

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 4

УДК 541.64:547.1'125

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ
1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана
к непредельным соединениям**

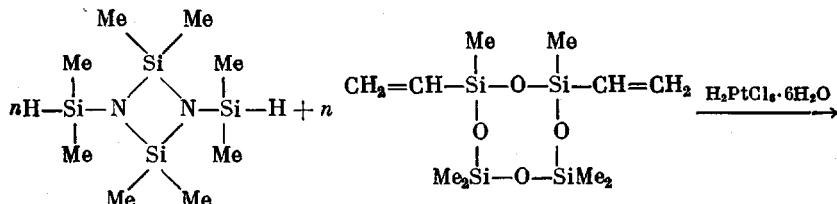
**Андринов К. А., Школьник М. И., Копылов В. М.,
Хананашвили Л. М., Приходько П. Л.**

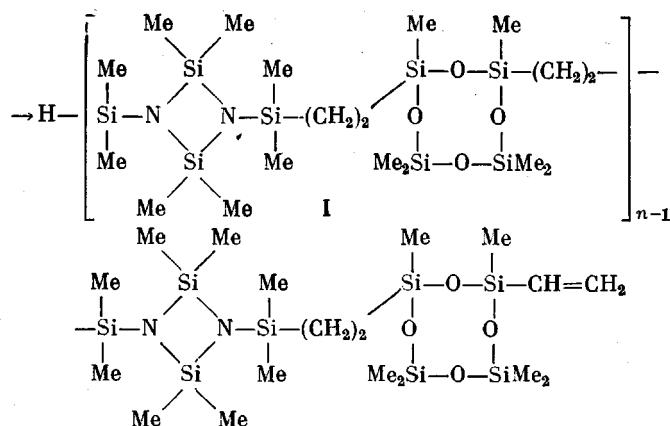
Проведено изучение реакции полиприсоединения 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана к непредельным органическим и кремнийорганическим соединениям. Показано, что 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазан обладает высокой реакционной способностью, но одним из условий реакции является образование промежуточного комплекса катализатора. Изучена термоокислительная деструкция синтезированных полимеров и показано, что введение в полимерную цепь циклодисилазанового фрагмента увеличивает устойчивость к термоокислительной деструкции.

В литературе имеется ряд работ, в которых описаны реакции присоединения гидридограносилазанов, содержащих атом водорода и органические радикалы у атома азота, к непредельным соединениям [1–4]. При этом было найдено, что в отличие от органосилоксанов для органосилазанов характерен ряд особенностей, обусловленных их строением. Так, реакция присоединения гидридограносилазанов, содержащих водород у атома азота, к непредельным соединениям сопровождается побочной реакцией дегидроконденсации [1, 3], а при замене водорода у атома азота в 1,3-дигидротетраметилдисилазане на органический радикал наблюдается сильное уменьшение реакционной способности второй группы Si—H после вступления в реакцию первой такой группы [2].

В настоящей работе проведено исследование реакции полиприсоединения 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана к 1,3-дивинилгексаметилциклотрасилоксану, диаллилизофталату и ацетилену в присутствии платинохлористоводородной кислоты и соединений родия.

1,3-Бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазан вступает в реакцию с 1,3-дивинилгексаметилциклотрасилоксаном в течение нескольких минут при введении в эквимолярную смесь $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде 0,1 M раствора в тетрагидрофuranе и нагревании реакционной смеси до 170°. В результате реакции образуется полимерный продукт с удельной вязкостью 0,28. Реакция идет по следующей схеме:





ИК-спектр образовавшегося полимера I показывает, что в полимерной цепи сохраняются циклодисилазановые и циклотетрасилоксановые фрагменты. Так, в области 1030 cm^{-1} имеется полоса поглощения, характерная для эндоциклической связи $\text{Si}-\text{N}$ скелета Si_4N_2 , а в области $1090-$

