

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XIII

1971

№ 3

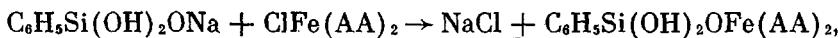
УДК 541.64:678.84

**СИНТЕЗ ПОЛИФЕРРООРГАНОСИЛОКСАНА НА ОСНОВЕ
ХЛОРДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА
И МОНОНАТРИЕВОЙ СОЛИ ФЕНИЛСИЛАНТРИОЛА**

Н. П. Шапкин, Т. П. Авилова, В. Т. Быков

Все описанные вещества, содержащие связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$, были получены на основе солей железа с одинаковыми анионами (хлорид железа и железоаммонийные квасцы). В связи с этим представляло интерес расширить круг соединений железа для модификации полиферрооргансилоксанов. С этой целью в настоящей работе изучена реакция между хлордиацетилацетонатом железа и мононатриевой солью фенилсилантриола.

Реакцию проводили в безводной среде (в бензоле или смеси бензола с бутиловым спиртом) при 20°. Исходя из характера взятых веществ, а также количественно выделившегося хлористого натрия (95—96%), можно было предполагать, что в первой стадии процесса идет по уравнению



где $\text{AA} = \overline{\text{CH}} \left(\begin{array}{c} \text{CCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)_2$. A

После отделения хлористого натрия декантацией раствора полимера выделение последнего проводили в различных условиях (таблица): дробным

Результаты анализа полиферрооргансилоксанов

Фракция, %	Найдено, %				Цвет фракций
	Fe	Si	C	ОН	
I	13,80	12,78	48,8	—	Темно-коричневый
II	14,50	13,80	51,08	11,50	Темно-коричневый
III	12,90	12,10	50,10	2,80	Темно-красный
IV	13,98	12,65	50,90	7,02	Коричневый
V	14,24	2,92	51,85	—	Красный
VI	15,10	1,90	51,80	—	Ярко-красный
VII	16,28	Следы	51,60	—	Ярко-красный

Полимер, выделенный в мягких условиях

I	13,80	12,78	48,8	—	Темно-коричневый
II	14,50	13,80	51,08	11,50	Темно-коричневый
III	12,90	12,10	50,10	2,80	Темно-красный
IV	13,98	12,65	50,90	7,02	Коричневый
V	14,24	2,92	51,85	—	Красный
VI	15,10	1,90	51,80	—	Ярко-красный
VII	16,28	Следы	51,60	—	Ярко-красный

Полимер, выделенный в жестких условиях

Исходный полимер	13,8	9,02	—	—	Темно-красный
I	11,950	12,58	47,75	56,9	Темно-красный
II	14,72	8,13	48,85	4,8	Красный
III	15,84	3,70	49,96	38,2	Ярко-красный
I ₁	10,21	11,50	—	4,80	Светло-желтый
I ₂	11,23	12,70	—	1,40	Светло-желтый
I ₃	8,10	12,80	—	1,27	Светло-желтый
I ₄	7,90	13,50	—	—	Желто-белый
I ₅	16,0	Следы	50,57	—	Ярко-красный

осаждением из раствора и высушиванием фракций в вакууме при 20° (мягкие условия); отгонкой растворителя при нормальном давлении и температуре 120—140° (жесткие условия).

Анализ фракций полимера, выделенного осаждением, показал, что основным продуктом наиболее растворимых фракций (V—VII) являлся триацетилацетонат железа, который при последующей перекристаллизации удалось выделить в виде индивидуального вещества.

Найдено, %: Fe 15,78; C 50,1. $C_{15}H_{24}O_6Fe$. Вычислено, %: Fe 15,90; C 50,9.

