

УДК 541.64 : 547.1'128

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

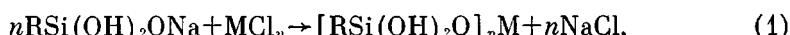
A. A. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий

Исследована возможность синтеза некоторых не описанных ранее металлооргансилоксанов с помощью реакции обменного разложения. Показано, что эта реакция сопровождается процессом дисмутации, приводящим к образованию продуктов с переменным отношением кремний : металл. Установлено, что склонность к реакции дисмутации металлооргансилоксанов определяется координационными свойствами гетероатома.

Одним из наиболее удобных методов синтеза металлооргансилоксанов является реакция обменного разложения. Впервые она была применена для синтеза полиалюмооргансилоксанов [1], затем для получения политеттан-[2-4], полистанно-[2, 5, 6], полиферро-[7-8] и ряда других полигетеросилоксанов.

Однако не все металлы удается ввести таким путем в силоксановую цепь. Например, синтез поликобальторгансилоксанов и полиникельоргансилоксанов не увенчался успехом [9-10], поскольку в водно-спиртовой среде никель и кобальт выводятся из зоны реакции в виде гидроокисей. Введение атомов кобальта и никеля в силоксановую цепь с помощью данной реакции оказалось возможным лишь в присутствии хлористого алюминия. При этом образуется среда с таким значением pH, при котором не происходит образования гидроокиси кобальта (или никеля). Для достижения той же цели в работе [11] предложено проводить реакцию обменного разложения с обратным порядком прибавления исходных реагентов – в раствор хлорида металла вводить раствор мононатриевой соли органосилантриола. При этом реакция проходит в кислой среде, что позволяет избежать образования гидроокисей. Таким методом были получены полиметаллооргансилоксаны на основе хлорида железа, никеля, кобальта, ванадия, хрома, марганца, олова, титана, сурьмы, магния и меди [11]. Однако получение растворимого продукта в каждом отдельном случае оказалось возможным лишь при определенных значениях pH, причем эти пределы определяются тем значением pH, при котором происходит осаждение гидроокиси металла. Предложенная методика была усовершенствована теми же авторами [12]. При этом в процессе проведения реакции поддерживали постоянное значение pH, близкое к точке осаждения гидроокиси металла. В итоге удалось синтезировать соединения с более высоким отношением металл : кремний, чем по методике работы [11]. Полученные данные позволили авторам утверждать, что реакция образования металлооргансилоксановой связи существенно зависит от pH среды и происходит в водной фазе, а продукт реакции переходит в органическую fazу. По нашему мнению, образование металлооргансилоксановой связи может происходить также и в органической fazе. Для подтверждения этого предположения в настоящей работе был осуществлен синтез ряда металлооргансилоксанов в безводной среде.

Исходными соединениями были безводные мононатриевые соли органосилантриолов и безводные хлориды металлов. Реакцию осуществляли по схеме



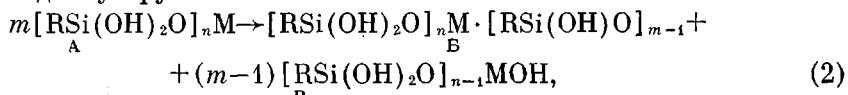
где $M = Cu, Co, Ni, Cr, Fe, Ti$; n – валентность металла, $R = C_6H_5, C_2H_5$.

Ранее было показано, что в случае, когда в качестве гетероатомов были использованы алюминий [13, 14] и магний [15], реакция обменного разложения протекает в полном соответствии с предложенной схемой реакции. Однако столь однозначное протекание реакции наблюдается далеко не всегда. В настоящей работе установлено, что в том случае, когда в качестве гетероатомов были использованы элементы, приведенные на

схеме (1), в качестве продуктов были выделены вещества, по составу отличающиеся от предполагаемых мономерных соединений или продуктов их частичной конденсации. Состав полученных продуктов приведен в таблице.

