

УДК 678.84:678.01:54

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛСИЛОКСАНОВ  
С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ МЕТОДОМ  
ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***A. И. Чернышев, В. В. Ястrebов***

При нагревании смесей октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС) с четыреххлористым оловом при 120—150° Андрианову и Якушкиной [1] удалось получить полиметилсилоксановый полимер с выходом до 86% и со средним молекулярным весом до 350 000.

Взаимодействие ОМЦТС с  $\text{SnCl}_4$  кроме практического интереса представляет и определенный теоретический интерес ввиду того, что другие галогениды металлов ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и пр.) вызывают обычно не полимеризацию, а лишь разрыв силоксановой цепи [2, 3].

**Взаимодействие метилсилоксанов с  $\text{SnCl}_4$  при низких температурах.** Для проверки возможности полимеризации ОМЦТС под действием  $\text{SnCl}_4$  смеси различных составов (табл. 1) были прогреты в запаянных ампулах при 120° в течение 35 час. Для качественного контроля полимеризации оценивалась вязкость смесей по времени их перетекания в реакционных ампулах. Полимеризация на несколько десятков процентов, как было описано Андриановым и Якушкиной, привела бы, безусловно, к сильному загустеванию смеси. Однако в наших опытах ни для одной из смесей не было обнаружено заметного изменения вязкости. Длительное прогревание образцов при 200° также не привело к изменению времен перетекания. Таким образом, нам не удалось наблюдать качественно явление полимеризации ОМЦТС четыреххлористым оловом, подобно указанному в работе [1], даже в более жестких условиях — при повышенных количествах  $\text{SnCl}_4$  и повышенных температурах. В спектрах ПМР указанных смесей до и после нагревания присутствовала лишь одна узкая линия метилсилоксановых протонов, что свидетельствует об отсутствии значительных химических изменений в смесях.

При дальнейшем изучении этого вопроса нами было замечено, что полимеризацию в подобных условиях можно вызвать путем добавления воды в реакционные смеси. Так, добавление 4 об.% воды к смеси ОМЦТС и четыреххлористого олова с мольным отношением 1 : 1,33 приводит сначала к выпадению кристаллов водного четыреххлористого олова, а затем после получасового стояния на холду содержимое ампулы загустевает. Нагревание смеси при 120° в течение 3 час. приводит к еще большему увеличению вязкости и смесь не перетекает при переворачивании ампулы.

Влияние воды было проверено также на смесях с низким содержанием  $\text{SnCl}_4$  с соотношениями компонентов, близкими к указанным в статье [1] (табл. 2). При нагревании в течение 5 час. при 130° для образца 1 было обнаружено резкое повышение вязкости; заметное увеличение вязкости образца 2 наблюдалось после 8 час. прогревания. Прогревание образца 3, не содержащего воды, даже в более жестких условиях (10 час. 150°) не привело к повышению вязкости. Полимеризация сопровождает-

ся уширением метильной линии силоксанов в спектре ПМР, в то время как линия циклогексана, введенного в качестве внутреннего эталона, остается узкой.

Таким образом, безводное четыреххлористое олово не вызывает заметной полимеризации ОМЦТС, и образование полимера в работе [1], по-видимому, следует объяснить случайным присутствием в реакционных смесях каталитических количеств воды.

### Взаимодействие метилсилоксанов с безводным $\text{SnCl}_4$ при высоких температурах.

Так как при температуре до  $200^\circ$  не было замечено взаимодействия безводного четыреххлористого олова с метилсилоксантами, дальнейшие исследования проводили при более высокой температуре, причем изучали как линейные\*, так и циклические метилсилоксаны (см. табл. 1). При температуре  $270^\circ$  взаимодействие метилсилоксанов с четыреххлористым оловом

Рис. 1. Спектр ПМР реакционной смеси гексаметилдисилоксана с  $\text{SnCl}_4$  (образец 2, табл. 1) после 14 час. прогревания при  $270^\circ$

\* —  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ ; b —  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ ; c —  $\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ ; d —  $\text{CH}_3\text{Cl}$

