

УДК 541.64:547.245:542.94

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНОСИЛАЗАНОВ

*Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В.,
Толчинский Ю. И.*

Изучена поликонденсация триметилтрифенилциклотрисилазана и триметилтривинилциклотрисилазана в присутствии в качестве катализаторов KOH, щелочных металлов и их органодисилиамидов. Предложен радикальный механизм замещения органических групп, связанных с атомом кремния, на дисилиламинную, приведены некоторые экспериментальные данные, подтверждающие этот механизм. Показано, что при пиролизе синтезированных олигомеров имеет место развитие радикальных реакций с образованием вторичных полимерных структур.

Каталитическая поликонденсация органосилазанов (реакция Андрианова) была впервые проведена на диметилциклосилазанах [1] и далее изучена в ряде работ [2–7], в которых было показано, что она имеет общий характер для органосилазанов, т. е. протекает с преимущественным выделением углеводородов и некоторого количества аммиака и образованием полициклических олигомерных продуктов или полимеров, содержащих в структуре молекул трисилилзамещенный атом азота. Одновременно было предложено несколько вариантов механизма этой реакции [1, 6, 8], однако все они сводились к нуклеофильному замещению углеводородных групп у атома кремния дисилиламинной группой. Тем не менее в ряде работ указывалось на выделение в этой реакции незначительных количеств водорода и углеводородов, образование которых трудно интерпретировать с позиций нуклеофильного замещения [3, 5, 7]. В настоящей работе нам представлялось интересным проследить на примере каталитической конденсации метилфенил- и метилвинилициклосилазанов влияние различных факторов на промежуточные и конечные свойства реагирующей системы с целью выявления некоторых деталей механизма этой реакции и определения структуры образующихся олигомеров.

Каталитическую поликонденсацию изучаемых соединений проводили по методике, описанной в работах [1, 2]. Основные параметры реакции триметилтрифенилциклотрисилазана (I), с т. пл. 62° и свойства получающихся олигомеров приведены в таблице. Выделение жидких и газообразных продуктов прекращалось через 5–6 ч. Из экспериментальных данных видно, что температура размягчения метилфенилолигосилазанов (II), молекулярные массы, элементный анализ и количество выделившегося бензола зависят от температуры реакции, количества и химической природы катализатора и от присутствия в системе других веществ. Температура реакции почти не влияет на количество выделяющегося аммиака, но оно зависит от содержания и типа катализатора. Кроме бензола и аммиака в продуктах реакции найдены хроматографически незначительные количества водорода и метана.

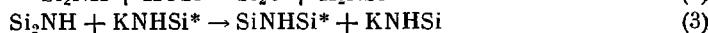
Поликонденсацию триметилтривинилциклотрисилазана (III) с т. кип. 133,322 Па проводили при 200° в присутствии 1% KOH или металлического натрия, диспергированного в толуоле. В результате реакции в пер-

вом случае выделилось 0,31 моль NH_3 и 1 моль C_2H_4 на 1 моль соединения III и незначительное количество CH_4 , во втором — 0,06 моль NH_3 и 1,1 моль C_2H_4 на 1 моль соединения III. Полученные олигомеры имели температуру размягчения 101–117 и 78–85° соответственно. При нагревании метилвинилолигосилазанов (IV) при температуре выше 200° они теряют плавкость и частично растворимость. Молекулярная масса образца, полученного с KOH не превышала 1000, однако после осаждения олигомера этиловым спиртом из бензола (выход 38%) молекулярная масса повысилась до 2700.

