

УДК 541(64+49):542.954

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
И СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛЬНУЮ
ГРУППУ**

Шапкин Н. П., Свищунов Г. М., Шапкина В. Я.

Используя реакцию 1,2-присоединения, взаимодействием *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентадионатов) хрома, кобальта, алюминия с винилсилоксаном, винилтрихлорсиланом с последующим гидролизом, были получены сшитые полиорганосилоксаны, имеющие в основной цепи металло-*tris*-(3-хлорэтилито-2,4-пентадионатные) фрагменты. На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии установлен состав и формулы элементарных звеньев полученных пространственных полимеров. Алюминийсодержащий полимер после кислотного гидролиза обладает ионообменными свойствами.

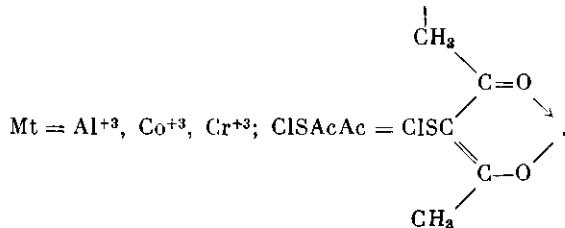
Синтез и исследование свойств пространственных полиорганосилоксанов, содержащих металлокомплексные фрагменты в основной цепи, являются важной практической задачей и позволяют получать пленки, обладающие биологической [1] и катализитической [2] активностью, материалы, используемые в качестве химостойких покрытий, компаундов, заливочных составов [3].

Ранее в литературе описаны полиметаллоорганосилоксаны, полученные на основе ацетилацетоната железа [4], при этом образование полимерной цепи и далее сшитого пространственного полимера происходит только за счет ухода ацетилацетонатных групп и образования связи металл — кислород — кремний. Использование реакции 1,2-присоединения сульфенилхлоридной группы к винилсилоксану позволяет получать полисилоксаны, где сульфенильная группа является связующим звеном между кремнием и металло-*tris*-фрагментом (β -дикетонатным), который практически остается неизменным.

В настоящей работе для получения сшитых полиорганосилоксанов была использована реакция 1,2-присоединения сульфенилхлоридных производных ацетилацетонатов хрома, алюминия, кобальта (III) к поливинилилсилоксану (метод А) и к винилтрихлорсилану с последующим гидролизом (метод В) по схеме



где $R = -[-O-]_{0,5}$ (метод А) и $Cl(+H_2O)$ (метод В);



Окончанием реакции присоединения (метод А) считали образование выделяющихся из раствора количественно нерастворимых гелей, которые

Характеристика сшитых полиорганосилоксанов

Метод	Полимер, №	Выход, %	C *	H	Mt	Si	Брутто-формула
A	I	94,0	34,0	4,8	3,0	9,7	[C ₂₁ H ₂₇ Cl ₃ AlO _{10,5} Si ₃ S ₃] _n
			33,1	3,5	3,5	11,0	
		96,0	32,8	3,3	6,7	10,1	[C ₂₁ H ₂₇ Cl ₃ CoO _{10,5} Si ₃ S ₃] _n
	III		32,1	3,4	6,6	10,7	
		97,0	31,6	3,9	7,6	10,2	[C ₂₁ H ₂₇ Cl ₃ CrO _{10,5} Si ₃ S ₃] _n
			31,8	3,4	7,4	10,6	
	IV	76,0	31,0	3,4	2,4	14,9	[C ₂₅ H ₃₈ Cl ₃ AlO ₁₆ Si ₅ S ₃] _n
			31,1	3,9	2,8	14,5	
		82,0	31,1	4,3	5,9	12,1	[C ₂₃ H ₃₄ Cl ₃ CoO ₁₄ Si ₄ S ₃] _n
	VI		30,7	4,0	5,8	12,4	
		87,0	30,2	3,3	7,0	11,7	[C ₂₂ H ₃₂ Cl ₃ CrO ₁₃ Si _{3,5} S ₃] _n
			30,6	3,7	6,8	11,3	
C	VII	40,0	31,9	4,0	—	12,7	[C ₇ H ₁₀ Cl _{4,0} O _{1,8} Si _{1,2} S _{1,0}] _n
			32,8	3,9		13,1	

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

после сушки представляли собой окрашенные порошкообразные вещества. Полноту протекания реакции (метод B) определяли по количеству неприсоединившегося винилтрихлорсилана, что составило от 70 до 85% для комплексов алюминия, кобальта, хрома соответственно. Такая последовательность, по-видимому, определяется устойчивостью этих комплексов [5]. Увеличение времени синтеза с 1,5 до 10 ч не влияет на выход продуктов. Состав и брутто-формулы полученных полимеров представлены в таблице.