Из приведенных данных следует, что реакция сопровождается образованием соединений, в которых соотношение кремний : металл отличается от соответствующего соотношения в исходных реагентах. В отдельных случаях (при синтезе ферро- и титансилооксанов) в качестве продуктов реакции наряду с металлоксодержащими соединениями был выделен также чистый полифенилсилооксан, не содержащий атомов металлов.

Образование продуктов, приведенных в таблице, можно объяснить следующим образом. Получающееся при синтезе мономерное соединение типа $[RSi(OH)_2O]_nM$ нестабильно в том случае, когда гетероатомами являются медь, кобальт, никель, железо, хром, титан. Оно частично либо полностью дисмутирует по схеме



где М — атом металла. В случае меди- и кобальтфенилсилооксана реакция (2) протекает частично, поскольку удалось выделить соответствующие мономерные соединения А. Образующееся соединение В также нестабильно и склонно к конденсации, которая может осуществляться по нескольким направлениям:

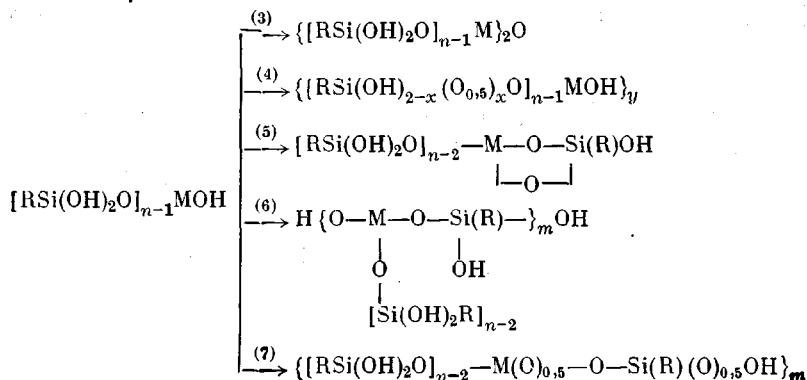


Схема (3) предполагает участие в процессе конденсации лишь гидроксильных групп у атома металла, а схема (4) — лишь у атома кремния. Обе схемы маловероятны, поскольку наличие в молекуле соединения групп \xrightarrow{SiOH} со слабокислотными свойствами и группы $>M-OH$ со слабоосновными свойствами позволяет считать более вероятным процесс конденсации, приводящий к образованию металлоксилоксановой связи.

Схема (5) — внутримолекулярная конденсация также маловероятна, так как предполагает образование неустойчивого четырехчленного цикла. Наиболее вероятен процесс межмолекулярной конденсации по схемам (6) и (7), приводящим к образованию разветвленных (схема (6)) либо циклических продуктов (схема (7)). Данные элементного, функционального анализа и определение молекулярной массы позволили предложить для продуктов синтеза железо- и хромфенилсилооксана циклическую структуру. В отдельных случаях ($M=Ti, Co, Ni, Cu$) продукты конденсации веществ типа В нерастворимы и определение молекулярной массы у них невозможно. При решении вопроса о строении этих соединений предпочтение было отдано циклической структуре, образующейся по схеме (7), поскольку именно образование циклических структур характерно для полиэлементооргансилоксанов [16].

