

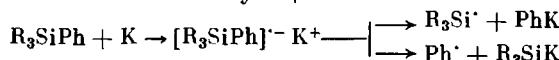
УДК 541. 64 : 547.245 : 542.954

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛФЕНИЛСИЛАНОВ
И ЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛИЯ**

Котрелев Г. В., Жданов А. А., Тебенева Н. А.,
Стрелкова Т. В., Казакова В. В.

Показано, что поликонденсация метилтрифенилсилана, N,N'-бис-(триметилсилил)диметилдифенилциклоэтилазана и N, N'-бис-(триметилсилил)тетрафенилциклоэтилазана в присутствии каталитических количеств (1–2%) металлического калия протекает с выделением углеводородов и образованием олигомеров и полимеров. Было обнаружено, что она сопровождается радикальными реакциями перегруппировки циклоэтилазановых фрагментов. Предложен механизм инициирования различных радикальных реакций, протекающих в процессе поликонденсации.

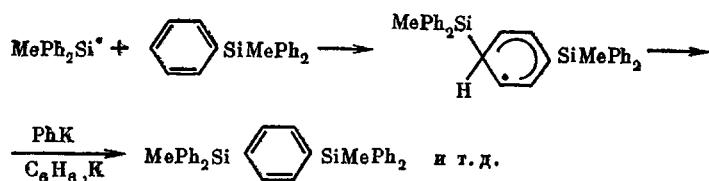
В работе [1] показано, что щелочные металлы восстанавливают метилфенилсиланы до анион-радикалов, распадающихся на органосилильные и фенильные радикалы и соответствующие анионы



Образующиеся радикалы могут замещать атом водорода в бензольном кольце [2]. Можно представить себе процесс, в котором последовательно протекает одноэлектронное восстановление фенилсодержащего силана, замещение водорода органосилильным радикалом в бензольном кольце другой молекулы силана с регенерацией калия и выделением молекулы бензола. Повторение этих химических актов должно привести к поликонденсации фенилсодержащих кремнийорганических соединений. Такая поликонденсация не описана в литературе, поэтому интересно выяснить возможность подобного процесса и изучить его не только на примере метилфенилсиланов, но и других кремнийорганических соединений, содержащих фенильные группы.

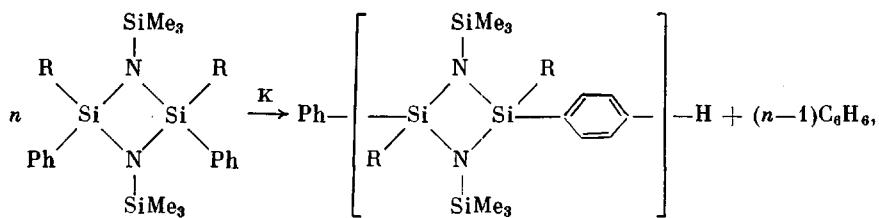
Опыты показали, что при нагревании метилтрифенилсилана (I) в присутствии K идет реакция с выделением бензола и метана. При 250° и 2% K реакция прекращается через 2 ч с выделением 0,92 молей C₆H₆ на 1 моль исходного соединения I и CH₄ – 0,1 моль/моль. В продуктах реакции содержится 3% нерастворимого в органических растворителях полимера, 31% полимера с $M=18,6 \cdot 10^3$ и температурой стеклования 124° и растворимые низкоплавкие олигомеры. Данные элементного анализа и ЯМР ¹H-спектров растворимого полимера и олигомеров соответствуют элементарному звену $-[-\text{MePh}_2\text{Si} \text{C}_6\text{H}_4 -] -$. Спектры ЯМР ¹³C показали отсутствие метиленовых групп в продуктах реакции.

По-видимому, инициирование радикальной реакции протекает с преимущественным генерированием кремнийцентрированных радикалов. Замещение водорода в бензольном кольце происходит в результате атаки фенилсодержащих молекул органосилильными радикалами по схеме



Поскольку в исходном мономере содержится три фенильных группы, в растущей молекуле полимера возможны разветвления на боковых фенильных группах. Кроме того, разветвления могут возникать на атомах кремния за счет отрыва части метильных групп. О разветвленном характере растущих макромолекул свидетельствует образование в процессе поликонденсации сетчатого полимера.

