

УДК 541.64:547.1'128

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛФОСФИТА
И ДИЭТИЛФОСФИНОКСИДА
С ВИНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ**

Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И.

Исследовано взаимодействие диэтилфосфита и диэтилфосфиноксида с винилсодержащими органоциклоксилоксанами в присутствии перекисных инициаторов, УФ-облучения и без инициаторов при 20, 80 и 145°. Реакция органоциклоксилоксанов, содержащих винильную группу, с диэтилфосфитом и диэтилфосфиноксидом протекает по двум направлениям: с разрывом силоксановой связи цикла под воздействием фосфорного компонента и с присоединением диэтилфосфита и диэтилфосфиноксида по двойной связи силоксанового компонента. Присоединение диэтилфосфита к винильной группе происходит только в присутствии перекисных инициаторов, тогда как диэтилфосфиноксид присоединяется как в присутствии инициаторов, так и без них при 80°, а также под воздействием УФ-облучения.

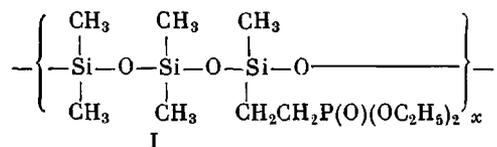
Известно [1—3], что при взаимодействии алкилвинилдиэтоксисиланов с диалкилфосфитами в присутствии перекиси *трет*-бутила происходит присоединение диалкилфосфитов по двойной связи винилсиланов. Известно также [4], что вторичные фосфины, фосфинсульфиды и фосфиноксиды легко и количественно могут быть присоединены к винил- и аллилкремнийорганическим соединениям. Эти реакции протекают при нагревании и в отсутствие инициаторов, однако при наличии их ускоряются. Еще удобнее присоединение протекает при УФ-облучении при комнатной температуре.

В настоящей работе нами исследована реакция присоединения диэтилфосфита (ДЭФ) — $(C_2H_5O)_2P(O)H$ и диэтилфосфиноксида (ДЭФО) — $(C_2H_5)_2P(O)H$ к винилсодержащим органоциклоксилоксанам в присутствии перекисных инициаторов и под действием УФ-облучения.

При взаимодействии пентаметилвинилциклотрисилоксана (ПМВС) с ДЭФ при 145° в присутствии перекиси *трет*-бутила и равномольном соотношении исходных компонентов было установлено, что через 10 ч образуется вязкая неперегоняющаяся жидкость с $\eta_{уд} = 0,03$ (1%-ный раствор в толуоле) и с содержанием фосфора 6,37% (вычислено 8,35%).

Контроль за реакцией осуществляли с помощью ГЖХ. Уже через 2 ч после начала реакции на хроматограмме отсутствует пик, соответствующий ПМВС, а через 10 ч на хроматограмме не обнаруживаются уже оба исходных вещества.

При мольном соотношении ПМВС : ДЭФ = 1 : 1,5 и тех же условиях было получено аналогичное вязкое неперегоняющееся масло, которое по данным элементного анализа и ЯМР-спектроскопии имело брутто-формулу



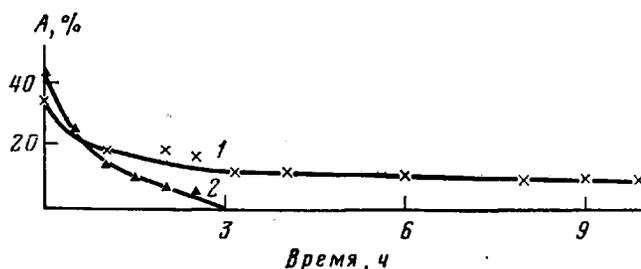
При проведении реакции ПМВС с ДЭФ при 145° в отсутствие инициатора с помощью ГЖХ удалось установить, что через ~2 ч после начала реакции на хроматограмме отсутствует пик, соответствующий ПМВС. При перегонке продуктов этой реакции было установлено, что ДЭФ отгоняется, а оставшаяся в кубе вязкая жидкость не содержит фосфора и соотно-

шение протонов H_{CH_2} : $H_{CH=CH_2}$ по данным ЯМР остается близким к соотношению этих протонов в исходном цикле (до реакции 5 : 1, после реакции 6,7 : 1).

