

УДК 541.64:547.1'128

**О РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ *tetraakis*-(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)-
ТИТАНА С α , ω -ДИМЕТОКСИДИМИТЕЛСИЛОКСАНАМИ**

**К. А. Андрианов, Н. А. Куршинова, Л. И. Кутейникова,
Б. Д. Лаврухин, Е. Д. Гурвиц**

Изучена реакция конденсации *tetraakis*-(тритиометилсилоокси)титана с α , ω -диметоксидиметилсилооксанами и показано, что при большой степени завершенности реакции образуются растворимые высокомолекулярные соединения. С помощью метода ПМР показано, что наряду с основной реакцией поликонденсации, идущей с образованием полимерного продукта и триметилметоксисилилана, имеет место частичное образование связи $Ti-OCH_3$.

Известно, что полититанооргансилоксаны получают реакциями поликонденсации, в которых в качестве исходных соединений использовали тетраалкооксититаны [1–4], различные *bis*-(алкил)арилсилооксидиалкооксититаны [5] или эфиры ортоитановой кислоты, содержащие хелатные группировки [1, 5, 6]. Известна также термическая конденсация *tetraakis*-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенил-7-окси)титана [7].

Нами исследована поликонденсация *tetraakis*-(тритиометилсилоокси)титана с диметилдиметоксисилиланом и α , ω -диметоксидиметилсилооксантами общей формулы $CH_3[OSi(CH_3)_2]_nOCH_3$ ($n=2, 3, 4$). Конденсацию проводили при 100° для диметилдиметоксисилилана и 150° для α , ω -диметоксидиметилсилооксанов. Процесс протекает с выделением легколетучих продуктов и образованием растворимых полимеров. Было установлено, что выделяющийся до 70–80% легколетучий продукт представляет собой чистый триметилметоксисилилан (подтверждено как по n_D^{20} 1,3672 и т. кип. 56° , так и по данным ПМР). При дальнейшей конденсации выделяющиеся легколетучие продукты имели $n_D^{20}>1,3672$ и содержали как исходные α , ω -диметоксидиметилсилооксаны, так и примеси других продуктов (по данным ПМР). После прекращения выделения триметилметоксисилилана конденсацию продолжали в течение 34–51 часа в вакууме при $150^\circ/2$ тор до постоянного веса. После такого времени конденсации полимерные продукты обладали хорошей растворимостью в органических растворителях.

Конденсация *tetraakis*-(тритиометилсилоокси)титана с диметилдиметоксисилиланом была изучена более подробно. В процессе реакции производили снятие ПМР- и ИК-спектров *.

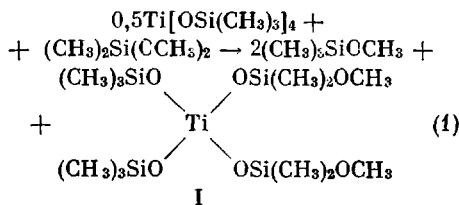
По спектрам ПМР проводили контроль содержания в реакционной смеси исходных реагентов и продуктов реакции. Спектры ПМР реакционных смесей дают сигналы в области 0–0,2 м.д. (протоны группы $Si-CH_3$), 3,3–3,4 м.д. (протоны группы $Si-OCH_3$), а также уширенные сигналы в области 3,9–4,3 м.д. По положению в поле последние были отнесены к сигналам протонов группировки $Ti-O-CH_3$ [8]. Параметры спектров ПМР исходных реагентов и триметилметоксисилиланы приведены ниже

Соединение	$Ti[OSi(CH_3)_2]_4$	$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	$(CH_3)_3SiOCH_3$
δ_{-CH_3} , м. д.	0,122	0,034	0,062
δ_{O-CH_3} , м. д.	—	3,41	3,33

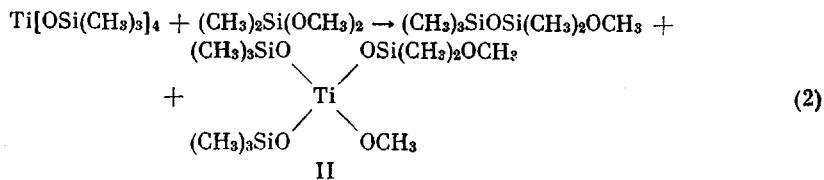
* ИК-спектры были сняты Л. А. Лейтес, за что авторы приносят благодарность.

