

УДК 541.64:547.245:542.954

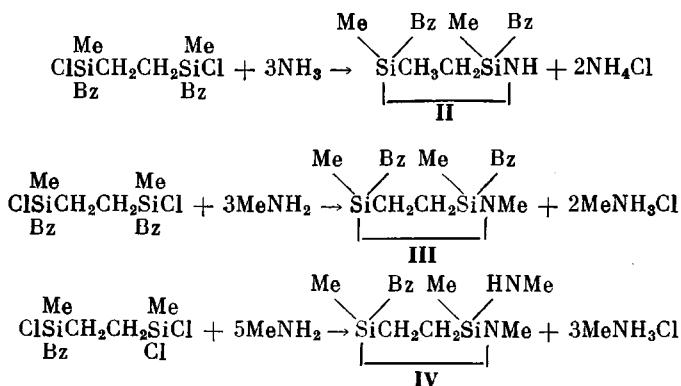
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНОДИСИЛАЗАЦИКЛОПЕНТАНОВ

Котрелев Г. В., Казакова В. В., Грузинова Е. А.,
Жданов А. А.

Исследована поликонденсация органодисилазацикlopентанов, содержащих метильные, фенильные и бензильные группы у атома кремния, в присутствии катализитического количества металлического калия или его гидрооксида. Предложены две схемы радикального инициирования и поликонденсации, которые реализуются в зависимости от заместителя у атома азота. Показано, что с падением концентрации групп NH и увеличением концентрации трисилиаминогрупп в процессе поликонденсации происходит смена механизма инициирования.

В работе [1] показано, что при поликонденсации 1,4-диметил-1,4-дифенил-1,4-дисил-5-азацикlopентана (I) в присутствии 1% KOH выделяется ~1 моль бензола на 1 моль исходного цикла и образуются хорошо растворимые в органических растворителях и плавкие полимеры. Более детальное исследование этой реакции на примере соединения I и других дисилазациклоалканов не проводилось. В то же время эти соединения имеют пониженную функциональность по углеводородным и NH-группам по сравнению с обычными органоцикlosилазанами, что существенно должно отражаться на структуре и свойствах конечных продуктов, а также на основных параметрах поликонденсации.

Кроме цикла I, в исследование процесса поликонденсации нами вовлечено три новых дисилазацикlopентана, содержащих бензильные (Bz) группы у атома кремния, полученные в результате аммонолиза или аминолиза соответствующих 1,2-бис-(оргanoхлорсилил)этанов по схемам



Поликонденсация цикла I в присутствии 1% KOH протекает при сравнительно высокой температуре 280° (таблица), через 0,5 ч при конверсии по выделившемуся бензолу 0,75 молей на 1 моль исходного соединения I она замедляется. Через 6 ч конверсия по бензолу достигает 0,98 моль/моль и реакция полностью заканчивается с образованием растворимого полимера с $M=1,0 \cdot 10^4$ и температурой стекловидования ~50°. ИК-спектр полученного полимера резко отличается от ИК-спектра мономера. Так, в нем исчезает полоса, связанная с валентными колебаниями связи Si—NH—Si, которая для цикла I имеет максимум 920 см⁻¹, а также полоса, характерная для валентных колебаний связи N—H с максимумом 3420 см⁻¹. В то же

время в ИК-спектре полимера появляются две полосы сильной интенсивности с максимумами 885 и 995 cm^{-1} и полоса средней интенсивности с максимумом 950 cm^{-1} . Все три полосы можно отнести к валентным колебаниям связи Si—N, причем первую — в пятичленном цикле, вторую — в трициклических фрагментами.

В процессе поликонденсации цикла I кроме бензола выделяется 0,06 моль/моль NH_3 , 0,01 моль/моль CH_4 и незначительное количество H_2 . Те же продукты образуются при каталитической поликонденсации триметилтрифенилциклотрисилазана (V) [2], который отличается от соединения I содержанием фенильных и NH -групп, если не учитывать в нем отсутствия этиленовой группы, не участвующей в процессе поликонденсации. Неучастие этиленовой группы в процессе поликонденсации соединения I подтверждается данными ИК-, ЯМР ^1H - и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Так, в структуре полимера отсутствуют группы CH , группировки с кратными связями и другие.

Механизм поликонденсации цикла V в присутствии щелочных металлов и их гидроксидов изучался в работах [2, 3]. Было показано, что реакция с выделением бензола протекает как реакция радикального замещения фенильных групп у атома кремния на циклосилазанильную с последующим отрывом атома водорода от группы NH фенильным радикалом и образованием циклосилазанильного радикала. Инициирование цепной радикальной реакции протекает через одноэлектронное восстановление молекулы органосилазана щелочным металлом, а в случае KOH — силиламида калия, которые образуются в реакционной смеси в результате раскрытия органсилазана молекулой KOH и последующих конденсационных реакций.