На основании этих опытов мы пришли к выводу, что реакция ПМВС с ДЭФ протекает по двум направлениям: разрыв силоксановой связи под воздействием ДЭФ (эта стадия протекает быстрее) и присоединение ДЭФ по двойной связи, которое происходит медленнее и только в присутствии перекиси.

Аналогичное явление мы наблюдали при взаимодействии гептаметилвинилциклотетрасилоксана (ГМВС) с ДЭФ в тех же условиях реакции. Разница состояла только в продолжительности реакции: она увеличивалась до 15 ч, а время полного истощения цикла сдвигалось с 2 до 8 ч.

Продукт, полученный в результате присоединения ДЭФ к ПМВС, подвергли дальнейшей термообработке. Так, нагревание при 100° в вакууме



Исчерпывание исходных продуктов А в процессе реакции при 145° в присутствии перекиси трет-бутила: 1 — ДЭФ, 2 — ПМВС

в течение 12,5 ч не привело к увеличению вязкости полученного продукта (до нагревания $\eta_{уд} = 0,065$, через 12,5 ч $\eta_{уд} = 0,065$).

Повышение температуры до $150-170^\circ$ приводило лишь к образованию нерастворимых продуктов: при 150° через 5 ч, при 170° — через 2 ч.

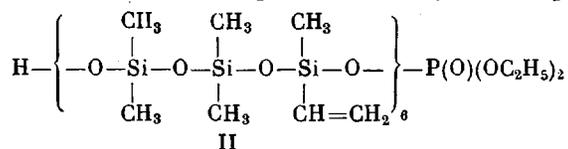
С помощью ГЖХ мы попытались оценить этот процесс количественно. В результате этих исследований выяснилось, что уже в первой пробе обнаружено наличие только $\sim 40,0\%$ исходного ПМВС и $35,0\%$ ДЭФ (рисунок), т. е. уже при введении пробы исходной смеси в хроматограф при температурах от 70 до 90° начинается реакция ПМВС с ДЭФ, ее первая стадия — раскрытие цикла под воздействием ДЭФ, обладающего слабокислыми свойствами, но достаточными для того, чтобы ДЭФ вызывал разрыв силоксановой связи.

Из рисунка также видно, что при проведении реакции при 145° процесс раскрытия цикла заканчивается через 3 ч и параллельно идет расщепление ДЭФ, составляющее к этому времени $\sim 90\%$. Дальнейшее нагревание уже не увеличивает глубины реакции.

Количественная оценка этой реакции с помощью ГЖХ при комнатной температуре показала, что процесс раскрытия цикла под воздействием ДЭФ, также имеет место. Время реакции увеличивается. Если при 145° реакция заканчивается через 10 ч, то при комнатной температуре продолжительность ее увеличивается до 300 ч. Содержание цикла в реакционной смеси к этому времени составляет $33,9\%$, а ДЭФ — $33,2\%$.

Однако анализ конечных продуктов реакции, полученных при 145° и комнатной температуре, резко отличается друг от друга. Если продукту реакции, проведенной при 145° в присутствии перекиси трет-бутила, на основании данных элементного анализа и ЯМР-спектра (таблица) можно приписать структуру I, то продукт реакции, полученный при комнатной температуре, по данным ЯМР-спектра почти полностью сохраняет винильные группы, т. е. при комнатной температуре происходит только разрыв силоксановой связи, а ДЭФ по двойным связям не присоединяется и,

вероятно, этому продукту можно приписать следующее строение:



Значение коэффициента полимеризации 6 получено на основании анализа ПМР-спектров — по соотношению интенсивностей сигналов протонов групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$, CH_3 и POCH_2CH_3 .

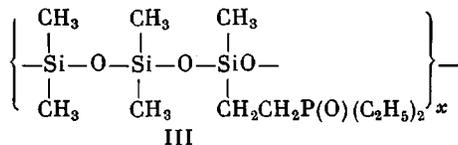
Из ПМР-спектра соотношение протонов $\text{H}_{\text{Si}-\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2} : \text{H}_{\text{P}-\text{OCH}_2-\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{P}-\text{OCH}_2-\text{CH}_3}$ составляет 17 : 3,2 : 0,7 : 1 (для формулы II вычисленно 15 : 3 : 0,66 : 1). Отношение компонентов 6 : 1, вероятно, обусловлено тем, что перед анализом продукт вакуумировали при 100° и часть ДЭФ отогналась.

Исследование реакционной смеси непосредственно в ЯМР-спектрометре при комнатной температуре показало, что на протяжении нескольких часов исходные компоненты не реагируют.

