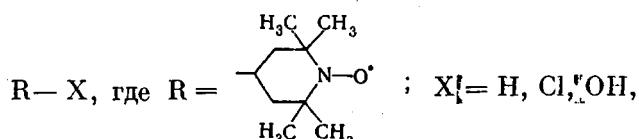


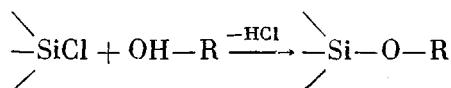
**СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИРАДИКАЛОВ**

*К. С. Конобеевский, Е. Ш. Финкельштейн,
Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. П. Иванов*

В [1] подробно изучен своеобразный класс химических соединений, являющихся свободными стабильными радикалами, практически не способными к рекомбинации в широком интервале температур. На примере стабильных радикалов иминоксильного типа



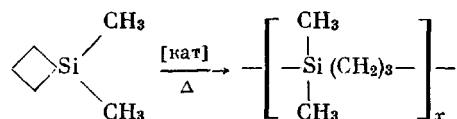
содержащих функциональные группы, было показано, что превращение по этим группам можно осуществлять, не затрагивая свободной валентности [2]. Это позволило синтезировать, в частности, соединения, содержащие стабильные радикалы и атомы кремния, с помощью широко применяемой в химии кремнийорганических соединений конденсации силанхлоридов и спиртов [3]



Нам представлялось интересным выяснить возможность получения высокополимеров, содержащих иминоксильные группировки. В качестве мономера, являющегося стабильным радикалом, был выбран 1,1-бис-(2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидилокси)-1-силациклобутан



Это соединение синтезировано нами по методике [3] из 1,1-дихлор-1-силациклобутана и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила по схеме, представленной выше. Выбор был обусловлен хорошо известной высокой химической активностью силациклобутанового кольца и способностью разнообразных производных силациклобутана в сравнительно мягких условиях превращаться в линейные высокополимеры по схеме [4]



Используя в качестве сомономеров 1,1-диметил-1-силациклобутан и I, взятые в весовом соотношении 20 : 1, в присутствии платины на угле как катализатора при 115° мы получили твердый высокомолекулярный парамагнитный продукт, растворимый в ароматических углеводородах, с $[\eta] = 0,2 \text{ дL/g}$ (в толуоле при 25°). Элементный состав продукта совместной полимеризации был близок к составу исходной смеси сомономеров. Анализируемый образец многократно переосаждали метанолом из бензола, причем критерием удаления не вступившего в реакцию I, хорошо растворимого в метаноле, служили исчезновение сигнала ЭПР у очередной порции метанол-бензольного раствора и остающаяся неизменной концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) в полимерном продукте. В том, что

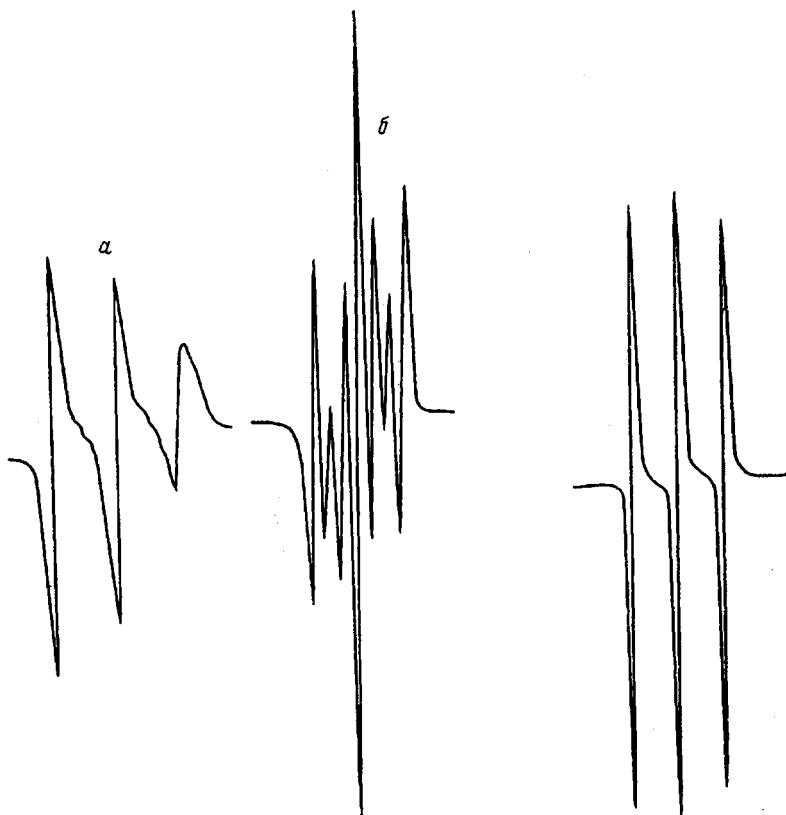


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЭПР сополимера I и II (а) и разбавленного раствора в бензоле I (б)

