Том (А) XIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1971 № 4

УДК 678.84:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ α,ω-ДИВИНИЛАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С α,ω-ДИГИДРОАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛОКСАНОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Е. Ф. Родионова

Широко известна реакция гидросилилирования кремнийорганических соединений, из которых одно содержит винильную, а другое — гидридную группы. Большие исследования проводятся в области изучения реакционной способности винилсиланов и гидросиланов.

Менее изучено взаимодействие α,ω-дивинил- и α,ω-дигидроорганосилоксанов. Так, в работе [1] показано, что под действием платинохлористоводородной кислоты симметричные тетраалкилдисилоксаны вступают в реакцию с диалкилдиалкенилсиланами или симметричными тетраалкилдиалкенилдисилоксанами с образованием полимеров, которые содержат чередующиеся связи Si—C и Si—O в основной цепи.

Полиприсоединением α,ω-дигидрополидиметилсилоксанов к α,ω-дивинил- и α,ω-диаллилполидиметилсилоксанам при 120° и эквимолекулярном соотношении компонентов получены полимеры, в которых полиорганосилоксановые участки цепи связаны этиленовыми и пропиленовыми мостиками [2]. В работе [3] изучено взаимодействие метилвинилсилоксановых олигомеров с тетраметилдигидродисилоксаном и *бис*-триметилсилоксидиметилдигидродисилоксаном и обнаружено, что введение триметилсилоксигрупп значительно замедляет скорость реакции. Авторы объясняют это стерическими трудностями, создаваемыми таким объемным заместителем.

В данной работе была изучена реакция полиприсоединения между α,ω-дивинилалкил(арил)силоксановыми и α,ω-дигидроалкил(арил)силоксановыми олигомерами с целью выяснения влияния природы и положения заместителей у атома кремния на реакционную способность функциональных групп.

В таблице приведены свойства использованных в работе олигомеров.

Реакцию полиприсоединения проводили в присутствии 0,002 мол. % платинохлористоводородной кислоты при 50° и эквимолекулярном соотношении компонентов в течение 2—3 час. Конверсию определяли по количеству не вступивших в реакцию Si—H-групп.

Экспериментальные данные о влиянии заместителей у концевых атомов кремния в α, ω-дивинилорганосилоксанах приведены на рисунке *а*. Как видно, в дивинилорганосилоксанах при замене метильного радикала у концевого атома кремния на этильный радикал скорость реакции полиприсоединения заметно уменьшается, а при наличии у концевого атома Si фенильного радикала скорость уменьшается еще более и появляется довольно значительный индукционный период.

Аналогичная тенденция наблюдается и для дигидроорганосилоксанов при замене радикалов у концевых атомов кремния. При замене метильного радикала на фенильный скорость реакции заметно уменьшается, но индукционного периода в этом случае не наблюдается.

На рисунке *б* показано изменение во времени конверсии реакции полиприсоединения различных дивинил- и дигидроорганосилоксанов, в которых радикалы заменяли у вторых от конца цепи атомов кремния.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в этом случае скорость реакции изменяется незначительно. Причем замена радикалов в дигидро-

органосилоксанах вызывает меньшее изменение скорости реакции, чем в дивинилорганосилоксанах.

Для различных пар соединений были определены константы скорости реакции, как для реакции второго порядка. Ниже приведены полученные средние значения этих констант.

Исходные олигомеры	I, V	II, V	III, V	IV, V	I, VI	I, VII	I, VIII	IV, VII	III, VII
$k \cdot 10^3$ *л/м·сек*	3,64	0,03	0,33	1,56	0,69	3,35	0,48	1,09	0,16

Полученные данные свидетельствуют о том, что, как в дивинилорганосилоксанах, так и в дигидроорганосилоксанах, с заменой метильного радикала на более электроотрицательный фенильный радикал константа скорости реакции уменьшается.

