК-спектроскопии, полимеры из ТФДС содержат следующие максимумы поглощения: 2130 cm^{-1} для Si—H-связи, 1430 и 1128 cm^{-1} для Si— C_6H_5 ; широкая полоса 1070 — 1090 cm^{-1} — силоксановая связь — Si—O—Si—. Таким образом, данные элементарного анализа, ИК-спектроскопии, а также результаты гидролиза полимеров достаточно близко характеризуют эту структуру.

Тем не менее, формула А может рассматриваться в качестве первого приближения к структуре полимера, поскольку в его образовании принимают также участие продукты диспропорционирования димеров IX и тримеров, что приводит к дополнительным более длинным разветвлениям от основной цепи.

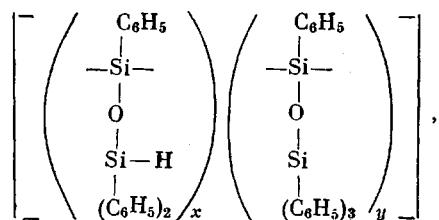
Действительно, если в качестве исходного продукта использовался не ТФДС, а олигомерные продукты, то получался полимер, по содержанию гидридных водородов и молекулярному весу (табл. 2) совпадающий с полученным непосредственно из ТФДС и отличающийся от него (структуре А) лишь большей длиной боковых ответвлений. По-видимому, диспропорционирование радикалов, образующихся из олигомерных продуктов, происходит по схемам, аналогичным 1 и 2, с образованием более крупных бирадикалов, участвующих в полимеризации.

Образование гидридсодержащих полимеров из ТФДС происходит не по единому механизму, а в результате последовательных и накладывающихся друг на друга процессов диспропорционирования, цепной полимеризации и полирекомбинации.

Диспропорционирование исходного ТФДС происходит интенсивно на ранних стадиях реакции при катализитическом расходе перекиси, до 0,1 моля ПДТБ на моль ТФДС, о чем свидетельствует резкое возрастание выхода насыщенного продукта диспропорционирования ТФДС — гексафенилдисилоксана (до 9,35%) (см. табл. 3).

Следует отметить, что процесс диспропорционирования исходного ТФДС тормозится в присутствии гидрохинона, так как выход тех же индивидуальных продуктов диспропорционирования значительно понижается, что можно видеть при сравнении опытов, проведенных при катализитическом расходе перекиси без гидрохинона и в его присутствии (опыт 1, табл. 1 и опыты 1 и 2, табл. 3). При расходе перекиси до 0,35 моля на моль ТФДС в реакционной массе накапливается смесь димеров и тримеров.

Образование полимеров из ТФДС при дальнейшем расходе перекиси происходит, по-видимому, по цепному радикальному механизму. При этом полимер сохраняет приблизительно постоянное количество гидридных водородов: одна Si—H группа на звено



где $x = y = 1$ (в табл. 1, 2 и 3 приведены значения коэффициента y при $x = 1$).

Как следует из опыта 2 (табл. 1) и опытов 9 и 10 (табл. 3), в первом случае присутствие гидрохинона, введенного в самом начале процесса, проявляется в значительном уменьшении молекулярного веса и содержании гидридных водородов в полимере при расходе перекиси в этих опытах 1,1 моля на моль ТФДС. Такой же результат получен при введении гидрохинона после расхода 0,35 моля перекиси и дальнейшем ее прибавлении до 1,1 моля (опыт 3, табл. 1).

Таким образом, цепной процесс роста полимерных цепей, ингибируемый гидрохиноном, имеет место при расходе перекиси от 0,35 до ~ 1 моля на моль исходного ТФДС (опыты 3 и 4, табл. 1).

С другой стороны, введение гидрохинона после прибавления 1 моля перекиси и дальнейшее увеличение расхода до 1,1 моля не понижает существенно молекулярного веса образующегося полимера (сравните опыт 4, табл. 1 и опыты 9 и 10, табл. 3).

