

УДК 541.64:547.1'128

## ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМОДАЛЬНОГО ПОЛИСИЛАНА РЕАКЦИЕЙ ВЮРЦА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ<sup>1</sup>

© 1995 г. И. И. Твердохлебова\*, В. В. Иванов\*\*, С. А. Башкирова\*\*,  
В. М. Меньшов\*\*\*, Т. А. Ларина\*, Е. А. Чернышев\*\*, И. А. Тихонова\*, В. Б. Шур\*

*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

*\*\*Государственный научно-исследовательский институт химической технологии элементоорганических  
соединений  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38*

*\*\*\*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
117913 Москва, Ленинский пр., 47*

Поступило в редакцию 10.03.95 г.

Известно, что синтез полисиланов по реакции Вюрца приводит как правило к образованию полимеров, имеющих тримодальный характер распределения по ММ; при этом выход высокомолекулярной части полимера обычно невысок [1].

Цель настоящей работы – получение высокомолекулярного полисирана с высоким выходом и мономодальным распределением по ММ. Для этого мы исследовали влияние добавок каталитических количеств различных ртутьсодержащих соединений  $HgCl_2$  (I),  $(C_6F_5)_2Hg$  (II),  $(o-C_6F_4Hg)_3$  (III), а также металлической ртути на синтез полисиланов взаимодействием натрия со смесью (3 : 2) метилциклогексилдихлорсилина и метил[ $(\beta$ -триметилсилил)этил]дихлорсилина в смеси толуол : о-ксилол = 1 : 1 [2]. Мольное отношение ртутьсодержащей добавки к диорганодихлорсиленам составляло  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$ . Эксперименты проводили в атмосфере Ar при интенсивном перемешивании и температуре 110 - 115°C в течение 2 ч. Значения ММ и ММР высокомолекулярной части сополимеров оценивали методом ГПХ и далее сопоставляли с аналогичными характеристиками полисиланов, полученных без указанных добавок.

По данным работы [2], полимер, синтезированный по приведенной выше методике, но в отсутствие добавок, имеет тримодальное распределение по ММ, выход высокомолекулярной части составляет 5 мас. %,  $\bar{M}_w = 10^6$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.8$ . Если же реакцию проводить в присутствии соединений

I - III, то наблюдается значительное сужение ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.1$ ), однако тримодальный характер распределения по ММ сохраняется. Наиболее интересные результаты были получены при введении в реакционную систему металлической ртути. Оказалось, что в этом случае у полисиланов отсутствует олигомерный пик, практически исчезает пик, соответствующий пятичленным циклам, а выход высокомолекулярной части при этом увеличивается в 2 раза ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.8$ ,  $\bar{M}_w = 350 \times 10^3$ ).

Таким образом, при использовании металлической ртути в качестве добавки в синтезе полисиланов реакцией Вюрца образуются полимеры, характеризующиеся мономодальным ММР и более высоким содержанием высокомолекулярного продукта. Необходимо отметить, что известна работа по получению полисиланов в присутствии амальгамы натрия [3], однако в этой работе не указаны данные о характере ММР и ММ параметрах полученного полисирана.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller R.D., Michl J. // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 6. P. 1359.
2. Твердохлебова И.И., Иванов В.В., Башкирова С.А., Чернышев Е.А., Меньшов В.М., Суткевич О.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1424.
3. Zeigler J.M. // Pat. 4987 202 USA, 1991.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5542) и Международного научного фонда (грант MPWOOO).