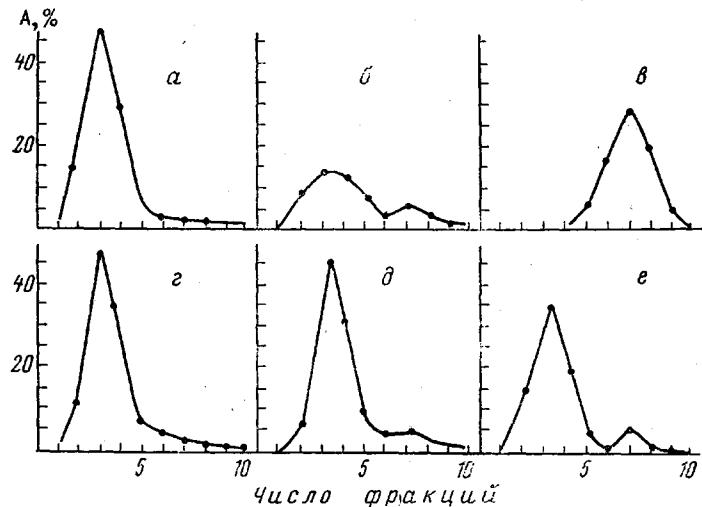


Рис. 1. Гель-хроматограммы фракций полимера, выделенного осаждением:

а — свежеосажденная фракция I; б — фракция I, через 40 суток (вес нерастворимой части 53,2%); в — триацетилацетонат железа (свидетель); г — свежеосажденная фракция IV; д — фракция через 40 суток; е — фракция IV, обработанная 5%-ным раствором воды в диоксане при 100—120°. А — весовое содержание фракции

Основным продуктом фракций I—IV является полиферрофенилсиликсан, сохраняющий в среднем одну ацетилацетонатную группу на атом железа. При старении происходит отщепление этой группы и переход полимера в нерастворимое состояние. Подобное заключение может быть сделано на основе гель-хроматограмм, ИК-спектров и данных анализа. Хроматограммы первой и одной из средних фракций, снятые в первоначальный момент после их выделения (рис. 1, а, г), имеют в области выхода высокомолекулярных продуктов основные по массе пики и указывают на незначительные примеси в области выхода низкомолекулярных продуктов. Через 40 суток картина хроматограмм этих фракций меняется (рис. 1, б, д). Пики в области выхода высокомолекулярных продуктов уменьшаются, увеличивается нерастворимая часть полимера и появляются пики в области выхода триацетилацетоната железа (свидетель — дважды перекристаллизованный триацетилацетонат железа) (рис. 1, в). Во всех фракциях выделенного осаждением полимера ИК-спектрами подтверждено наличие связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($1030-1080 \text{ см}^{-1}$), $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ ($960-980 \text{ см}^{-1}$), $\text{Fe}-\text{O}-$ в хелатах (440 см^{-1}), $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($1150, 1450 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{O}-$ в хелатах ($1590-1600 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность пика $500-510 \text{ см}^{-1}$ ($\text{Fe}-\text{O}-$ в металлоксилоксанах) уменьшалась от первой фракции к шестой, и он совсем исчезал в спектре седьмой фракции и, наоборот, интенсивность пика 440 см^{-1} (колебание связи $\text{Fe}-\text{O}$ в хелатной группе) возрасала от первой фракции к последней (рис. 2). В образующейся при ста-

рении нерастворимой части полимера эта полоса полностью отсутствует, а слабое поглощение $1590-1600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии незначительного количества ацетилацетонатных групп.

Интенсивность полосы поглощения OH-групп ($\text{Fe}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{OH}$) в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$ во всех фракциях, содержащих растворимый полимер, одинакова и резко увеличивается для нерастворимой части полимера (рис. 2, ж).

Фракционированием выделенного отгонкой полимера было получено три фракции (таблица). Последняя фракция по данным анализа представляла собой почти чистый триацетилацетонат железа. Повторное разделение показало некоторый захват триацетилацетоната железа даже наиболее труднорастворимой фракцией I_1 (таблица).