Состав металлооргансилоксанов

Формула соединения	Выход, %	Элементный анализ *, %				ОН-группы, %	Молекулярная масса (криоскопически)
		C	H	Si	металл		
[C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ O] ₂ Cu	63,4	38,33 38,36	3,72 3,77	14,61 15,20	17,91 16,98	17,6 18,3	—
[C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ O]CuO(OH)Si(C ₆ H ₅)OSi(OH) ₂ C ₆ H ₅	22,1	42,52 42,25	3,82 3,94	16,28 16,45	12,65 12,40	16,1 16,6	510 512
[C ₆ H ₅ Si(O) _{0,5} (OH)OCu(O) _{0,5}] _n	9,1	33,78 33,15	3,58 2,78	13,20 12,92	28,87 29,21	—	—
[C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ O] ₂ Co	5,8	38,92 39,02	3,84 3,82	14,92 15,21	16,29 15,95	17,8 18,4	350 369
{C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ O[Si(OH)(C ₆ H ₅)O] ₄ } ₂ Co	36,1	50,26 49,85	4,04 4,24	18,44 19,04	3,86 4,02	13,1 13,8	1300 1475
[C ₆ H ₅ Si(O) _{0,5} (OH)OCo(O) _{0,5}] _m	40,8	33,11 33,81	2,70 2,84	13,40 13,17	22,11 22,52	—	—
C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ ONiOSi(OH)(C ₆ H ₅)OSi(OH) ₂ C ₆ H ₅	50,5	45,25 44,65	3,82 4,06	17,07 17,25	7,86 8,07	14,2 15,8	630 645
[C ₆ H ₅ Si(O) _{0,5} (OH)ONi(O) _{0,5}] _m	43,5	32,84 33,19	3,11 2,84	13,21 13,18	28,11 27,55	—	—
[C ₆ H ₅ Si(O) _{0,5} (OH)OCr(O) _{0,5} OSi(OH) ₂ C ₆ H ₅] ₂	62,5	40,22 39,03	3,51 3,62	15,68 15,55	13,98 14,41	13,5 14,1	710 723
{C ₆ H ₅ Si(O) _{0,5} (OH)OFe(O _{0,5})OSi(OH) ₂ C ₆ H ₅] ₂	52,1	39,34 39,50	4,03 3,59	15,30 15,25	14,79 15,32	12,8 13,9	760 741
[C ₆ H ₅ Si(OH)(O) _{0,5} OTi(O)OSi(O) _{0,5} C ₆ H ₅ (OH)] _m	46,5	40,32 40,61	3,74 3,41	14,75 15,51	12,89 13,48	—	—
{[C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ O] ₂ Al(O) _{0,5} OSi(C ₆ H ₅)(O) _{0,5} OH} _m	—	43,28 42,82	4,25 3,90	16,23 16,68	8,17 8,03	14,6 15,2	—
{C ₆ H ₅ Si(OH) ₂ O → Zr(O) _{0,5} OSi(C ₆ H ₅)(O) _{0,5} OH} _m		42,15 41,25	4,20 4,45	14,15 14,45	16,42 15,64	11,1 12,0	—
C ₆ H ₅ Si(OH)(OC ₂ H ₅)O —							

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено

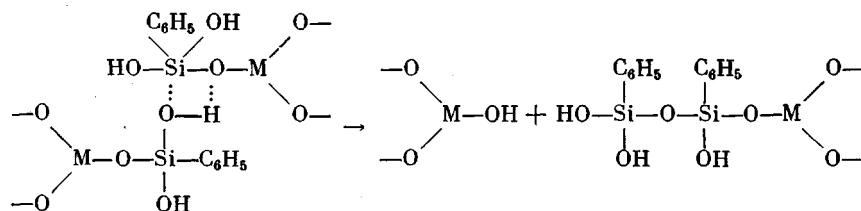
Состав продуктов Б реакции дисмутации переменный. При синтезе металлофенилсилоксанов с различными гетероатомами были получены продукты, в которых отношение металла:кремний меняется в широких пределах (1:3–1:10), а в отдельных случаях были выделены полиоргансилоксаны, не содержащие металла. При проведении дополнительных параллельных синтезов было установлено, что состав продуктов типа В реакции дисмутации не меняется. Переменный состав продуктов типа Б, видимо, зависит от неконтролируемых параметров (скорость добавления реагента, общая продолжительность реакции до момента разделения образующихся продуктов и т. д.). Продукты типа Б образуются в результате поликонденсационных реакций и имеют полимерный характер. Даные, приведенные в таблице для этих соединений, отражают лишь средний состав смеси полимергомологов.