Поэтому последующие стадии процесса роста цепи (при расходе перекиси сверх 1 моля) можно рассматривать как полирекомбинационные. При этом рост молекулярного веса полимера сопровождается потерей гидридных водородов, поскольку на этой стадии сам полимер является объектом атаки свободных радикалов. Действительно, при увеличении расхода перекиси от 1 до 1,2 моля молекулярный вес возрастает от 20 000 до 57 000, а число гидридных водородов уменьшается в 7 раз (табл. 3, опыт 9 и 10). Эти процессы сопровождаются образованием некоторого количества спицетого полимера. С другой стороны, часть макрорадикалов, образующихся при отрыве гидридных водородов, вступает в «перекрестную» рекомбинацию с активными свободными радикалами, что приводит к появлению в полимере третичных бутоксильных и метильных групп, о чем можно судить, например, по спектрам ЯМР некоторых индивидуальных II и олигомерных продуктов, а также продуктов гидролиза полимера. Такие процессы, как побочные, наблюдались и в ранее исследованных реакциях полирекомбинации [6, 7]. Таким образом, как состав полимера, так и механизм его образования меняется в процессе обработки исходного ТФДС перекисью, в зависимости от количества последней. Подобное наложение процессов диспропорционирования, цепной полимеризации и полирекомбинации отмечалось нами ранее при получении полимеров из диизопропилбензола [8] и дитолилэтана [9]. В отличие от известных до сих пор жидких и каучукоподобных гидридсодержащих полисилоксанов, высокомолекулярные гидридсодержащие продукты из ТФДС, полученные при максимальном расходе перекиси, представляют собой твердые, аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа) светло-желтого цвета порошки, обладающие значительной термической устойчивостью (до 400° в инертной атмосфере). Присутствие гидридных водородов обуславливает ценное свойство полученных полимеров — возможность их модификации. Так, например, в присутствии платинохлористоводородной кислоты к полимеру был привит стирол, дивинилбензол и другие винильные мономеры.

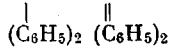
Экспериментальная часть

Дифенилхлорсилаан получали из силикохлороформа по описанной методике [10], с выходом 38,5% от теоретич.; т. кип. 141—145,5°/7 мм.

Вычислено, %: C 65,90; H 5,07; Si 12,80; Cl 16,20.

Найдено, %: C 65,41; H 4,92; Si 11,82; Cl 16,10.

Симм-Тетрафенилдигидриддисилоксан (ТФДС). 32 г дифенилхлорсилаана растворяют в 50 мл серного эфира в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой. К эфирному раствору при перемешивании медленно прикапывают воду так, чтобы эфир слабо кипел. После прекращения разогревания реакционной смеси приливают еще 30 мл воды и перемешивание продолжают в течение 1 часа. Эфирный слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, затем слабым раствором NaHCO₃ и снова водой. Эфирный слой сушат Na₂SO₄, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме из колбы с небольшим елочным дефлегматором и воздушным холодильником. Собирают фракцию с т. кип. 227—233°/3 мм; бесцветное густое масло, кристаллизующееся при хранении в белое твердое вещество с т. пл. 45—47°. Выход — 18,75 г, 67% от теоретич. (по литературным данным для H—Si—O—Si—H т. пл. 46,5—57,5° [11]; 45,5—47,5° [12]).



Найдено, %: C 75,78; 75,41; H 5,88; 5,90; Si 14,51; 14,40.

C₂₄H₂₂Si₂O. Вычислено, %: C 75,40; H 5,79; Si 14,68.

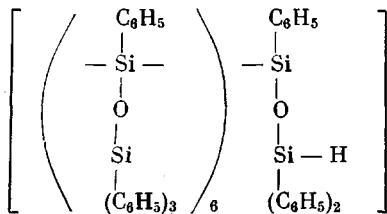
Определение подвижного водорода в ТФДС (здесь и в других опытах гидриды в растворе в CCl₄ обрабатывали водноспиртовой щелочью с пиперидином). Найдено, %: H_{акт} 0,53. Теоретически, %: H_{акт} 0,53.

По данным ЯМР (прибор Hitachi (H-60)), полученный продукт содержит только протоны фенильных колец ($\tau = 7,35$ —7,8 ед.) и гидридные протоны ($\tau = 5,85$ ед.) в соотношении 10 : 1, отвечающем содержанию указанных протонов в ТФДС. Спектр ЯМР ТФДС снимали в растворе в CCl₄ (внутренний эталон — гексаметилдисилоксан).

