

УДК 541.64:546.49.

## ВЛИЯНИЕ РГУТИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ НА СИНТЕЗ ПОЛИСИЛАНОВ РЕАКЦИЕЙ ВЮРЦА<sup>1</sup>

© 1996 г. И. И. Твердохлебова\*, В. В. Иванов\*\*, Т. А. Ларина\*, В. М. Меньшов\*\*,  
И. А. Тихонова\*, С. А. Башкирова\*\*\*, Г. Г. Фурин\*\*\*\*, В. Б. Шур\*

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

\*\* Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических  
соединений

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

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

\*\*\*\* Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Поступила в редакцию 08.11.95 г.

Исследовано влияние добавок металлической ртути и некоторых ее соединений  $HgCl_2$ ,  $(C_6F_5)_2Hg$  и  $(o-C_6F_4Hg)_3$  на синтез полисиланов реакцией Вюрга. Показано, что использование металлической ртути в качестве добавки приводит к образованию высокомолекулярных полисиланов практически с мономодальным ММР. Во всех остальных случаях независимо от типа добавки полисиланы имеют тримодальное ММР, причем высокомолекулярные и циклические продукты синтеза формируются по одинаковому механизму, отличному от механизма образования олигомеров.

Несмотря на большое количество работ по синтезу полиорганосиланов реакцией Вюрга, механизм этого важного процесса остается до сих пор неясным. Причина заключается в сложности процесса из-за наличия гетерогенной фазы в условиях синтеза и возможности образования различного типа интермедиатов, включая силил-радикалы, силил-анионы, силил-анион-радикалы и силилены [1–6]. Образование полимерной цепи возможно как по радикальному, так и по конденсационному механизмам (с участием силил-анионов). Продукты реакции имеют в большинстве случаев тримодальное ММР и состоят из циклических и линейных олигомеров с низкой ММ ( $<5 \times 10^3$ ), полимеров со средней ММ ( $5–100 \times 10^3$ ) и полимеров с высокой ММ ( $>100 \times 10^3$ ). Ранее были высказаны предположения, что циклы образуются по конденсационному механизму [3, 4], а олигомеры – в результате отрыва водорода силил-радикалами от растущей цепи [1]. Образование полимеров со средней ММ при использовании 15-краун-5 также приписывают конденсационному механизму [4, 7, 8].

В настоящей работе изучено влияние различных добавок на ММ и ММР сополимера поли[метилциклогексил-со-метил(β- trimетилсилилэтил]силана, полученного взаимодействием метилцикло-

гексилдихлорсилана (МЦГС) и метил[β- trimетилсилил]этил]дихлорсилана с металлическим натрием. Методом ПМР-спектроскопии проведен анализ композиционного состава различных фракций, включающих циклы, олигомеры и полимеры, что позволило определить соотношение мономерных звеньев в каждой фракции и установить связь с механизмом образования каждой фракции. В качестве добавок при синтезе полисиланов (ПСЛ) использовали металлическую ртуть (1), сулему (2), перфтордифенилртуть  $(C_6F_5)_2Hg$  (3), тримерную перфтор-*o*-фениленртуть (4) и 15-краун-5 (5) [6, 9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез всех рассмотренных в работе ПСЛ проводили по методике, описанной нами ранее [6]. В качестве растворителя использовали смесь толуола (80 мл) и *o*-ксилола (80 мл). Метилциклогексилдихлорсилан (0.12 моля) и метил(β- trimетилсилилэтил)дихлорсилан (0.08 моля) предварительно очищали перегонкой. Натрий (0.42 моля) нарезали небольшими кусочками в атмосфере аргона. Реакции проводили в течение 1–6 ч при 105–112°C. Мольное отношение ртути и ртуть-содержащих добавок к диорганодихлорсиланам составляло  $10^{-2}–10^{-3}$ . Фракционирование проводили методом осаждения в системе толуол (растворитель)–метанол (осадитель). ММ-параметры рассчитывали из данных ГПХ, полученных на

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда и Правительства России (грант MPW 300).

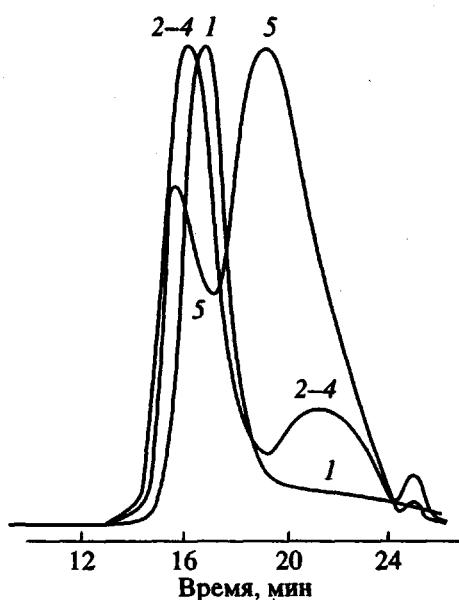


Рис. 1. Элюиентные кривые ПСЛ, полученных в присутствии добавок (1–5). Номера кривых соответствуют номерам добавок в таблице.