Отмеченная реакция дисмутации протекает одновременно с реакцией обменного разложения лишь для металлоорганосилоксанов, содержащих вполне определенные гетероатомы (таблица). Казалось вполне вероятным, что при изменении условий синтеза аналогичная реакция может наблюдаться и для соединений с иными гетероатомами, для которых указанная реакция ранее не наблюдалась. Для проверки этого предположения синтез алюмо- и цирконийфенилсилоксана проводили в кипящем растворителе (абсолютный спирт). В результате были получены соединения, состав которых подтверждает возможность протекания реакции дисмутации для соединений этих металлов (таблица).

Реакция дисмутации алюминийсодержащего силоксана сопровождается конденсацией образующегося мономерного соединения. В случае цирконийсодержащего продукта наряду с реакцией дисмутации происходит частичное замещение OH-групп у атома кремния на этокси-группы. Полученные соединения нерастворимы в бензole. Их строение предложено на основании данных элементного и функционального анализа, а также ИК-спектров, подтверждающих в случае цирконийсодержащего соединения наличие этокси-групп.

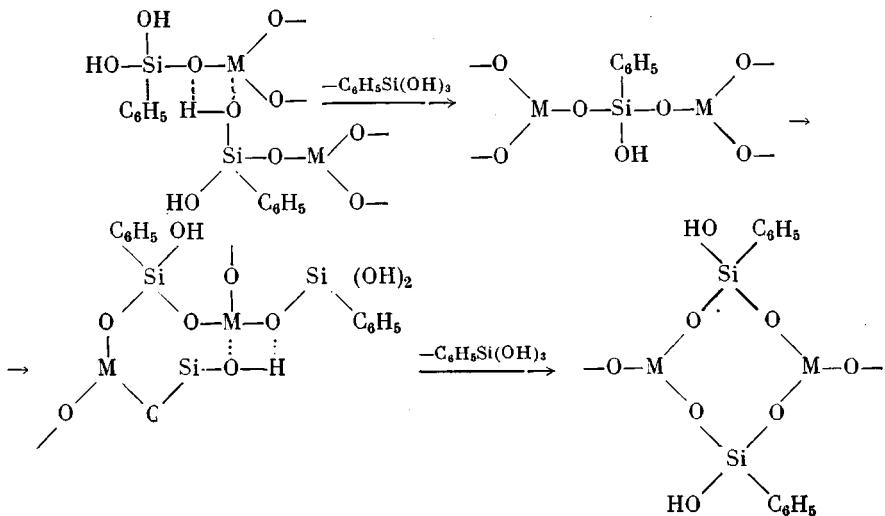
Полученные данные позволяют ориентировочно расположить гетероатомы в исследованных металлоорганосилоксанах в ряд по их склонности к реакции дисмутации Mg, Al, Zr, Mn, Zn < Co < Ni < Cu < Fe, Cr, Ti. Для большинства металлов из приведенного выше ряда имеются литературные данные, позволяющие оценить их координационные свойства. При сравнении констант нестойкости комплексных соединений этих металлов с кислородсодержащими лигандами [17] можно вывести ряд возрастания координационной способности металлов $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Cr^{3+} < Fe^{3+}$.

Сравнение двух приведенных рядов позволяет утверждать, что склонность к реакции дисмутации металлофенилсилоксанов определяется координационными свойствами металла. На основании изложенного можно предложить два исходных механизма реакции: первый наиболее вероятен для реакции дисмутации, протекающей по схеме (2), ($M=Co, Ni, Cu$) включает стадию координации гидроксильной группы атома кремния у металлофенилсилановой связи



Подобная координация облегчается из-за высокой кислотности гидроксильной группы атома кремния в соединениях такого типа. Ступенчатое протекание такого процесса приводит к образованию продуктов с соотношением Si : M, меняющимся в широких пределах.