Условия реакции, состав и некоторые свойства олигомеров на основе соединения I

Температура реакции, °С	Катализатор (содержание, %)	$[\text{NH}_3]$, моль/л	$[\text{C}_2\text{H}_4]$, (по данным ЯМР, моль C_2H_4 / моль 1)	$T_{\text{пл}}$ (в кипильнике)	T_c (в термо- механических измерениях)	M (аббузиро- скопия, бен- зол)	Элементный анализ, %			
							C	H	Si	N
200	KOH (1,0)	0,20	1,57	105–118	103	1030	54,05	6,11	26,18	12,85
225	KOH (1,0)	0,20	1,66	149–163	150	1240	51,79	6,25	27,04	12,62
250	KOH (1,0)	0,19	1,80	229–243	187	1740	48,20	6,05	29,10	13,25
275	KOH (1,0)	0,21	1,85	242–253	200	2360	47,83	6,09	29,24	13,10
300	KOH (1,0)	0,22	1,90	288–299	266	2450	47,73	6,06	29,92	13,25
250	KOH (10,0)	0,48	1,77	238–245	—	—	46,26	5,82	27,47	11,86
	KOH (0,1)	0,21	1,55	164–174	—	1600	52,63	6,32	27,40	11,72
	KOH (1,0) + + PhOPh (20,0)	0,23	—	350	—	5500	44,11	5,72	32,42	11,86
	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ (1,0)	0,23	1,50	233–242	—	1890	49,65	5,87	28,98	12,98
	Na (1,0)	0,11	1,55	193–201	—	2950	50,25	6,01	28,68	13,49

На основании лит. данных [1–8] и результатов, полученных нами, схему взаимодействия органосилазанов с KOH и последующие реакции можно представить следующим образом:

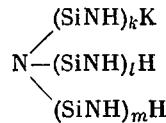


Кроме того, возможна протон-катион-обменная реакция между первичными и вторичными аминогруппами [9]

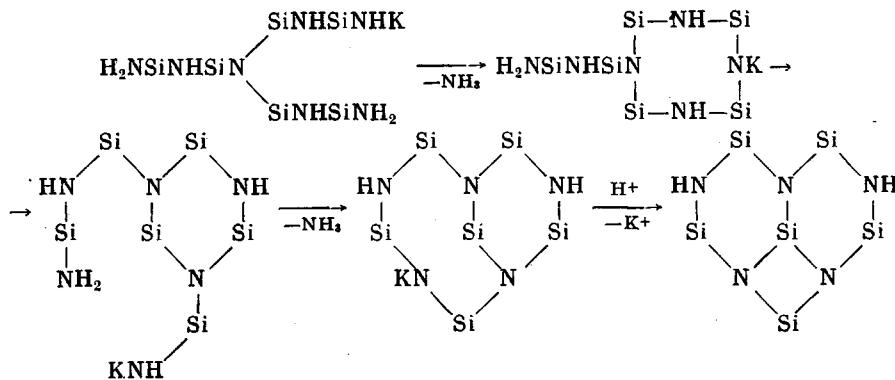


Образующиеся в процессе реакции силиламиды калия, по-видимому, легко раскрывают силазановые циклы. Однако высокая склонность к обратной реакции (циклизации) приводит к равновесному содержанию циклических и линейных силазанов $\text{H}_2\text{N}-(\text{SiNH})_n-\text{K}$ в реакционной смеси на первой стадии реакции. Наличие в системе свободных NH_2 -групп подтверждается ИК-спектрами. Так, в спектрах проб, отобранных при конденсации соединения I через 10 и 60 мин, имеются полосы поглощения с волновым числом 1550 cm^{-1} , характерные для деформационных колебаний группы NH_2 . Линейные органосилазаны вступают в конденсационные реакции с образованием дисилиламидов калия, которые, раскрывая сила-

зановые циклы, приводят к разветвленным системам типа



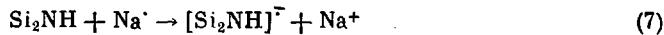
Они также вступают в реакции раскрытия циклов, циклизации и конденсации с образованием циклов с линейными ответвлениями. Подобные соединения способны к анионной перегруппировке [10], в результате которой образуются циклы меньшего размера с двумя линейными ответвлениями. Суммарная длина этих ответвлений определяет структуру образующегося бициклического соединения. Один из возможных вариантов перечисленных превращений приведен на схеме



Далее имеет место собственно конденсация с выделением углеводорода и с образованием трициклических соединений, которые были выделены из реакционной смеси в работе [4]. В случае метилфенильных и метилвиныльных циклов, исследуемых в настоящей работе, выделить индивидуальные би- и трициклические соединения не удается, однако данные ИК-спектров указывают на наличие четырехчленных циклических фрагментов в составе получающихся олигомеров. Так, сильно уширенная полоса поглощения, характерная для валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{N}$, имеет плечо при 880 cm^{-1} , которое является неразрешенной полосой, относящейся к валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{N}$ в четырехчленном цикле. Количество трициклических фрагментов, входящих в состав олигомеров, можно примерно оценить по выделяющемуся в результате реакции амиаку.

