

УДК 541.64:542.954:547.1'128

**О РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА
С α , ω -ДИОКСИПОЛИДИМИТЕЛСИЛОКСАНАМИ**

***K. A. Андрианов, Н. А. Курашева, Б. Д. Лаврухин,
Л. И. Кутейникова***

Известно, что полиорганотитаносилоксаны получают гидролитической поликонденсацией тетрабутоксититана с алкил(арил)хлорсиланами [1, 2]. При конденсации тетрабутоксититана с диметилдиацетоксисиланом реакция протекает с образованием полибутоксититанооксана [3]. Конденсация тетрабутоксититана с дифенилсиландиолом приводит к 16-фенилоктасилоксиспиро-(9,9)-титанату [4].

При термической конденсации *тетракис-(3,5,7- trimетил-3,5,7-трифенил-7-гидрокси) силана* и *тетракис-(3,5,7- trimетил-3,5,7-трифенил-7-гидро-*

Таблица 1

**Поликонденсация тетрабутоксититана с
 α , ω -диоксиполидиметилсилоксантами ***

(Мольное соотношение $Ti(OCH_3)_4$: диоксисилоксан =
= 1 : 2, температура реакции 59,5 – 60,6°/2 м.м.)

Значение n в исходном диоксисилоксане	Время реакции, часы	Степень завершенности реакции по бутиловому спирту, %	ОН в полимере, %	$\eta_{уд}$
2	19,5	91,0	1,06	0,03
3	14	91,2	0,58	0,04
4	14	89,5	0,69	0,05

* Приведены средние результаты из нескольких опытов.

окси)титана наряду с растворимыми полимерами, не содержащими функциональных групп, получены индивидуальные спироциклические соединения [5, 6]. Появилось сообщение о получении полититанооксандиэтилсиланов с элементарным звеном состава $[TiO_2(OSiC_2H_5)_2]_n$, образующихся при взаимодействии тетрапропоксититана с диэтилсиландиолом [7].

В данной работе изучена поликонденсация тетрабутоксититана с α , ω -диоксиполидиметилсилоксантами общей формулы $HO[Si(CH_3)_2O]_nH$, где $n = 2, 3$ и 4 .

Поликонденсацию проводили в вакууме при 60° и эквимольном соотношении исходных компонентов. Реакция протекает легко с выделением бутилового спирта. Уже при смешении исходных соединений наблюдается разогревание реакционной смеси.

Изучение ИК-спектров в процессе поликонденсации (рис. 1) показывает, что уже через 0,5 часа после начала конденсации появляется максимум в области 980 cm^{-1} , характерный для валентных колебаний связи

Ti—O—Si, что свидетельствует о быстром протекании реакции с образованием соединений, содержащих в своем составе связь Ti—O—Si.

Из табл. 1 видно, что степень завершенности реакции по бутиловому спирту составляет 89,5—91,2 %. При указанной степени завершенности реакции содержание гидроксильных групп в конечном продукте лежит в пределах 0,58—1,06 %. Высокую степень завершенности реакции по содержанию гидроксильных групп в полимере, очевидно, можно объяснить, во-первых, гомоконденсацией исходных α,ω -диоксиполидиметилсилоксанов (было замечено, что если на первых стадиях реакции выделяется

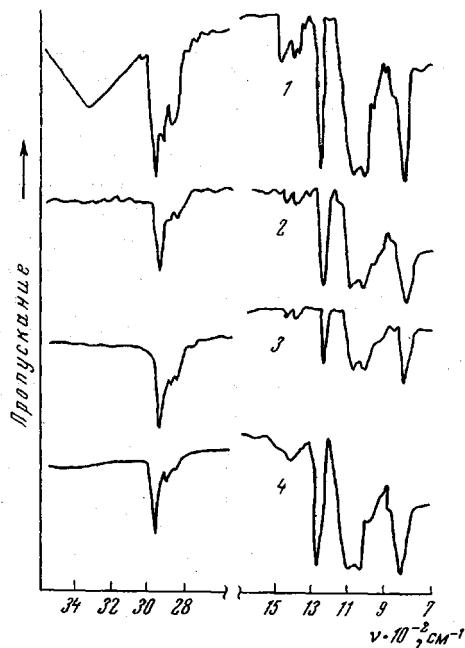


Рис. 1. Изменение ИК-спектра в процессе реакции поликонденсации через 0,5 (1), 3 (2), 10 (3) и 20 час. (4)

