

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 4

1975

УДК 541.64:547.1'128

## О ВЛИЯНИИ КАРБОНИЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

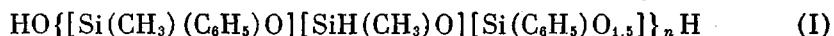
*К. А. Андрианов, В. А. Кудишина, Н. И. Швец,  
В. Т. Минаков, Г. И. Магомедов, В. Г. Сыркин,  
А. С. Френкель*

Приведены результаты исследования влияния карбонилов кобальта, хрома, молибдена, рения и смешанного карбонила ртути и железа на процесс отверждения полиорганических гидросилоксанов. Предложен вероятный механизм взаимодействия перечисленных соединений с функциональными группами полиоргансилоксанов. Установлено, что карбонили хрома, молибдена, вольфрама и рения ускоряют разложение полиоргансилоксанов при высокой температуре, а  $HgFe(CO)_4$  несколько повышает термостойкость полиоргансилоксанов.

Карбонили металлов находят широкое применение в процессах гомогенного катализа: карбонилирования, гидроформилирования, полимеризации и других реакций непредельных соединений [1, 2]. Показано также, что карбонили железа, кобальта и никеля — активные катализаторы гидросилирования непредельных соединений [3].

Представляло интерес исследование действия карбонилов металлов в качестве ускорителей отверждения полиоргансилоксанов, содержащих винильные, гидридные и гидроксильные группы у атома кремния.

Для исследования были взяты полиметилфенилвинил- и полиметилфенилгидросилоксаны I и II (табл. 1), смесь которых в отношении 1:1 по содержанию групп  $=Si-H$  и  $-CH=CH_2$  в отсутствие катализатора переходит в нерастворимое состояние с заметной скоростью лишь при  $200^\circ$ .



$$n = (2-3).$$

Как и следовало ожидать, активным катализатором отверждения данной композиции является октакарбонил кобальта: введение его в количестве 0,01 моля на 1 моль групп  $=Si-H$  приводит к образованию через 1 час при  $20^\circ$  продукта, содержащего до 65% нерастворимого полимера (табл. 2).

Отвержение полиорганических гидросилоксанов карбонилами хрома, молибдена, рения и смешанным карбонилом ртути и железа  $HgFe(CO)_4$  ускоряется лишь при  $150^\circ$  в присутствии 9–23 вес. % этих соединений, причем это, вероятно, не является результатом катализа, а происходит вследствие взаимодействия карбонилов с гидридными и винильными группами полиоргансилоксанов. Одним из доказательств этого может служить увеличение глубины отверждения композиции при повышении количества вводимого гексакарбонила хрома (табл. 2).

Максимальное содержание нерастворимого полимера, достигаемое при отверждении композиций с карбонилами хрома, молибдена и рения, примерно одинаково, но значительно ниже для  $HgFe(CO)_4$ . Гексакарбонил вольфрама не вызывал отверждения поливинилгидроксилоксанов даже при содержании его в композиции 33 вес. %.

Рассмотрение ИК-спектров композиций с карбонилами металлов до и после термообработки позволяет сделать следующие выводы. В спектрах

Таблица 1  
Молекулярный вес и состав полиорганосилоксанов

Олигомер	Мол. вес (криоскопически)	Найдено, %			Вычислено, %			Найдено, мол. %		
		C	H	Si	C	H	Si	H активного	CH=CH <sub>2</sub>	OH
I	760	48,10	5,37	25,12	48,92	5,54	24,52	0,30	—	0,40
II	800	51,54	5,51	23,28	52,17	5,69	22,91	—	0,34	0,35

Таблица 2  
Отверждение поливинилгидроксилоксанов в присутствии карбонилов металлов

Карбонил	Количество карбонила, вес. %	T, °C	Время отверждения, часы	Выход нерастворимого полимера, %
$Co_2(CO)_8$	4,9	20	2	68
$Co_2(CO)_8$	2,45	100	4	90
$Cr(CO)_6$	9,0	150	4	88
$Cr(CO)_6$	17,0	150	4	90
$Cr(CO)_6$	23,0	150	4	92
$Mo(CO)_6$	23,0	150	4	91
$Re_2(CO)_{10}$	23,0	150	4	87
$HgFe(CO)_4$	23,0	150	4	53

образцов, отверженных в присутствии различных карбонилов металлов, исчезает полоса  $2180\text{ cm}^{-1}$ , присутствующая в спектре исходного олигомера и соответствующая валентным колебаниям связи Si—H. Вместе с этим в ИК-спектрах композиций после прогревания при  $150^\circ$  значительно уменьшается интенсивность полосы неплоских деформационных колебаний групп  $—CH=CH_2$  в области  $960\text{ cm}^{-1}$ . Это, а также появление в спектрах этих образцов слабой полосы  $2930—2915\text{ cm}^{-1}$ , относимой к несимметричным колебаниям метиленовых групп между атомами кремния [4], дает основание считать, что отверждение композиции в присутствии карбонилов хрома, молибдена и рения идет с участием гидридных и винильных групп полиорганосилоксанов.

