

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:547.245

α, ω -БИС-(ДИМЕТИЛХЛОРСИЛИЛ) ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Костикова В. Л.,

[Жинкин Д. Я.]

Подробно исследован гидролиз α, ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров, содержащих различное число циклодисилазановых группировок в основной цепи олигомера, в зависимости от условий проведения процесса. Показано влияние кислотности среды, количества гидролизующего агента и порядка смешения исходных компонентов на состав конечных продуктов гидролиза. Изучено влияние числа циклодисилазановых группировок в основной цепи таких олигомеров на их гидролитическую стабильность.

В настоящее время в литературе имеются отдельные сведения [1–3], касающиеся гидролитической стабильности мономерных соединений циклодисилазановой структуры, и полностью отсутствуют данные о гидролитической стабильности олигомерных соединений такой структуры.

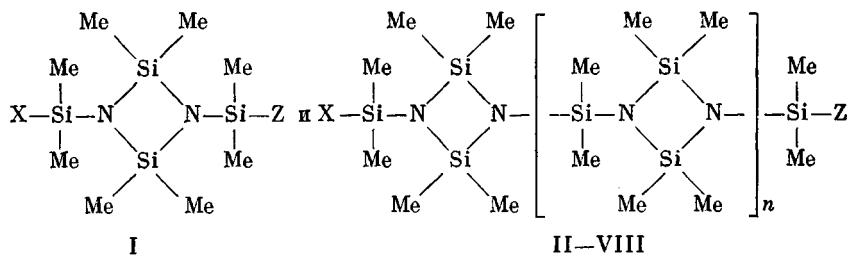
Известно [1], что на гидролиз 1,3-бис-(диметилхлорсилил)-2, 2, 4, 4-тетраметилциклодисилазана (I) влияют pH среды, соотношение между количеством функционального циклодисилазана и гидролизующего агента и порядок их смешения. Также известно, что гидролиз соединения I в присутствии акцептора HCl приводит к образованию 1,3-бис-(диметилгидроксисилил)-2, 2, 4, 4-тетраметилциклодисилазана (I г) или 1-гидрокси-диметилсилил-1-аза-3, 5-диокса-2, 2, 4, 4, 6, 6-гексаметил-2, 4, 6-трисилазациклогексана; при проведении гидролиза этого же соединения как избыточным, так и стехиометрическим количеством воды, но без акцептора в основном образуется смесь полидиметилцикlosилоксанов $(Me_2SiO)_n$ и линейных α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов $HO-[Si(Me_2)O]_m-Si\cdot(Me_2)OH$.

Нами подробно был исследован гидролиз α, ω -бис-(диметилхлорсилил)-замещенных циклодисилазановых олигомеров, содержащих различное количество циклодисилазановых группировок, в зависимости от условий проведения реакции, а также выяснено влияние числа циклодисилазановых группировок в основной цепи олигомера на его гидролитическую стабильность. В связи с тем что при взаимодействии α, ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров с водой выделяется HCl, который в значительной степени ускоряет гидролиз по связи Si—N, эти олигомеры подвергали гидролизу как в присутствии акцептора хлористого водорода, так и без него. В качестве акцепторов HCl были использованы пиридин ($K_b^{298K} 5,6 \cdot 10^{-10}$) и триэтиламин ($K_b^{298K} -5,6 \cdot 10^{-4}$).

Гидролиз α, ω -бис-(диметилхлорсилил) замещенных циклодисилазановых олигомеров II–VIII (табл. 1) и соединения I проводили стехиометрическим (расчет по функциональным хлорсилильным группам у эзоциклических атомов кремния) и избыточным количеством воды в диэтиловом эфире двумя способами. По методу А к раствору олигомера в абсо-

Таблица 1

Исследованные α,ω -бис-(диметилсилил)замещенные циклодисилазановые олигомеры



Соединение	X	Z	n	Соединение	X	Z	n
I	Cl	Cl	—	V	Cl	H Me —N—Si—Cl Me	2
Iгр	OH	OH	—				
II	Cl	Cl	1				
IIгр	OH	OH	1				
III	Cl	H Me —N—Si—Cl Me	1	Vгр	OH	H Me —N—Si—OH Me	2
IIIгр	OH	H Me —N—Si—OH Me	1	VI	Cl	Cl OH	3
IV	Cl	Cl	2	VII	Cl	H Me —N—Si—Cl Me	3
IVгр	OH	OH	2	VIIгр	OH	H Me —N—Si—OH Me	3
				VIII	Cl	Cl OH	4
				VIIIгр	OH		4

лютном диэтиловом эфире при сильном перемешивании постепенно прибавляли соответствующее количество воды (воды с акцептором). По методу Б в смесь соответствующего количества воды (воды с акцептором) и диэтилового эфира при сильном перемешивании постепенно вводили раствор олигомера в абсолютном диэтиловом эфире.

