

УДК 541.64:547.1'128

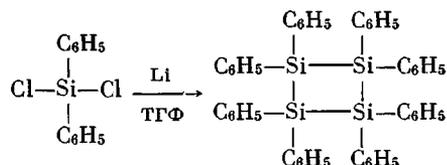
**ПОЛУЧЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛАНА
И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

С. Л. Сосин, Ю. В. Шевченко

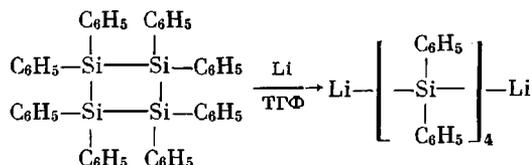
Поликонденсацией α, ω -дилитиевого производного октафенилтетрасилана (ДЛП) с другими бифункциональными соединениями получен ряд полимеров с полидифенилсилиленовыми блоками. Рядом превращений ДЛП получены неописанные ранее бифункциональные производные, в частности, α, ω -оксикарбоновая кислота октафенилтетрасилана и его диаллильное производное, из которых получены полимеры повышенной термостойкости. Показана возможность фиксирования молекулярного азота за счет связи литий — кремний с образованием α, ω -диаминоктафенилтетрасилана и аммиака без применения специальных катализаторов.

Цель данной работы — синтез ранее неисследованных полимеров с полидифенилсилиленовыми блоками в основной цепи на основе октафенилциклотетрасилана (ОФЦ), дециклизацией которого получено α, ω -дилитиевое производное (ДЛП).

ОФЦ получали обработкой дифенилдихлорсилана литием в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) по методике Гильмана [1, 2]



Полученный таким образом ОФЦ при действии избытка лития в ТГФ с размыканием цикла легко превращается в ДЛП [3–5]



ДЛП представляет собой реакционноспособный бифункциональный мономер, легко взаимодействующий с разнообразными функциональными группами. Реакции с ДЛП проводили в трех различных направлениях. Первое направление заключается в использовании ДЛП как бифункционального соединения и проведении на его основе реакций поликонденсации с другими бифункциональными мономерами по схеме:

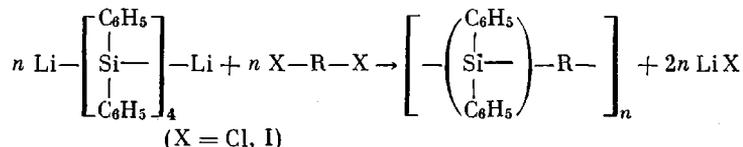


Таблица 1

Результаты поликонденсации ДЛП с различными бифункциональными соединениями (Объем растворителя 100 мл, время реакции 24 часа при равномольном соотношении реагентов)

Бифункциональное соединение	Строение элементарного звена	Элементный состав, % *			Мол. вес. (абсолютно-численно)	Выход, %	Т. пл., °С
		С	Н	Si			
Дихлорангидрид терефталевой кислоты		$\frac{76,26}{77,3}$	$\frac{5,5}{5,32}$	$\frac{13,4}{13,72}$	10000	57	155
n-Дибромксилилен		$\frac{79,3}{80,5}$	$\frac{5,32}{5,75}$	$\frac{15,3}{14,4}$	5000	50	120
Дихлорэтан		$\frac{79,7}{79,4}$	$\frac{5,79}{5,81}$	$\frac{14,52}{14,81}$	2200	76	100
Диацетилферроцен		$\frac{74,9}{74,4}$	$\frac{5,2}{5,4}$	$\frac{11,4}{11,2}$	15000	62	120
Диодпроизводное ОФЦ		$\frac{78,46}{79,1}$	$\frac{5,85}{5,5}$	$\frac{15,89}{15,4}$	6000	43	130
Дифенилди-хлорсилан		$\frac{78,92}{79,1}$	$\frac{5,48}{5,5}$	$\frac{15,6}{15,4}$	22000	71	155

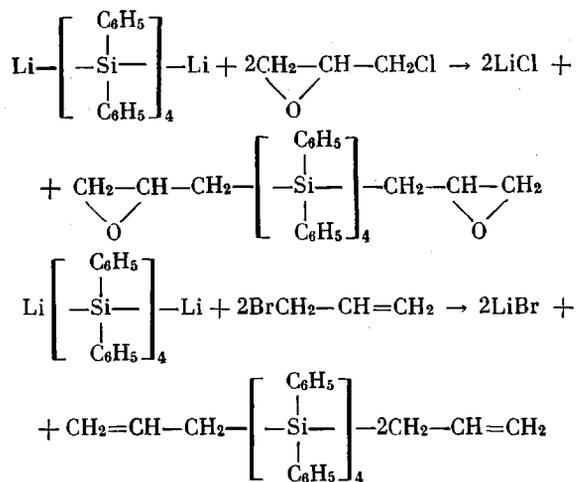
* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Найдено — 5,1% Fe, вычислено — 5,6% Fe.