Выдержка при  $150^\circ$  в присутствии карбонилов хрома, молибдена и рения приводит также к уменьшению количества гидроксильных групп в поливинилгидроксилоксанах до 0,5—1,0 вес. %, вероятно, как за счет гидролитической конденсации с выделением воды, так и за счет дегидроконденсации с выделением водорода и образованием силоксановых связей. Для октакарбонила кобальта каталитическая активность в последней реакции сравнима со скоростью гидросилирования [5].

Описанные выше изменения в ИК-спектрах в меньшей степени происходят еще до термообработки при введении в поливинилгидроксилоксаны карбонилов хрома и рения (рис. 1). В ИК-спектре композиции с гексакарбони-

лом хрома наряду с интенсивной полосой  $1986 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям карбонильных групп в  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , появляется новая полоса  $1950 \text{ см}^{-1}$ . В спектре композиции, содержащей декакарбонил рения, наряду с тремя полосами  $2070$ ,  $2012$  и  $1974 \text{ см}^{-1}$ , соответствующими валентным колебаниям карбонильных групп [6], присутствуют также полосы поглощения в области  $2040$  и  $1920 \text{ см}^{-1}$ .

Появление полос поглощения связи СО в области более низких частот в двух описанных случаях свидетельствует об уменьшении порядка связи СО, вероятно, вследствие взаимодействия атома металла в молекуле карбонила с гидридными и винильными группами полиорганосилоксанов [1, 7, 8].

$\text{Mo}(\text{CO})_6$  при комнатной температуре с полиорганосилоксантами, видимо, не взаимодействует: на это указывает наличие в ИК-спектре только одной полосы  $1992 \text{ см}^{-1}$ , характерной для группы СО в  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Для этой композиции характерно также сохранение исходной интенсивности полос поглощения групп  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_2-$ .

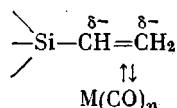
Прогревание композиций, содержащих  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  или  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  при  $150^\circ$ , приводящее к образованию нерастворимых полимеров, вызывает практически полное разложение гексакарбонила хрома и гексакарбонила молибдена, о чем свидетельствует отсутствие в ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп ( $2100$ – $1700 \text{ см}^{-1}$ ). Спектр композиции с  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  не претерпевает значительных изменений — полосы  $2070$ ,  $2040$ ,  $2012$  и  $1920 \text{ см}^{-1}$  сохраняются.

Исходя из полученных результатов, а также учитывая, что закономерности гидросилирирования в присутствии комплексов переходных металлов указывают на аналогию этой реакции с процессами гидроформилирования и другими «оксо»-реакциями [9], можно предположить, что гидросилирирование в присутствии карбонилов металлов — реакция, в которой активация двойной связи протекает через  $\pi$ -комплекс-образование с карбонилом, в результате чего наблюдается повышение электронной плотности двойной связи.

Известно, что  $\pi$ -комплексная связь олефина и металла складывается из донорно-акцепторного взаимодействия занятой  $\pi$ -орбитали олефина со свободной орбитальнойю атома металла и обратного дативного взаимодействия занятых  $d$ -орбиталей металла с разрыхляющей  $\pi$ -орбиталью олефина. В зависимости от вклада этих взаимодействий наблюдается перенос электронной плотности с олефина на металл (преобладает донорно-акцепторное взаимодействие) или перенос электронной плотности связи металла — лиганд на олефин (преобладает дативное взаимодействие) [10].

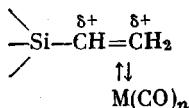
В случае катализа карбонилами металлов группы VIII, в частности  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , обычно наблюдается преобладание дативного взаимодействия  $\pi$ , следовательно, повышение нуклеофильности двойной связи.

Таким образом, можно предполагать, что гидросилирирование в этом случае идет через образование активного интермедиата олефин — карбонил металла следующего типа (M — металл):



Для металлов  $d^3$  более вероятно преобладание донорно-акцепторного взаимодействия, увеличение электронной плотности на атоме металла и вследствие этого уменьшение двоесвязанности связи  $C=O$ , которое и наблюдается в ИК-спектрах этих композиций при появлении полос поглощения CO в области более низких частот.