Найденные в спектрах ПМР соотношения продуктов реакции коррелировали, принимая во внимание тот факт, что образующийся в процессе поликонденсации триметилметоксисилиан главным образом удаляется из реакционной смеси. В свою очередь количество выделившегося триметилметоксисилиана определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов $\text{Si}-\text{CH}_3$ и $\text{Si}-\text{OCH}_3$, которое меняется по мере его выделения.

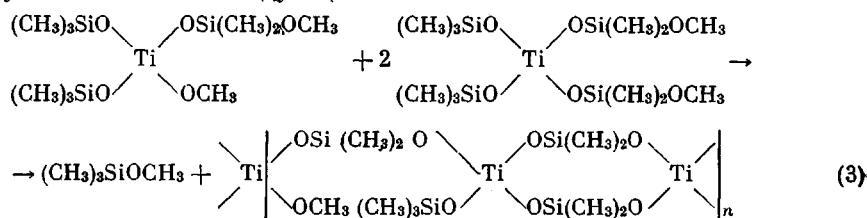
Из рис. 1 видно, что в первые 2 часа конденсации конверсия диметилдиметоксисилиана и тетракис-(trimетилсиликси)титана достигает ~50%. За 2 часа конденсации выделяется 2 моля триметилметоксисилиана, что соответствует протеканию реакции по схеме



При дальнейшей конденсации конверсия диметилдиметоксисилиана за 4 час. достигает почти 100%, и продолжается дальнейшее выделение триметилметоксисилиана. Однако при этом наблюдается развитие побочной реакции диспропорционирования с образованием метоксититановых групп $\text{Ti}-\text{OCH}_3$ (рис. 1, кривая 4), и за 3 час. конденсации эта реакция достигает максимума



Наряду с соединениями, приведенными в уравнении (2), очевидно, возможно образование соединений и с большим содержанием связей $\text{Ti}-\text{OCH}_3$. В дальнейшем молекулы типа I могут реагировать как между собой, так и с молекулами типа II по следующей схеме:



Уменьшение доли группы $\text{Ti}-\text{OCH}_3$ при дальнейшей конденсации указывает на вступление их в реакцию конденсации с тетракис-(trimетилсиликси)титаном или промежуточными продуктами реакции.

При рассмотрении ИК-спектров конечных продуктов, а также проб, отбираемых в процессе реакции, было установлено, что интенсивная полоса

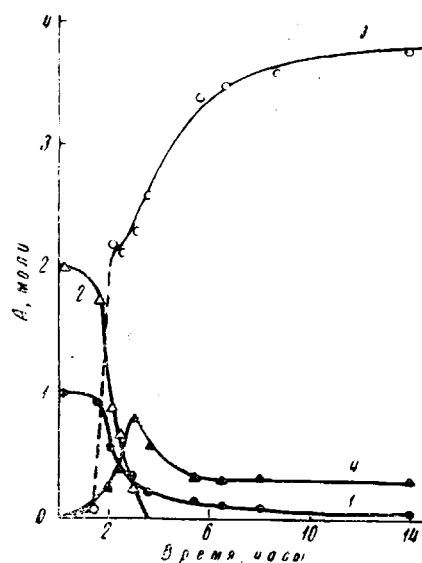


Рис. 1. Изменение содержания исходных и конечных продуктов (A) в ходе реакции конденсации:

1 — $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$, 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, 3 — $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, 4 — $\text{Ti}-\text{OCH}_3$ -группа