Полирекомбинация ТФДС. Опыты по полирекомбинации ТФДС проводили в принятых для полирекомбинации условиях в приборе, описанном нами для случая с дифенилметаном [3, 13]. Полирекомбинацию ТФДС проводили при 180°, мак-

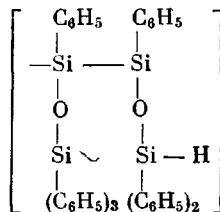
симальный расход ПТБ, которую прибавляли по каплям к ТФДС, составлял 1,20 моля на 1 моль ТФДС. Из ТФДС получены растворимые высокомолекулярные продукты, наряду с некоторым количеством нерастворимого продукта, в виде светло-желтых аморфных порошков с молекулярным весом до 57 000, с выходом растворимого продукта до 66% от исходного ТФДС. Во всех опытах продукт реакции растворяли в кипящем бензоле (~200 мл). По охлаждении раствор фильтровали от нерастворимой полимерной части и переосаждали метанолом. Затем полимер растворяли в минимальном количестве холодного бензола, фильтровали от нерастворившегося гексафенилдисилоксана и повторно переосаждали метанолом. Дополнительное количество гексафенилдисилоксана выделяли при перекристаллизации остатка, полученного после упаривания маточного раствора. Фильтрат после отгонки растворителей подвергали перегонке в вакууме для выделения ТФДС; остаток от вакуумной перегонки переосаждали из бензола метанолом для выделения олигомеров. Результаты опытов сведены в табл. 1, 2 и 3.

Для растворимого полимера с молекулярным весом 57 000 (опыт 10, табл. 3) для структуры



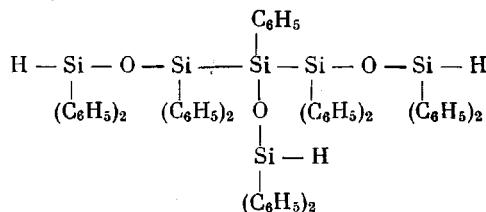
найдено, %: Si 14,50; вычислено, %: Si 14,75.

Для растворимого полимера, содержащего одну Si—H-группу на звено (опыт 7, табл. 3), для структуры



найдено, %: Si 15,97; вычислено, %: Si 16,40.

Для тримера строения



молекулярный вес вычислен равным 1067,7, найден криоскопически в бензоле — 1100, 1060 (опыты 4, 5, табл. 3).

Найдено, %: Si 15,57.

Для тримера Вычислено, %: Si 15,80.

Димерный продукт $\text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ (вычисленный молекулярный вес 763,18) в наиболее чистом виде был выделен при небольших расходах перекиси. При расходе 0,1 моля ПДТБ на моль ТФДС получен димер с молекулярным весом 780 (опыт 2, табл. 3). По данным ЯМР, димерный продукт содержит протоны двух видов — гидридные Si—H с $\tau = 5,8$ ед. и фенильные с $\tau = 7,35-7,8$ ед., причем соотношение гидридных протонов Si—H к протонам $\text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 20,5$, т. е. 4 фенильных группы на один гидридный водород Si—H. Такое соотношение протонов мы имеем в молекуле димера ТФДС. Содержание гидридных водородов в димере было найдено из данных обработки димера смесью водноспиртовой щелочи и пиперидина. Найдено, %. Накт 0,262. Теоретически вычислено в димере, %: Накт 0,265.

Найдено, %: C 74,71; H 5,62; Si 14,85.

Для димера Вычислено, %: C 75,50; H 5,54; Si 14,74.

В присутствии гидрохинона (опыт 2, табл. 1) получена смесь олигомеров с молекулярным весом 1550. Исходя из количества водорода, выделившегося при обработ-

ке олигомера смесью водноспиртовой щелочи и пищеридина, полученный олигомер содержит одну группу Si — H на 4,5 звена, т. е. олигомерная цепь имеет один гидридный водород. По данным ЯМР, олигомер содержит протоны фенильные и метильные в третичных бутоксильных группах. τ для C_6H_5 -протонов равен 7,6 ед., для CH_3 -протонов — 1,1 ед. По данным интегрирования пиков, в спектре ЯМР на 21 группу C_6H_5 приходится одна группа — $OC(CH_3)_3$.

Гексафенилдисилоксан VI выделен нами как продукт диспропорционирования во всех опытах по полирекомбинации ТФДС под действием ПДТП. После перекристаллизации из смеси ацетона и петролейного эфира, гексафенилдисилоксан имел т. пл. 220—221,5°, соответствующую литературным данным [14, 15].

Найдено, %: C 80,29; H 5,87; Si 10,41.
 $C_{36}H_{39}Si_2O$. Вычислено, %: C 80,90; H 5,65; Si 10,50.

По данным ЯМР, продукт имеет лишь протоны фенильных колец, $\tau = 7,6$ ед. ИК-спектр гексафенилдисилоксана соответствует приведенному в литературе ИК-спектру, снятому в тех же условиях [19].

Пентрафенилдисилоксан II был выделен в опыте 7 (табл. 3), т. кип. 265—271° / 3 мл.