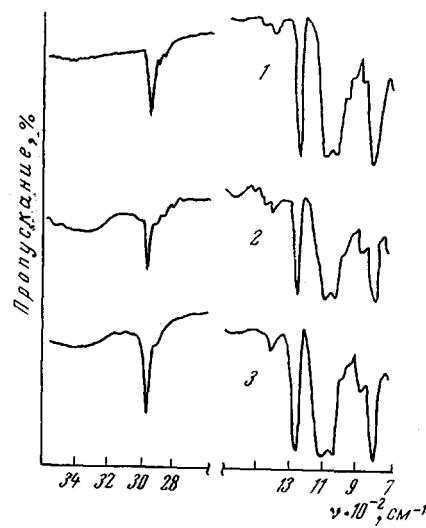


Рис. 2. ИК-спектры полученных соединений с $n = 2$ (1), 3 (2) и 4 (3)

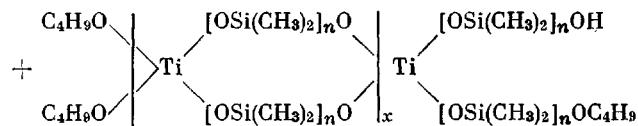
только бутиловый спирт, то в дальнейшем в летучих продуктах с бутиловым спиртом были обнаружены следы воды), во-вторых, этерификацией OH-групп бутиловым спиртом, что было обнаружено с помощью спектров ПМР.

Интересно отметить, что, несмотря на конденсацию тетрафункционального мономера с дифункциональным и большую завершенность реакции, полученные в данных условиях полимеры хорошо растворяются в толуоле, бензоле и CCl_4 , что свидетельствует о протекании полициклизации.

В ИК-спектрах полученных продуктов поликонденсации (рис. 2) имеются полосы поглощения в областях, характерных для валентных колебаний связей $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (810 см^{-1}), Ti—O—Si (980 см^{-1}), Si—O—Si (1030 и 1100 см^{-1}); Si—CH₃ (1265 см^{-1}), деформационных колебаний групп CH₃ и CH₂ в бутоксигруппе (1380 и 1410 см^{-1}) и валентных колебаний C—H в алкильном звене бутоксигруппы (2880 и 2970 см^{-1}), а также максимум в области 3200 — 3400 см^{-1} слабой интенсивности, характерный для валентных колебаний связи Si—OH. Наличие в ИК-спектрах асимметричного колебания связи Si—O—Si (полоса с максимумами 1100 и 1030 см^{-1}) аналогично явлению, которое было обнаружено рядом авторов [4—6] для индивидуальных спироциклов.

Высокая степень завершенности реакции, растворимость продуктов, а также ИК-спектры показывают, что тетрабутоксигитан реагирует с α , ω -

диоксиполидиметилсилоксанами по схеме



Данные элементного анализа, определение функциональных групп полученных соединений также подтверждают приведенную схему (табл. 2). Низкую степень поликонденсации, вероятно, можно объяснить затруднениями, которые возникают при подходе реагента к функциональным группам в образующейся громоздкой молекуле полимера, а также за счет побочной реакции этерификации гидроксильных групп бутиловым спиртом. Наличие концевых бутоксигрупп у атома кремния подтверждается данными ПМР, где найдено, что количество бутоксигрупп, связанных с атомом кремния, в 2–3 раза меньше, чем количество бутоксигрупп, оставшихся у атома титана.