Идентичность характера поликонденсации циклов I и V в присутствии KOH, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, тем не менее не приводит к идентичным структурам конечных продуктов поликонденсации. В случае поликонденсации V имеем в основном «паркетную» структуру конечных олигомеров, включающую некоторое количество дефектов

Поликонденсация органодисилазацикlopентанов и свойства продуктов поликонденсации

Исходное соединение	T°	Катализатор	Время реакции, ч	Количество выделившиеся RNH		$T_{\text{пл}}^\circ (T_c^\circ)$	$M \cdot 10^3$ (абулы-липокопии в бензоле)	Характеристика продуктов поликонденсации
				моль/моль	моль/моль			
I	280	KOH	0,5	0,75	0,06	75–80(50)	—	Выход 25% $T_{\text{кип}}=210–250^\circ/$ /1 мм рт. ст.
	6,0		0,98 *	0,06	—		10	
	250	K	10,0	1,25 *	0,06	240(180)	26	
			1,0	0,46	0,01	—	—	
II	220	KOH	5,0	1,25 *	0,02	98–109(86)	2,6	Содержит микрогели
	250	K	1,0	1,01	1,01	195–210(120)		
III	200–300	KOH	5,0	0,10	—	—	—	85% исходного цикла III — Нерастворим в органических растворителях
	240	K	2,0	0,75	—	—	—	
	250		3,0	0,82	0,01	—	—	
IV	250–300	KOH	1,0	—	0,01	—	—	86% исходного цикла IV $T_{\text{кип}}=220–275^\circ/$ /1 мм рт. ст. выход 16%
	250–260	K	1,0	0,64	0,02	—	—	

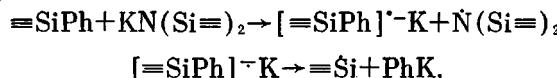
* Конверсия рассчитана по данным ЯМР ^1H .

различного типа [2]. Для продуктов поликонденсации цикла I паркетная структура полностью исключается из соображений симметрии, и возможно образование в идеальном случае линейных или разветвленных макромолекул. Снижение температуры плавления и стеклования полимера при более высокой ММ по сравнению с продуктами поликонденсации соединения V указывает на наличие гибких связей между циклическими фрагментами в нем.

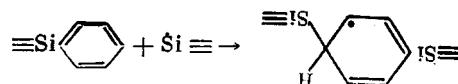
Дальнейшее прогревание полимера, полученного в результате поликонденсации цикла I, в присутствии 1% свежей KOH в течение 4 ч приводит к выделению дополнительно 0,27 моль/моль бензола и оканчивается образованием 14% нерастворимого в органических растворителях и неплавкого полимера и растворимого в бензоле полимера, из которого пересаждением из бензольного раствора этиловым спиртом выделена фракция с $M=2,6 \cdot 10^4$ (выход 25%), имеющая более высокую температуру плавления и стеклования чем исходный полимер. В ИК-спектре этого полимера найдена слабая уширенная полоса с максимумом 3400 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи N—H.

Образование бензола на конечной стадии поликонденсации цикла I, ввиду исчезновения группы NH, могло иметь место в основном только за счет водорода оставшихся фенильных групп или водорода органических групп. Отсутствие органических групп, которые могли бы образоваться при участии метильных и этиленовых групп в радикальном процессе, а также неизменность соотношения метильных и метиленовых групп в полимере и мономере, по спектральным данным, показывает, что образование бензола на конечной стадии поликонденсации происходит за счет водорода фенильных групп. А это в свою очередь свидетельствует об изменении механизма поликонденсации с выделением бензола.

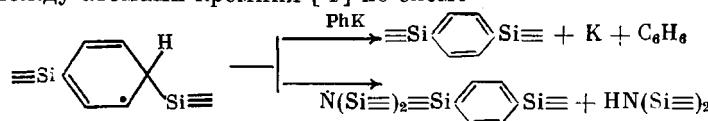
Изменение механизма поликонденсации естественно связать с изменением структуры и механизма инициирования. При рассмотрении механизма инициирования поликонденсации цикла V в работе [3] предполагается и подтверждается некоторыми экспериментальными данными, что в процессе одноэлектронного восстановления молекулы органосилазана силиламидом щелочного металла имеет место миграция атома водорода от азота к кремнию с образованием азот- и углеродцентрированных радикалов. Когда группы NH отсутствуют, инициирование, по-видимому, протекает по схеме