Реакции поликонденсации проводили в растворе абсолютного ТГФ. К вишнево-красному раствору ДЛП в атмосфере аргона добавляли соответствующее бифункциональное соединение (табл. 1). Реакция сопровождается обесцвечиванием реакционного раствора. По окончании реакции ТГФ отгоняли, полученный продукт растворяли в бензоле, отфильтровывали от галогенидов лития, а полимер пересаждали петролейным эфиром и сушили до постоянного веса. Результаты проведенных реакций приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, при поликонденсации в данных условиях получались преимущественно низкомолекулярные продукты, по данным термогравиметрического анализа, не обладающие высокой термостойкостью. Строение полученных соединений подтверждали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Возможной, в принципе, циклизации полидифенилсилильных радикалов в этих, как и в других реакциях, не происходило, так как в ИК-спектрах отсутствовала полоса поглощения в области 300 см^{-1} , характерная для циклической структуры ОФЦ [6].

Второе направление — превращение ДЛП в бифункциональные соединения, способные к поликонденсации и полимеризации, — оказалось более интересным. Бифункциональные соединения, способные при дальнейших превращениях давать полимерные продукты, были получены при реакциях ДЛП с эпихлоргидрином, бромистым аллилом, водой, твердой двуокисью углерода и азотом. Первые две реакции проводили по вышеуказанной мето-

дике по схеме



В ИК-спектрах диэпоксипроизводного имеются полосы поглощения, отвечающие связи $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ (1120 и 1420 см^{-1}), монозамещенному бензольному кольцу (760 см^{-1}) и эпоксидной группе (1260 см^{-1}). Соединение, полученное по реакции ДЛП с бромистым аллилом, имеет двойные