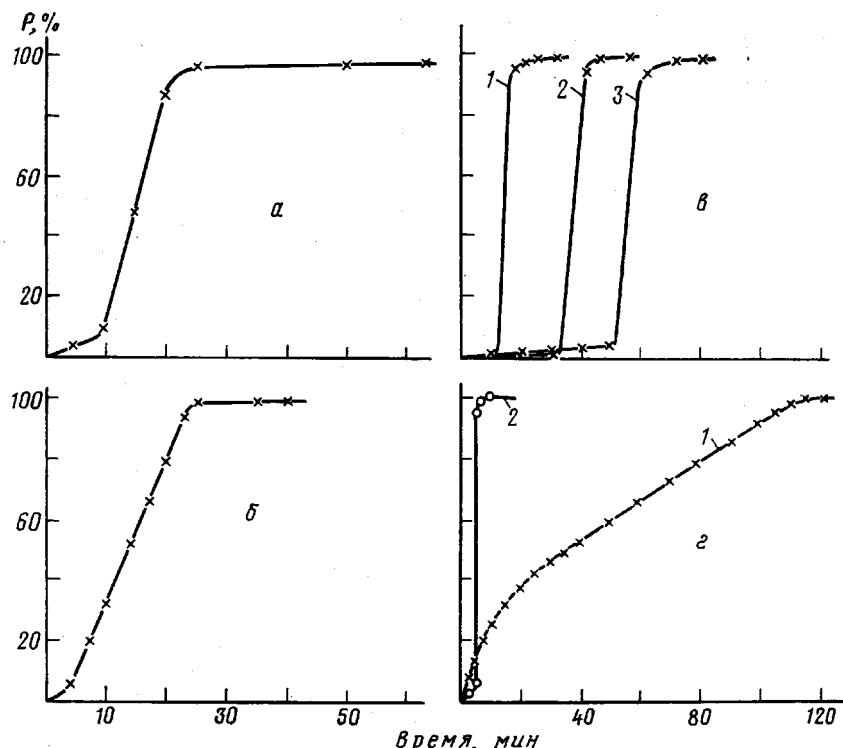
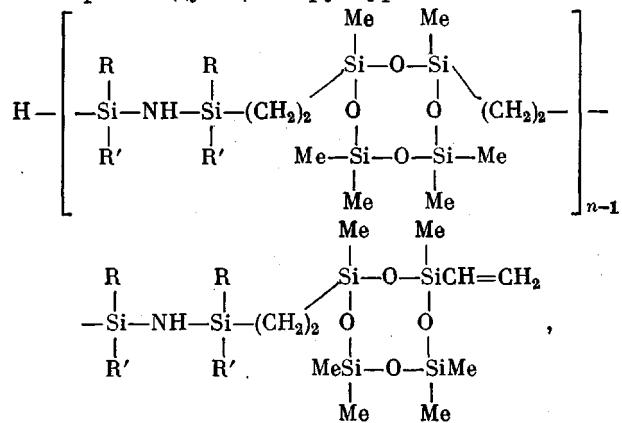


Рис. 1. Изменение во времени конверсии групп $\text{Si}-\text{H}$ в процессе реакции 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилцикодисилазана с 1,3-дивинилхексаметилциклотетрасилоксаном (a) и с диаллилизофталатом (б-г) при температуре 170 (a, б), 150 (1e, 2e, г) и 110° (3e). Катализаторы: a – $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б, 1г – то же, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б, 2г – ацетилацетонаткарбонил родия $1 \cdot 10^{-4}$ (1e, 3e, 2г) и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2г)

1080 cm^{-1} наблюдается полоса, характерная для восьмичлененного силоксанового цикла. Попытки изучить кинетику реакции при 100 и 170° и концентрации катализатора от $1.5 \cdot 10^{-5}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л не увенчались успехом, так как реакция практически не шла при введении катализатора в терmostатированную при этих температурах реакционную смесь. В то же время, как это описано выше, при введении катализатора в холодную