т. е. с образованием кремний- и азотцентрированных радикалов. Далее органосилильный радикал атакует фенильную группу другой молекулы органосилазана



с последующим отрывом атома водорода и образованием фениленовой группы между атомами кремния [4] по схеме



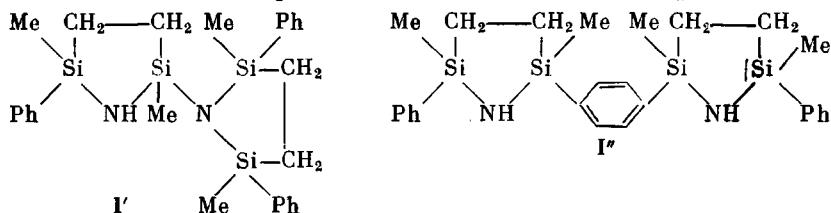
Кроме того, органосилильный и органосилазанильный радикалы могут рекомбинировать, а органосилазанильный радикал может отрывать атом водорода от органической группы.

Образование металлического калия и его участие в одноэлектронном восстановлении должно благоприятно сказаться на процессе инициирования и поликонденсации, так как это приводит к образованию только кремнийцентрированных радикалов и, следовательно, уменьшает вероятность реакций обрыва кинетической цепи за счет реакций рекомбинации.

Таким образом, в зависимости от структуры исходных мономеров и промежуточных продуктов поликонденсации, механизм инициирования радикальных реакций и сам характер радикального замещения может быть различным, а именно, при высокой концентрации групп NH в реакционной смеси инициирование приводит к образованию углерод- и азотцентрированных радикалов, поликонденсация протекает как радикально-цепной процесс замещения органических групп у атома кремния на органосилильную группу. В соединениях, где группы NH отсутствуют, инициирование приводит к образованию преимущественно кремнийцентрированных радикалов, поликонденсация протекает как радикальный процесс замещения атома водорода в ароматическом кольце с регенерацией щелочного металла и выделением бензола. Если поликонденсация начинается и протекает в соответствии с первым механизмом, по мере изменения структуры промежуточных продуктов возникает возможность инициирования и протекания реакции по второму механизму. Так как электроотрицательности атомов азота и кремния, имеющих свободную валентность, сильно различаются, при их одновременном образовании скорость реакции рекомбинации, ведущей к обрыву кинетической цепи, по-видимому, высока и может превысить скорость инициирования. В этом случае поликонденсация резко тормозится и может совсем прекратиться.

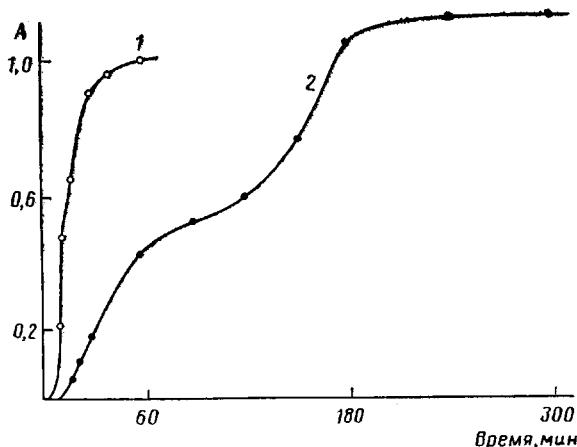
Торможение поликонденсации цикла I в присутствии 1% KOH наблюдается при конверсии по бензолу 0,75 моль/моль. Далее имеет место смена механизма инициирования при невысокой общей скорости поликонденсации. При конверсии, близкой к 1 моль/моль, реакция прекращается. Однако при добавлении дополнительного количества KOH вновь выделяется бензол, образование которого происходит в соответствии со вторым механизмом инициирования и замещением водорода органосилильной группой в бензольном кольце. Образование фениленовых мостиков между атомами кремния скорее всего протекает внутримолекулярно и приводит к более жесткоцепному полимеру. Образование межмолекулярных фениленовых мостиков оканчивается образованием с выходом 14% сетчатого полимера.