Установлено, что гидролитическая стабильность α , ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров возрастает с увеличением числа циклодисилазановых группировок в линейной цепи молекулы олигомера. Так, при гидролизе олигомеров II—VIII стехиометрическим количеством воды в среде акцепторов HCl (пиридина или триэтиламина) как по способу А, так и по способу Б выход продуктов гидролиза IIг—VIIIг (т. е. когда происходит только замена атомов Cl на OH-группы) составляет 93—99% в отличие от гидролиза мономера I, выход гидроксипроизводного которого резко зависит от основности используемого акцептора HCl и способа осуществления гидролиза (табл. 2).

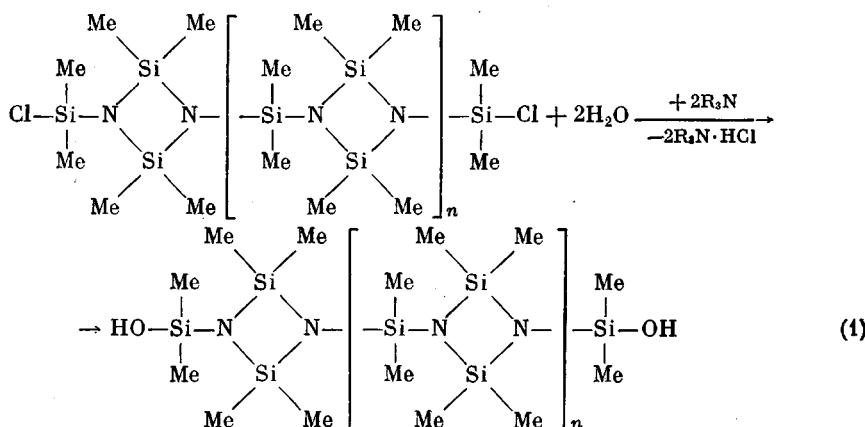
Если гидролиз олигомеров II–VIII проводить избыточным количеством воды в присутствии пиридинина или триэтиламина, то наблюдается частичное разрушение циклодисилазанового кольца у соединений II–III—первых представителей ряда α , ω -бис-(диметилхлорсилил) замещенных циклодисилазановых олигомеров. При этом замена пиридинина на триэтиламин приводит к менее резкому дифференцированию выхода гидроксипроизводных олигомеров в зависимости от способа проведения эксперимента.

Таблица 2

Состав и некоторые характеристики α,ω -бис-(диметилгидроксисилил)замещенных циклодисилазанов