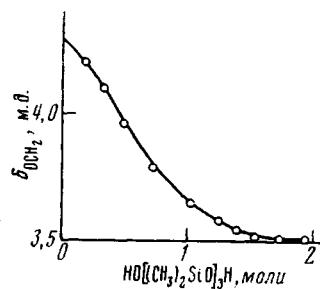


Рис. 3. Смещение сигнала протонов группы OCH_2 по мере прибавления 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана к 1 молю тетрабутоксититана

1,5-диоксигексаметилтрисилоксана. Так как OCH_2 -группа тетрабутоксититана имеет химический сдвиг $\delta = 4,30$ м.д., а OCH_2 -группа — бутилового спирта — $\delta = 3,48$ м.д., можно было надеяться, что контролировать этот процесс удастся измерением соотношения интегральных интенсивностей сигналов оксиметиленовых групп бутилового спирта и тетрабутоксититана.

В действительности оказалось, что при постепенном прибавлении 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана к раствору тетрабутоксититана в спект-

Таблица 2

Характеристика продуктов поликонденсации *

<i>n</i> в исходном диоксисилоксане	Средняя степень поликонденсации	Элементный состав, %				Мол. вес (газовой осмометрии)	ОН, %	OCH_2 , % **
		Ti	Si	C	H			
2	4	10,6; 10,97 11,5	26,63; 27,05 26,8	30,32; 30,31 29,95	7,14; 7,10 7,11	2000 2084	1,06 0,82	8,78 7,0
3	4	9,63 8,5	29,29; 29,22 29,8	30,55; 30,41 30,6	7,25; 7,05 7,38	2800 2864	0,58 0,61	6,48 5,18
4	4	7,0; 6,95 6,72	31,07; 31,92 31,4	30,87; 30,54 30,95	7,60; 7,47 7,52	3150 3564	0,69 0,48	5,15 4,1

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Содержание бутоксигрупп определено методом ПМР.

ре ПМР не появляется сигнал оксиметиленовой группы бутилового спирта. В спектрах наблюдается сигнал OCH_2 -групп, который смещается в сильное поле от положения $\delta = 4,30$ до положения $\delta = 3,51$ м. д. по мере прибавления 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана (рис. 3). Естественно предположить, что наблюдается быстрый обмен между бутоксигруппами образующегося в процессе реакции бутилового спирта и бутоксигруппами тетрабутооксититана. Это предположение было подтверждено изучением спектров ПМР растворов с различными соотношениями тетрабутооксититана и бутилового спирта в CCl_4 . Спектры указывают на быстрый обмен бутоксигрупп этих соединений. Химический сдвиг OCH_2 -группы линейно связан с мольными долями тетрабутооксититана и бутилового спирта

$$\delta_{\text{OCH}_2} = \frac{4a}{4a+b} \cdot 4,30 + \frac{b}{4a+b} \cdot 3,48 \text{ м. д.}, \quad (1)$$

где a и $\frac{4a}{4a+b}$ — количество молей тетрабутооксититана и мольная доля бутоксигрупп тетрабутооксититана, b и $\frac{b}{4a+b}$ — число молей и мольная доля бутилового спирта соответственно.

Одновременно с этим были рассмотрены спектры ПМР таких бинарных смесей, как $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, чтобы оценить возможность обмена бутоксигрупп, связанных с атомом кремния, которые могут образовываться в результате взаимодействия бутилового спирта и 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана в реакционной смеси. Эксперименты показали, что бутоксигруппы при атоме кремния не обмениваются с бутоксигруппами бутилового спирта и тетрабутооксититана.

Важно отметить, что не все бутоксигруппы, связанные с атомом титана, обмениваются с бутоксигруппами выделяющегося в реакции бутилового спирта. В спектре ПМР реакционной смеси наблюдается широкий сигнал с химическим сдвигом 4,4 м. д. (сверху слева) (рис. 4). Сумма интегральных интенсивностей этого сигнала и сигнала протонов OCH_2 — в обменивающихся бутоксигруппах относится к интегральной интенсивности широкого мультиплета — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — протонов всех бутоксигрупп, находящихся в смеси, в соотношении 2 : 7. Соотношение интегральных интенсивностей указывает на то, что широкий сигнал с $\delta = 4,4$ м. д. является сигналом OCH_2 -группы, а положение данного сигнала свидетельствует о том, что эта группа связана с атомом титана. Очевидно, данные сигналы принадлежат продуктам неполного замещения бутоксигрупп в тетрабутооксититане.