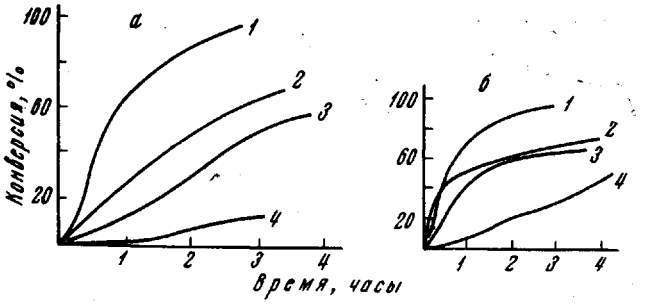
В реакции нуклеофильного присоединения скорость реакции будет определяться величиной положительного заряда на атоме кремния в Si—H-группе и распределением электронной плотности у двойной связи. Помимо этого на скорость реакции должны влиять также стерические факторы, которые определяются объемом заместителей у атома кремния.

При взаимодействии олигомеров I и V нуклеофильная атака атома кремния β-углеродным атомом винильной группы не связана с простран-

Свойства α, ω-дивинилалкил (арил)силоксановых и α,ω-дигидроалкил(арил)силоксановых олигомеров

Обозначение олигомера	Олигомер	Т. кип., °C/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Подвижный водород, %
I	$CH_2{=}CH{-}Si(CH_3)_2{-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_4{-}Si(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2$	179—180°/33	0,9123	1,4092	—
II	$CH_2{=}CH{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_2{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}CH{=}CH_2$	218—220°/7	1,0296	1,4950	—
III	$CH_2{=}CH{-}Si(C_2H_5)(CH_3){-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_4{-}Si(C_2H_5)(CH_3){-}CH{=}CH_2$	75°/4	0,9074	1,4178	—
IV	$CH_2{=}CH{-}Si(CH_3)(C_6H_5){-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_4{-}Si(CH_3)(C_6H_5){-}CH{=}CH_2$	117—120°/3·10⁻²	1,0626	1,5162	—
V	$H{-}Si(CH_3)_2{-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_4{-}Si(CH_3)_2{-}H$	53—56°/5	0,8983	1,3935	0,49
VI	$H{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_3{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}H$	165—167°/3	0,9231	1,4443	0,40
VII	$H{-}Si(CH_3)(C_6H_5){-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_2{-}Si(CH_3)(C_6H_5){-}H$	137—139°/3	—	1,4780	0,51
VIII	$H{-}Si(CH_3)(C_6H_5){-}O{-}(Si(CH_3)_2{-}O{-})_2{-}Si(CH_3)(C_6H_5){-}H$	218°/3	—	1,5243	0,44

ственными затруднениями. Поэтому скорость реакции I с V достаточно велика. При взаимодействии олигомеров II и V электроноакцепторные свойства фенильной группы приводят к понижению электронной плотности у двойной связи. Это обстоятельство и пространственные затруднения, вызываемые фенильной группой, приводят к понижению скорости реакции. При реакции I с VI атом кремния в дигидроорганосилоксане под влиянием связанной с ним фенильной группы имеет резко выраженный



Зависимость конверсии от продолжительности реакции

Исходные вещества: *а* — *1* — I—V, *2* — I—VI, *3* — III—V, *4* — II—V; *б*: *1* — I и VII, *2* — IV и V, *3* — IV и VII, *4* — III и VII

положительный заряд, что должно приводить к увеличению скорости реакции. Однако пространственные факторы (наличие объемных заместителей у атома кремния) понижают в конечном итоге скорость реакции. В случае, когда фенильный заместитель находится у второго атома кремния (взаимодействия I с VII или IV с V), пространственные затруднения, вызываемые этим заместителем, уже не оказывают существенного влияния на скорость реакции.

Экспериментальная часть

Использованные в работе дивинил- и дигидроорганосилоксаны получали следующим образом.

α,ω-Дивинилалкил(арил)силоксаны I—IV и α,ω-дигидроалкил(арил)силоксаны V—VI получали согидролизом соответствующих винилдиалкилхлорсиланов или диалкилхлорсиланов с диметилдихлорсиланом [4, 5].

