

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛИГОФЕНИЛЕНХЛОРСИЛАНОВ

*Микаутидзе А. С., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г.,
Жданов А. А., Сергеев В. А., Хананашвили Л. М.,
Лекишвили Н. Г.*

Проведено гидросилилирование олигофениленов, содержащих реакционноспособные остаточные этинильные группы, диметилхлорсиланом, метилхлорсиланом и трихлорсиланом. Получены олигофениленхлорсиланы с концевыми реакционноспособными группами Si—Cl в молекуле. Показано увеличение доли вступления органохлорсилана в реакцию гидросилилирования по мере возрастания его содержания в исходной смеси мономеров. Изучены некоторые свойства полученных олигофениленхлорсиланов и продуктов их гидролитической конденсации. Установлено увеличение термостабильности и уменьшение текучести продуктов гидролитической конденсации олигофениленхлорсиланов по мере возрастания функциональности последних.

В литературе сообщали [1] о получении разветвленных растворимых олигофениленов (**ОФ**) из *n*-диэтилбензола (*n*-ДЭБ) и фенилацетилена реакцией сополициклотримеризации в присутствии каталитической системы Циглера — Натта. В дальнейшем была показана возможность использования остаточных этинильных групп в **ОФ** для введения диметилсилоксановых фрагментов в макромолекулярную цепь по реакции гидросилилирования [2].

Продолжая исследования в этом направлении, нам представлялось интересным использовать остаточные этинильные группы в **ОФ** для получения олигофениленхлорсиланов (**ОФХС**) посредством реакции гидросилилирования и изучить гидролитическую конденсацию продуктов гидросилилирования.

С целью установления основных закономерностей процесса предварительно исследовали модельную реакцию гидросилилирования *n*-ДЭБ с диметилхлорсиланом (**ДМХС**) в присутствии катализатора, которую проводили при соотношении исходных компонентов 1:1 и 1:2 соответственно.

В четырехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным ходильником, термометром, капельной воронкой, вводом и выводом аргона, в сухой инертной атмосфере загружали 12,6 г (0,1 моль) *n*-ДЭБ в 120 мл бензола и прибавляли 0,22 мл катализатора (0,1 н. раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в ТГФ). При перемешивании прикашивали раствор 9,45 г (0,1 моль) **ДМХС** в 10 мл бензола.

Реакция имела явно выраженный экзотермический характер. Температуру реакции 307–309 К поддерживали с помощью охлаждения водяной баней и скоростью прикашивания **ДМХС**. После прибавления всего **ДМХС** продолжали перемешивание 1,5 ч при 308–313 К. Продукты реакции разделяли на колонке в вакууме 266 Па; при температуре 353–373 К удаляли непрореагировавший *n*-ДЭБ; остаток подвергали перегонке: при 383–408 К отгоняли продукт моноприсоединения, а при 413–423 К продукт диприсоединения.

Аналогично был проведен модельный опыт взаимодействия *n*-ДЭБ с **ДМХС** при мольном соотношении 1:2. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Анализ ИК-спектров продуктов присоединения (рис. 1) показывает, что по мере протекания реакции уменьшается интенсивность полосы поглощения этинильных групп (3300 см^{-1}) по отношению к полосе поглощения фенильных групп (3030 см^{-1}).

В ИК-спектрах продуктов присоединения наблюдаются также полосы поглощения в области 1260 см^{-1} , характерная для групп $\text{Si}-\text{CH}_3$, 670 см^{-1} — для связей $\text{Si}-\text{Cl}$, 3030 см^{-1} — для связей $\text{H}-\text{C}_{\text{аром}}$, 1405 и 970 см^{-1} — для связей $\text{C}=\text{C}$. Кроме того, в ИК-спектрах продукта, полученного при соотношении $n\text{-ДЭБ : ДМХС} = 1 : 1$, имеется полоса при 3300 см^{-1} , характерная для связи $\text{C}-\text{H}$ остаточной этинильной группы.

Анализ продуктов реакции методом ЯМР (рис. 2) показывает, что присоединение сопровождается понижением интенсивности сигналов поглощения протонов групп $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\text{Si}-\text{H}$ ($\delta=3,05$ и $0,07 \text{ м.д.}$ соответственно), а также появлением дополнительных сигналов при $5,5-7,0 \text{ м.д.}$, характерных для винильных протонов.