Из спектров ПМР реакционной смеси после каждого добавления определенного количества 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана рассчитывали количество образовавшегося бутилового спирта, используя положение сигналов, обменивающихся бутоксигруппами. Количество бутилового спирта (в молях) можно вычислить из уравнения (2) в расчете на моль взятого в реакцию тетрабутооксититана

$$b = 4(1 - \rho) \frac{4,30 - \delta_{\text{OCH}_2}}{0,82}, \quad (2)$$

где $4(1 - \rho) = 4a + b$ — число молей обменивающихся бутоксигрупп; 4 — число молей бутоксигрупп в 1 моле $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; ρ — доля необменивающихся бутоксигрупп (бутоксигруппы в продуктах реакции) от общего числа бутоксигрупп, ρ — измеряли непосредственно из спектра по соотношению интегральных интенсивностей.

Из рис. 5 видно, что вплоть до прибавления 1,55 моля 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана к 1 молю тетрабутооксититана диоксисилоксан полностью расходуется на замещение бутоксигрупп, связанных с атомом

титана, и количество свободного бутилового спирта составляет на этой стадии 80 %. При дальнейшем прибавлении 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана количество выделяющегося бутилового спирта увеличивается незначительно. Это обусловлено тем, что основной процесс осложняется этерификацией сианольных групп бутанолом. В спектрах реакционной смеси на этой стадии особенно заметными становятся сигналы протонов $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ ($\delta = 3,60$ м.д.), однако количественное определение бутоxигрупп при атоме Si в отличие от полимера в реакционной смеси затруднено вследствие перекрывания сигналов. Кроме того, незначительное выделение бутилового спирта на последней стадии может быть частично

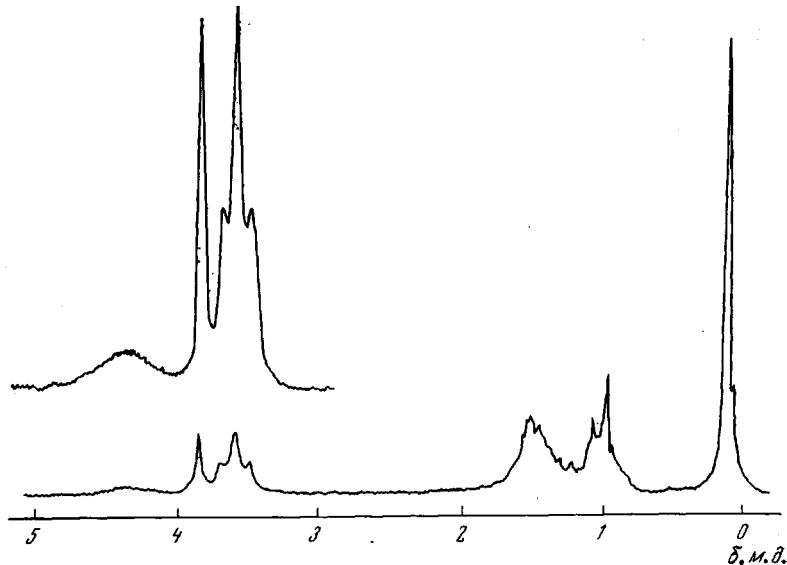


Рис. 4. ПМР-спектр реакционной смеси при мольном соотношении тетрабутоxититан : 1,5-диоксигексаметилтрисилоксан, равном 1 : 1,2

связано с установлением равновесия между непрореагировавшим 1,5-диоксигексаметилтрисилоксаном и другими компонентами реакционной смеси.