В присутствии металлического калия поликонденсация соединения I протекает за 1 ч и оканчивается при конверсии по бензолу 0,46 моль/моль с образованием олигомеров; часть из них выделена перегонкой в вакууме (таблица). В данном случае торможение реакции, связанное с конкуренцией двух механизмов инициирования и поликонденсации наблюдается на стадии образования димеров и тримеров. В летучей части продуктов поликонденсации (фракция с температурой кипения 210–250°/1 мм рт. ст.), по-видимому, содержатся в основном димеры соединения I. В соответствии с механизмом их образования они имеют структуру двух типов:



Рассчитанное соотношение $H_{Ph} : H_{CH_2+CH_2+NH}$ для структуры соединения I' равно 0,71, для соединения I'' – 0,64. Реальное соотношение площадей пиков протонов в спектре ЯМР ^1H равно 0,67, т. е. находится между значениями для соединений I' и I''. Количество разрешенных пиков протонов для метильных групп в отогнанной фракции по сравнению с исходным циклом I увеличивается от 2 до 17, что связано с наличием в смеси изомеров положения и пространственных изомеров. В ИК-спектре для этой смеси найдены полосы поглощения с максимумами 895, 910, 960, 980, 1005, 3380, 3430 cm^{-1} , что подтверждает присутствие в ней соединений со структурой I' и I''.

Исследование поликонденсации цикла II в присутствии 1% KOH показало, что реакция с выделением толуола протекает при 220° в течение 5 ч.



Кривые выделения толуола в процессе поликонденсации соединения II в присутствии 1% К (1) и 1% KOH (2). А – количество молей выделившегося толуола на 1 моль исходного соединения II

Общая конверсия по уловленному толуолу равна 1,12 моль/моль (рисунок). Конверсия по толуолу, рассчитанная по данным спектра ЯМР ^1H конечных продуктов поликонденсации, составляет 1,25 моль/моль (таблица). Заниженный результат в первом случае связан с уносом толуола в токе аргона. Из рисунка видно, что на кривой выделения толуола имеется перегиб, т. е. реакция при примерно половинной конверсии сначала замедляется, а потом скорость ее растет и снова падает. Замедление и ускорение реакции в данном случае объясняется сменой механизма инициирования и поликонденсации, как это происходит для соединения I.

Снижение температуры поликонденсации цикла II по сравнению с циклом I в присутствии KOH объясняем тем, что скорость инициирования в случае соединения II довольно высока за счет высокой концентрации моносилиламидов калия, которые обладают, как это показано в работе [3], более высокой восстановительной способностью, чем дисилиламиды по отношению к органосилазанам. В свою очередь высокая концентрация создается благодаря быстрому раскрытию напряженного карбосилазанового цикла II по связи Si–N. Напряженность цикла II намного выше, чем напряженность цикла I, что следует из спектральных данных. Так, полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связи Si–N, сдвинута для соединения II по сравнению с соединением I на 45 cm^{-1} и имеет значение максимума 875 cm^{-1} .

Поликонденсация цикла II в присутствии 1% К начинается при 220° и с высокой скоростью протекает при 250° до конверсии по толуолу ~1 моль/моль. Полимер, полученный в результате этой реакции, обладает более высокими температурами плавления и стеклования, чем полимер, полученных при поликонденсации соединения II в присутствии 1% KOH. Его ММ определить не удалось, поскольку в нем содержатся микрогели. Судя по ИК-спектрам, структуры этих полимеров идентичны. ИК-спектры их содержат полосы сильной интенсивности с максимумами 890 и 1000 cm^{-1} и полосу средней интенсивности с максимумом 960 cm^{-1} .

В соединение III не входит группировка $=\text{SiNHSi}=$, поэтому поликонденсация его по первому механизму протекать не может. Действительно, в присутствии 1% KOH при нагревании соединения III в интервале 200–300° в течение 5 ч выделяется 0,1 моль/моль толуола, небольшое количество метана (~0,1 моль/моль), и при разгонке реакционной смеси выделено 85% исходного соединения III. В присутствии 1% К реакция протекает с выделением толуола и образованием в конечном итоге неплавкого, нерастворимого полимера. На более ранней стадии реакции при конверсии по толуолу 0,75 моль/моль олигомеры еще сохраняют способность растворяться в органических растворителях. В ИК-спектре этих олигомеров найдена интенсивная полоса поглощения с максимумом 890 и слабая

полоса с максимумом 910 см^{-1} . Обе полосы присутствуют в исходном цикле III, т. е. при поликонденсации соединения III никаких изменений в ИК-спектрах не происходит. Образование нерастворимых продуктов, в также спектральные данные свидетельствуют о том, что инициирование и поликонденсация протекает по второму механизму с получением полимера, содержащего фениленовые мостики между дисилазацикlopентановыми фрагментами.