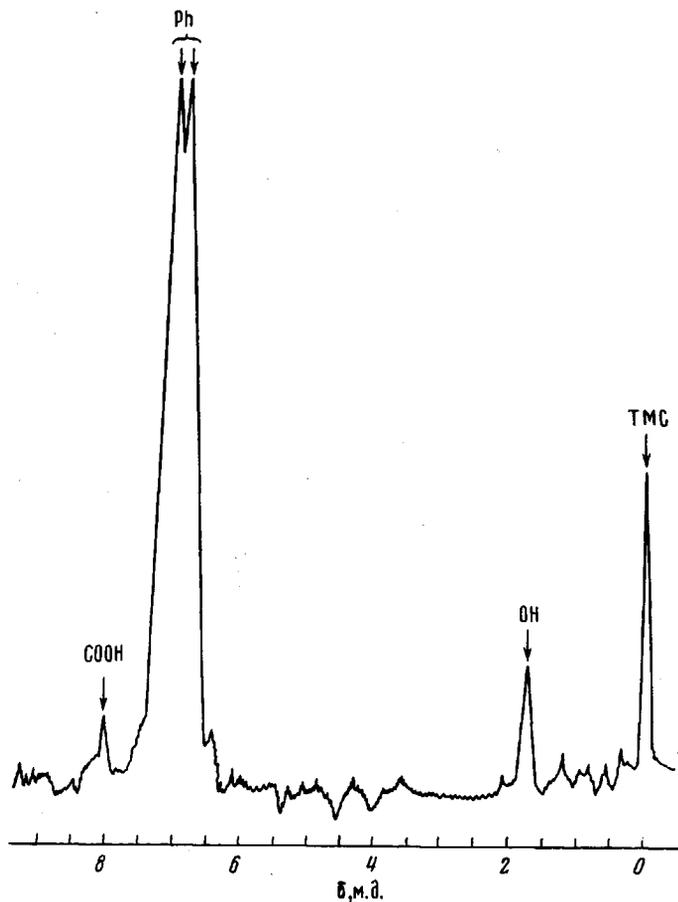


Рис. 1. Спектр ЯМР α,ω -оксикарбоновой кислоты октафенилтетрасилана

Бифункциональные соединения, полученные на основе ДЛП

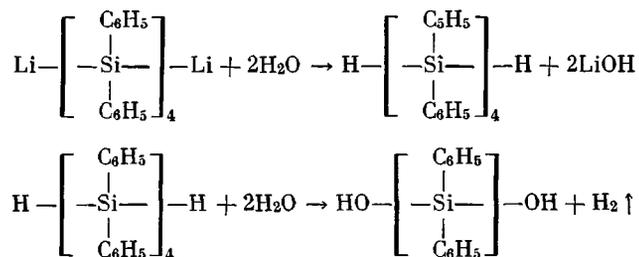
Соединение, №	Реагент	Формула полученного продукта	Элементный состав, % *			Мол. вес	Выход, %	Т. пл., °С
			С	Н	Si			
1	Эпихлоргидрин	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}_4 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	$\frac{76,97}{76,7}$	$\frac{5,67}{5,97}$	$\frac{14}{13,3}$	$\frac{840}{842}$	90	70
2	Бромистый аллил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}_4 \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\frac{79,9}{80,0}$	$\frac{6,21}{6,18}$	$\frac{13,9}{13,82}$	$\frac{810}{810}$	80	50
3	Вода	$\text{HO}-\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}_4-\text{OH}$	$\frac{75,58}{75,6}$	$\frac{5,52}{5,5}$	$\frac{14,63}{14,7}$	$\frac{760}{762}$	93	30
4	Твердая двуокись углерода	$\text{HO}-\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}_4-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$	$\frac{74,3}{74,7}$	$\frac{5,36}{5,39}$	$\frac{14,1}{14,2}$	$\frac{790}{790}$	85	95
5	Азот	$\text{H}_2\text{N}-\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}_4-\text{NH}_2^{**}$	$\frac{76,0}{75,8}$	$\frac{5,7}{5,77}$	$\frac{14,8}{14,75}$	$\frac{770}{760}$	75	140

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Найдено — 3,5% N; вычислено — 3,68% N.

связи, наличие которых подтверждается данными ИК-спектроскопии (поглощение в области 910, 1620 и 1415 см^{-1}) и ЯМР-спектрами, в которых наблюдаются химические сдвиги, отвечающие протонам винильных групп.

Для получения диоксипроизводного (α , ω -октафенилтетрасиландиола) раствор ДЛП в ТГФ в токе аргона выливали в ледяную воду, водный слой декантировали, полученный продукт растворяли в эфире, отмывали водой до нейтральной реакции и сушили CaCl_2 . Образование этого соединения может быть представлено следующими реакциями [7]:



В ИК-спектрах полученного диола поглощение в области 3200–3600 см^{-1} соответствует группе OH и интенсивное поглощение при 1100 см^{-1} — гидроксильной группе, непосредственно связанной с атомом кремния [8].

Новое соединение, содержащее одновременно гидроксильную и карбоксильную группы при атомах кремния в α - и ω -положении, получено в реакциях ДЛП с твердой двуокисью углерода в растворе ТГФ. Реакция

проходила мгновенно и сопровождалась обесцвечиванием раствора. Затем в реакционную смесь добавляли 30–40 мл серного эфира, полученный раствор подкисляли соляной кислотой, смесь декантировали, верхний слой промывали водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушили CaCl_2 , растворитель отгоняли и выделенный продукт сушили при температуре 50–60° до постоянного веса. Продукт реакции представлял собой кристаллический порошок с т. пл. 95°, растворимый в ТГФ и бензоле. В данном случае можно было ожидать получения соответствующей α , ω -дикарбоновой кислоты, так как данные титрования и ИК-спектры полученного соединения подтверждали наличие карбоксильной группы. Однако кислотное число данного соединения соответствовало лишь одной карбоксильной группе в 1 моле (71 мг КОН/г), а в ИК-спектре обнаружилась также полоса поглощения, отвечающая группе OH (3400 см^{-1}). В спектре ЯМР также были обнаружены протоны, принадлежащие и карбоксильной, и гидроксильной группам (рис. 1). Таким образом, полученное соединение представляет собой октафенилтетрасилан- α , ω -оксикарбоновую кислоту, полученную в результате одновременной карбонизации и гидролиза ДЛП, по-видимому, за счет влаги, сконденсированной на поверхности твердой двуокиси углерода