Найдено, %: C 78,02; H 6,00; Si 12,74.
 $C_{30}H_{26}Si_2O$. Вычислено, %: C 78,55; H 5,71; Si 12,25.

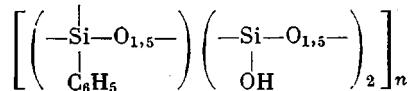
По данным ЯМР, в продукте содержатся три типа протонов: фенильные ($\tau = 7,35$ —7,8 ед.), гидридные Si — H ($\tau = 5,85$ ед.) и незначительное количество метильных в третичнобутоксильной группировке ($\tau = 1,35$ ед.). Найдено, %: H_{акт} 0,190. Вычислено, %: H_{акт} 0,218. Молекулярный вес продукта 430 (криоскопически в бензole). Вычисленный молекулярный вес $(C_6H_5)_3Si-O-Si(C_6H_5)_2$ равен 458,7.



В ИК-спектре выделенного пентрафенилдисилоксана имеется сильная полоса поглощения в области 2135 cm^{-1} (—Si—H-группа), широкая полоса в области 1080 cm^{-1} (—Si—O—Si-связь), сильные полосы 1125 и 1430 cm^{-1} для Si—C₆H₅ и слабые полосы в области 2800—3000 cm^{-1} — видимо следы CH₃-группы.

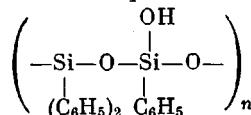
Гидролиз полимера из ТФДС. Гидролиз полимеров из ТФДС проводили по аналогии с описанным в литературе гидролизом гексафенилдисилана [16]. Опыты по гидролизу полимера из ТФДС проводили с образцом, в котором коэффициенты x и y (структур A) равны соответственно 5 и 3; т. размягч. 95—114°, т. пл. 130—36°. Гидролиз полимера из ТФДС осуществляли двумя путями.

а. Многочасовое кипячение раствора полимера в тетрагидрофуране (ТГФ) с щелочной перекисью водорода. На 1/8 моля звена полимера А брали 17-кратный мольный избыток NaOH (в виде 36%-ного водного раствора) и 17-кратный мольный избыток 30%-ной H₂O₂. Количество растворителя брали из расчета на 1 г полимера — 200 мл ТГФ, не содержащего перекисей. После 25,5 час. кипячения с перемешиванием ТГФ упаривали в вакууме. Остаток разбавляли метанолом, отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции. Продукт гидролиза (выход 35%) представлял собой белый порошок, нерастворимый в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях, но набухающий в бензole. В ИК-спектре полимера имеется поглощение в области Si—OH — 3400 cm^{-1} (широкая полоса); —Si—O—Si — 1070—1090 cm^{-1} , Si—C₆H₅ — 1126 и 1428 cm^{-1} . По-видимому, этот нерастворимый полимер является спитым продуктом конденсации образующихся силенолов типа:



Найдено, %: Si 29,20; вычислено, %: Si 31,50.

При разбавлении метанольного фильтрата водой и нейтрализации его разбавленной соляной кислотой выпадает белый осадок, который отфильтровывают, промывают водой на фильтре до нейтральной реакции и далее после высушивания растворяют в бензole. Из бензольного раствора гексаном высаживают растворимый полимер белого цвета с т. размягч. 135—150° (выход до 36%). ИК-спектр растворимого полимера имеет те же характеристические полосы поглощения, что и ИК-спектр нерастворимого полимера. Выделенный растворимый полимер, видимо, является продуктом конденсации образовавшихся при гидролизе силенолов — $(C_6H_5)_2Si(OH_2)_2$ и $C_6H_5-Si(OH)_3$. Элементарное звено полимера можно изобразить следующим образом:



Найдено, %: Si 15,91; вычислено, %: Si 16,70.

После упаривания маточников остается твердый продукт, который перекристаллизовывают дважды из CCl₄; выход 15% от исходного. По данным ЯМР, в нем име-

ются протоны трех типов: фенильные с $\tau = 7,35 - 7,15$ ед., гидроксильные с $\tau = 3,83$ ед., а также небольшое количество метильных протонов в третичной бутоксильной группировке ($\tau = 1,2$ ед.). По-видимому, это соединение является смесью трифенилсиланола с незначительным количеством бутоксидифенилсиланола. Из соотношения площадей пиков в спектре ЯМР следует, что в смеси из 13 молекул $(C_6H_5)_3SiOH$ приходится одна молекула бутоксидифенилсиланола. Следствием этого факта является, по-видимому, несколько более низкая температура плавления выделенного продукта — 146,5—149°, по сравнению с литературными данными — т. пл. 150,5—151,5° [17] и 155° [18]. В ИК-спектре выделенного продукта обнаружены группы $Si-C_6H_5$ (1125; 1430 cm^{-1}), CH_3 (2800—3000 cm^{-1}), $Si-OH$ (3300 cm^{-1}) и дублет в области 830—880 cm^{-1} , наблюдавшийся ранее для $(C_6H_5)_3SiOH$ при изучении продуктов гидролиза $(C_6H_5)_3Si - Si(C_6H_5)_2$: [16].