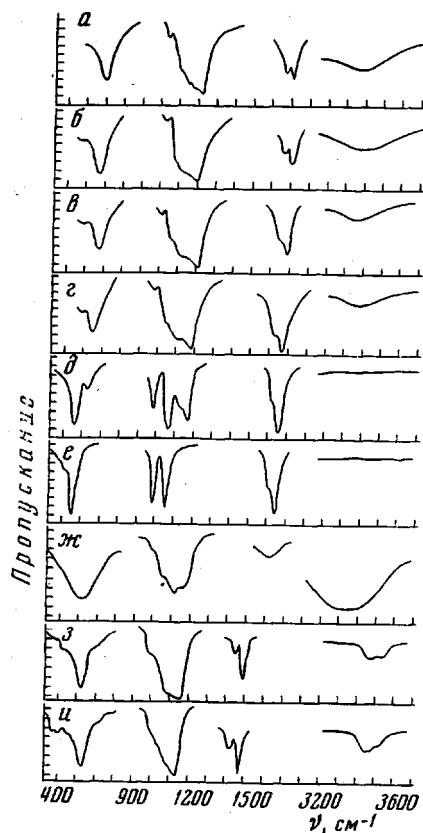
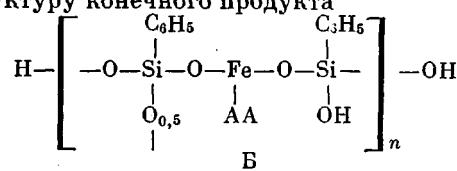


Рис. 2. ИК-спектры фракций полимеров, выделенных осаждением (а – ж) и отгонкой (з, и)

Фракции: а – I, б – II, в – III, г – IV, д – V, е – VII, ж – нерастворимая фракция, полученная при старении; з – I₁, и – I₂

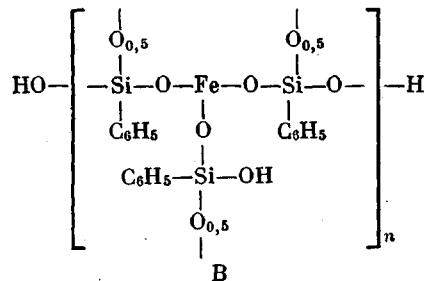
отрывом ацетилацетонатных групп за счет нуклеофильной атаки связи $\text{Fe}-\text{O}-\text{AA}$, OH-группами кремния и воды и последующим расщеплением связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ выделяющимся ацетилацетоном.

В связи с этим для полимера, выделенного в мягких условиях, можно предположить структуру конечного продукта



Структура полученного соединения в действительности, вероятно, является несколько более сложной и менее регулярной, так как отщепление ацетилацетона и триацетилацетоната железа может происходить на разных стадиях конденсации.

В процессе старения идет гидролиз ацетилацетонатных группировок у железа, разрыв связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ под действием ацетилацетона и конденсации $\text{Si}-\text{OH}$ -групп. Учитывая эти процессы для продукта старения, можно предположить следующую формулу:



Проверка соответствия состава полученных веществ предложенным структурам проводилась для свежеосажденных фракций I и IV выделенного осаждением полимера и образующегося при старении нерастворимого продукта.

Содержание триацетилацетоната железа во фракции I приблизительно равно 2 %, во фракции IV — 3,1 %, что видно из хроматограмм (рис. 1, a, г). При поправке данных анализа на соосажденный триацетилацетонат железа содержание элементов в этих фракциях показало неплохое совпадение с теоретическим содержанием их в структуре Б. В жестких условиях выделения более вероятным является процесс нуклеофильного воздействия на связь $\text{Fe}-\text{O}-\text{AA}$ воды, которое способствует в дальнейшем образованию циклической структуры. Об этом свидетельствует интенсивная узкая полоса поглощения в ИК-спектрах выделенного отгонкой полимера в области $1080-1100 \text{ cm}^{-1}$ и исчезающее малый пик в области $1020-1030 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, з, и).

На основании вышеизложенного основными процессами, протекающими в условиях отгонки растворителей при выделении полимера, являются: конденсация $\text{Si}-\text{OH}$ -групп с выделением воды; гидролиз связей $\text{Fe}-\text{AA}$ с образованием ацетилацетона; взаимодействие последнего с $\text{Fe}-\text{AA}$ -связями, приводящее к образованию триацетилацетоната железа; конденсация $\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{HO}-\text{Fe}$ -групп.

Протекание вышеперечисленных реакций хорошо согласуется со следующими данными.

При обработке полиферрофенилсилооксана ($\text{Fe } 5,6\%$; $\text{Si } 18,11\%$) в течение 3 час. ацетилацетоном образуется триацетилацетонат железа и фракция, практически не содержащая железа.

В нерастворимой части, образующейся при старении выделенного осаждением полимера, растет количество OH -групп (по данным ИК-спектров). При этом количество триацетилацетоната железа, выделившегося при старении фракции I осажденного полимера соответствует $1/3,6$ всего содержания железа в этой фракции (теоретически $1/3$).