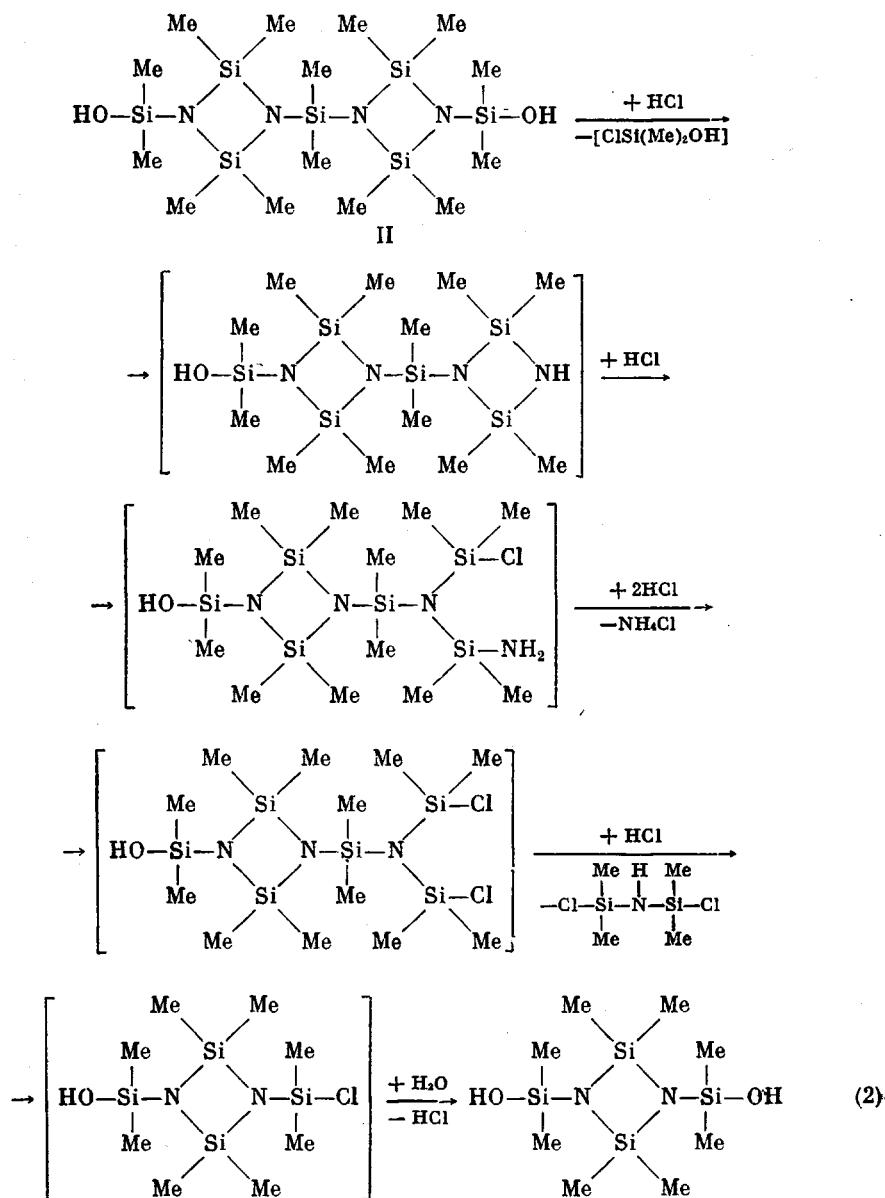
Соединения	n_D^{318} , (т. пл., К)	Значение M , опре- деленное масс- спектро- метриче- ски *	Брутто-формула	Элементный анализ *, %				
				C	H	N	Si	OH
Iг	(399)	294 294,67	$C_8H_{26}O_2N_2Si_4$	32,72 32,60	8,85 8,89	9,48 9,50	38,00 38,13	11,50 11,52
IIг	1,4541	497 497,16	$C_{14}H_{44}O_2N_4Si_7$	33,94 33,82	8,96 8,92	11,30 11,27	39,40 39,55	6,90 6,84
IIIг	1,4559	570 570,35	$C_{16}H_{51}O_2N_5Si_8$	33,81 33,70	9,10 9,01	12,24 12,28	39,40 39,40	5,80 5,96
IVг	1,4497	699 699,66	$C_{20}H_{62}O_2N_6Si_{10}$	34,43 34,33	8,95 8,93	12,00 12,01	40,00 40,15	4,80 4,86
Vг	1,4503	772 772,84	$C_{22}H_{69}O_2N_7Si_{11}$	34,25 34,19	9,00 9,00	12,65 12,69	39,90 39,98	4,50 4,40
VIг	1,4545	902 902,16	$C_{26}H_{80}O_2N_8Si_{13}$	34,66 34,62	8,97 8,94	12,45 12,42	40,40 40,48	3,70 3,77
VIIг	1,4590	975 975,34	$C_{28}H_{87}O_2N_9Si_{14}$	34,50 34,48	9,00 8,99	12,94 12,93	40,30 40,32	3,60 3,49
VIIIг	1,4588	1104 1104,65	$C_{32}H_{98}O_2N_{10}Si_{16}$	34,85 34,79	8,98 8,94	12,70 12,68	40,60 40,69	3,00 3,08
IX	(344)	295 295,65	$C_8H_{25}O_3N_4Si_4$	32,66 32,50	8,54 8,52	4,73 4,74	37,80 37,97	5,80 5,76

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.



мента. Так, гидролиз олигомера II избыточным количеством воды в присутствии пиридина протекает с выходом продукта IIг по способу А 85%, а по способу Б 69,5%. Были также выделены соединения Iг с выходом 6–18,5% и 1-гидроксидиметилсилил-1-аза-3,5-диокса-2,2,4,4,6,6-,тексаметил-2,4,6-трисилазилогексан IX с выходом 5–8%. Гидролиз олигомера II в аналогичных условиях, но в присутствии триэтиламина, приводит к образованию IIг с выходом 90,5 (способ А) и 88% (Б) и соединения Iг с выходом 6,5 (способ А) и 8% (Б).