Нетрудно представить механизм образования полициклических соединений и выделения амиака при конденсации органоциклосилазанов в присутствии дисилиламидов щелочных металлов. Здесь из цепи реакций (1)–(6) выпадают первые две, не нарушая общей схемы. Однако в случае применения в качестве катализатора щелочных металлов, которые не металлируют органосилазаны, возникает трудность в понимании механизма катализа.

Известно, что алкилфенилсиланы, некоторые дисилоксаны и дисилазаны при восстановлении металлическим калием дают анион-радикалы [11]. Механизм распада их до конца не изучен, хотя указывается, что в продуктах распада найдены бензол, дифенил, силилбензол и другие соединения. По-видимому, в нашем случае также возможно образование анион-радикалов по схеме



Распад образовавшегося анион-радикала может проходить по-разному, например



Однако существенно, что в результате распада образуются силиламиды натрия, которые далее ответственны за выделение аммиака по реакциям (3)–(5), и свободные радикалы. Дальнейшие превращения легко представить как цепной процесс радикального замещения органических групп у атома кремния



Дисилиламидный радикал и его свойства недавно были описаны в работе [12], где отмечена его высокая реакционная способность в реакциях замещения. Естественно, что он может стабилизироваться за счет протонов органических групп с образованием силилметильных или силилфенильных радикалов, которые, в свою очередь, отрывают протон от связи N–H. В случае атаки силилметильных или силилфенильных радикалов на атом кремния возможно образование метиленовых или фениленовых мостиков. Так, в ИК-спектрах продуктов каталитической конденсации соединений I и III в присутствии KOH найдена слабая полоса поглощения с максимумом 2860 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний связи C–H в метиленовой группе. Тем не менее каталитическая конденсация протекает селективно и в основном может быть описана реакциями (10) и (11).

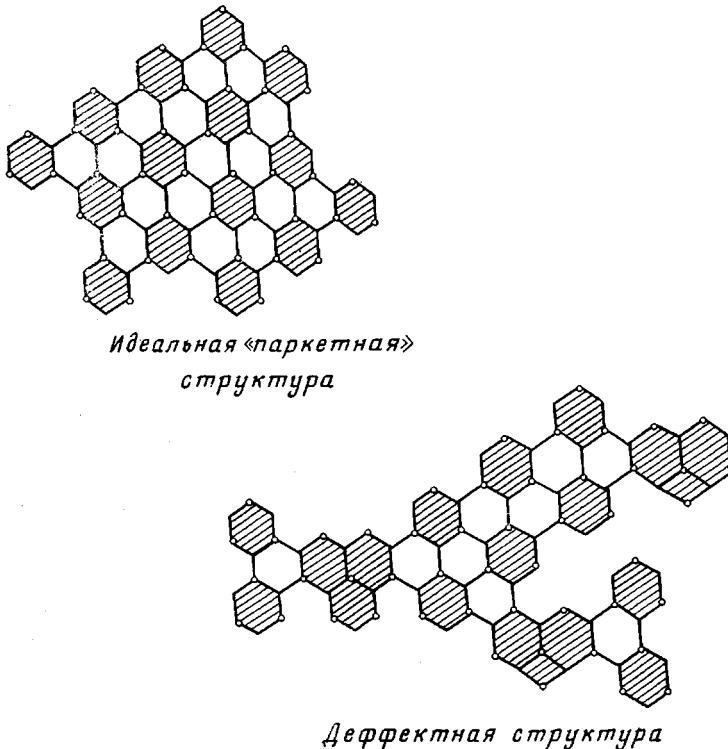
Процесс инициирования реакции радикального замещения при использовании в качестве катализатора дисилиламидов щелочных металлов или KOH не совсем изучен. Можно лишь сделать предположение о термогомолитическом разрыве связи азот – металл, или о генерировании радикалов в результате окислительно-восстановительных реакций. Как можно видеть из таблицы, величина отношения доли реакций (1)–(6) и (7)–(11) в данном случае больше, чем при использовании в качестве катализатора металлического натрия. Для соединения III разница становится еще более существенной. Так, количество выделившегося аммиака при взаимодействии с KOH в 5 раз превышает то, которое выделяется с чистым металлом. При этом количество выделившегося этилена меняется незначительно. Это, по-видимому, связано с невысокой концентрацией силиламидов металлов, ответственных за реакции (3)–(5) в случае чистых металлов. Стационарная же концентрация радикалов в обоих случаях не должна существенно различаться.