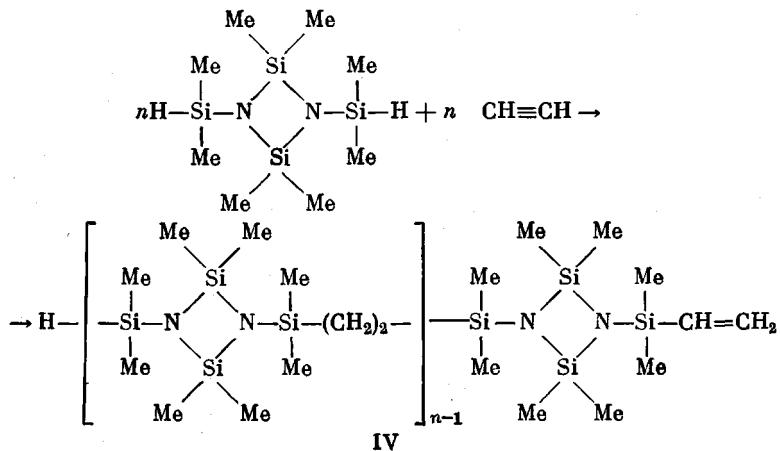
реакционную смесь с ее последующим нагреванием реакция протекает быстро. На рис. 1, а показано изменение во времени конверсии групп Si—H при 170°, когда катализатор введен в холодную реакционную смесь. Видно, что в течение двух минут наблюдается индукционный период, во время которого конверсия не превышает нескольких процентов, а затем происходит резкое увеличение скорости реакции и конверсия достигает 96% за 3 мин. Такое специфическое протекание реакции указывает на то, что ее катализирует только комплекс платины промежуточной валентности, который образуется при восстановлении H₂PtCl₆ в процессе нагревания реакционной смеси. Если восстановление идет при высокой температуре, то комплекс не образуется, так как платаина восстанавливается до нулевой валентности, в которой она не катализирует эту реакцию. Предположение об образовании активного комплекса подтверждается также тем, что реакция не прерывается, если вводить реакционную смесь частями, после того как реакция начнется и реакционная смесь термостабилизируется.

Установлено также, что 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоксидазан менее реакционноспособен, чем 1,3-дигидротетраметилдисилазан и 1,3-дигидро-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилазан. Последние два соединения вступают в реакцию с 1,3-дивинилгексаметилциклотрасилоксаном при концентрации H₂PtCl₆·6H₂O 1,5·10⁻⁵ моль/л и температуре 50° с образованием полимеров следующей структуры:



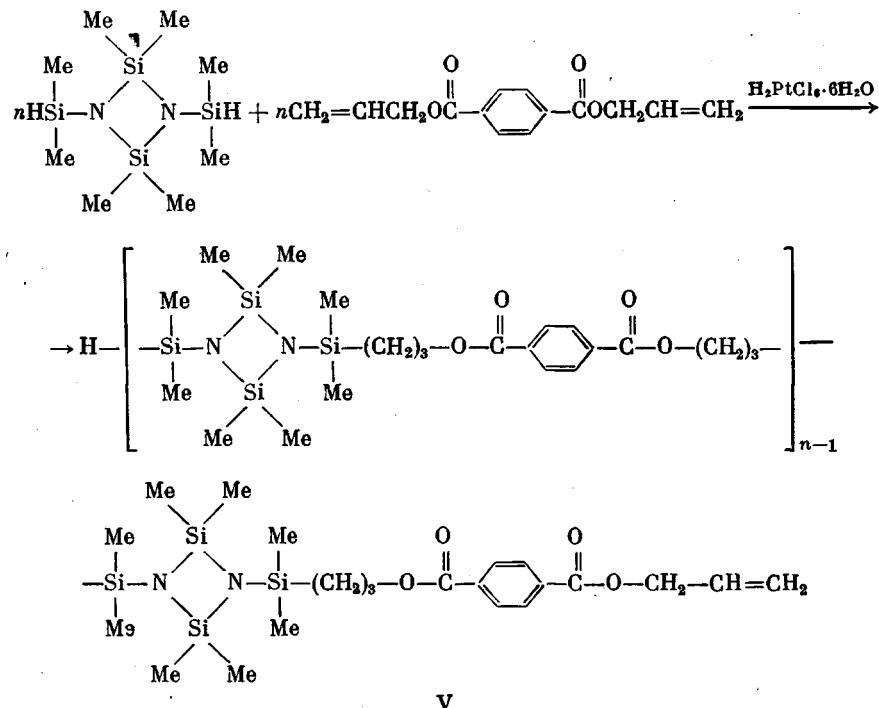
где R=R'=Me (полимер II) и R=Me; R'=Ph (полимер III).