Необходимо отметить также изменение формы сигналов групп $-\text{C}\equiv\text{CH}$ в ходе реакции: вместо сигнала при $3,05 \text{ м.д.}$, обусловленного группами $-\text{C}\equiv\text{CH}$ исходного $n\text{-ДЭБ}$, появляется плохо разрешенный дублет, один

Таблица 1
Зависимость состава и выхода продуктов гидросилилирования $n\text{-ДЭБ}$
от соотношения исходных мономеров

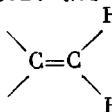
Соотношение $n\text{-ДЭБ : ДМХС}$	Выход, %			Элементный состав, % *							
	непрер- рывав- щий $n\text{-ДЭБ}$	продукт монопри- соедине- ния	продукт дипри- соедине- ния	продукт моноприсоединения				продукт диприсоединения			
				C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
1 : 1	5,03	70,32	8,04	65,84 65,31	6,21 5,90	12,42 12,70	15,97 16,10	53,78 53,33	6,75 6,35	17,98 17,78	21,03 22,54
1 : 2	2,34	9,61	71,36	66,28 65,31	6,81 5,90	12,63 12,70	15,29 16,10	54,23 53,33	6,51 6,35	18,48 17,78	21,29 22,54

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

из сигналов которого ($2,93 \text{ м.д.}$), по-видимому, характерен для остаточной этинильной группы в продукте β -присоединения, тогда как другой сигнал проявляется в более сильном поле ($2,80 \text{ м.д.}$) и, по-видимому, характерен для остаточной этинильной группы в продукте α -присоединения.

В спектрах ЯМР можно выделить также сигналы групп, не претерпевающие изменения в процессе гидросилилирования, например, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ($7,0 \text{ м.д.}$).

Детальное отнесение сигналов в области $5,5-7,0 \text{ м.д.}$ затруднительно ввиду отсутствия надежных моделей. Можно отметить, однако, что мультиплет при $\delta=5,5-5,9 \text{ м.д.}$ отвечает резонансным сигналам поглощения не-

эквивалентных протонов  [3] в продуктах присоединения по

α -углеродному атому (согласно правилу Фармера), тогда как сигналы в более слабом поле ($6,50$ и $6,85 \text{ м.д.}$) отвечают продуктам β -присоединения, образующимся вопреки правилу Фармера. Можно предполагать [3], что первый из этих сигналов ($\delta=6,50 \text{ м.д.}$) отвечает транс-изомеру, тогда как сигнал $\delta=6,85$ — цис-изомеру.

В отношении возможных продуктов дальнейшего присоединения ДМХС к связи  можно отметить, что такое присоединение хотя

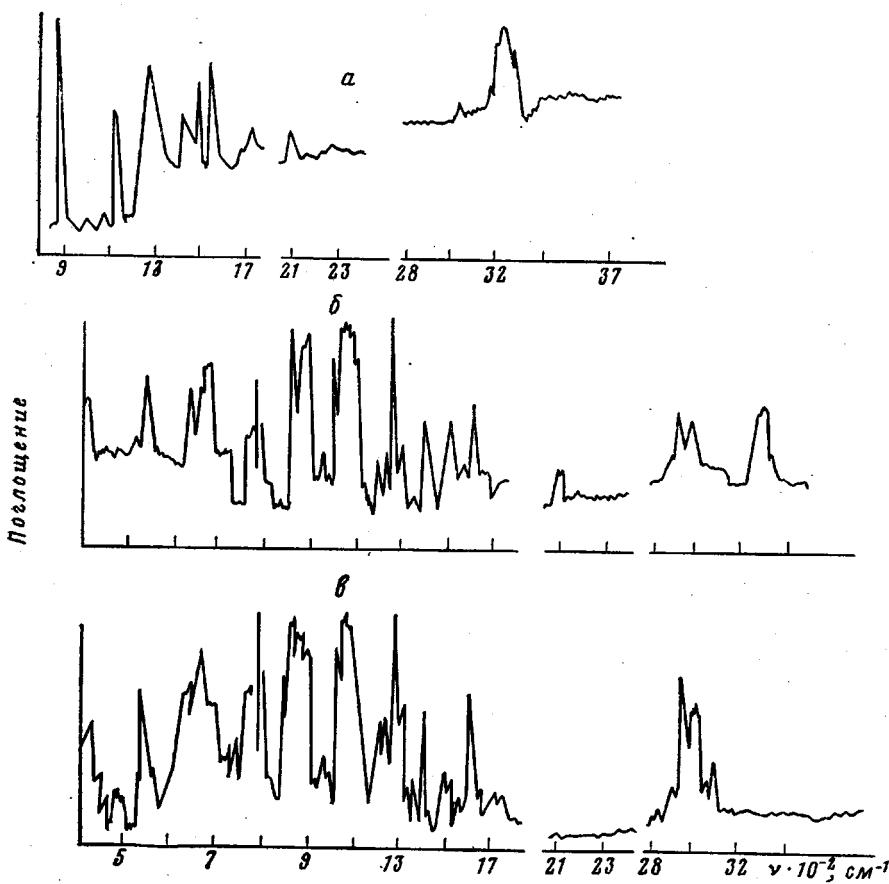
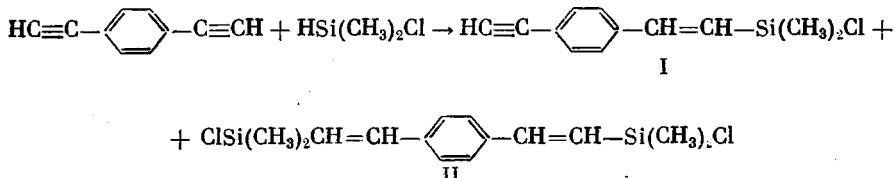