При обработке фракции IV 5%-ным раствором воды в диоксане и нагревании до 120° наблюдалось увеличение содержания нерастворимой части и рост пика триацетилацетоната железа на хроматограмме (рис. 1, е).

Состав фракций I и IV осажденного полимера отвечает структуре Б, а состав нерастворимой части фракции I — пространственной структуре В.

Выход триацетилацетоната железа при получении полимера в жестких условиях количественно соответствовал полному отрыву ацетилацетонатных групп.

Экспериментальная часть

Синтез полиферроорганосилоксана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, ртутным затвором, капельной воронкой и термометром, поместили 10%-ный раствор мононатриевой соли фенилсилантриола (17,8 г) в бутаноле. Анализ исходной соли: найдено %: Na 12,6; Si 15,4; C 41,8. $C_6H_7O_3Na$. Вычислено, %: Na 12,9; Si 15,6; C 43,2. В течение 1 часа при термостатировании и перемешивании из капельной воронки приливали 10%-ный раствор хлордиацетилацетоната железа (28,9 г) в бензоле; т. пл. соли 192–193° (193–194° [4]). Анализ соли: найдено, %: Fe 19,5; Cl 12,9; C 40,0. $C_{12}H_{18}O_4FeCl$. Вычислено, %: Fe 19,3; Cl 12,3; C 41,5. Смесь перемешивали 5–6 час. при 20°. После отстаивания осадка хлористого натрия раствор осторожно декантировали.

Фракционирование проводили методом дробного осаждения. В качестве осадителя брали петролейный эфир. При соотношении раствора полимера к осадителю 1:1 выделяли первую фракцию, при соотношениях 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 (соответственно) были выделены остальные шесть фракций. Фракции сушили в вакууме при 20° и 15 мм.

Полимер в жестких условиях выделяли при отгонке растворителя на масляной бане при 120–140° и нормальном давлении; его высушивали до постоянного веса в вакуумном шкафу при 80° и 500–550 мм. Фракционирование проводили из 10%-ного раствора этого полимера в бензоле методом дробного осаждения. Фракции отбирали при соотношении раствора полимера к осадителю (петролейный эфир) 1:1, 1:3, 1:5. Разделение фракции I проводили из 10%-ного раствора в бензоле при соотношении раствора к осадителю 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5. Фракции сушили в вакууме при 60–80° и 500–550 мм.

Гель-фильтрацию [5] вели на колонке с диаметром 12 мм, длиной 1600 мм; гель-носитель – полистирол, структурированный 4% дивинилбензола; диаметр зерен 0,1–0,08 мм, свободный объем 35 мл. Фракции в толуоле по 5 мл высушивали в шкафу при 90–100°. Все фракции находили по разности с точностью до четвертого знака.

Выводы

1. Показана возможность использования хлордиацетилацетоната железа в качестве мономера для получения полиферроорганосилоксанов с высоким содержанием железа.
2. Показано, что при соответствующих условиях синтеза можно получить или полимер, не теряющий растворимости во времени, или продукт, подвергающийся структурированию.
3. На основании элементарного анализа, гель-хроматограмм, ИК-спектров и моделирования отдельных стадий процесса, высказано предположение о схеме реакции.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
10 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 4, 679, 1962.
2. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3600, 1962.
3. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Э. А. Кашутина, Высокомолек. соед., Б9, 373, 1967.
4. Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, серия химич., 1960, 59.
5. А. Б. Шнайдер, Химия и технол. полимеров, 1966, № 6, 17.

THE SYNTHESIS OF POLYFERROORGANOSILOXANE FROM IRON CHLORODIACETYL-ACETONATE AND THE MONOSODIUM SALT OF PHENYLSILANTRIOL

N. P. Shapkin, T. P. Avilova, V. T. Bykov

Summary

Polyferroorganosiloxanes were prepared by the exchange reaction between the monosodium salt of phenylsilantriol and iron chlorodiacetylacetone in various conditions. Gelfiltration was used to establish the fraction composition and the composition of their products resulting from their aging. A scheme of the reaction was suggested on the basis of elementary analysis, chromatogram interpretation and modulating separate stages of the process.