1,3-Бис-(диметилсилил)тетраметилциклоксидазан при 50° в эту реакцию не вступает. Реакцию полиприсоединения 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоксидазана к ацетилену проводили при нормальном давлении в атмосфере ацетиlena



Взаимодействие осуществляли при 170° и концентрации $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через 6 час. в результате реакции образуется вязкий продукт, застывающий при охлаждении и имеющий температуру стеклования 153°. Анализ ИК-спектров этого продукта показал, что в области 1030 cm^{-1} имеется полоса поглощения, соответствующая эндоциклической связи Si—N циклодисилазанового скелета Si_2N_2 . Продукт полиприсоединения растворим в горячем толуоле, но осаждается при охлаждении раствора. Выход полимера после переосаждения из толуола составил 90%.

Реакцию гидридного присоединения к диаллилизофталату проводили в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ацетилацетонатдикарбонила родия в виде 0,1 M растворов в ТГФ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, растворенного в 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклодисилазане. Взаимодействие 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклодисилазана с диаллилизофталатом проходит за 20 мин. до конверсии 98% при введении в эквимольную смесь 1· 10^{-4} моль/л $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и последующем нагревании реакционной смеси до 170°. Из рис. 1, б видно, что если в начале реакции имеется незначительный индукционный период, то в дальнейшем практически до конца процесса наблюдается линейная зависимость конверсии от времени. В результате реакции образуется полимерный продукт с характеристической вязкостью 0,41 дл/г.



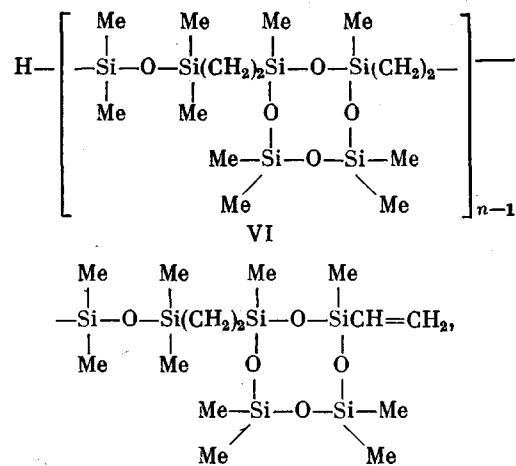
В присутствии ацетилацетонатдикарбонила родия и карбонила родия эта реакция имеет индукционный период, по истечении которого скорость резко возрастает и конверсия по группам Si—H достигает 100% в течение 15–20 сек. Изменение условий проведения процесса и количества катализатора на скорость существенного влияния не оказывает, а только изменяется продолжительность индукционного периода. Так, если при 150° и концентрации ацетилацетонатдикарбонила родия $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 1, в; кривая 1) индукционный период длится 1,5 мин., то при той же температуре и концентрации катализатора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 1, в; кривая 2) индукционный период составляет 3 мин. При уменьшении концентрации катализатора еще на порядок реакция не идет. При темпера-

туре 110° и концентрации катализатора $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л индукционный период увеличивается до 5 мин., после чего происходит быстрое протекание реакции (рис. 1, в; кривая 3). Следует отметить, что в присутствии платинохлористоводородной кислоты при тех же самых условиях (150°, концентрация катализатора $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) реакция протекает значительно медленнее (рис. 1, г; кривая 1), чем в присутствии родиевого катализатора (рис. 1, г; кривая 2). Но следует также отметить и тот факт, что при использовании $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуются более высокомолекулярные продукты, чем в случае родиевых катализаторов. Так, при проведении реакции в присутствии последних значения $[\eta]$ не превышали 0,2 дл/г. Это указывает на то, что при использовании в качестве катализаторов соединений родия в большей степени протекают побочные реакции, такие, как, например, реакция по эфирной связи диаллилизофталата, приводящая к разрыву связи C—O—C и обрыву растущей цепи.