приборе "Bruker L 21", ММ циклических продуктов измеряли на парофазном осмометре фирмы "Wescan", величины  $[\eta]$  определяли на вискозиметре Уббелоде в толуоле при 25°C. Для анализа композиционного состава различных фракций ПСЛ использовали метод ПМР-спектроскопии ("Bruker AM 360",  $\text{CDCl}_3$ ). ИК-спектры полимерных пленок, полученных из растворов в  $\text{CCl}_4$ , снимали на приборе "Bruker IFS 113 V".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ синтезированных полисиланов показал, что при использовании всех добавок, кроме металлической ртути, образующиеся за 3–4 ч растворимые полисиланы имеют тримодальное распределение по молекулярным массам (рис. 1, кривые 2–4) и могут быть разделены на три фракции:

высокомолекулярную, олигомерную и циклы. Если же реакцию проводить в присутствии ртути, то образуется практически мономодальный полисилан (рис. 1, кривая 1).

В этом случае олигомеры в продукте полностью отсутствуют, а количество циклов ничтожно мало (таблица). Добавки 2–5 по разному влияют на ММР полисилана. Наиболее сильный эффект в этом ряду оказывают добавки 4 и 5, в присутствии которых наблюдается существенное понижение выходов циклов и олигомеров и соответственно увеличение выхода высокомолекулярной фракции. Интересно, что использование соединений 1 и 4 позволяет, кроме того, значительно уменьшить количество нерастворимого полимера, который всегда образуется в ходе реакции.

ИК-спектры выделенных фракций не отличаются друг от друга, за исключением олигомерной фракции, в спектре которой появляется новая полоса поглощения при  $2089 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии связей Si–H. Образование связей Si–H, вероятно, происходит в результате отщепления атомов водорода от растворителя или от боковых заместителей полисилана сильными радикалами, что приводит к обрыву растущей полимерной цепи и образованию олигомеров.

Анализ результатов, приведенных на рис. 2, показывает, что использованные добавки по-разному влияют и на величину молекулярной массы в процессе синтеза. Так, при использовании соединения 2 молекулярная масса ПСЛ через 1 ч синтеза достигает величины  $13.3 \times 10^5$ , но при увеличении времени реакции до 4 ч она понижается в 2 раза. Аналогичная картина наблюдается при использовании добавки 1. В то же время в присутствии соединений 3 и 4 такого падения ММ не происходит.

Анализ ПМ-спектров позволил установить композиционный состав образующихся продук-

### Молекулярные параметры фракций полисиланов

Добавка, №	Время синтеза, ч	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_w$	$M_n$
		олигомеры			циклы	
2	1	4.84	4.38	1.1	682	660
	4	7.55	5.22	1.4	721	682
3	1	4.63	2.84	1.6	689	656
	4	4.17	3.07	1.4	687	686
4	1	4.20	3.16	1.3	657	636
	4	4.61	3.23	1.4	709	679
5	1	27.6	9.89	2.8	735	703
	4	26.06	8.22	3.2	684	672

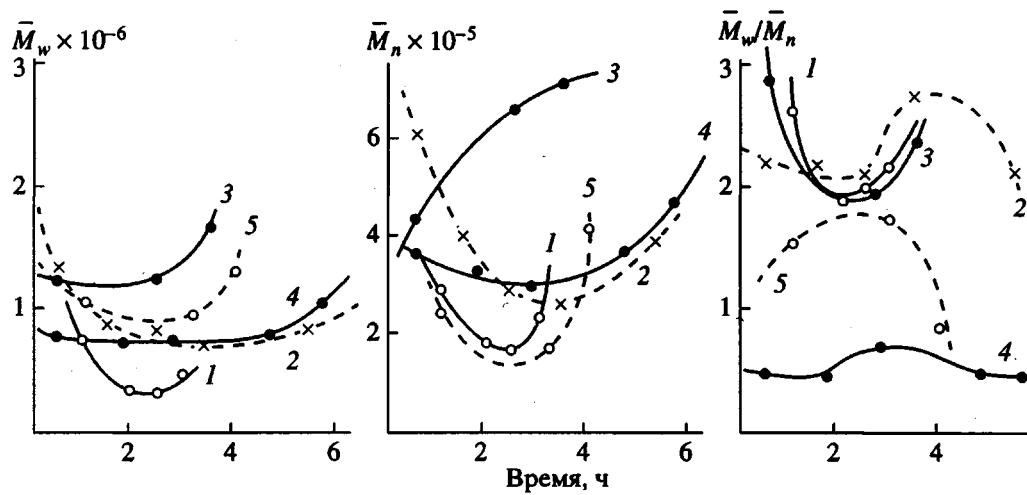


Рис. 2. Изменение ММ-параметров высокомолекулярной фракции ПСЛ от времени синтеза.