ИК-спектры исходных комплексов, согласно [6], имеют только одну полосу в области 1560 см⁻¹, отвечающую колебаниям связи C—O в γ-замещенном ацетилацетонатном фрагменте. Спектр винилсилоксана имеет полосу 1610 см⁻¹, отвечающую колебаниям винильной группы, и полосу 1020–1060 см⁻¹, отвечающую группе Si. В ИК-спектрах продуктов реакций (методы A, B) наличие полос 1020–1060 и 1560 см⁻¹ и отсутствие полосы 1610 см⁻¹ свидетельствуют о том, что реакция присоединения прошла с образованием сшитых полиорганосилоксанов без разрушения металлокомплексного фрагмента.

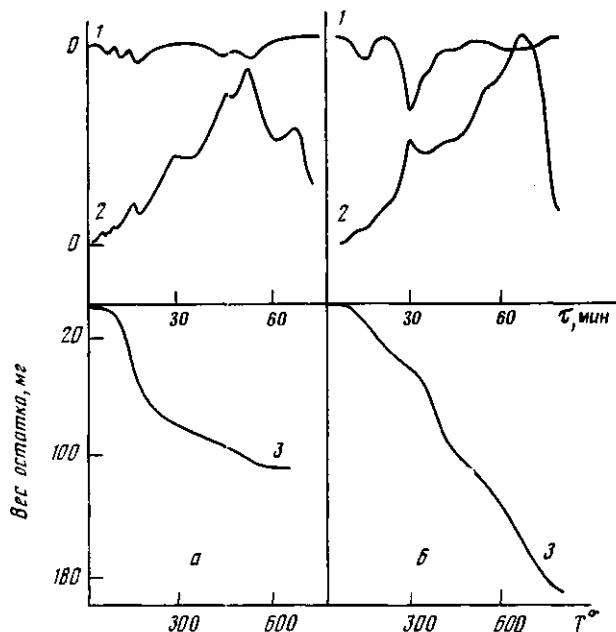
В работе [7] изучали реакцию присоединения фенил- и O,O-диметилфосфосульфенилхлоридов к винильной группе у атома кремния. Было показано, что независимо от заместителя при атоме серы реакция идет против правила Морковникова, давая органосилил-β-хлорэтилсульфиды.

Нами было проведено исследование модельной реакции присоединения *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентандионатов) хрома, алюминия, кобальта к винилтриметилсилану. Реакция протекает с количественным выходом в течение нескольких минут. Продукты с хромом, кобальтом были очищены хроматографически на силикагеле. Данные ИК-, УФ- и масс-спектрометрии подтверждают образование продуктов присоединения. По данным ПМР, для продукта, содержащего кобальт, установлено, что присоединение идет аналогично [7] с образованием *tris*-(3-триметилсилил-β-хлорэтилтио-2,4-пентандионата) кобальта.

По данным ТГА, у полимера I (рисунок, б) окисление 2,4-пентандионатных групп начинается на 80° выше, чем у полимера III, что, по-видимому, связано с большей степенью сшитости пространственной структуры.

Исходя из данных термогравиметрии (рисунок), можно предположить, что сухой остаток представляет собой диоксид кремния. По-видимому, металл удаляется в виде галогенида, что наблюдали ранее при термо-распаде полиметаллгалогеноганилсилоксанов [8].

Изменение отношения кремния к металлу в сшитых полисилоксанах, полученных по методу B, свидетельствует о том, что образование простран-



Термогравиметрический анализ полимеров III (а) и I (б). Навеска 130 (с) и 230 мг (б). 1 – ДТГА, 2 – ДТА,
3 – ТГА

ственного полимера сопровождается побочной реакцией расщепления исходного комплекса выделяющимся хлорводородом. Наибольшее нарушение исходного отношения наблюдалось в полимере IV, что связано с большей лабильностью комплекса алюминия [5].

Эти данные позволяют сделать вывод о том, что извлечением металла из пространственного полимера, содержащего алюминий, можно получить растворимый в органических растворителях полисилоксан, обладающий ионообменными свойствами. С этой целью был проведен кислотный гидролиз полисилоксана IV, содержащего алюминий (*трис-(3-хлорэтилио-2,4-пентандионатные)*) фрагменты, и получен полимер VII.

В ИК-спектре гидролизованного силоксана в области 1710 и 1620 cm^{-1} наблюдали две полосы высокой интенсивности, отвечающие колебаниям связи C=O в кетонной и енольной формах ацетилацетона, а также полосы в области 1000–1080 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}-$ в полисилоксанах. Наличие полосы 3600, 3500–3450 cm^{-1} , а также заниженное содержание кремния и углерода (таблица), хорошая растворимость в органических растворителях отвечают незавершенной циклолинейной структуре органосилоксана, характерной для полимеров этого класса [9]. Увеличение отношения кремний : углерод в полимере VII можно объяснить разрушением связи кремний – углерод за счет влияния галогена в β -положении [10].