Следовательно, взаимодействие карбонилов хрома, молибдена и рения с двойной связью приводит к повышению электрофильтральности винильной группы



и тогда катализическое гидросилилирование не идет.

Разрыв связи Si—H в органосиланах известен для большинства карбонилов переходных металлов; в присутствии октакарбонила кобальта он идет при  $0-20^\circ$ . Карбонилы молибдена и рения взаимодействуют с силанами в более жестких условиях — при  $100-180^\circ$  в присутствии избытка силана [11].

В рассматриваемом случае на возможность взаимодействия гидридных групп полиоргансилоксанов с карбонилами металлов указывает понижение интенсивности полосы поглощения групп Si—H в ИК-спектрах при введении в композицию  $Cr(CO)_6$  и  $Re_2(CO)_{10}$ . Изучение образующихся при этом соединений является объектом дальнейшей работы. Можно предположить, что прогревание при  $150^\circ$  приводит к разрушению карбонилов и возможных продуктов их взаимодействия с функциональными группами полиоргансилоксанов, причем сильные фрагменты последних, взаимодействуя между собой, приводят к образованию трехмерного нерастворимого полимера. На примере  $Cr(CO)_6$  видно, что увеличение содержания карбонила и, следовательно, увеличение числа возможных центров взаимодействия его с полиоргансилоксаном ведет к увеличению выхода нерастворимого полимера.

Определение устойчивости поливинилгидросилоксанов, отвержденных в присутствии карбонилов металлов, к воздействию высокой температуры показало, что использование  $Co_2(CO)_8$  в качестве катализатора отверждения приводит к образованию полимера более термостойкого, чем отверженного в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Карбонилы рения, молибдена и хрома, количество которых в композиции составляло 23 вес. %, несколько ускоряют деструкцию отверженных полиоргансилоксанов при высокой температуре; в наибольшей степени это характерно для гексакарбонила хрома и в наименьшей для декакарбонила рения.

Основываясь на известных данных о повышении термостойкости полиоргансилоксанов при введении небольших количеств соединений переходных металлов [12], было интересно провести отверждение композиции в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Карбонилы вводили в смесь полиоргансилоксанов наряду с  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в количестве 0,1—5,0 вес. %; после прогревания при  $150^\circ$  в течение 4 час. содержание нерастворимого полимера достигало 92—94 %. Термостойкость полученных полимеров оценивали как в динамических, так и в изотермических условиях.

Установлено, что  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  $W(CO)_6$  и  $Re_2(CO)_{10}$  ускоряют разложение полиоргансилоксанов при высокой температуре, причем степень разложения несколько увеличивается при изменении содержания карбонилов от 0,1 до 5,0 %; после чего остается постоянной и определяется природой карбонила, температурой и временем экспозиции. По степени ускорения разложения полимеров в изотермических условиях карбонилы могут быть расположены в следующий ряд:  $Cr(CO)_6 > Mo(CO)_6 > W(CO)_6 > Re_2(CO)_{10}$ .

Как указано выше, эта зависимость сохраняется при отверждении полиорганических гидросилоксанов в присутствии только карбонилов металлов и, вероятно, является общей для данной полимерной системы.

При введении в смесь полиоргансилоксанов, наряду с катализатором Спайера, ртуть-железотетракарбонила получен полимер с более высокой термостойкостью, чем отверженный в присутствии только катализатора Спайера (рис. 2).

До 300–350° характер кривых потерь в весе для образцов композиции, отверженной без катализатора (кривая 1), в присутствии катализатора Спайера (кривая 2) и в присутствии катализатора Спайера и ртуть-железотетракарбонила (кривая 3) примерно одинаков: выше 350° максимум скорости потерь в весе для образца, отверженного в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , лежит в области более низкой температуры.

При сравнении результатов ДТА наблюдается различие в характере разложения образцов полиоргановинилгидросилоксанов, отверженных без

катализатора и в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . В первом случае деструкция идет в три стадии: наиболее ярко выраженный экзопик находится в области 600° и, по-видимому, связан с окончательным разложением органической части полимера [12]. Введение платинохлористоводородной кислоты приводит к тому, что процесс разложения идет в одну стадию с максимумом при 500°.

При добавлении 2–3 вес.%  $HgFe(CO)_4$  получается полимер, разложение которого, так же как и в отсутствие катализатора, идет в три стадии, но температура начала разложения повышается до 400°.