О скорости поликонденсации можно судить по перемещению сигнала обменивающихся бутоxигрупп. После каждого прибавления 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана новое положение сигнала устанавливается примерно через 10–15 мин. Конец перемещения этого сигнала соответствует концу реакции. Таким образом, данные ПМР, так же как и данные ИК-спектроскопии, свидетельствуют о быстром протекании этой реакции.

На рис. 6 приведена зависимость между долей необменивающихся бутоxигрупп в образующихся молекулах от общего числа бутоxигрупп и количеством (в молях) добавляемого к 1 молю тетрабутоxититана 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана. Точки (кроме двух первых) на экспериментальной кривой получены при непосредственном измерении интегральных интенсивностей. Первые две точки получить подобным образом нельзя, так как при добавлении начальных порций 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана сигналы OSiH_2 -протонов обменивающихся и необменивающихся бутоxигрупп перекрываются в значительной степени. Количество необменивающихся бутоxигрупп в данном случае можно получить, используя химический сдвиг обменивающихся бутоxигрупп. Для этого можно воспользоваться уравнением (2). При этом в качестве исходного положения принят доказанный на других экспериментальных точках факт, что вплоть до прибавления к 1 молю тетрабутоxититана 1,55 молей 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана последний полностью вступает в реак-

цию с тетрабутооксититаном. Поскольку ошибка в определении химического сдвига $\pm 0,01$ м. д., то точность в определении количества необменивающихся бутоксигрупп для первых двух точек составляет $\pm 3-5\%$ от общего количества бутоксигрупп. На рис. 6 проведены также вспомогательные прямые, которые показывают количество бутоксигрупп в продуктах реакции при условии, что весь 1,5-диоксигексаметилтрисилоксан расходуется на замещение в тетрабутооксититане только одной (прямая 1), двух (2) и трех (3) бутоксигрупп. Ось абсцисс отвечает замещению четырех бутоксигрупп в тетрабутооксититане.

Из сравнения теоретических и экспериментальной зависимостей на рис. 6 можно видеть средний статистический порядок замещения. Так, например, при добавлении начальных количеств 1,5-диоксигексаметилтри-

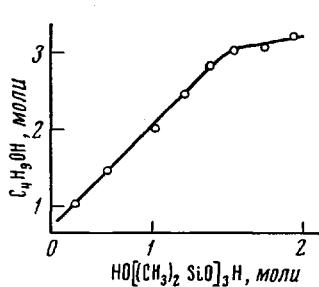


Рис. 5. Соотношение количества введенного в реакцию 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана и выделившегося бутилового спирта (в молях на 1 моль $Ti(OCH_3)_4$)

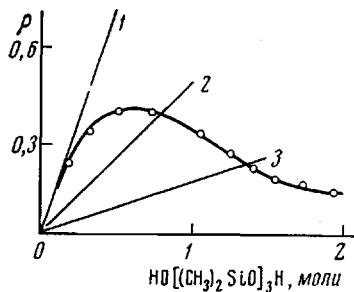


Рис. 6. Доля бутоксигрупп, связанных с атомом титана (ρ) от количества добавляемого 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана (в молях на 1 моль тетрабутооксититана)

силоxана образуется преимущественно 1,5-бис-(трибутооксититано)гексаметилтрисилоксан. При эквивалентном соотношении тетрабутооксититана и 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана полного замещения бутоксигрупп при атомах титана не происходит; остается приблизительно одна бутоксигруппа на каждые два атома титана в продуктах реакции. Такое же содержание бутоксигрупп, связанных с атомом титана, наблюдается и у конечных продуктов поликонденсации, полученных при многочасовом нагревании тетрабутооксититана с α,ω -диоксиполидиметилсилоxанами. Таким образом, увеличение температуры и времени реакции практически не сказывается на степени замещения бутоксигрупп у атомов титана.