Рис. 1. ИК-спектры *n*-ДЭБ (а) и продуктов моноприсоединения (б) и диприсоединения (в)

и возможно, однако протекает в довольно малой степени. На это указывает незначительный сигнал ($\delta=0,90-1,0$ м.д.), характерный для алифатических протонов, а также результаты элементного анализа полученных ОФХС.

На основе анализа выделенных продуктов можно заключить, что в результате реакции образуется смесь продуктов моно- и диприсоединения



Анализ приведенной схемы показывает, что уже на стадии моноприсоединения продукты имеют сложный химический состав и могут состоять по крайней мере из двух изомеров, образующихся путем присоединения группировки $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ к α - и β -углеродному атому этинильных групп, причем продукты β -присоединения в свою очередь могут содержать *цикло*- и *транс*-изомеры.

Используя реакционную способность остаточных этинильных групп ОФ, проводили гидросилилирование его ДМХС, метилдихлорсиланом (МДХС) и трихлорсиланом (ТХС) с целью получения ОФХС, содержащих хлорсилильные группировки.

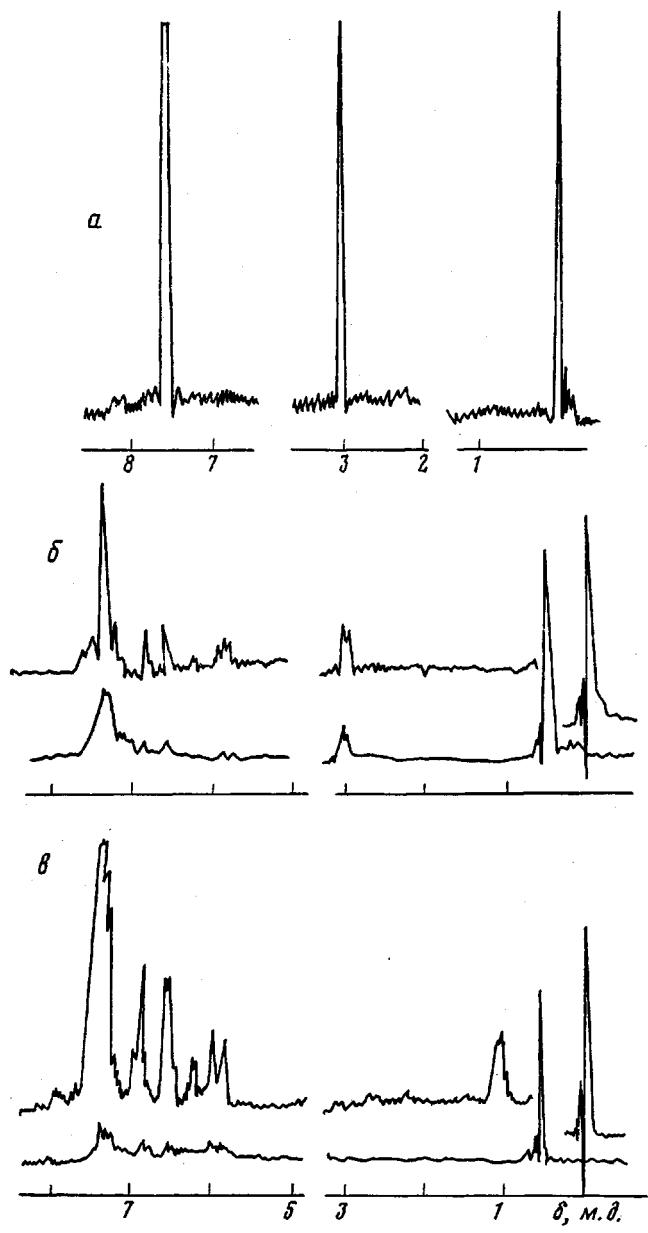


Рис. 2. ЯМР-спектры *n*-ДЭБ (а) и продуктов моноприсоединения (б) и диприсоединения (в)

В прибор, описанный выше для модельной реакции, загружали 12,6 г (0,0075 моля) ОФ в 120 мл бензола и при перемешивании при 313 К вводили 0,13 мл катализатора (0,1 н. раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ТГФ) и перемешивали 15 мин. Затем при работающей мешалке добавляли по каплям 0,95 г (0,01 моль) ДМХС в 10 мл бензола. После введения ДМХС реакционную массу перемешивали и вакуумировали остаток 2 ч при 323 К. Получили аморфный окрашенный порошок темно-желтого цвета. Выход 96,4%.

Аналогично получали и другие соолигомеры ОФХС.