Анализ хода реакций в присутствии родиевых катализаторов показывает, что, по-видимому, одним из важнейших этапов является образование промежуточного комплекса. Когда комплекс образуется, реакции протекают с высокой скоростью.

На основании полученных результатов можно утверждать, что 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазан обладает высокой реакционной способностью, но одним из условий протекания реакции полиприсоединения является образование промежуточного комплекса, что требует соблюдения определенных условий.

Термоокислительную деструкцию синтезированных продуктов изучали на дериватографе ДО-102 в атмосфере воздуха в интервале температур 20–800° при скорости нагревания 5 град/мин. Из рис. 2, а видно, что введение силазанового фрагмента в основную цепь молекулы полимера повышает стойкость полимера к термоокислительной деструкции. Так, в случае карбосилоксанового полимера следующего строения [5]:



использованного для сравнения, 10%-ные потери массы наблюдаются при 310°. Введение в цепь тетраорганодисилазановых фрагментов (полимеры II и III) повышает эту температуру до 380–410°. Еще большая термостабильность наблюдается при введении в полимер третичного атома азота. Для полимера, синтезированного из 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана и 1,3-дивинилгексаметилциклотрасилоксана (полимер I), 10%-ная потеря массы наблюдается при 480°. Результаты ДТА (рис. 2, б) также указывают на увеличение устойчивости полимеров к термоокислительной деструкции при введении в полимерную цепь силазановых и особенно циклодисилазановых фрагментов. Для полимера-аналога VI максимум скорости распада приходится на 500°, в то время как

полимер I с циклодисилазановыми фрагментами имеет максимум в области 570°. Если сравнить результаты ТГА полимеров I, IV и V, содержащих циклодисилазановые фрагменты в основной цепи молекулы, то можно увидеть, что устойчивость к деструкции карбоорганосилазановых полимеров IV и V ниже, чем у полимера I, в котором чередуются циклодисилазановые и циклосилоксановые фрагменты. Так, при температуре 350°

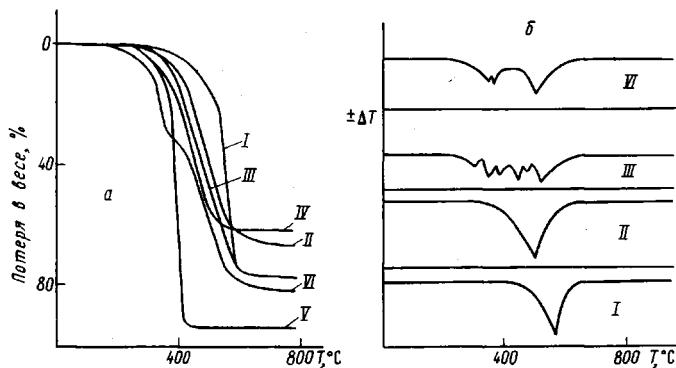


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТА (б). Номера кривых соответствуют номерам полимеров в тексте

карбосилазановые полимеры имеют потери массы около 10%, а для карбосиланосилоксанового полимера они достигают такой же величины при 480°. Подобную термоустойчивость можно отнести только за счет введения в цепь органоциклосилоксановых звеньев.

Исходя из вышеуказанных результатов, можно утверждать, что введение в основную цепь полимера силазановых звеньев, в особенности с третичным атомом азота, повышает термостабильность этих полимеров, а наиболее термостойким является полимер, в котором чередуются циклодисилазановые и циклосилоксановые фрагменты.

Реакция 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклодисилазана с 1,3-дивинилгексаметилциклотетрасилоксаном. В реакционную колбу загружали 5,4 г (0,02 моля) 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклодисилазана, 6,4 г (0,02 моля) 1,3-дивинилгексаметилциклотетрасилоксана и 18 мкл 0,1 M раствора H₂PtCl₆·6H₂O в ТГФ. При перемешивании реакционную смесь нагревали 3,5 часа при 170°. Характеристическая вязкость полимера после прогревания в вакууме при 170°/2 тор составила 0,28 дL/g (толуол, 25°). Найдено, %: C 37,12; H 8,70; N 4,83; Si 38,50. Вычислено для C₁₈H₅₀N₂O₄Si₈, %: C 37,06; H 8,64; N 4,81; Si 38,50.