С целью использования описанного выше типа поликонденсации для синтеза полимеров с циклодисилазановыми группировками в цепи макромолекул исследовали поликонденсацию N,N'-бис-(trimетилсилил)диметилдифенилциклодисилазана (**II**) и N,N'-бис-(trimетилсилил)тетрафенилциклодисилазана (**III**) в присутствии каталитических количеств металлического калия. Учитывая структуру соединений **II** и **III**, а именно, наличие фенильных групп у атома кремния, соседних с полностью силированными атомами азота, мы вправе были ожидать, что поликонденсация их в присутствии K будет протекать аналогично поликонденсации соединения I по схеме



где R=Me(**II**), Ph(**III**). Схема предполагает одноэлектронное восстановление молекулы органоциклодисилазана с образованием кремнийцентрированного радикала, который замещает атом водорода в бензольном кольце другой молекулы цикла. Образующийся при восстановлении PhK способствует отрыву атома водорода от бензольного кольца, в результате чего выделяется бензол и регенерируется K.

Поликонденсация фенилсодержащих кремнийорганических соединений в присутствии 2% металлического калия

Исходное соединение	T°	Время реакции, ч			Выход пропульсторов поликонденсации, %	$M \cdot 10^{-3}$ (збульпинокарбон в бензоле)	$T_{\text{пл}}^\circ (T_c^\circ)$	Соотношение $\text{NPh} : \text{HMe}$ в ЯМР ^1H *	Характеристика продуктов поликонденсации	
			Количество выделившегося C_6H_6 моль/моль	Количество выплавившегося CH_4 моль/моль						
I	250	2	0,92	0,10	73	18,6	135–150 (124)	$3 : 1$ $3 : 1$	Переосажден из толуольного раствора гексаном — Нерастворим в органических растворителях	
					31					
					39	—	50–60	$2,9 : 1$ $3 : 1$ —		
					3					
II	260–270	5	0,82 **	1,08	92	2,3	(105)	$1 : 5,3$ —	56% перегоняемых веществ и 36% твердого полимера нерастворимого в органических растворителях	
					92					
III	270–280	5	0,60	—						

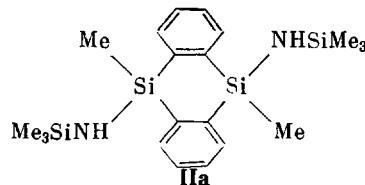
* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.
** Рассчитано из данных ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H .

Действительно, как следует из экспериментальных данных, в процессе поликонденсации соединения II выделяется 0,82 моль/моль C_6H_6 и образуется растворимый в органических растворителях твердый олигомер, свойства которого приведены в таблице. Однако, кроме бензола, в процессе реакции выделяется 1,08 моль/моль CH_4 . По данным спектров ЯМР ^{13}C в олигомере отсутствуют группы CH_2 и CH , а соотношение $C_{Ph} : C_{Me} = -1,03$. Соотношение $H_{Ph} : H_{Me}$ в спектре ЯМР 1H для него указано в таблице. Основанные на этих данных расчеты дают следующую усредненную формулу для оставшихся ароматических групп $C_6H_{3,34}$.

В ИК-спектре олигомера появляется новая интенсивная и широкая полоса с максимумом 930 см^{-1} , отсутствующая в соединении II и характерная для валентных колебаний связи Si—N в линейных или ненапряженных циклических органосилазанах. Найдены также новые полосы с максимумом 1185 и 3390 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям группы и валентным колебаниям связи N—H. В ИК-спектре олигомера присутствуют полосы с максимумом 885 и 1030 см^{-1} , характерные для валентных колебаний связи Si—N в напряженных четырех- или пятичленных кремнийазотсодержащих циклах и в органосилазанах, включающих в себя трисилилзамещенный атом азота. (В спектре исходного соединения II имеются полосы со значениями волновых чисел 880 и 1030 см^{-1} .) В спектре олигомера найдена и слабая полоса с максимумом 2165 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи Si—H.

Анализ данных ИК-спектров показывает, что процесс поликонденсации соединения II в присутствии K протекает с существенной перестройкой циклодисилазановых фрагментов, и конечная структура продуктов отличается от приведенной выше на схеме реакции. Так, наряду с напряженными четырех- или пятичленными кремнийазотсодержащими циклическими фрагментами и трисилиламиногруппами она включает группировки со связью Si—N в линейных фрагментах или ненапряженных циклических фрагментах, а также группы $\equiv SiNSi \equiv$.