Продукты гидросилирования после удаления растворителя и непрореагировавших хлорсиланов представляют собой хорошо растворимые в органических растворителях (бензоле, толуоле, хлороформе) окрашенные желто-коричневые порошки. Выход продуктов гидросилирования ОФ составляет 83–96%. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Согласно данным элементного анализа полученных продуктов, реакция гидросилирирования ОФ идет нестехиометрически (содержание кремния во всех случаях меньше теоретического).

В ИК-спектрах синтезированных ОФХС имеются интенсивные полосы поглощения: 1260 см⁻¹, характерная для групп Si—(CH₃)₂, 3030 см⁻¹ (C—H_{аром}), 670 см⁻¹ (Si—Cl), 1405, 970 и 3060–3100 см⁻¹ (связь C=C). Уменьшается максимум полосы поглощения в области 3300 см⁻¹, характерной для этинильных групп. В случае соотношения —C=CH: H—Si < < 1 : 1 указанная полоса практически полностью исчезает.

Продукты гидросилирирования ОФ с ТХС легко гидролизуются на воздухе, причем образуются структурированные полимерные продукты.

Завершенность процесса гидросилирирования ОФ с ДМХС оценивали также методом ЯМР-спектроскопии — по соотношению интегральных ин-

Таблица 2

Зависимость состава и выхода ОФХС от соотношения исходных соединений (Температура реакции 308–313 К (опыты 6 и 7 – 323 К), время 4 ч (опыты 6–10 – 7–8 ч)

Опыт, №	Исходный хлорсилан	Соотношение ОФ : хлорсилан	Выход, %	Si, %		Cl, %		Соотношение —C≡CH:/Ph*
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	ДМХС	1 : 0,5	96,4	1,93	2,07	2,49	2,64	1 : 15
2	ДМХС	1 : 0,75	94,4	2,28	3,00	3,05	3,80	1 : 18
3	ДМХС	1 : 1	94,3	2,55	3,87	3,23	4,91	1 : 32
4	ДМХС	1 : 1,25	90,2	2,67	4,68	3,47	5,94	0
5	ДМХС	1 : 1,5	84,0	2,85	5,45	3,68	6,91	0
6	ДМХС	1 : 2	86,9	3,64	6,84	4,42	8,68	0
7	МДХС	1 : 1	97,3	3,05	3,76	7,79	9,54	0
8	МДХС	1 : 1,5	86,9	3,27	5,24	8,53	13,29	0
9	ТХС	1 : 1	87,5	2,13	3,66	6,92	13,93	1 : 33
10	ТХС	1 : 1,5	87,0	3,51	5,04	13,11	19,19	0