Органоолигоциклосилазаны, полученные в присутствии KOH и резко охлажденные до комнатной температуры в вакууме (133, 322 Па) дают сигнал в спектре ЭПР, что свидетельствует о наличии парамагнитных частиц даже в продуктах реакции – скорее всего силилметильных радикалов, стабилизация которых обусловлена жесткой полициклической структурой молекул олигомера.

Для экспериментальной проверки радикального механизма было исследовано влияние ингибиторов и замедлителей радикальных реакций на каталитическую конденсацию органосилазанов в присутствии KOH. Оказалось, что гидрохинон ингибирует эту реакцию. Проведение ее в атмосфере кислорода (скорость пропускания O_2 0,4 л/ч) замедляет выделение углеводорода в ~ 2 раза. Сера полностью гасит процесс. В присутствии 3% FeCl_3 не наблюдается выделения углеводородов. При проведении реакции в дифенилоксиде молекулярная масса образовавшегося олигомера значительно выше, чем ММ олигомера, полученного без него. Кроме того, элементный анализ образца показывает, что содержание в нем кислорода (по разности) $\sim 6\%$, а так как повышенное содержание кислорода в олигомере

возможно только за счет кислорода дифенилоксида, то это также подтверждает радикальный характер процесса.

Таким образом, результаты, полученные нами, и литературные данные свидетельствуют о большой вероятности радикального механизма отрыва углеводородных групп при каталитической конденсации органосилазанов. При этом выделение аммиака и образование бициклических промежуточных соединений происходит, несомненно, по анионному механизму. Наличие двух типов реакций оказывает существенное влияние на структуру органоолигоцикlosилазанов. В идеальном случае выделения только углеводородов мы имели бы «паркетную» структуру олигомеров (темные точки — атом кремния, а три связи, сходящиеся в одну точку, — азот).



Но так как в смеси образуются трициклические конденсированные системы, мы получаем дефектные «паркетные» структуры, что находится в соответствии с общей теорией разновненности синтетических высокомолекулярных соединений [13]. Более того, дефектность усугубляется образованием углеводородных мостиков.

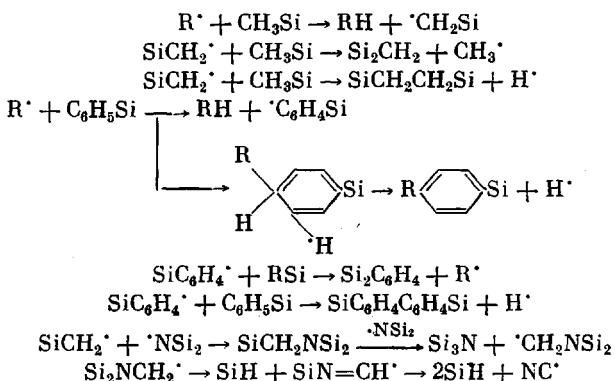
Исследование поведения синтезированных олигомеров при температурах выше температуры синтеза в инертной среде методами термического анализа показало, что по мере повышения температуры имеет место постепенное развитие радикальных реакций.

Термическую деструкцию изучали с помощью динамического ТГА на электронных термовесах Б-60 фирмы «Setaram» при скорости подъема температуры 5 град./мин. Анализ газообразных продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, газовый кран-дозатор которого подключали к выходу термовесов. Колонки, заполненные «Рагорас-Q» (1 м×3 мм) и активированным углем АГ-3 (2 м×3 мм), были соединены последовательно. Исследование термических превращений проводили также методами пиролитической газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. Деструкция полимера происходила в пиролитической ячейке конструкции Дзержинского филиала ОКБ; летучие продукты поступали в хроматограф «Цвет-100»; для их идентификации использовали несколько неподвижных фаз: 5% Е-30 на хроматоне, молекулярные сита 5 Å, полисорб-І.