Из исследований, проведенных непосредственно в ЯМР-спектрометре, видно, что основным направлением процесса является реакция бутоксигрупп тетрабутооксититана и гидроксильных групп 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана, а конденсация 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана по концевым гидроксильным группам и этерификация гидроксильных групп бутиловым спиртом носят побочный характер.

Экспериментальная часть

Поликонденсация 1,3-диокситетраметилдисилоксана и тетрабутооксититана. В круглодонную колбу загружали 5,19 г (0,0312 моля) кристаллического 1,3-диокситетраметилдисилоксана (т. пл. 64°; лит. данные — т. пл. 64°) и 5,31 г (0,0156 моля) тетрабутооксититана; т. кип. 155—157°/1 мм, $n_D^{25} = 1,4950$; лит. данные — т. кип. 155—156°/1 мм. При этом наблюдалось разогревание реакционной смеси и полное растворение кристаллического 1,3-диокситетраметилдисилоксана. Колбу со смесью исходных продуктов помещали в масляную баню с температурой 59,5—60,6° и вакуумировали при 2 мм (табл. 1). В процессе поликонденсации улавливали бутиловый спирт. Всего собрано 94,0% легколетучих; в последних порциях обнаружена вода, чист 1%-ного раствора полимера в толуоле 0,03. Данные анализа приведены в табл. 1.

Поликонденсация 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана с тетрабутооксититаном. Аналогично при конденсации 11,6 г (0,0484 моля)

1,5-диоксигексаметилтрисилоксана (т. кип. 83—87/2 мм; OH — 14,7%, лит. данные — т. кип. 85—90°/3 мм; OH — 14,15%) с 8,29 г (0,0244 моля) тетрабутоксититана выделено 91,2% легколетучих продуктов. η_d 1%-ного раствора полимера в толуоле 0,04.

Поликонденсация 1,7-диоксиоктаметилтрисилоксана с тетрабутоксититаном. При конденсации 4,68 г (0,0149 моля) 1,7-диоксиоктаметилтрисилоксана (т. кип. 103—105/2 мм, OH — 11,1%, лит. данные — т. кип. 111—113/4 мм; OH — 10,84%) с 2,53 г (0,00745 моля) тетрабутоксититана выделено 89,5% легколетучих продуктов. η_d 1%-ного раствора полимера в толуоле 0,05. Определение гидроксильных групп проводили по методу Чугаева — Церевитинова.

Спектры ЯМР были сняты на приборе R-20.

Выводы

1. Изучена поликонденсация тетрабутоксититана с α , ω -диоксиполидиметилсилоксанами формулы $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ ($n = 2, 3$ и 4) и показано, что при большой степени завершенности реакции образуются растворимые полимерные продукты спироциклической структуры.

2. При помощи методов ИК-спектроскопии и ПМР получены сведения о скорости реакции.

3. Методом ПМР показано, что основным направлением реакции является взаимодействие бутоксигрупп тетрабутоксититана с гидроксильными группами α , ω -диоксиполидиметилсилоксанов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. Н. Ганина, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1955, вып. 3, стр. 2.
2. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 798.
3. А. Л. Суворов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 3, 865, 1961.
4. V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4618, 1957.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 191, 347, 1970.
6. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашников, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2493.
7. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas. Chem. Ind., 1970, 1659.

ON THE CONDENSATION REACTION OF TITANIUM TETRABUTOXIDE WITH α,ω -DIHYDROXYPOLYDIMETHYLSILOXANES

*K. A. Andrianov, N. A. Kurasheva, B. D. Lavrukhin,
L. I. Kuteinikova*

Summary

The investigation of the polycondensation reaction of titanium tetrabutoxide with α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxanes with $n = 2, 3, 4$ has shown that at a high conversion degree of the reaction, soluble polymeric products of spirocyclic structure are formed. Some information on the reaction rate has been obtained by IR-spectroscopy and PMR-analysis. It has been shown by PMR-analysis that the main reaction occurring is the interaction of the butoxy groups of titanium tetrabutoxide with the hydroxy groups of α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxanes.