протекает с заметной скоростью, что обнаруживается по появлению новых линий в спектрах ПМР после 4—6-час. прогревания. Дальнейшее прогревание смесей приводит к увеличению этих сигналов, и вместе с тем

Таблица 1

Мольные доли метилсилоксана в исследованных безводных смесях  $\text{SnCl}_4$  — метилсилоксан

Образец, №	ГМДС *	ГМЦТС **	ОМТС ***	ОМЦТС ****
1	0,08	0,03	0,03	0,01
2	0,28	0,05	0,17	0,13
3	0,43	0,12	0,30	0,15
4	0,51	0,19	0,52	0,43
5	0,83	0,38	0,67	0,56

\* ГМДС — гексаметилдисилоксан, \*\* ГМЦТС — гексаметилцикло-трисилоксан, \*\*\* ОМТС — октаметилтрисилоксан, \*\*\*\* ОМЦТС — октаметилциклотрасилоксан.

к ослаблению и уширению линии исходного метилсилоксана. Спектры ПМР для всех четырех типов исследуемых смесей аналогичны. Спектр ПМР смеси гексаметилдисилоксана с четыреххлористым оловом после прогревания при  $270^\circ$  представлен на рис. 1. В табл. 3 приведены параметры спектров ПМР для реакционных смесей ГМДС, ГМЦТС, ОМТС и ОМЦТС с четыреххлористым оловом после прогревания в течение нескольких часов при  $270^\circ$ . Группа частично сливающихся линий a (0,06—0,17 м.д.) относится как к исходным метилсилоксанам, так и к метиль-

\* Предварительные результаты были опубликованы в [4].

ным группам силоксанов, имеющим хлорзаместитель у соседнего кремния по силоксановой цепи; линия *b* (0,38—0,47 м.д.) соответствует метильным группам у атома кремния, соединенного с одним атомом хлора\* (тристимилхлорсилан, метилхлорсилоксаны); линия *c* (1,52—1,63 м.д.) и сопутствующие ей дублеты *c*<sub>1</sub> с расстоянием между компонентами 93,6 и 97,5 гц соответствуют метилхлоролову\* и, наконец, линия *d* (2,92—

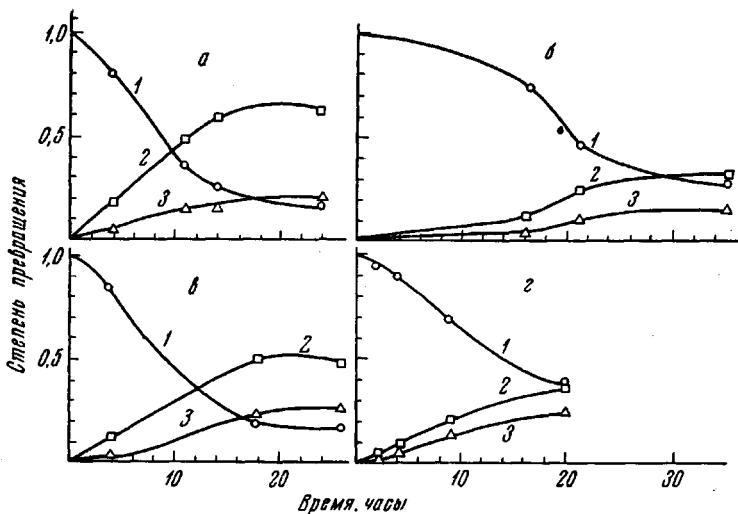


Рис. 2. Изменение состава смесей от времени прогревания  
Смеси  $\text{SnCl}_4$  с ГМДС (*a*); ГМЦТС (*b*); ОМТС (*c*) и ОМЦТС (*d*); *a*, *c* — образец 2; *b* — образец 5 и *d* — образец 3 табл. 1. 1 — относительное содержание исходного метилсилоксана; 2 — выход  $\text{RSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ; 3 — выход метилтрихлоролова

2,96 м.д.) соответствует хлористому метилу. Следует заметить, что положение линий в спектрах колеблется в некоторых пределах в зависимости от состава смесей.