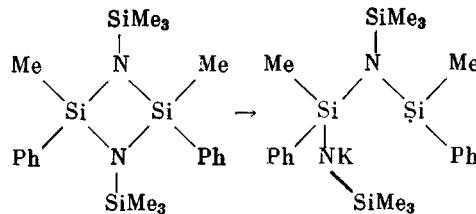
Из продуктов поликонденсации соединения II путем вакуумной разгонки было выделено жидкое вещество (10%) $T_{\text{кип}}=100-108^\circ/1,5 \text{ мм рт. ст.}$ В кубе после разгонки оставался твердый нерастворимый и неплавкий полимер. В ИК-спектре выделенного жидкого продукта найдены полосы, со значением максимумов 950, 1190 и 3390 см^{-1} . В спектре ЯМР 1H этого вещества имеются два пика метильных протонов с хим. сдвигами 0,3 и 0,06 м.д. и отношением интегральных интенсивностей 1 : 3. Оба пика выходят в виде дублетов, что часто наблюдается при наличии пространственных изомеров в веществе. Соотношение $H_{Ph} : H_{Me+NH}$, по данным ЯМР 1H -спектра, равно 1 : 3,36. Полученный спектр сильно отличается от ЯМР 1H -спектра исходного соединения II, в котором пики протонов метильных групп имеют хим. сдвиг 0,73 и $-0,22 \text{ м.д.}$, в соотношении $H_{Ph} : H_{Me}=1 : 2,4$. На основании рассмотренных спектральных данных можно предложить следующую структуру для выделенного соединения:



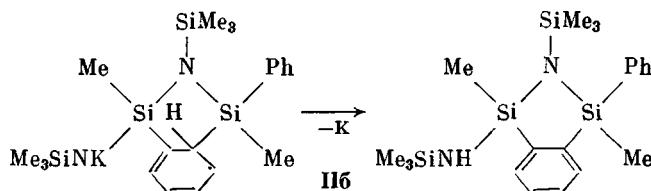
При нагревании соединения II в присутствии 2% K в течение 6 ч и 220° жидкие и газообразные продукты не выделялись. Реакционную смесь разгоняли в вакууме и выделили 12% жидкого вещества с $T_{\text{кип}}=98-104^\circ/1 \text{ мм рт. ст.}$, которое по спектральным данным идентично выше описанному соединению IIa. Была также выделена фракция, кипящая в интервале $104-165^\circ/1 \text{ мм рт. ст.}$ (41%). В ИК-спектрах этой фракции и вязких продуктов, оставшихся после перегонки в кубе, найдены полосы поглощения, характеризующиеся значением волновых чисел 895, 950, 1030, 1190, 3385 см^{-1} . В ЯМР 1H -спектре выделенной фракции найдено ~ 10 пиков протонов метильных групп, а соотношение $H_{Ph} : H_{Me+NH}$ имело значение

1 : 2,5. Эти данные свидетельствуют о том, что при нагревании соединения II при 220° протекают реакции, приводящие к гамме продуктов, отличных от исходного соединения. Выделение и идентификация одного из них дает возможность представить в общих чертах характер протекающих реакций.

Поскольку образование фениленовой группы протекает скорее всего через внутримолекулярное замещение атома водорода в фенильной группе органосилильным радикалом и при этом не происходит разрыва связи Si—C, предполагаем, что инициирование радикальной реакции имеет место за счет разрыва связи Si—N в напряженном четырехчленном цикле



Далее идет атака на фенильную группу, связанную с соседним атомом кремния, а отрыв атома водорода осуществляется группой $(\equiv Si)_2 NK$ с образованием группы NH и регенерацией K

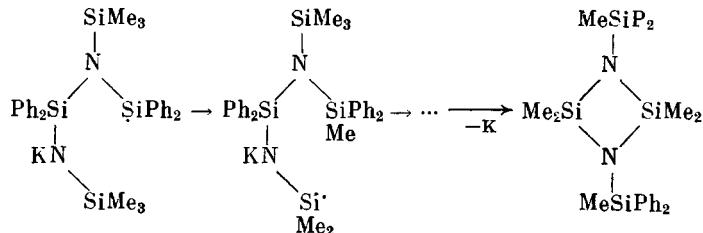


Таким же образом напряженный цикл IIб может частично переходить в цикл IIа, который и был выделен из реакционной смеси.

Дальнейшее изучение катализитической поликонденсации фенилсодержащих кремнийорганических соединений проводили на примере соединения III. При нагревании его в присутствии K и температуре 270–280° в течение 5 ч выделилось 0,6 моль/моль бензола. По окончании реакции продукты разгоняли в вакууме и были выделены фракции 135–170°/1 мм рт. ст. (3%) и 220–240°/1 мм рт. ст. (53%). В кубе оставалось 36% нерастворимого неплавкого полимера. Из второй фракции перекристаллизацией из гексана было выделено 12% кристаллического продукта с $T_{пл}=140–142^{\circ}$. В ИК-спектре этого продукта найдены полосы поглощения сильной интенсивности с максимумами 885 и 1030 cm^{-1} (для исходного соединения III значение максимумов 890 и 1025 cm^{-1}). Те же полосы имеются в ИК-спектре продукта, выделенного из маточного раствора после перекристаллизации. Полосы поглощения, характерные для группировки SiNHSi , в этих соединениях отсутствуют. В то же время в ИК-спектре первой фракции имеются полосы поглощения с максимумами 950, 1190, 1550, 3400 и 3480 cm^{-1} , а также 2885, 2910, 2950, 2970 cm^{-1} , свойственные валентным колебаниям связей C—H в группах CH_2 и CH_3 .