поглощения в области $920\text{--}930\text{ cm}^{-1}$, наблюдавшаяся в спектре исходной смеси и характерная для валентных колебаний связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ в $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ [9], через 3,5 часа конденсации уширяется (рис. 2), через 8,5 час. у нее появляется плечо 980 cm^{-1} , которое далее увеличивает свою интенсивность. Если через 14 час. конденсации полоса 930 cm^{-1} все еще более интенсивна, чем максимум 980 cm^{-1} , то через 19 час. интенсивность этих полос перераспределяется. Наличие в промежуточном полимерном

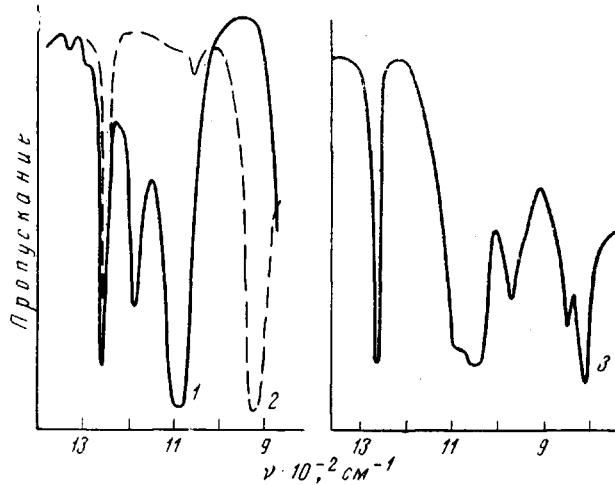


Рис. 2. ИК-спектры $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1), $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ (2) и конечного продукта поликонденсации (3)

продукте двух максимумов (930 и 980 cm^{-1}) свидетельствует о присутствии в нем двух соединений с различным обрамлением у титана. В частности, пик 930 cm^{-1} типичен для начальной стадии конденсации, тогда как для конечного полимера характерен пик 980 cm^{-1} (рис. 2).

ИК-спектры так же, как данные ПМР, подтверждают полную конверсию диметилдиметоксисилана за 4 час. конденсации.

Оценка полученных полимеров посредством диффузионно-седиментационного анализа в CCl_4 с использованием поляризационной оптики показала содержание в полимере соединений с молекулярным весом $M=60\,000\text{--}300\,000$ и с невысоким молекулярным весом (до 3000).

Исследование полученных полимеров гель-хроматографическим методом на колонке длиной 110 см с насадкой из сополимера стирола с 4% дивинилбензола дало на кривых элюирования 2 пика (рис.3), характерных для высокомолекулярной и низкомолекулярной частей. Количественная оценка

Исходные компоненты и анализ полимера, рассчитанный на звено, приведенное в уравнении (3)

(Мольное соотношение $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$: силоксан (силан) 1 : 2)

Силоксан (силан)	Выход $(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$, %	Элементный анализ, %								M	
		Ti		Si		C		H			
		вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но		
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	79,5	19,75	19,87	23,0	23,69	24,7	24,87	6,18	6,08	60 000	
$\text{CH}_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{OCH}_3$	79,2	13,35	12,49	27,7	27,59	27,15	28,10	6,78	6,18	100 000	
$\text{CH}_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{OCH}_3$	74,6	10,3	9,69	30,10	30,25	28,4	28,40	7,10	7,15	300 000	
$\text{CH}_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{OCH}_3$	71,0	8,32	8,16	31,5	30,90	29,2	29,31	7,28	7,50	—	
			7,43		30,91		29,50		7,40		
									7,35		

содержания в продукте поликонденсации $Ti[OSi(CH_3)_3]_4$ с диметоксилоксанами высокомолекулярной фракции приведена ниже.