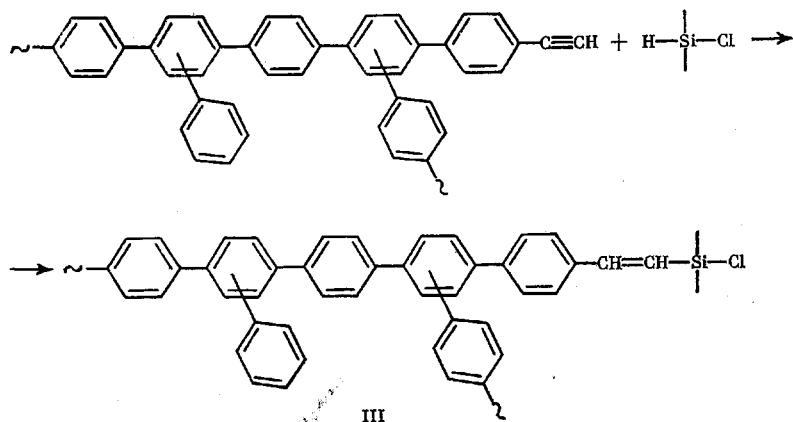
* По внутреннему стандарту методом ИК-спектроскопии.

тенсивностей протонов групп C₆H₅ и CH₃. Полученные данные приведены ниже.

Мольное отношение ОФ : ДМХС	1 : 0,5	1 : 1	1 : 1,5
Отношение интегральных интенсивностей протонов Ph : Me на ЯМР-спектрах			
найдено	32 : 3	32 : 5	32 : 6,5
вычислено	32 : 3	32 : 6	32 : 9

Как видно, с увеличением количества органохлорсиланов в исходной смеси ОФ и ДМХС возрастает относительное содержание групп CH₃ в продуктах гидросилирирования, однако в большинстве случаев (кроме соотношения ОФ : ДМХС = 1 : 0,5) найденные значения заметно ниже, чем расчетные.

Синтез указанных ОФХС можно описать схемой



Наличие реакционноспособных органохлорсилильных групп в олигофениленовой цепи позволяет вовлекать образующиеся ОФХС в реакции гидролитической поликонденсации с другими кремнийорганическими мономерами (например, органохлорсиланами) с образованием сополимеров полифенилен-полисилоксанового ряда.

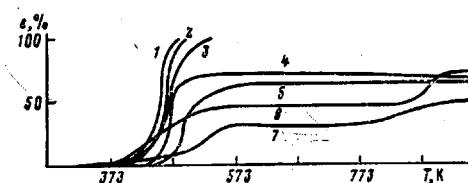


Рис. 3

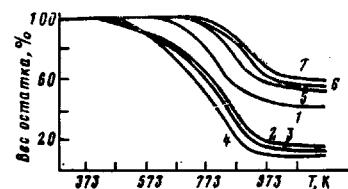
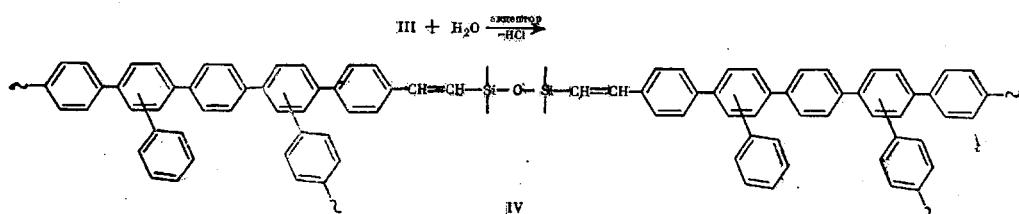


Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые ОФХС и продуктов их гидролитической поликонденсации (ПГП), снятые при постоянной приложенной нагрузке 100 г, диаметре пuhanсона 4 мм и скорости нагревания 2 град/мин: 1 – образец 3 (здесь и на рис. 3 номера образцов даны по табл. 2); 2 – образец 7; 3 – образец 9; 4 – исходный ОФ; 5 – ПГП образца 3; 6 – ПГП образца 7; 7 – ПГП образца 9