В ЯМР ^1H -спектре выделенного кристаллического соединения присутствуют два пика метильных протонов с хим. сдвигом 0,54 и –0,03 м.д. (для соединения III $\delta = -0,28$ м.д.), соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2, $\text{H}_{\text{Ph}} : \text{H}_{\text{Me}} = 0,91 : 1$. В ЯМР ^1H -спектре первой фракции найдено ~10 пиков метильных протонов и $\text{H}_{\text{Ph}} : \text{H}_{\text{Me}} = 1 : 1,5$; $\text{H}_{\text{CH}} : \text{H}_{\text{Me}} = 1 : 5,7$. На основании данных ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии кристаллическому соединению можно приписать формулу $[\text{Me}_2\text{SiNSiPh}_2\text{Me}]_2$. Это соединение описано в работе [3] и имеет $T_{пл}=144^{\circ}$, близкую к выделенному нами соединению. Образование его в наших условиях можно представить как результат миграции метильной группы от атома кремния к

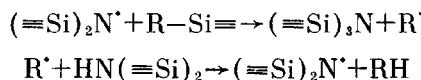
другому атому кремния, имеющему неспаренный электрон



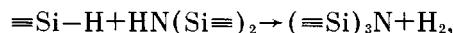
Аналогичный процесс описан в работе [4].

Таким образом, выделение из продуктов поликонденсации органосилазанов в присутствии К индивидуальных соединений и спектроскопические исследования других продуктов реакции показали, что одноэлектронное восстановление этих соединений происходит прежде всего через раскрытие напряженного цикла с образованием кремнийцентрированных радикалов. Затем протекают миграции метильных групп и замещения атома водорода в бензольном кольце органосилильным радикалом, что приводит к существенной перестройке структуры исходных циклов с образованием ряда новых соединений, содержащих триметилсилиламино-группы. При более высоких температурах начинается собственно поликонденсация исходных и промежуточных соединений с выделением углеводородов и образованием олигомеров. Она протекает как реакция замещения атома водорода в бензольном кольце органосилильным радикалом с образованием фениленовых групп между отдельными циклическими соединениями, а инициирование ее осуществляется по механизму одноэлектронного восстановления с разрывом связи Si—C, приведенному выше.

Образование на стадии перестройки исходного цикла соединений, содержащих группы $\equiv\text{SiNHSi}\equiv$, создает предпосылки для действия другого механизма инициирования и поликонденсации, описанного в работах [5, 6]. В соответствии с этим механизмом одноэлектронное восстановление сопровождается миграцией атома водорода от азота к соседнему атому кремния, у которого происходит разрыв связи Si—C. При этом образуются углерод и азотцентрированные радикалы, а дальнейшая поликонденсация протекает как радикально-цепной процесс замещения углеводородных групп у атома кремния органосилильным радикалом



Такой процесс возможен не только для органосилазанов, содержащих фенильные или винильные группы у атома кремния, но и метильные группы [7]. Поэтому полагаем, что выделение значительных количеств метана в процессе поликонденсации соединения II происходит именно таким путем; а тот факт, что в ИК-спектрах полученных олигомеров имеется полоса поглощения, характерная для связи Si—H и присутствие в выделившемся метане незначительных количеств водорода (0,1%) за счет реакции



подтверждает наше предположение о реализации этого механизма в процессе поликонденсации.

Одновременное действие двух механизмов инициирования должно тормозить поликонденсацию за счет роста скорости обрыва цепи. Кроме реакций обрыва, приведенных в работе [6], в данном случае, по-видимому, основной реакцией обрыва цепи является рекомбинация радикалов с различной электроотрицательностью атомов, имеющих неспаренный электрон. Действительно, поликонденсация соединений II и III протекает за 5 ч, в то время как раздельно поликонденсация, протекающая через силирование в бензольное кольцо, например для соединения I, или через замещение углеводородной группы у атома кремния органосилазаниль-

ной, например для триметилтрифенилциклотрисилазана, заканчиваются в основном за 1 ч.