При пиролизе соединения II (т. размягч. 300°) основным продуктом при 350° является бензол. Повышение температуры выше 350° приводит к выделению метана и толуола. Общее количество толуола по отношению к бензолу при 650° не превышает 10%. Кроме указанных углеводородов образуются небольшие количества дифенила (~1%), этана и др. Выше 450° начинается выделение водорода. Максимальная скорость выделения водорода достигается при 740, а метана — при 600° (рисунок). По данным динамического ТГА, в инертной атмосфере общие потери веса образца не превышают 25%.

Исследование образцов II с различными температурами размягчения и, следовательно, с различным исходным соотношением фенильных и метильных групп показало, что соотношение летучих продуктов пиролиза в значительной степени определяется химическим составом образца. Если реакцию получения олигомеров не довести до максимального выделения бензола, то в процессе пиролиза его количество будет значительно превышать выход остальных продуктов.

При пиролизе промытого образца, в котором содержание катализатора уменьшено в ~10 раз, соотношение летучих продуктов то же, что и в исходном образце. Вообще следует отметить, что в присутствии катализатора во всех исследованных образцах образование углеводородов начинается при более низких температурах по сравнению с типичными силоксанами [14]. По-видимому, имеет место инициирование радикальных реакций по той же схеме, что и на стадии синтеза. Далее протекают реакции (9), (10) и другие радикальные процессы

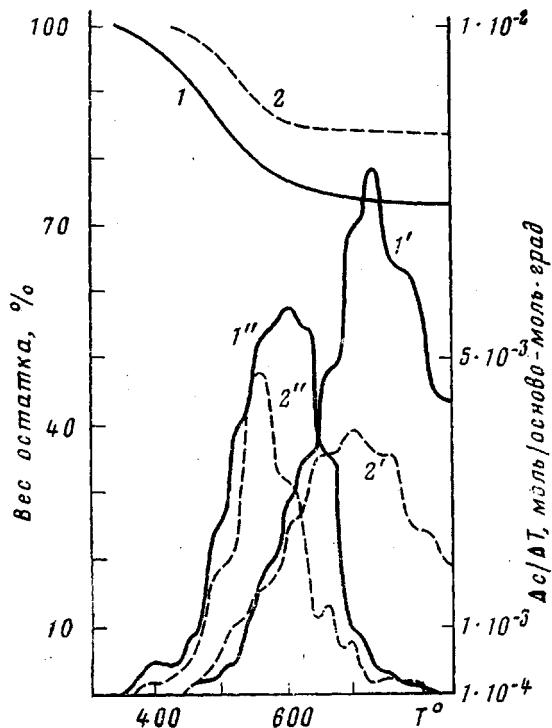


При температурах выше 700° имеет место реакция



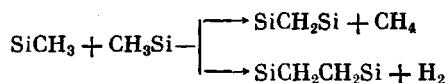
Протекание этих реакций подтверждается данными ИК-спектров. Так, в ИК-спектре зольного остатка образца, прогретого при 300°, появляется новая полоса при 2189 см⁻¹, которая может быть отнесена к ν_{Si—H}. В ИК-спектре зольного остатка образца, прогретого при 400°, имеется слабая полоса 2243 см⁻¹, которая, возможно, связана с валентными колебаниями связи C=N. По мере увеличения температуры прогревания образцов в ИК-спектрах их зольных остатков увеличивается интенсивность полос 1460 и 2860 см⁻¹, относящихся к δ_{as}CH₂ и ν_{C-H} в CH₂-группе. Происходит также уменьшение интенсивности полос поглощения связей N—H, Si—R и C—H и расширение полосы поглощения связи Si—N, имеющей максимум при 960 см⁻¹. Наиболее существенные изменения в ИК-спектрах происходят при температурах 500–700°, что, по-видимому, объясняется перестройкой сплаванового скелета молекул, характеризующейся смещением полосы поглощения связи S—N в более длинноволновую область спектра. При этом исчезают полосы поглощения связей Si—Me и Si—Ph.