Исходный силоксан (силан)	$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	$CH_3[OSi(CH_3)_2]_2OCH_3$
Содержание высокомолекулярной фракции	91	90
Исходный силоксан (силан)	$CH_3[OSi(CH_3)_2]_3OCH_3$	$CH_3[OSi(CH_3)_2]_4OCH_3$
Содержание высокомолекулярной фракции	87	85

При разделении продукта поликонденсации $CH_3[OSi(CH_3)_2]_2OCH_3$ на гель-хроматографической колонке были собраны низкомолекулярная и высокомолекулярная части и сняты их ИК-спектры. В спектрах как высокомолекулярной, так и низкомолекулярной части имеются полосы поглощения в области частот, соответствующих валентным колебаниям связи $Ti—O—Si$. Однако в спектре высокомолекулярной части соответствующая полоса расположена при 980 см^{-1} , а в спектре низкомолекулярной — при 930 см^{-1} , что указывает на различное обрамление титана в этих двух фракциях.

Следовательно, реакция тетракис-(trimетилсилокси)титана с диметилдиметоксисиланом и α,ω -диметоксидиметилсилоксантами проходит по приведенным выше схемам и приводит к образованию высокомолекулярных соединений, которые, как мы предполагаем, имеют структуру, приведенную в уравнении (3), и содержат небольшое количество низкомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

Методика проведения поликонденсации тетракис-(trimетилсилокси)титана с α,ω -диметоксидиметилсилоксантами. Смесь исходных продуктов в мольном соотношении 1:2 загружали в колбу и нагревали при температуре масляной бани $100-150^\circ$ улавливая trimетилметоксисилан (т. кип. 56° , n_D^{20} 1,3672). Чистоту trimетилметоксисилана подтверждали спектром ПМР.

Результаты элементного анализа приведены в таблице. Для разделения на гель-хроматографической колонке использовали 2%-ный раствор полимера в бензоле.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-20. Реакционные смеси снимали в виде растворов в CCl_4 в кювете толщиной 0,11 мм.

ПМР-спектры записывали для 20%-ных растворов смесей в CCl_4 на приборе Hitachi Perkin - Elmer R-20 с частотой 60 MHz . В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсиликан. Точность измерения химических сдвигов для протонов метоксигрупп составляла $\pm 0,02$ м.д., а для протонов групп $Si—CH_3$ $\pm 0,003$ м.д.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

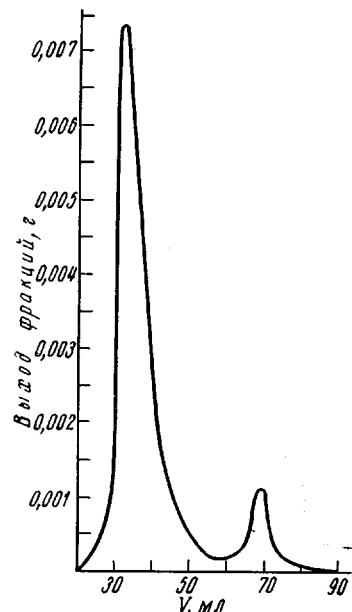


Рис. 3. Кривая элюирования для полимера на основе $Ti[OSi(CH_3)_3]_4$ и 1,5-диметоксигексаметилтрисилоксана

Поступила в редакцию
19 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Abe, I. Kijima, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 466, 1970.
2. K. A. Андрианов, А. А. Жданов. Докл. АН СССР, 138, 361, 1961.
3. V. A. Leitler, C. A. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4618, 1957.
4. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1659, 1970.
5. C. L. Segal, H. H. Takimoto, T. B. Rust, Химия и технол. полимеров, 2, 148, 1961.
6. K. A. Андрианов, Ш. Б. Пичхадзе, В. В. Комарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 261.
7. K. A. Андрианов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашников, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2493.
8. K. A. Андрианов, Н. А. Курашева, Б. Д. Лаврухин, Л. И. Кутейникова, Высокомолек. соед., А14, 11, 1972.
9. V. A. Leitler, C. A. Brown, J. Phys. Chem., 61, 1174, 1957.