Повышение термостойкости полиорганосилоксанов в присутствии соединений железа известно, причем относят его за счет координации атомов или ионов металла с силоксановыми цепями [13], или за счет внедрения металла в силоксановую цепь с последующим некоторым изменением поляризации связи кремний — углерод [14].

Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА отверженных полиорганосилоксанов: 1 – без катализатора; 2 –  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ; 3 –  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + HgFe(CO)_4$

рения металла в силоксановую цепь с последующим некоторым изменением поляризации связи кремний — углерод [14].

Вполне возможно, что полученный здесь результат может быть в какой-то степени объяснен аналогичным образом, однако более полная и достоверная информация о причинах повышения термостойкости полиоргановинилгидросилоксанов в присутствии  $HgFe(CO)_4$  может быть получена при учете влияния каждого компонента композиции на ее поведение при высокой температуре.

**Отверждение полиоргановинилгидросилоксанов в присутствии карбонилов металлов.** После тщательного смешения смеси олигомеров с рассчитанным количеством карбонила, композиция выдерживалась на воздухе при комнатной температуре в течение 1–3 час. и затем при 150°.

**Отверждение полиоргановинилгидросилоксанов в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  и карбонилов металлов.** В навеску смеси олигомеров вводили катализатор Спайера из расчета 10<sup>-4</sup> моля  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  на одну гидридную группу олигомера, смесь тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 0,5–1 часа, после чего вводили рассчитанное количество карбонила металла и смесь еще раз перемешивали. После 1–3 час. выдержки при комнатной температуре проводили отверждение при 150°.

Глубину отверждения полимеров определяли по результатам экстракции ацетоном в аппарате Сокслета.

ИК-спектры неотверженных композиций снимали в тонком слое между пластинаами КВг; отверженных — в таблетках с КВг на спектрофотометре UR-20.

Для определения термостойкости полиорганосилоксанов образцы отверженных полимеров измельчали, вакуумировали при 150° до постоянного веса. Дифференциаль-

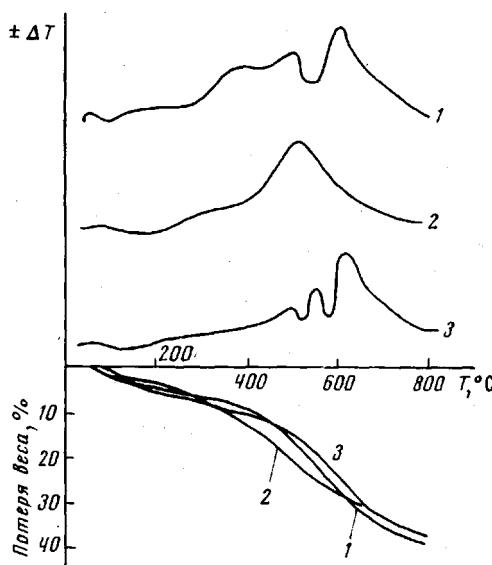


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА отверженных полиорганосилоксанов: 1 – без катализатора; 2 –  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ; 3 –  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + HgFe(CO)_4$

но-термический и термогравиметрический анализы проводили на дериватографе при скорости нагревания 10 град/мин, навеска 100 мг.

В заключение авторы считают своим долгом выразить признательность Э. В. Броун и А. А. Басову за помощь в проведении ДТА и ТГА исследованных композиций.

Научно-исследовательский институт  
авиационных материалов

Поступила в редакцию  
28 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», 1971, стр. 502.
2. Ф. Кальдерацио, Р. Эрколи, Д. Натта, Сб. Органические синтезы через карбонилы металлов, «Мир», 1970, стр. 190.
3. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, И. С. Шварц, Получение карбофункциональных органосилианов по реакции присоединения, НИИТЭХим., 1971, стр. 55.
4. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Сб. Исследования в области кремнийорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 45.
5. A. J. Chalk, J. F. Harrod, Chem. Commun., 1970, 847.
6. J. Hilleman, D. K. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2953, 1961.
7. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений, «Мир», 1966, стр. 242.
8. A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1133, 1965.
9. A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Amer. Chem. Soc., 87, 16, 1965.
10. Ф. Коттон, Д. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, ч. 3, «Мир», 1969, стр. 113.
11. Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, К. И. Анисимов, Успехи химии, 38, 1802, 1969.
12. К. А. Андреанов, Г. И. Пашинцева, С. Р. Нанушьян, В. В. Северный, Высокомолек. соед., А15, 1809, 1973.
13. К. А. Андреанов, М. Б. Фромберг, Химич. пром-сть, 1958, № 1, 12.
14. Э. М. Нагансон, М. Т. Брык, Докл. АН СССР, 171, 1352, 1966.