α,ω-Дигидроорганосилоксаны VII—VIII получали по реакции обменного разложения по следующей схеме [6]:

$$2[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3 + 6NaOH \rightarrow 3NaO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{Si}}-ONa \rightarrow$$

$$\xrightarrow{6\,(CH_3)_2SiHCl} 3H-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\left(\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{Si}}-O\right)_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-H$$

В колбу с мешалкой, термометром и ловушкой Дина-Старка загружали рассчитанные количества циклоорганосилоксана, щелочи, 50%-ного водного раствора спирта и толуола. Смесь выдерживали 1,5 часа при 90°, затем кипятили до прекращения выделения воды. Полученный раствор соли прибавляли по каплям к раствору диметилхлорсилана в толуоле при 10—20° и выдерживали смесь еще 1 час при этой же температуре. Соль отфильтровывали, раствор отмывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом магния и разгоняли.

Из 30 *г* триметилтрифенилциклотрисилоксана, 8,7 *г* NaOH, 7,5 *см*³ 50%-ного раствора спирта, 29,3 *г* диметилхлорсилана получено 26,3 *г* (58,8%) 1,7-дигидро-1,1,3,5,7,7-гексаметил-3,5-дифенилтетрасилоксана VII.

Найдено, %: C 53,15; H 7,41; Si 27,22. $C_{18}H_{20}O_3Si_4$. Вычислено, %: C 53,14; H 7,43 и Si 27,62.

Из 21,4 *г* октафенилциклотетрасилоксана, 6,05 *г* KOH, 10 *см*³ 50%-ного раствора спирта и 14,3 *г* диметилхлорсилана получено 14,12 *г* (49,3%) 1,7-дигидро-1,1,7,7-тетраметил-3,3,5,5-тетрафенилтетрасилоксана VIII.

Найдено, %: C 61,49; H 6,50; Si 22,11. $C_{28}H_{24}O_3Si_4$. Вычислено, %: C 63,30; H 6,45; Si 21,16.

Реакция полиприсоединения. В трехгорлую колбу загружали соответствующие количества дивинил- и дигидросилоксана и прибавляли необходимое количество катализатора. Смесь перемешивали при комнатной температуре 5 мин., после чего помещали в термостат при температуре опыта. Периодически отбирали пробы из реакционной смеси, в которых определяли активный водород по методу Чугаева-Церевитинова.

Выводы

1. Изучена реакции полиприсоединения между различными α,ω-дивинил- и α,ω-дигидроорганосилоксанами при 50° в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Определены константы скорости реакции для различных пар соединений.

2. Найдено, что на скорость реакции полиприсоединения α,ω-дивинилорганосилоксанов с α,ω-дигидроорганосилоксанами оказывают влияние природа и объем заместителей у атомов кремния.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 939.
2. G. Greber, Z. Metzinger, Makromolek. Chem., 39, 189, 1960.
3. К. А. Андрианов, А. С. Кочеткова, Л. М. Хананашвили, Ж. общ. химии, 38, 175, 1968.
4. К. А. Андрианов, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова. Высокомолек. соед., А9, 2647, 1967.
5. К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Е. Ф. Родионова, Изв. АН СССР, серия химич. 1968, 1786.
6. М. В. Соболевский, Л. А. Чистякова, Д. В. Назарова, В. В. Кириллина, Пласт. массы 1962, № 10, 17.

STUDIES OF POLYADDITION REACTIONS OF α,ω-DIVINYLALKYL (ARYL) SILOXANES AND OF α,ω-DIHYDROALKYL (ARYL) SILOXANES

K. A. Andrianov, L. A. Gavrikova, E. F. Rodionova

Summary

The reaction of polyaddition of α,ω-divinylalkyl(aryl) siloxanes and α,ω-dihydroalkyl(aryl)siloxanes in the presence of platinium hydrochloric acid at 50° C has been studied. The rates constants of the reaction have been calculated. It was found that alkyl- and arylsubstituents at silicon atoms affected the rates constants of the reaction.