Естественно, что действие различных механизмов значительно усложняет процесс поликонденсации органоциклоксидисилазанов и существенно влияет на конечную структуру продуктов поликонденсации. Однако очевидно, что несмотря на большой набор реакций, сопровождающих и участвующих в реакции роста цепи, склонность к внутримолекулярной циклизации промежуточных соединений довольно высока, в результате чего образуются полициклические растворимые олигомеры. А тот факт, что при высоких температурах они структурируются, свидетельствует о развитленном характере образующихся макромолекул.

Поликонденсация соединения I. 7,16 г (0,026 г-моль) соединения I и 0,13 г К нагревали в течение 1 ч при 200–250° и далее 1 ч при 250°. Выделение бензола и метана происходило за первый час реакции. Продукты реакции растворяли в толуоле, нерастворимую часть отфильтровывали. Из раствора высаживали гексаном 1,67 г полимера, а от раствора отгоняли растворитель и получили 3,29 г остатка, от которого в вакууме отогнали 1,21 г (17%) исходного соединения I. В кубе осталось 2,08 г твердых олигомеров. Элементный анализ: для переосажденного полимера найдено, %: С 77,8; Н 6,09; Si 14,66; для олигомеров после отгонки растворителя и исходного силиана: С 79,97; Н 6,37; Si 13,61; для $C_{12}H_{22}Si$ вычислено, %: С 79,59; Н 6,12; Si 14,28.

Поликонденсация соединения II. 3,31 г (0,0079 г-моль) соединения II и 0,066 г К нагревали при 260–270° в течение 5 ч. В результате реакции выделилось 0,7 г бензола и 180 мл (0,13 г) метана. Продукты реакции растворяли в толуоле, отфильтровывали от нерастворимых веществ, отгоняли толуол и сушили в вакууме. Получили 2,42 г полимера.

2,81 г (0,0068 г-моль) соединения II и 0,056 г К нагревали в тех же условиях. Выделилось 0,40 г (0,75 моль/моль) бензола и 140 мл (0,92 моль/моль) метана. При нагревании полученного продукта в вакууме была отогнана жидкая фракция с температурой кипения 100–108°/1,5 мм рт. ст. в количестве 0,23 г (10%). В кубе остался нерастворимый в органических растворителях продукт в количестве 1,9 г.

4,16 г (0,01 г-моль) соединения II и 0,084 г К нагревали при 220° в течение 6 ч. Жидкие и газообразные продукты не выделялись. Продукты реакции разгоняли в вакууме и были выделены фракции: I 98–100°/1 мм рт. ст.– 0,29 г (12%) и II 104–165°/1 мм рт. ст.– 1,7 г (41%). В кубе осталось 1,8 г (43%) вязкого продукта.

Поликонденсация соединения III. 10,13 г (0,019 г-моль) соединения III и 0,2 г К нагревали при 270–280° в течение 5 ч. В результате реакции выделилось 0,88 г бензола (0,6 моль/моль), 6,1 г продуктов реакции разгоняли в вакууме. Выделены фракции: 135–170°/1 мм рт. ст.– 0,2 г (3%) и 220–240°/1 мм рт. ст.– 3,26 г (53%). В кубе осталось 2,2 г (36%) нерастворимого в органических растворителях продукта. Из второй фракции перекристаллизацией из гексана было выделено 0,76 г (12%) кристаллического продукта с $T_{пл}=140–142^{\circ}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eisch J. J., Smith L. E. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 271. № 1. P. 83.
2. Sakurai H., Hosomi A. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 7. P. 1709.
3. Fink W. // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. № 7. P. 1743.
4. Eaborn C., Sofa K. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 204. № 2. P. 169.
5. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Толчинский Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1290.
6. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Грузинова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 623.
7. Андрианов К. А., Румба Г. Я. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 7. С. 1060.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
7.IV 1987

POLYCONDENSATION OF METHYLPHENYLSILANES AND CYCLODISILAZANES IN THE PRESENCE OF METALLIC POTASSIUM

Kotrelev G. V., Zhdanov A. A., Tebeneva N. A.,
Strelkova T. V., Kazakova V. V.

Summary

Polycondensation of methyltriphenylsilane, N,N' -bis-(trimethylsilyl)dimethyldiphenylcyclodisilazane and N,N' -bis-(trimethylsilyl)tetraphenylcyclodisilazane in the presence of catalytic amounts (1–2%) of metallic potassium is shown to proceed with evolution of hydrocarbons and formation of oligomers and polymers. This process is accompanied by radical reactions of rearrangement of cyclodisilazane fragments. The mechanism of initiation of various radical reactions proceeding in the course of polycondensation is proposed.