Соотношение протонов	$\text{H}_{\text{P}-\text{CH}_2} : \text{H}_{\text{P}-\text{H}}$	$\text{H}_{\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{CH}=\text{CH}_2}$
До реакции	4,5 : 1	5 : 1
После 400 ч	2,2 : 1	6,8 : 1

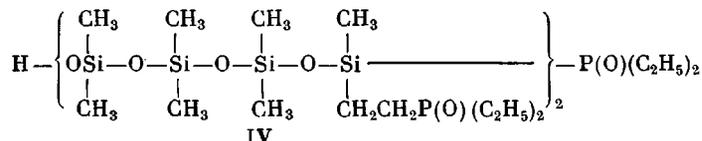
По прошествии 400 ч картина меняется; происходит уменьшение количества ДЭФ в реакционной смеси, а соотношение протонов метильных групп к протонам винильных групп остается близким к исходному соотношению, т. е. при комнатной температуре присоединения ДЭФ по двойной связи не происходит, а ДЭФ расходуется на разрыв силоксановой связи с образованием продукта со структурой типа II.

Далее мы исследовали реакцию ПМВС с ДЭФО при 80° в присутствии инициатора (1% динитрила азоизомасляной кислоты на ДЭФО) и без него. При этом мы наблюдали картину, аналогичную реакции с ДЭФ, т. е. в результате получено вязкое масло с молекулярной массой 1000 и составом, который соответствует формуле III.



Здесь точно так же, как и в случае с ДЭФ (исходя из данных хроматограмм), реакция протекает по двум направлениям — раскрытие цикла и присоединение ДЭФО по двойным связям. Следует однако отметить, что в присутствии инициатора процесс протекает за 8 ч, а без инициатора за 18 ч. Процесс раскрытия цикла также ускоряется в первом случае, так как на хроматограммах пик, соответствующий циклу, исчезает через 1 ч, а во втором — через 6 ч.

Далее нами была исследована реакция ГМВС с ДЭФО под воздействием УФ-облучения, продолжавшаяся ~68 ч. В результате также образуется вязкое масло с молекулярной массой 960, которому, по данным элементного анализа, молекулярной массе и спектру ЯМР, можно приписать следующую структуру:



При промывке соединения IV было установлено, что происходит отрыв концевых групп и частично отрываются фосфорные группы, содержа-

Условия реакций и свойства продуктов присоединения ДЭФ и ДЭФО к органициклосилоксанам

Исходные компоненты (моли)	Инициатор	Т, °С/Па	Время реак- ции, ч	η _{уд}	Мол. масса (эбуллиоскопи- ческая)	Элементный анализ, % *			
						P	Si	C	H
ПМВС : ДЭФ (1 : 1)	Перекись трет- бутила	145; 170/266	10 2	— Нерастворим	—	$\frac{8,35}{6,37}$	—	—	—
ПМВС : ДЭФ (1 : 1,5)	То же	145; 100/266	15 12,5	0,065 0,065	920	$\frac{8,35}{8,87}$	$\frac{22,58}{22,64}$	$\frac{35,48}{34,44}$	$\frac{7,79}{7,78}$ **
ГМВС : ДЭФ (1 : 1)	»	145; 150/266	15 5	0,03 Нерастворим	—	$\frac{6,95}{6,54}$	$\frac{25,10}{25,67}$	$\frac{34,97}{33,65}$	$\frac{7,85}{7,65}$
ПМВС : ДЭФО (1 : 1)	Без инициатора	80	18	0,05	—	$\frac{9,10}{9,11}$	$\frac{24,70}{22,96}$	$\frac{38,80}{38,06}$	$\frac{8,53}{8,50}$
ПМВС : ДЭФО (1 : 1)	ДАК	80	8 14	0,03 0,03	1000	$\frac{9,10}{9,45}$	$\frac{24,70}{23,26}$	$\frac{38,80}{38,24}$	$\frac{8,53}{8,54}$
ГМВС : ДЭФО (1 : 1)	УФ-облучение	40	68	0,075	960	$\frac{8,05}{9,95}$	$\frac{23,28}{23,98}$	$\frac{38,85}{38,54}$	$\frac{8,58}{8,67}$ ***

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

** Соотношение протонов $H_{Si-CH_3} : H_{P-OCH_2} : (H_{P-OCH_2} + H_{P-CH_2-CH_2}) = 4,04 : 1 : 2,57$ (вычислено 3,75 : 1 : 2,50).