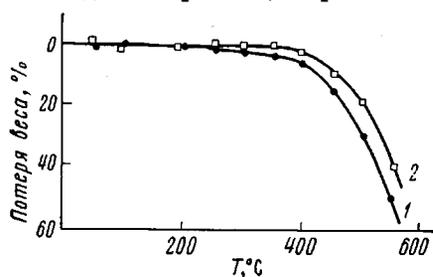
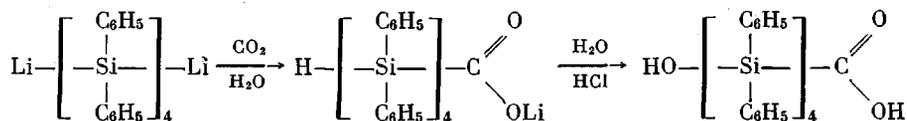
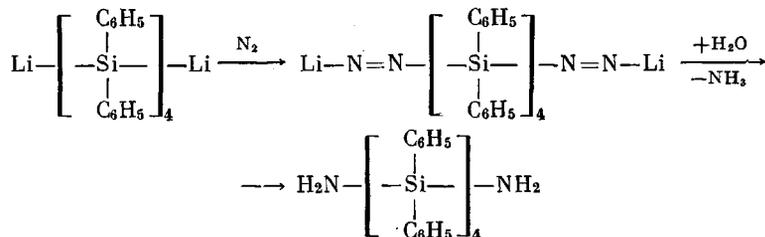


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиэфира (1) и полимера аллильного производного (2)



Конечный продукт получен с выходом 85%. При постепенном нагревании этого соединения до температуры 150–170° наблюдается его гомополиконденсация с образованием полиэфира.

Другим бифункциональным производным, пригодным для дальнейшей поликонденсации, является α , ω -диаминопроизводное ОФЦ, полученное при пропускании азота (тщательно очищенного от следов влаги и кислорода) через раствор ДЛП с последующим гидролизом полученного промежуточного продукта. В соответствии с данными работы [9], где описана реакция молекулярного азота с литийароматическими соединениями в присутствии солей металлов переходной валентности, можно предложить следующую схему происходящих превращений:



Из схемы и результатов эксперимента видно, что в данном случае происходит фиксирование молекулярного азота в виде диамина и аммиака (табл. 2). Аминное число полученного соединения равно 156 мг КОН/г (вычислено — 154). В ИК-спектре диамина имеются полосы поглощения, отвечающие связи Si—N ($952\text{--}962 \text{ см}^{-1}$) и связи N—H (3320 см^{-1}) [10], веским подтверждением чего служит реакция получения из него диазосо-

Таблица 3

Полимеры, полученные из бифункциональных соединений на основе ДЛШ

Строение элементарного звена	Элементный состав, %*			Мол. вес	Выход %	Т. пл., °С	Температура начала потери в весе на воздухе, °С
	С	Н	Si				
$-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_4-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{array}$	76,1 76,18	5,21 5,17	14,58 14,5	15000	92	90	400
$-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ [\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5]_4 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	80,08 80,0	6,17 6,18	13,7 13,8	9500	60	165	400
$-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_4-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{array}$	75,5 75,38	4,9 4,94	12,5 12,48	19000	80	90	300

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

единения, а затем и желтого красителя при азосочетании его с β -нафтолом по обычным методикам.

Данные элементного состава и свойств полученных бифункциональных соединений сведены в табл. 2. Из соединений 2—5 получены полимерные продукты. Полимеризацию соединения 2 проводили в растворе в бензоле в присутствии перекиси бензоила при 80° С в течение 6 час. Поликонденсацию соединений 3—5 проводили в расплаве при 160—170° в течение 3 час. Данные по свойствам полученных полимеров приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, наибольший интерес представляет полиэфир, полученный при гомополиконденсации оксикислоты и полимер-аллильного производного. Полученные полимеры имеют повышенную термостойкость (начало потерь в весе на воздухе ~400°) (рис. 2).

Московский
инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
19 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1921, 1961.
2. H. Gilman, G. Schwabke, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2693, 1964.
3. H. Gilman, Chem. Ind., 1962, 1271.
4. A. W. Jarwic, H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2023, 1961.
5. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2076, 1960.
6. С. Л. Сосин, Ю. Г. Чикишев, Докл. АН СССР, 168, 357, 1966.
7. В. Бажант, В. Хваловски, И. Рагоуски, Силиконы, Госхимиздат, 1960.
8. А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышляева, С. В. Сявцилло, В. Т. Шемятенкова, Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962.
9. M. E. Volpin, Chem. Commun., 1972, 607.
10. Э. А. Кириченко, В. Д. Давыдов, Н. А. Макарова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 140.