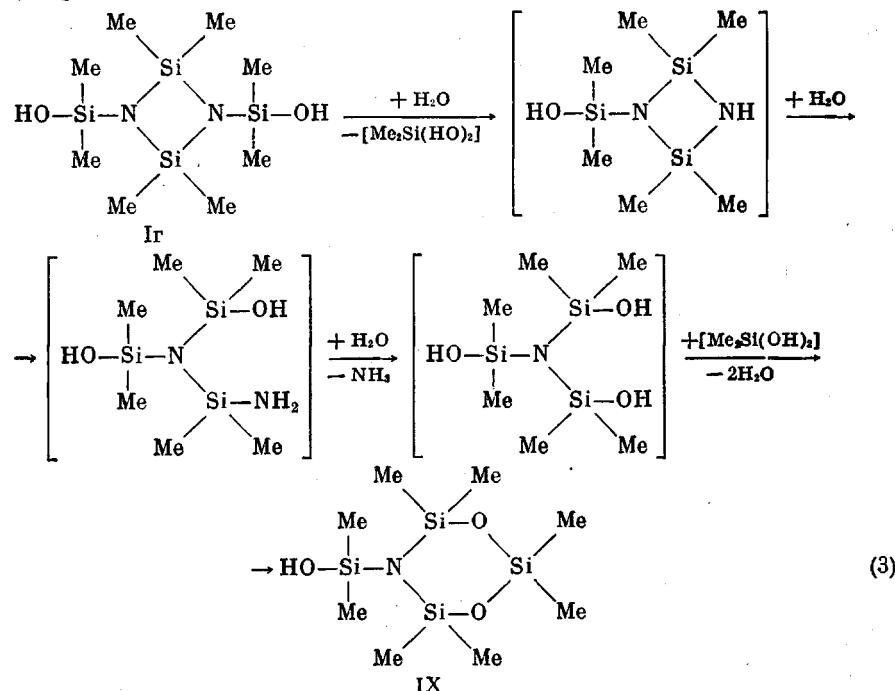
Если проводить гидролиз олигомера II в отсутствии акцептора HCl, то при взаимодействии выделяющегося хлористого водорода с метилцикло-дисилазаном раскрывается одно циклодисилазановое кольцо, очевидно, по следующей схеме:



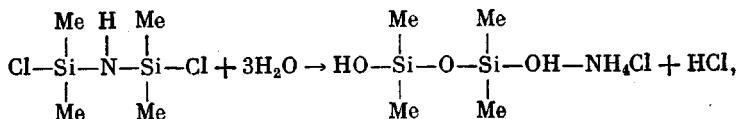
Мы полагаем, что аналогичный процесс происходит и при использовании такого низкоосновного акцептора HCl, как пиридин. В этом случае скорость связывания хлористого водорода незначительна и некоторая его часть успевает прореагировать с продуктами реакции. Этим можно объяснить понижение выхода продуктов гидролиза α , ω -бис-(диметилхлорсилан) замещенных циклодисилазановых олигомеров II–IV с $n < 3$ при использовании в качестве акцептора HCl пиридина.

Дальнейший гидролиз продукта I γ с образованием соединения IX про-

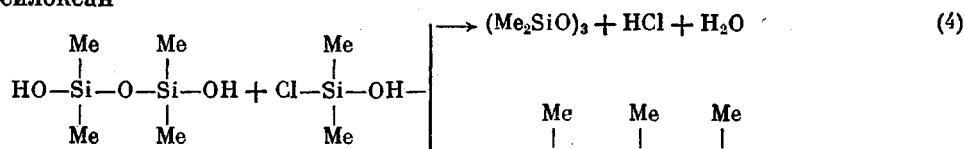
текает, вероятно, по следующей схеме:



Получающийся по схеме (2) 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилязан гидролизуется до 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана ко-