Рис. 4. Кривые ТГА, снятые в атмосфере аргона при скорости нагревания 5 град/мин: 1 – исходный ОФ, 2 – образец 3, 3 – образец 7, 4 – образец 9, 5 – ПГП образца 3, 6 – ПГП образца 7, 7 – ПГП образца 9

С целью оценки принципиальной возможности использования полученных ОФХС для синтеза сополимеров была проведена гидролитическая поликонденсация полученных ОФХС



Была изучена гидролитическая конденсация ОФХС общей формулы III, синтезированных на основе ОФ с $M=1670$ и соотношением этинильных групп к фенильным 1 : 8.

Реакцию проводили в присутствии анилина (акцептора выделяющегося HCl). В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали раствор 2,0 г ОФХС (табл. 2, опыт 1) в 40 мл сухого бензола и при перемешивании прибавляли смесь 0,03 мл воды и 0,11 г анилина в 10 мл диоксана. Реакцию проводили при перемешивании 3 ч при 313–318 К. После окончания охладили, отфильтровали от осадка гидрохорида анилина и из фильтрата осаждали спиртом продукт гидролитической поликонденсации. После высушивания получали полимер в количестве 1,62 г (выход 82%). Аналогично были получены и продукты гидролитической поликонденсации других ОФХС.

В ИК-спектрах этих продуктов исчезают полосы поглощения при 670 см^{-1} (связи Si—Cl) и появляются полосы поглощения при 1020–1080 см^{-1} (связи Si—O—Si). Согласно результатам определения ММ продукта гидролитической конденсации (из опыта 3, табл. 2), величина ММ (3600) в ~2 раза выше, чем средняя ММ исходного ОФХС (1970).

На рис. 3 представлены термомеханические кривые образцов ОФХС и продуктов их гидролитической конденсации. Как видно из рис. 3, образцы ОФХС претерпевают полную деформацию в интервале 423–463 К. Следует отметить, что подвергнутые предварительному прогреванию при 453 К в течение 2 ч, эти образцы переходят в неплавкое состояние. Продукты гидролитической конденсации ОФХС имеют несколько более высокую область размягчения — при 453–513 К. Относительная деформация продукта гидролиза ОФХС, полученного из ТХС, наименьшая, что связано с более высокой степенью структурирования и густотой пространственной сетки. Во всех случаях относительная деформация продуктов гидролитической конденсации ОФХС меньше, чем у исходного ОФ, что, вероятно, вызвано частичным структурированием образцов в процессе гидролиза.

Результаты динамического ТГА (рис. 4) показывают, что образцы ОФХС характеризуются меньшей термической устойчивостью по сравнению с исходным ОФ. При деструкции выделяется HCl, который может способствовать дальнейшей деструкции олигомера.

Продукты гидролитической конденсации ОФХС, наоборот, имеют более высокую термическую устойчивость по сравнению с ОФ.

Таким образом, при гидросилировании ОФ хлорсиланами получены ОФХС с концевыми реакционноспособными группами Si—Cl в макромолекуле, способные к дальнейшим превращениям с образованием сополимеров олигофенилен-силоксанового ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 12, с. 886.
2. Сергеев В. А., Жданов А. А., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г., Лекишвили И. Г., Микаутидзе А. С., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1584.
3. Кахлаашвили А. И., Иорамашвили Д. М. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, № 7, с. 1556.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
4.II.1983

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS
OF OLIGOPHENYLENECHLOROSILANES

*Mikautidze A.S., Chernomordik Yu.A., Zavtn B.G.,
Zhdanov A.A., Sergeev V.A., Khananashvily L.M.,
Lekishvily N.G.*

S u m m a r y

Hydroxysilylation of oligophenylenes, containing reactive residual ethynyl groups, with dimethylchlorosilane, methyldichlorosilane and trichlorosilane was performed. Oligophenylenechlorosilanes with reactive end groups were obtained. The fraction of organochlorosilane involved into hydrosilylation Si-Cl was shown to increase as its content in the initial monomer mixture was increased. Some properties of the obtained oligophenylenechlorosilanes and of the products of their hydrolytic condensation were examined. For the products of hydrolytic condensation of oligophenylenechlorosilanes the increase in their functionality was established to result in the enhancement in thermostability and the decrease in yield.