Для сравнительной характеристики процессов, протекающих в исследуемых смесях, в данной работе использовали отношения высот отдельных спектральных линий к суммарной высоте линий спектра \*\*. Эти ве-

Таблица 2  
Составы исследованных смесей в опытах по полимеризации ОМЦТС

Образец, №	ОМЦТС, моли	$\text{SnCl}_4$ , моли	$\text{H}_2\text{O}$ , моли	$\frac{\text{SnCl}_4}{\text{ОМЦТС}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SnCl}_4}$
1	0,0065	0,0063	0,0012	0,971	0,19
2	0,0098	0,0006	0,0018	0,057	3,00
3	0,0033	0,0031	—	0,939	—

личины характеризуют выход продуктов по метильным группам по отношению к метильным группам исходного метилсилоксана. На рис. 2 приведена зависимость относительного выхода продуктов реакции от времени прогревания образцов; из рис. 2 видно, что после 15—25 час. прогревания процесс замедляется; это объясняется приближением системы к равновесию. На рис. 3 показана зависимость выхода продуктов реакции

\* Значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия находятся в согласии с полученными ранее [5, 6].

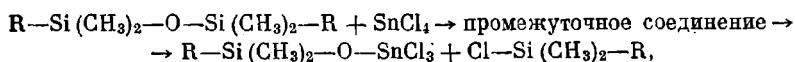
\*\* Неточности при измерении концентраций по высотам линий, а не по площадям являются систематическими и практически не отражаются на характере кривых рис. 2 и 3.

от состава исходных смесей в условиях предполагаемого равновесия, т. е. через 25—30 час. после начала реакции. Можно видеть, что максимальные степени превращения метилсилоксанов и выход метилтрихлоролова (МТХО) достигаются при 3—4-кратном избытке с четыреххлористого олова по отношению к метилсилоксану.

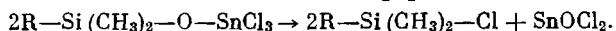
**О механизме взаимодействия метилсилоксанов с  $\text{SnCl}_4$ .** Полученные результаты и литературные данные \* позволяют сделать некоторые предположения о механизме расщепления силоксановой цепи под действием  $\text{SnCl}_4$ , а также о механизме полимеризации в присутствии воды.

Прямой обмен метильных групп силоксанов на атомы хлора с образованием МТХО, очевидно, не имеет места, так как выходы последнего ограничены и не превышают 1 моля на одну силоксановую связь, способную к разрыву даже при больших избытках  $\text{SnCl}_4$ . С другой стороны, образование МТХО не может быть результатом вторичной реакции  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  с  $\text{SnCl}_4$ , так как эти два вещества не взаимодействуют друг с другом с образованием МТХО при температурах до  $300^\circ$ , что было проверено специальными опытами. Таким образом, образованию МТХО, по-видимому, должны предшествовать разрыв силоксановой связи и образование метилсилокситрихлорстанана.

Образование больших количеств триметилхлорсилана при взаимодействии ГМДС с  $\text{SnCl}_4$  (до 0,75 моля на 1 моль прореагировавшего ГМДС) служит доказательством того, что разрыв силоксановой цепи, как и в случае реакции с  $\text{TiCl}_4$ , является основным направлением процесса. Как и в реакции с  $\text{TiCl}_4$  [3] при расщеплении силоксанов четыреххлористым оловом образуются метилсилокситрихлорстанановые производные:



где R — метильный радикал в случае ГМДС или в общем случае продолжение силоксановой цепи. Ранее, без ссылок на опытные данные, предполагалось образование силокситрихлорстанана в таких реакциях [8]. Отсутствие в спектрах реакционных смесей отдельной линии, которую можно было бы приписать протонам группы  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{SnCl}_3$ , не противоречит вышесказанному, так как такие соединения должны быть термически неустойчивы и разлагаться при повышенных температурах подобно аналогичным соединениям титана [9]:

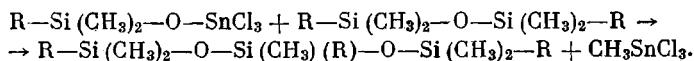


Такое направление реакции подтверждается в случае ГМДС и  $\text{SnCl}_4$  образованием значительных количеств триметилхлорсилана и твердого ве-

\* Образование связи металл — углерод наблюдалось также при реакции метилсилоксанов с  $\text{GaCl}_3$  Шмидбауrom и Финдайссом [7]. По их мнению, реакция сопровождается циклизацией метилсилоксановых молекул; механизм ее не был установлен.