*** Соотношение протонов $H_{Si-CH_3} : H_{P-CH_2-CH_2-сум} = 1,17$ (вычислено 0,90).

щиеся в органическом радикале у атома кремния, так как при анализе продуктов гидролиза соединения IV обнаружено уменьшение содержания фосфора до 3,5% и происходит образование разветвленного олигомера с молекулярной массой 2770.

Таким образом, на основании проведенного исследования установлено, что при взаимодействии винилсодержащих органоциклоксиланов с ДЭФ и ДЭФО происходит раскрытие цикла, инициируемое фосфорным компонентом с последующим присоединением его по винильной группе, находящейся у атома кремния.

Диэтилфосфиноксид, полученный по методике работы [5], имел т. кип. 53–55°/79,8 Па; диэтилфосфит – т. кип. 75–76°/1862 Па; пентаметилвинилциклотрилоксан, полученный по методике работы [6], имел т. кип. 56°/3,06 КПа, n_D^{25} 1,4028; гептаметилвинилциклотетрасилоксан, полученный по методике для ПМВС, имел т. кип. 184–187°, n_D^{25} 1,4034.

Реакции присоединения диэтилфосфита к винилсодержащим органоциклоксиланам (ПМВС и ГМВС). Смесь продуктов при различных мольных соотношениях (например, 3,2 г (0,0136 моля) ПМВС и 1,89 г. (0,0136 моля) ДЭФ в присутствии 1 мол.% перекиси *трет*-бутила в расчете на ДЭФ) нагревали в среде аргона в реакционной колбе, помещенной в термостатированную баню с температурой 145°. В ходе реакции определяли удельную вязкость 1%-ного раствора вещества в толуоле и снимали хроматограммы. Аналогично проводили реакции ГМВС с ДЭФ ПМВС с ДЭФО (таблица).

Реакция присоединения диэтилфосфиноксида к гептаметилвинилциклотетрасилоксану. Смесь исходных продуктов (например, 4,8 г (0,0156 моля) ГМВС и 1,65 г (0,0156 моля) ДЭФО) загрузили в трехгорлую кварцевую колбу, заполненную аргоном, и подвергали УФ-облучению в течение 68 ч; по хроматограммам следили за исчезновением ДЭФО.

Хроматограммы были сняты на хроматографе ЛХМ-8МД, длина колонок 2 м, твердая фаза Chromaton N-AW-DMCS, жидкая фаза 5% SE-30, в интервале 60–150°; нагревание со скоростью 6 град/мин. ЯМР-спектры записаны для 20%-ных растворов веществ в CCl_4 на приборе Perkin-Elmer R-20 на частоте 60 МГц. Внутренним эталоном служил тетраметилсилан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугеренко Е. Ф., Чернышев Е. А., Петров А. Д. Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 4, с. 840.
2. Barnes G. H., Mary P. J. Organ. Chem., 1960, v. 25, № 7, p. 1191.
3. Lanville R. G. Pat. 2 843 615 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1959, v. 53, p. 1147.
4. Niebergall H. Makromolek. Chem., 1962, v. 52, p. 218.
5. Hugh R., Hays. J. Organ. Chem., 1968, v. 33, № 10, p. 3690.
6. Leitheiser R. H. Pat. 1 167834 (Ger.).— Printed in Chem. Abstrs, 1964, v. 61, p. 4393.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 2.IX.1981

INTERACTION OF DIETHYLPHOSPHITE AND DIETHYLPHOSPHINOXIDE WITH VINYL-CONTAINING ORGANOCYCLOSILOXANES

Zhdanov A. A., Kurasheva N. A., Kuteinikova L. I.

Summary

The interaction of diethylphosphite (DEP) and diethylphosphin oxide (DEPO) with vinyl-containing organocyclosiloxanes in the presence of peroxide initiators, UV-irradiation and without initiators at 20, 80 and 145° has been studied. This reaction proceeds following two directions: with the rupture of siloxane bond of the cycle under the action of phosphorous component and with the addition of DEP and DEPO to the double bond of the siloxane component. The addition of DEP to the vinyl group occurs only in the presence of peroxide initiators, while the addition of DEPO takes place in the presence of initiators as well as without them at 80° and under the action of UV-irradiation.