Найдено, %: C 77,40; 77,63; H 5,78; 6,07; Si 10,74; 10,47.
 $C_{18}H_{16}OSi$. Вычислено, %: C 78,10; H 5,83; Si 10,15.

б. Многочасовое кипячение полимера из ТФДС со спиртовой щелочью. Продолжительность реакции 25,5 час. На $1/8$ моля звена полимера А (где $x = 5$, $y = 3$) брали 100-кратный мольный избыток KOH; на 1 г полимера брали 270 мл 95%-ного C_2H_5OH . Из продуктов реакции выделяли то же соединения, что и в опыте с щелочной перекисью водорода в ТГФ. Последовательность выделения продуктов гидролиза та же, что и в опыте в ТГФ, но после отгонки растворителя в вакууме остаток разбавляли водой, а не метиловым спиртом, и при этом выпадал нерастворимый полимер.

Выводы

1. В результате изучения строения индивидуальных низкомолекулярных продуктов, образующихся при обработке тетрафенилдигидридисилоксана перекисью дитретичного бутила, установлено не описанное ранее диспропорционирование радикалов тетрафенилдигидридисилоксана, продукты которого участвуют в построении полимерной цепи с образованием полимера, обладающего свободными гидридными водородами при атомах кремния.

2. Предложено строение образующегося полимера на основании результатов изучения продуктов его гидролиза.

3. Показано, что образование полимеров из тетрафенилдигидридисилоксана происходит не по единому механизму, а в результате последовательно идущих и налагающихся процессов диспропорционирования, цепной полимеризации и полирекомбинации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. А. Алексеева, Высокомолек. соед., 6, 745, 1964.
- С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. В. Родз, В. П. Алексеева, Т. И. Балыкова, Высокомолек. соед., A10, 127, 1968.
- В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., 3, 1332, 1961.
- P. S. Skell, E. J. Goldstein, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1442, 1964.
- О. М. Недедов, Г. Гардо, Т. Секей, В. И. Ширяев, Докл. АН СССР, 164, 822, 1965.
- Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 1319.
- В. А. Васнев, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1312.
- В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., 6, 180, 1964.
- В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., 7, 232, 1965.
- H. J. Emeléus, S. R. Robinson, J. Chem. Soc., 1947, 1592.
- R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, J. Amer. Chem. Soc., 83, 761, 1961.
- R. West, R. H. Baney, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6145, 1959.
- В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, 132, 380, 1960.
- W. C. Schumb, C. M. Saffer, J. Amer. Chem. Soc., 63, 93, 1941.
- F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 79, 449, 1901.
- Tsu Tzu Tsai, W. L. Lehn, C. J. Marshall, J. Organ. Chem., 31, 3047, 1966.
- H. Marsden, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 198, 1908.

18. W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber., 37, 1139, 1904; K. A. А н д р и а н о в, Крем-
нийорганические соединения, Госхимиздат, 1955, стр. 356.
19. H. Kriepmann, K. H. Schowtk a, Z. für phys. Chem., 209, 261, 1958.
-

DISPROPORTIONATION AND POLYMERIZATION
OF *symm*-TETRA-PHENYL-DIHYDRIDE-DISILOXANE CAUSED
BY TERT-BUTYL PEROXIDE

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

S u m m a r y

Behavior of tetraphenyldihydridedisiloxane (TPhDS) under the conditions of poly-recombination has been studied. Undescribed earlier disproportionation of TPhDS radicals formed at 1st treatment with tert-butyl peroxide has been established. Saturated products of disproportionation (hexaphenyldisiloxane and pentaphenyldisiloxane) have been separated and characterized. Unsaturated products of disproportionation take part in growth of the polymer molecules giving rise to product with free hydride atoms on silicon atoms. Structure of the polymer has been established by its hydrolysis and by infrared spectroscopy. Rising of the polymers from TPhDS proceeds through several successive and parallel reactions such as disproportionation, chain polymerization and polyrecombination.