Аналогично ведет себя в тех же условиях соединение IV; при этом реакционная способность его ниже чем соединения III. Так, в присутствии 1% К реакция прекращается при конверсии по толуолу 0,64 моль/моль с образованием олигомеров, из которых путем перегонки в вакууме выделена фракция, кипящая в интервале $220-275^\circ/1\text{ мм рт. ст.}$ (16%). В ИК-спектре летучих продуктов и нелетучих олигомеров найдены полоса поглощения с максимумом 890 см^{-1} (для исходного цикла IV максимум имеет значение 895 см^{-1}) и полоса с максимумом 3430 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи N—H в группе $\equiv\text{SiNHMe}$.

Итак, в зависимости от химической структуры исходных органодисилазапентанов и промежуточных продуктов их поликонденсация в присутствии катализитических количеств щелочных металлов или гидроокисей щелочных металлов протекает по двум разным механизмам с образованием полимеров и олигомеров различной структуры.

Для синтеза органодисилазапентанов получены исходные хлорсиланы. Метилбензилхлорсилан получали магнийорганическим синтезом с выходом 44%, $T_{\text{кип}}=110-111^\circ/40\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,5186$. Найдено, %: Cl 19,96. Вычислено, %: Cl 20,77. ЯМР ^1H -спектр (δ , м.д.): 4,8 (H); 2,4 (CH_2); 0,37 (CH_3). Отношение интегральных интенсивностей H(C_6H_5) : H(H) : H(CH_2) : H(CH_3) = 4,9 : 1,0 : 1,9 : 3,0 (вычислено: 5 : 1 : 2 : 3). 1,2-Bis-(метилбензилхлорсилил)этан синтезировали гидридным присоединением с выходом 84%, $T_{\text{кип}}=164-165^\circ/1\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,5525$. Найдено, %: Cl 19,32. Вычислено, %: Cl 19,56. ЯМР ^1H -спектр (δ , м.д.): 2,3 (CH_2); 0,65 (CH_2-CH_2); 0,23 (CH_3). Отношение интегральных интенсивностей H(C_6H_5) : H(CH_2) : H(CH_2-CH_2) : H(CH_3) = 2,5 : 1,0 : 1,0 : 1,5 (вычислено: 2,5 : 1,0 : 1,0 : 1,5). 1-Метилбензилхлорсилил-2-метилдихлорсилилэтан получали гидридным присоединением с выходом 91%, $T_{\text{кип}}=114-115^\circ/1\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,5207$. Найдено, %: Cl 34,03. Вычислено, %: Cl 34,11. ЯМР ^1H -спектр (δ , м.д.): 2,3 (CH_2), 0,69, 0,33 (CH_3). Отношение интегральных интенсивностей H(C_6H_5) : H(CH_2) : H(CH_3) = 1,0 : 1,2 : 1,2 (вычислено: 1,0 : 1,2 : 1,2).

Органодисилазапентаны синтезировали по методике [1].

Соединение II получали аминолизом с выходом 83%, $T_{\text{кип}}=152-153^\circ/1\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,5161$. Найдено, %: C 58,71; H 8,73; Si 20,11; N 9,83. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 69,38; H 8,11; Si 18,02; N 4,49. ЯМР ^1H -спектр (δ , м.д.): 1,89, 1,90 (CH_2); 0,58 (CH_2-CH_2); -0,076, -0,024 (CH_3).

Соединение III синтезировали аминолизом с выходом 78%, $T_{\text{кип}}=145-146^\circ/1\text{ мм рт. ст.}$ Найдено, %: C 70,01; H 8,61; Si 16,60; N 4,65. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{N}$. Вычислено, %: C 70,08; H 8,37; Si 17,25; N 4,30. ЯМР ^1H -спектр (δ , м.д.): 2,45, 2,42, (CH_3-N); 0,5, 1,8, 2,03, 2,1 (CH_2); -0,01, -0,12 (CH_3).

Соединение IV получали аминолизом с выходом 81%, $T_{\text{кип}}=98-99^\circ/1\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,5161$. Найдено, %: C 58,71; H 8,73; Si 20,11; N 9,83. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 59,02; H 9,16; Si 21,23; N 10,59. ЯМР ^1H -спектр (δ , м.д.): 2,47-2,37 (CH_3N), -0,25-0,09 (CH_3).

Поликонденсацию органодисилазапентанов в присутствии 1% KOH (K металлического) проводили в атмосфере аргона, одновременно улавливая жидкие и газообразные продукты реакции. Условия реакции и свойства продуктов приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Конопов А. М., Прудник И. М. // Докл. СССР. 1974. Т. 216, № 5. С. 1041.
2. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Толчинский Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23, № 6. С. 1290.
3. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Грузинова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 3. С. 623.
4. Sakurai H., Hosomi A. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93, № 7. P. 1709.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
7.IV.1987