Исследовали взаимодействие полимера VII с хлоридами железа и меди в диоксане, при этом выпадали соответственно темно-красный и зеленый осадки, нерастворимые в органических растворителях. В ИК-спектрах полученных продуктов имеется только синглет 1550 cm^{-1} в области колебания карбонильных групп, характерный для γ -замещенных дикетонатов металлов [6]. Емкость полимера по железу составила 1,1 мг-атом/г при теоретически возможной емкости 1,24 мг-атом/г. Емкость по меди составляла 0,4 мг-атом/г. Это объясняется различием геометрии координационных сфер ионов меди и железа, т. е. данный полимер обладает селективностью к ионам трехвалентных металлов. Обработка осадков соля-

ной кислотой приводила к регенерации полимера VII на 88–89% в случае железа и на 95% в случае меди. Сорбцию и регенерацию проводили трижды, емкость полимера изменилась от 90 до 80% после третьей регенерации.

Tris-(3-хлорсульфенил 2,4-пентадионаты) кобальта, хрома, алюминия были получены и очищены по методу [5]. Т.п. комплекса хрома 185,5° (по лит. данным, 185,0°), комплекса кобальта 102° с разложением (по лит. данным, 100° с разложением), комплекса алюминия 163° (по лит. данным [5], 160–165° с разложением).

Винилтрихлорсилан перегоняли при 91–92° (по лит. данным [10], 92°). Поливинилсиликсан найдено, %: C 30,3, H 3,6, Si 35,4.

Метод А. В колбу емкостью 0,25 л помещали 0,03 моля поливинилсиликсана в 50 мл сухого толуола, затем приливали раствор 0,01 моля комплекса металла в 100 мл сухого толуола. Раствор нагревали до образования полностью нерастворимого геля. Гель промывали толуолом и высушивали на фильтре до постоянного веса. Выход полимеров I–III количественный (таблица).

Метод В. В колбу емкостью 0,25 л помещали 0,03 моля винилтрихлорсилана, затем приливали раствор 0,01 моля комплекса металла в 100 мл сухого толуола. Раствор кипятили 1,5 ч, отгоняли большую часть толуола, после чего при интенсивном перемешивании гидролизовали избытком воды при охлаждении ледяной бани. Образовавшийся гель отфильтровывали, промывали толуолом и сушили до постоянного веса. Выходы полимеров IV–VI приведены в таблице.

Метод С. В трехгорлую колбу емкостью 0,8 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 150 мл 15% HCl и 250 мл эфира. Из капельной воронки медленно, при интенсивном перемешивании приливали (0,01 моля) *tris*-(3-трихлорсилилхлорэтилтио-2,4-пентадионат) алюминия в 100 мл толуола. После окончания гидролиза органический слой отделяли, водный раствор обрабатывали тремя порциями по 50 мл эфира. Экстракты присоединяли к органической фазе, сушили безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняли, полимер сушили в вакууме при 50–60°. Выход полимера VII 2,3 г, 40%.

ИК-спектры соединений I–VI были записаны на спектрометре «Specord IR-75» в области 400–4000 см⁻¹ в вазелине, соединений VII – в хлороформе. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе ОД-102 системы Паулик – Паулик – Эрдеи в атмосфере воздуха, скорость нагревания 5 град/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones R. D., Summerville D. A., Basolo F. // Chem. Rev. 1979. V. 96. P. 139.
2. Боеva Р. С., Васильев К. Г. А. с. 34827 Болгария // Б. И. 1983. № 12.
3. Нануашян С. Р., Симановская Е. И., Северный В. В., Савушкина В. И., Чернышев Е. А. А. с. 5643315 СССР // Б. И. 1977. № 25. С. 96.
4. Шапкин Н. П., Авилова Т. П., Быков В. Т. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 642.
5. Kluiber R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3030.
6. Drayden R. P., Winston A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 635.
7. Кутырев Г. А., Винокуров А. Н., Истомин Б. Н., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 5. С. 1003.
8. Угленко А. В. Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: Дальневосточн. гос. ун-т, 1975. 131 с.
9. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., 1962. С. 91.
10. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А., Чернышов Е. А. Синтез кремниоганических мономеров. М., 1961. С. 200, 207.

Дальневосточное высшее инженерное морское
училище им. адмирала Г. И. Невельского

Поступила в редакцию
26.VIII.1987

Дальневосточный государственный
университет

SYNTHESIS AND STUDY OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERS ON THE BASIS OF TRIFUNCTIONAL COMPLEXES OF METALS AND SILICON COMPOUNDS CONTAINING THE VINYL GROUP

Shapkin N. P., Svistunov G. M., Shapkina V. Ya.

Summary

Crosslinked polyorganosiloxanes having the metal-*tris*-(3-chloorethylthio-2,4-pentadionate) fragments in the backbone have been obtained by interaction of *tris*-(3-chlorosulfenyl-2,4-pentadionates of chrome, cobalt, aluminium with vinylsiloxane and vinyl-trichlorosilane following the 1,2-addition reaction with subsequent hydrolysis. The composition and formulae of elementary units of obtained three-dimensional polymers have been determined from the data of the elementary analysis and IR-spectroscopy. The aluminium-containing polymer after acidic hydrolysis has the ion-exchange properties.