В случае соединения IV основными продуктами пиролиза являются метан и водород. Выделение их происходит при более высоких температурах, чем для соединения II (рисунок). Как указано выше, при пиролизе соединения II имеет место радикальная полимеризация по винильной группе. Одновременно протекают другие радикальные реакции, характерные для данного класса олигомеров. Основной вклад в материальный баланс



Кривые ТГА (1, 2) и дифференциальные кривые выделения H_2 (1', 2') и CH_4 (1'', 2''); 1-1'' – соединение II, 2-2'' – IV

процесса пиролиза вносят реакции, сокращенно изображенные ниже



При этом каждая метильная группа при температурах 850° дает в сумме 0,5 молей водорода и метана [15]. Действительно, при пиролизе соединения II, полученного в присутствии 1% KOH и переосажденного из бензольного раствора этанолом, выделяется 0,59 водорода и 0,98 моль/осново-моль метана, что в сумме составляет 1,57 моль/осново-моль и соответствует содержанию 3,14 моль/осново-моль метильных групп в исходном образце. Исходный образец по величине конверсии и элементному анализу содержит 3 моль/осново-моль метильных групп, что находится в близком соответствии с результатами термоанализа. Как видно из кривых ТГА (рисунок), термообработка органолигоцикlosилазанов в инертной среде приводит к образованию с высокими выходами устойчивых вторичных полимерных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андранинов К. А., Румба Г. Я.* О катализитической полимеризации гексаметилциклотрисилазана и октаметилциклотрасилазана.— Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 7, с. 1060.
2. *Андранинов К. А., Котрелев Г. В.* О катализитической полимеризации trimethyltrifenyliциклотрисилазана.— Высокомолек. соед., 1964, т. 4, № 6, с. 691.
3. *Andrianov K. A., Ismailov B. A., Kononov A. M., Kotrelev G. V.* Reactions of organocyclosilazanes with electrophilic and nucleophilic reagents.— J. Organ. Chem., 1965, v. 3, № 2, p. 129.
4. *Andrianov K. A., Kotrelev G. V.* Synthesis and properties of organocyclosilazanes.— J. Organ. Chem., 1967, v. 7, № 2, p. 217.
5. *Андранинов К. А., Кононов А. М., Макарова Н. Н.* О катализитической полимеризации метил(фенил)дисилазанов.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 624.
6. *Andrianov K. A., Kotrelev G. V., Kamaritsky B. A., Unitsky I. H., Sidorova N. I.* Nucleophilic reactions of organocyclosilazanes of different structure.— J. Organ. Chem., 1969, № 1, p. 51.
7. *Андранинов К. А., Ильин М. М., Таланов В. Н., Константинова М. В., Жураковская И. И.* Получение органосилазановых полимеров реакцией анионной конденсации органотрисилазанов.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 128.
8. *Румба Г. Я., Май Л. А.* О природе связей кремний — азот в силазанах.— Изв. АН ЛатвССР. Серия химич., 1964, № 1, с. 23.
9. *Андранинов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М.* О реакциях алкилсилазанов с щелочным калием и метилатом калия в метаноле.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2, с. 321.
10. *Breed L. W.* Anionic rearrangement of a cyclotrisilazane to a cyclodisilazane.— Inorgan. Chem., 1968, v. 7, № 9, p. 1940.
11. *Макаров И. Г., Казакова В. М.* Изучение строения анион-радикалов кремнийорганических соединений.— Ж. структ. химии, 1968, т. 9, № 3, с. 996.
12. *Roberts B. R., Winter I. N.* Generation and some reactions of the bis(trimethylsilyl)amin radical.— J. Chem. Soc., Commun., 1978, v. 13, с. 545.
13. *Коршак В. В.* Разновидность полимеров в связи с механизмом реакций их образования.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1179.
14. *Андранинов К. А., Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И., Астрапов Б. А.* Термическая деструкция циклонинейных карборансилоксанов.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 895.
15. *Андранинов К. А., Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И., Макарова Н. Н., Мукбаниши О. В.* Термическая деструкция циклонинейных полиоргансилоксанов.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1387.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.III.1980

CATALYTIC POLYCONDENSATION OF ORGANOSILAZANES

*Zhdanov A. A., Kotrelev G. V., Kazakova V. V.,
Tolchinskii Yu. I.*

Summary

The polycondensation of trimethyltrifenylicyclotrisilazane and trimethyltrivinylcyclotrisilazane in the presence of KOH, alkali metals and their organodisilylamides as catalysts has been studied. The radical mechanism of substitution of organic groups linked with silicon atom by disilylamine group is proposed. Some experimental data confirming this mechanism are given. The development of radical reactions with formation of secondary polymer structures during the pyrolysis of synthesized oligomers is shown.