Реакция 1,3-дигидротетраметилдисилазана с 1,3-дивинилгексаметилциклотетрасилоксаном. В реакционную колбу загружали 3,99 г (0,03 моля) 1,3-дигидротетраметилдисилазана, 9,6 г (0,03 моля) 1,3-дивинилгексаметилциклотетрасилоксана и 20 мкл 0,1 M раствора H₂PtCl₆·6H₂O в ТГФ. Реакционную смесь нагревали 24 часа при 50°. После переосаждения из гексана и вакуумирования при 50°/1 тор получено 12,01 г полимера (86% от теории); [η] в толуоле 0,16 дL/g.

Реакция 1,3-дигидро-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилазана с 1,3-дивинилгексаметилциклотетрасилоксаном. 5,15 г (0,02 моля) 1,3-дигидро-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилазана, 6,45 г (0,02 моля) 1,3-дивинилгексаметилциклотетрасилоксана и 18 мкл 0,1 M раствора H₂PtCl₆·6H₂O в ТГФ нагревали 24 часа при 50°. После переосаждения из гексана и вакуумирования при 50°/2 тор получили 9 г (77% от теории) полимера с [η] 0,30 дL/g (толуол).

Реакция 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклодисилазана с ацетиленом. Смесь 5,4 г (0,02 моля) 1,3-бис-(диметилсилил)тетраметилциклодисилазана и 15 мкл 0,1 M раствора H₂PtCl₆·6H₂O в ТГФ продували ацетиленом, соединили с камерой, наполненной ацетиленом, и нагревали до 170°. Через 6 час. образуется вязкий полимерный продукт, который делается стеклообразным при комнатной температуре. Полимер растворяли в горячем толуоле и фильтровали. При охлаждении полимер высаживался; его высушивали до постоянного веса при 200°/1 тор. Получили 4,95 г (90% от теории) продукта с температурой стеклования 153°. Найдено, %:

C 41,58; H 9,58; N 9,73; Si 38,67. Вычислено для $C_{10}H_{28}N_2Si_4$, %: C 41,61; H 9,77; N 9,70; Si 38,92.

Реакция 1,3-*bis*-(диметилсилил)тетраметилциклокисилазана с диаллилизофталатом. 13,1 г (0,05 моля) 1,3-*bis*-(диметилсилил)тетраметилциклокисилазана, 11,7 г (0,05 моля) диаллилизофталата и 30 мкл 0,1 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в ТГФ нагревали до 170°; через 25 мин. реакция прекращается. Характеристическая вязкость полимера в толуоле составила 0,41 дL/g. Найдено, %: Si 5,11. Вычислено для $C_{22}H_{40}N_2O_4Si_4$, %: Ni 5,50.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, Т. В. Нестерова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 351.
2. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, А. А. Вязьмитинова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1539.
3. Е. П. Лебедев, В. О. Рейхсфельд, Ж. общ. химии, 38, 655, 1968.
4. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, М. И. Школьник, Е. А. Королева, Авт. свид. 472952, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 21.
5. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Докл. АН СССР, 211, 1104, 1973.

THE STUDY OF THE POLYADDITION REACTION OF 1,3-*bis*-(DIMETHYLSILYL)-TETRAMETHYLCYCLODISILAZANE TO UNSATURATED COMPOUNDS

*Andrianov K. A., Shkolnik M. I., Kopylov V. M.,
Khananashvili L. M., Prikhod'ko P. L.*

Summary

The reaction of polyaddition of 1,3-*bis*-(dimethylsilyl)tetramethylcyclodisilazane to unsaturated organic and organosilicon compounds is studied. It is shown that 1,3-*bis*-(dimethylsilyl)tetramethylcyclodisilazane has high reactivity, but one of the reaction conditions is the formation of an intermediate catalyst complex. The thermo-oxidative degradation of the polymers synthesized is studied and it is shown that the introduction of a cyclodisilazane fragment into a polymeric chain increases the stability to thermo-oxidative degradation.