Рис. 2. Спектр ЭПР разбавленного раствора полимера в бензоле. Полимер получен катализитической полимеризацией I

парамагнетизм в данном случае не связан с присутствием в твердом полимере неотмытого иминоксильного мономера, мы убедились, исследовав искусственные смеси полидиметилсилтриметиlena и I или OH—R, приготовленные путем совместного растворения обеих компонент в бензоле с последующим удалением растворителя. Уже после двухкратного пересаждения метанолом стабильные радикалы нацело извлекались из полимера, что контролировали по уменьшению, а затем полному исчезновению сигнала как в полимере, так и в маточном растворе.

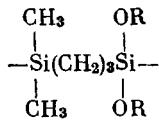
Наличие смеси гомополимеров 1,1-диметил-1-силаклобутана и I также представляется маловероятным, поскольку последний сам по себе неактивен в аналогичных условиях полимеризации.

ИК-спектр полимерного продукта содержал полосы поглощения 1136 и 980 cm^{-1} , характеризующие фрагменты $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}-$; в нем отсутствовали полосы поглощения силаклобутанового кольца и связей Si—Si.

Спектр ЭПР синтезированного полимера представляет собой триплет, характерный для изолированной иминоксильной группы, в отличие от спектра исходного мономера, содержащего семь линий (рис. 1), обусловленных взаимодействием двух иминоксильных групп [3]. Появление триплета, по-видимому, связано с ограничением подвижности последних, когда они находятся в обрамлении полимерной цепи.

На основании приведенных данных мы полагаем, что полученный нами парамагнитный высокомолекулярный продукт является сополимером, со-

держащим некоторое количество фрагментов



Однако концентрация ПМЦ сополимера составила 10^{18} вместо рассчитанной величины 10^{20} г^{-1} , соответствующей количеству азота в сополимере. По-видимому, в выбранных нами условиях сополимеризации значительная часть стабильных радикалов гибнет за счет отрыва атомов H, например у силациклогексановых группировок сомономеров и $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}-$ фрагментов полимерной цепи.

Для выяснения возможностей осуществления такого рода превращений нами было исследовано поведение 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиридин-1-оксила в присутствии

и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; оказалось, что стабильные

радикалы гибнут с заметной скоростью в присутствии обоих кремний-углеводородов уже при $100-120^\circ$. К сожалению, провести сополимеризацию в более мягких условиях не удается из-за малой активности мономера I.

Нами также были предприняты попытки осуществить катализитическую гомополимеризацию I в присутствии таких эффективных возбудителей полимеризации силациклогексана, как $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pt / C [5, 6]. Первый катализатор оказался практически неактивным в диапазоне температур $80-160^\circ$. Под действием платины на угле при температуре 160° и времени опыта 5 час. удалось зафиксировать образование полимера, однако с очень малой конверсией ($\geq 2\%$). Он представлял собой твердое вещество бурого цвета, растворимое в ароматических растворителях и осаждающееся метанолом или гексаном; его $[\eta] = 0,05 \text{ дL/g}$ (в толуоле при 25°). Элементный состав полимера был близок элементному составу мономера: концентрация ПМЦ оказалась равной $2 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$, что составляет 10% от таковой в мономере. На рис. 2 приведен спектр ЭПР разбавленного раствора полимера в бензоле. Следует отметить, что обработка полимера метанолом приводила к потере им растворимости, по-видимому, в результате сшивания за счет участия в реакции групп $\text{Si}-\text{O}-\text{C}\backslash$, обрамляющих силметиленовую цепь. В ИК-спектре полимера присутствует, в частности, полоса поглощения 1090 cm^{-1} , характерная для группы $\text{Si}-\text{O}-\text{C}\backslash$.

При чисто термическом воздействии на I (215°) также образуются твердые продукты, основная часть которых (~50%) является нерастворимым в обычных органических растворителях порошком черного цвета. Наряду с этим из реакционной смеси выделили и растворимый продукт с $[\eta] = 0,05 \text{ дL/g}$ (в толуоле при 25°); выход 7%.