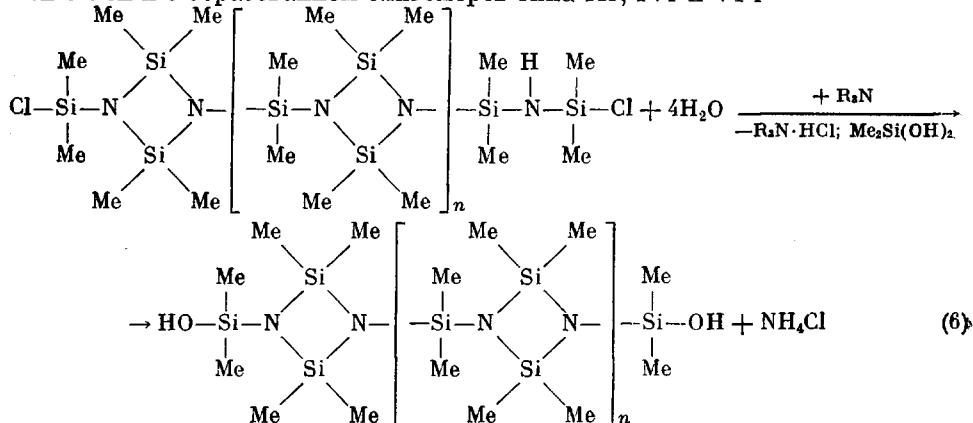
торый образует в результате конденсации октаметилциклотетрасилоксан или при соконденсации с хлордиметилгидроксисилиланом (схема (2)) гексаметилциклотрисилоксан или 1,5-дигидрокси-1,1,3,3,5,5-гексаметилтри- силоксан.



Расщепление циклической структуры наблюдается и при гидролизе олигомера II в избытке воды, в присутствии слабоосновного акцептора HCl (пиридина) при большой продолжительности реакции (1 ч и более). В этом случае среди продуктов гидролиза методом масс-спектрометрического анализа были обнаружены соединение Ig и вышеуказанные продукты его дальнейшего гидролиза.

Увеличение числа циклодисилазановых группировок у олигомеров IV–VIII способствует дальнейшему росту их гидролитической стабильности. При этом гидролиз α, ω -бис-(диметилхлорсилан)замещенных циклодисилазановых олигомеров с $n \geq 3$ в среде различных акцепторов протекает только по функциональным хлорсилановым группам у экзоциклических атомов кремния с заменой их на гидрокси-группы и с сохранением циклодисилазановой структуры (табл. 2).

Следует отметить, что гидролиз α, ω -бис-(диметилхлоросилиц)замещенных циклодисилазановых олигомеров III, V, VII, имеющих линейные силазановые участки цепи, в избытке воды и в присутствии слабоосновного акцептора HCl (пиридин) происходит с разрывом боковой силазановой связи и с образованием олигомеров типа II_n, IV_n и VI_n



Анализ ИК-спектров и спектров комбинационного рассеивания α, ω -бис-(диметилгидроксилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров II_n—VII_n показал, что в спектрах этих соединений сохраняются валентные колебания, характерные для группировки Si₂N₂ (на ИК-спектрах — 1050, 890 и 430 см⁻¹, а в спектрах комбинационного рассеивания — 770, 720 и 460 см⁻¹) и однозначно определяющие циклодисилазановое кольцо.

Элементный и функциональный анализ, результаты определения величин молекулярных масс подтверждают предложенное строение синтезированных соединений (табл. 2).

Молекулярные массы полученных олигомеров были определены криоскопическим методом, а также масс-спектрометрически на масс-спектрометре LKB-2091 фирмы «LKB» (Швеция) с использованием системы прямого ввода при комнатной температуре и ионизирующем напряжении 70 В. Продукты гидролиза соединений I—III анализировали на масс-спектрометре MX-1303 (ионизирующее напряжение 30 В, 473 К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Бочкарев В. Н. Гидролиз 1,3-бис-(диметилхлоросилиц)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана и 1,3-бис-(диметиламиносилиц)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана. — Ж. общей химии, 1975, т. 45, № 11, с. 2455.
2. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Гидролиз 1-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлоросилицциклодисилазана. — Ж. общ. химии, 1977, т. 47, № 7, с. 1536.
3. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Аносов В. П. Свойства 1,3-бис-(дифенилсилиц)замещенных тетрафенилциклодисилазанов. — Ж. общ. химии, 1977, т. 47, № 9, с. 2089.

Поступила в редакцию
26.III.1980.

α, ω -BIS-DIMETHYLCHLOROSIYL-SUBSTITUTED CYCLODISILAZANE OLIGOMERS

Varezhkin Yu. M., Morgunova M. M., Kostikina V. L.,

[Zhinkin D. Ya.]

S u m m a r y

The hydrolysis of α, ω -bis-dimethylchlorosilyl-substituted cyclodisilazane oligomers containing various number of cyclodisilazane fragments in the main chain of oligomer has been studied in details depending on conditions of hydrolysis. The influence of acidity of a medium, amount of hydrolyzing agent and order of mixing of initial components on composition of hydrolysis products is shown. The influence of number of cyclodisilazane fragments in the main chain on the hydrolytic stability of oligomers was studied.