щества, содержащего олово, анализ которого показал Cl 34,7%; для  $\text{SnOCl}_2$  вычислено Cl 34,6%.

Образование МТХО можно объяснить взаимодействием метилсилокситрихлорстанана с молекулой метилсилоксана



Образующийся в данной реакции метилсилоксан под действием избытка  $\text{SnCl}_4$  может вновь претерпевать расщепление.

Таблица 3  
Параметры спектров ПМР различных веществ в исследуемых смесях \*

Исходный метилсилоксан	Химический сдвиг, м. д.				Константы спин-спинового взаимодействия, гц	
	a	b	c	d	$J_{\text{Sn}^{II}-\text{CH}_3}$	$J_{\text{Sn}^{III}-\text{CH}_3}$
ГМДС	0,06	0,38	1,52	2,92	93,6	97,5
ГМЦТС	0,17	0,47	1,62	2,96	93,8	98,9
ОМТС	0,11	0,42	1,63	2,95	94,6	99,5
ОМЦТС	0,12	0,45	1,62	2,95	93,6	98,1

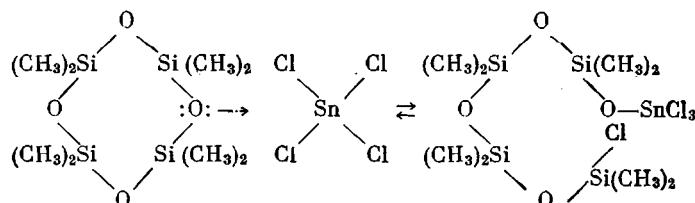
\* Химические сдвиги измерены по отношению к внутреннему эталону циклогексану и пересчитаны в б-шкалу с использованием сдвига циклогексана по отношению к тетраметилсиликану 1,45 м. д. Точность измерения химических сдвигов 0,02 м. д., констант спин-спинового взаимодействия 0,7 гц.

При длительном нагревании реакционных смесей при 270° и выше имеет место разложение МТХО с выделением метилхлорида. Образование  $\text{CH}_3\text{Cl}$  при разложении чистого МТХО в растворе  $\text{SnCl}_4$  было подтверждено отдельными опытами и может быть представлено следующей схемой:



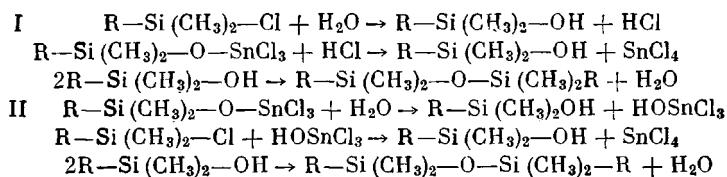
Большая устойчивость силоксановой цепи к четыреххлористому олову по сравнению с  $\text{TiCl}_4$  может быть объяснена с точки зрения предположения об определяющей роли донорноакцепторного взаимодействия  $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$  и  $\text{O} \rightarrow \text{Ti}$  [4]. С этой точки зрения пониженная реакционная способность  $\text{SnCl}_4$  объясняется слабыми акцепторными свойствами олова по сравнению с титаном. Приведенные опытные данные наряду с ранее высказанными предположениями косвенно подтверждают существование промежуточных соединений в подобных реакциях, построенных на основе донорноакцепторных связей.