Второй вариант того же механизма реакции предполагает аналогичную координацию с участием последовательно двух OH-групп одной молекулы металлосиликсана, причем в координационное взаимодействие вовлекается атом металла



Образование такого циклического соединения возможно и по первому механизму реакции (путем конденсации продукта В по схемам (6)–(7)). Однако механизм второго типа объясняет также образование продуктов реакции, не содержащих атомов металлов (продукты конденсации фенилсилантриола). Такая схема наиболее вероятна при $M=Cr, Fe, Ti$.

Рассмотренная в настоящей работе реакция дисмутации позволяет, на наш взгляд, объяснить некоторые полученные ранее экспериментальные данные, не нашедшие до сих пор четкого объяснения.

В работах по исследованию полиалюмо-[18], станино-[19], титано-[20] и ферроорганосилоксанов [21], полученных реакцией обменного разложения в качестве продуктов реакции был выделен ряд полимергомологов, отличающихся не только величиной молекулярной массы, но и соотношением металл:кремний, изменяющимся в весьма широких пределах.

Схема реакции обменного разложения предполагает однозначное протекание процесса, приводящее к образованию продуктов со строго фиксированным соотношением металл:кремний. Наблюдаемое на опыте значительное колебание этого соотношения в продуктах реакции обусловлено, на наш взгляд, реакцией дисмутации, протекающей как на стадии образования мономерного продукта, так и на стадии поликонденсации. Анализ литературных данных показывает, что не все металлоорганосилоксаны одинаково склонны к реакции дисмутации. Так, в работе [22] отмечено, что при фракционировании хлорированного полиалюмоорганосилоксана соотношение кремний:алюминий остается неизменным почти во всех фракциях, в то время как для соединений аналогичного строения — полихроморганосилоксана [23], полиферроорганосилоксана [24] — указанное соотношение заметно отличается для различных фракций. Эти данные согласуются с нашими наблюдениями, свидетельствующими о повышенной склонности ферро- и хроморганосилоксанов к реакции дисмутации в сравнении с алюмоорганосилоксантами.

Медьфенилсиликсан получен реакцией обменного разложения по методике [14] из 20 г (0,113 моля) мононатриевой соли фенилсилантриола в 200 мл абс. этанола и 8,31 г (0,618 моля) безводной двуххлористой меди в 83 мл абс. этанола. Из спиртового раствора реакционной смеси высажено гептаном 5,1 г (22,1%) продукта формулы $C_6H_5Si(OH)_2OCuOSi(OH)(C_6H_5)OSi(C_6H_5)(OH)_2$ (таблица). Бензольной экстракцией твердого остатка реакции было выделено 14,65 г (63,4%) продукта состава $[C_6H_5Si(OH)_2O]_2Cu$. Твердый остаток после экстракции бензолом был обработан кипя-

щей водой для удаления NaCl; в остатке получено 2,1 г (9,1%) продукта, отвечающего по составу формуле $[C_6H_5Si(O)_{0,5}(OH)OCu(O)_{0,5}]_m$ (таблица).

Кобальтфенилсилооксан получен аналогично по методике работы [14] из 20 г (0,113 моля) мононатриевой соли фенилсилантриола и 8,02 г (0,0618 моля) безводного хлористого кобальта. Реакционная смесь была отфильтрована, из фильтрата высажено гептаном 7,5 г (36,1%) продукта, отвечающего по составу формуле $C_6H_5Si(OH)_2OCu(OSi(OH)(C_6H_5)]_8 \cdot OSi(OH)_2C_6H_5$ (таблица). Твердый остаток после фильтрования реакционной смеси экстрагировали бензолом; из бензольного экстракта выделено 1,2 г (5,8%) продукта формулы $[C_6H_5Si(OH)_2O]_2Cu$ (таблица). Экстракцией остатка ацетоном выделено 8,4 г (40,8%) продукта состава $[C_6H_5Si(O)_{0,5}(OH) \cdot OCu(O)_{0,5}]_m$.