В этом случае, однако, количество азота как в растворимой, так и в нерастворимой части было занижено по сравнению с рассчитанным для мономера, примерно в три раза, а содержание кремния соответственно увеличено. Воздействие высокой температуры привело к понижению концентрации ПМЦ до $2 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ (~1% от величины, рассчитанной для исходного I). Полученные результаты свидетельствуют о наличии процессов деструкции в условиях термической полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономеры. 1,1-Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилокси)-1-силациклогексан получен по схеме, приведенной выше; его дважды перекристаллизовывали из гексана и сушили над P_2O_5 до постоянного веса; т. пл. 104° . Как видно из рис. 3, в спектре I наблюдается полоса поглощения 1090 cm^{-1} , характерная для группы $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, а также группа полос при 920 , 1120 и 1180 cm^{-1} , соответствующих колебаниям силяциклогексанового фрагмента [4].

Найдено, %: С 61,6; Н 9,7; N 6,4; Si 7,2. $C_{21}H_{40}O_4N_2Si$. Вычислено, %: С 61,4; Н 9,8; N 6,8; Si 6,8.

1,1-Диметил-1-силациклогексан получен по методике [7]. В опыты по сополимеризации брали хроматографически чистый продукт с n_D^{20} 1,4250.

Сополимеризация. 1,1-Диметил-1-силациклогексан(II) и I были взяты в количестве 2,0 и 0,1 г соответственно (мольное соотношение 1 : 0,02). II много-

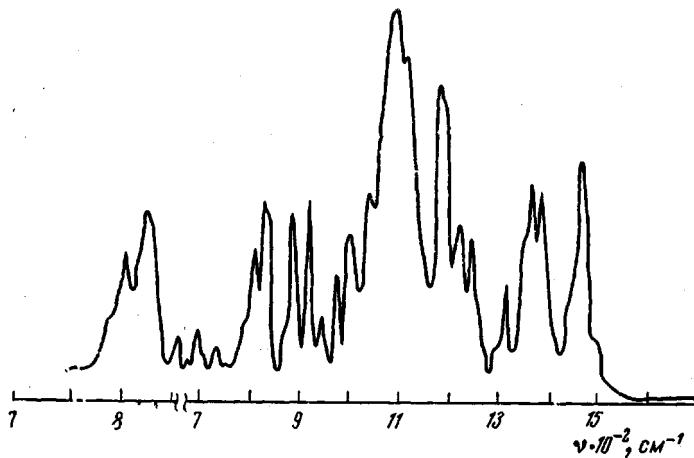


Рис. 3. ИК-спектр I

кратно замораживали и откачивали над гидридом кальция до 10^{-2} мм . I, и платину на угле в отдельной ампуле прогревали до 100° в вакууме, после чего в нее переконденсировали II, ампулу отпаивали и помещали в термостат при 115° на 5 час. Полимер растворяли в абсолютном бензоле, раствор фильтровали от катализатора, полимер осаждали метанолом, высушивали в вакууме и анализировали. Найдено, %: С 60,0; Н 12,1; Si 26,9; N 0,35.

Каталитическая полимеризация. Взято в реакцию I — 0,448 г (0,0011 моля), платина на угле — 0,008 г (при 14%ном содержании платины), растворитель абсолютный бензол — 1,5 см³. Все реагенты очищали так же, как и в случае сополимеризации. Температура опыта 165° , время — 5 час. Полимер растворяли в абсолютном бензоле, фильтровали от катализатора, осаждали гексаном, высушивали в вакууме и анализировали. Найдено, % (растворимая часть): Si 8,2, N 5,5.

Термическая полимеризация. I загружали в ампулу и откачивали при плавлении. Ампулу отпаивали и помещали в термостат с температурой 215° (2,5 часа). Полимер обрабатывали по методике, применяемой в случае каталитической полимеризации.

Найдено, %: растворимая часть — Si 12, N 3,1; нерастворимая часть — Si 21; N 2,2.

Выводы

Показана возможность получения кремнийорганических парамагнитных полимерных продуктов, содержащих иминоксильные заместители у атома кремния.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Розанцев, Диссертация, 1966.
2. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1669.
3. Э. Г. Розанцев, Г. Ф. Павелко, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2306.
4. Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм, В. И. Завьялов, К. С. Пущева, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1547.
5. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Т. Н. Архипова, Докл. АН СССР, 155, 849, 1964.
6. W. Bamford, I. C. Lovie, I. C. Watt, J. Chem. Soc., 1966, 1137.
7. В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, П. Л. Гринберг, Докл. АН СССР, 150, 799, 1965.