Полимеризация циклосилоксанов, в частности ОМЦТС, по-видимому, должна протекать также, как и химическое взаимодействие при повышенных температурах через стадию образования промежуточных соединений с последующим разрывом силоксановых связей:



В обычных условиях полимеризация практически не будет протекать, если равновесие сильно сдвинуто влево и времена жизни промежуточных соединений и молекул с разомкнутым кольцом достаточно малы. Вода, вступая в реакцию с группами  $\geqslant \text{Si} - \text{Cl}$  и  $\geqslant \text{Si} - \text{O} - \text{SnCl}_3$ , может переводить их в менее реакционноспособные, более долгоживущие, например,  $\geqslant \text{Si} - \text{OH}$ . За счет этого появляется возможность удаления на значительные расстояния активных центров и возможность образования новых связей между различными молекулами. Поскольку полимеризация вызывается небольшими количествами воды и  $\text{SnCl}_4$ , последние, очевидно, должны регенерироваться.

Указанные особенности процесса могут быть отражены одной из следующих схем с участием силанолов, а также  $\text{HCl}$  или  $\text{HO}\text{SnCl}_3$  как промежуточных продуктов:



### Экспериментальная часть

Спектры ПМР исследуемых смесей были записаны при комнатной температуре на спектрометре ЯМР-5335 с рабочей частотой 20  $M\text{g}\mu$  и разрешающей способностью  $5 \cdot 10^{-8}$ . Химические сдвиги измерялись относительно внутреннего эталона — циклогексана. Реакционные смеси готовили непосредственно в ампулах для снятия спектров ПМР. Чтобы избежать попадания влаги, ампулы запаивались сейчас же после приготовления смесей. Перед применением исходные метилсиликсаны перегонались, чистота контролировалась по  $T_{\text{кип}}$ ,  $T_{\text{пл}}$ ,  $n_D$ , а также по спектрам ПМР в растворе в четыреххлористом углероде.

### Выходы

1. Установлено, что полимеризация октаметилциклотрасилюксана под действием четыреххлористого олова при температурах до  $270^\circ$  протекает с заметной скоростью только в присутствии воды.

2. В отсутствие воды химическое взаимодействие метилсиликсанов с  $\text{SnCl}_4$  протекает с значительной скоростью только при температурах  $270^\circ$  и выше с преимущественным образованием метилхлорсиликсанов, метилтрихлоролова, а также хлористого метила.

3. Получены зависимости выходов конечных продуктов от времени прогревания и состава исходных смесей, позволяющие выбрать оптимальные условия для получения метилтрихлоролова.

4. Обсуждается возможный механизм реакции метилсиликсанов с четыреххлористым оловом.

Московский институт тонкой химической технологии Поступила в редакцию  
им. М. В. Ломоносова 19 II 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 2, 1508, 1960.
2. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 82.
3. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Докл. АН СССР, 131, 561, 1960.
4. В. В. Ястребов, А. И. Чернышев, Ж. общ. химии, 37, 2140, 1967.
5. M. P. Brown, D. E. Webster, J. Phys. Chem., 64, 698, 1960.
6. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 802, 1964.
7. H. Schmidbaur, W. Findeiss, Angew. Chem., 76, 753, 1964.
8. W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Weinheim, 1960, 139.
9. Б. Н. Долгов, Н. Ф. Орлов, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1408.

STUDYING OF REACTION OF METHYLSILOXANES WITH TIN  
TETRACHLORIDE BY MEANS OF NMR

*A. I. Chernyshev, V. V. Yastrebov*

Summary

At studying reactions in mixtures of methylsiloxane with  $\text{SnCl}_4$  it has been shown that polymerization up to  $270^\circ\text{C}$  can proceed only in presence of water. In unhydrous systems reactions of linear and cyclic methylsiloxanes with  $\text{SnCl}_4$  can be detected only above  $270^\circ\text{C}$ . In reaction mixtures methylchlorosiloxanes, methyl chloride and methyltintrichloride have been discovered by means of NMR. The mechanism of the reaction is discussed. Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in presence of  $\text{SnCl}_4$  and water as well as high temperature reaction of methylsiloxanes with undyrrous  $\text{SnCl}_4$  apparently proceed through stage of scission of siloxane bond with rising of methylsiloxitin derivatives as intermediate products. The mechanism accounts for necessity of water for polymerization. The role of donor-acceptor interactions in similar reaction is emphasized.