Никельфенилсилооксан получен аналогично кобальтфенилсилооксану из 20 г (0,113 моля) мононатриевой соли фенилсилантриола, растворенной в 150 абс.этаноле и 8 г (0,0618 моля) безводного хлористого никеля, растворенного в 80 мл абс.этанола. Фильтрат реакционной смеси содержит 10,1 г (50,5%) соединения состава $C_6H_5Si(OH)_2 \cdot ONiOSi(OH)(C_6H_5)OSi(OH)_2C_6H_5$. Твердый осадок после фильтрования реакционной смеси был обработан многократно кипящей водой для удаления NaCl. В итоге получено 9,1 г (43,5%) соединения состава $\{C_6H_5Si(O)_{0,5}(OH)ONi(O)_{0,5}\}_m$.

Хромфенилсилооксан был получен взаимодействием 20 г (0,113 моля) мононатриевой соли фенилсилантриола и 6,52 г (0,0412 моля) безводного $CrCl_3$ в абсолютном спирте. Реакционную смесь отфильтровывали от осадка. Из полученного раствора гексаном высажен продукт состава $[C_6H_5Si(O)_{0,5}(OH)OCr(O)_{0,5}OSi(OH)_2C_6H_5]_2$; выход 12,1 г (62,5%). Продукт представляет собой светло-зеленый рассыпчатый порошок, растворимый в спирте и бензоле. Данные анализа приведены в таблице.

Железофенилсилооксан получен аналогично из 20 г (0,113 моля) мононатриевой соли фенилсилантриола и 6,69 г (0,0412 моля) хлорного железа, растворенных в абсолютном этаноле. Выделен продукт состава $[C_6H_5Si(OH)(O)_{0,5}OFe(O)_{0,5}OSi(OH)_2C_6H_5]_2$; выход 7,84 г (52,1%). Продукт представляет собой светло-коричневый порошок, растворимый в спирте, бензоле.

Титанфенилсилооксан синтезирован аналогично из 13,68 г (0,077 моля) мононатриевой соли фенилсилантриола и 4,01 г (0,021 моля) $TiCl_4$.

Получен продукт состава $[C_6H_5Si(OH)(O)_{0,5}OTi(O)OSi(O)_{0,5}(OH)C_6H_5]_m$ в виде бесцветного порошкообразного вещества, быстро теряющего при хранении способность растворяться в органических растворителях. Данные анализа приведены в таблице.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
2. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 2, 136, 1960.
3. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 4, 216, 1962.
4. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Авт. свид. 125681, 1960; Бюлл. изобретений, 1960, № 2, 35.
5. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 4, 216, 1962.
6. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Авт. свид. 132636, 1960; Бюлл. изобретений, 1960, № 20, 17.
7. К. А. Андрианов, Т. И. Ганина, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 4, 6878, 1962.
8. Англ. пат. 978666, 1964; Chem. Abstrs, 62, 6650, 1965.
9. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1590.
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Труды конференции «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», вып. 2, Ленинградский совнархоз, 1958, стр. 100.
11. M. Bartholin, A. Guyot, Compt. rend. C264, 1694, 1967.
12. M. Bartholin, A. Guyot, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 67, 835, 1970.
13. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.
14. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 653.
15. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, И. М. Колесников, Г. М. Панченко, М. М. Левицкий, Н. Н. Белов, Высокомолек. соед., B17, 149, 1975.
16. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
17. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.
18. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Докл. АН СССР, 118, 1124, 1958.
19. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 4, 216, 1962.
20. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 2, 136, 1960.
21. К. А. Андрианов, Г. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 4, 678, 1962.
22. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь, Высокомолек. соед., 7, 831, 1965.
23. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Л. А. Кондратенко, Высокомолек. соед., 8, 14, 1966.
24. В. Т. Быков, Т. П. Авилова, Н. П. Шапкин, Высокомолек. соед., A12, 724, 1970.