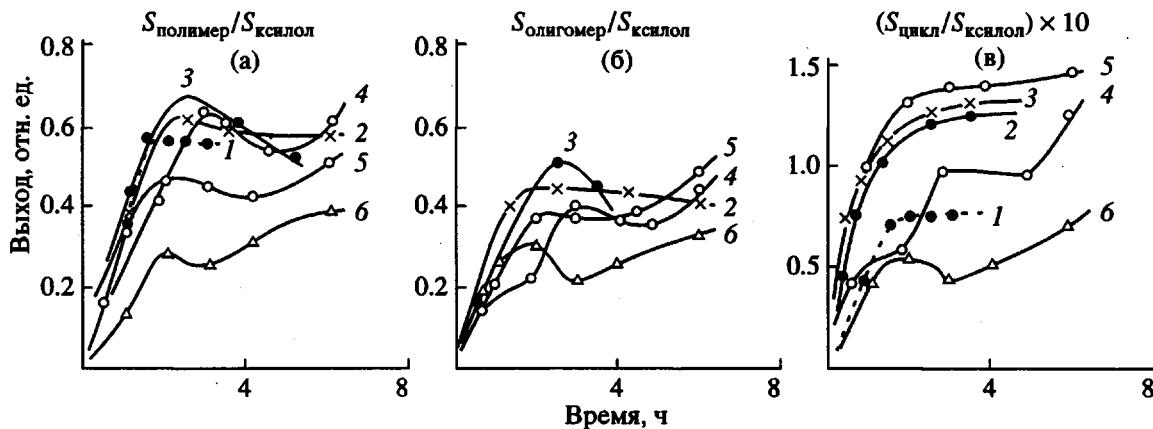
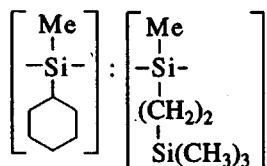


Рис. 3. Зависимость от времени синтеза выхода фракций ПСЛ, полученных в присутствии добавок (1–5) и без добавок (6). а – высокомолекулярная фракция, б – олигомеры, в – циклы.

тов: циклов, олигомеров и полимеров. Было найдено, что соотношение мономерных звеньев



в олигомерах составляет 1 : 1, а в полимере и циклах 2 : 1. Эти данные свидетельствуют о том, что образование полимера и циклов протекает по механизму, отличному от того, по которому образуются олигомеры. Установлено также, что число мономерных звеньев в олигомерных цепях 2–40, а в полимерах оно достигает значений 1000–6000. ГПХ-анализ проб, отбираемых из реакционной смеси в процессе синтеза, показывает одновременное образование всех трех фракций полисиала на с первых же минут реакции (рис. 3), которое завершается после полного исчезновения мономеров. Обнаружение ПСЛ с очень большой моле-

кулярной массой уже в самом начале синтеза (таблица, рис. 3) позволяет предполагать, что образование высокомолекулярной фракции протекает по радикальному механизму. Источником радикалов может являться дисилен  $>\text{Si}=\text{Si}<$  – промежуточное соединение, образующееся при рекомбинации силилена или при дехлорировании дихлордисилана. Ранее в работе [10] методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  была изучена реакция диметилдихлорсилана со стиролом и натрием и было найдено, что в образовании полимерной цепи принимают участие дисиленовые частицы. Если предположить, что высокомолекулярный полимер образуется путем полимеризации промежуточного дисиленса, а образование циклов, как отмечено выше, протекает по такому же механизму, то в процессе синтеза должны получаться циклы с четным числом атомов кремния. Действительно, измерение ММ методом парофазной осмометрии и определение соотношения моно-

мерных звеньев показывают, что продукт циклизации является шестичленным циклом.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что катализитические добавки металлической ртути и  $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$  приводят к уменьшению выхода циклов, олигомеров и нерастворимого полимера, а также к увеличению выхода растворимого высокомолекулярного полимера по сравнению с синтезом без добавок. Высокомолекулярный полимер и циклы имеют одинаковое соотношение мономерных звеньев в своей цепи и, вероятнее всего, образуются по одному и тому же механизму. Использование металлической ртути в качестве добавки позволяет получать практически мономодальный ПСЛ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeigler J.M. // Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 109.
2. Zeigler J.M., Harrah L.A., Johnson A.W. // Polym. Prepr. 1987. V. 28. P. 424.
3. Matyjaszewski K., Cupruk M., Frey H., Hrkach J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1991. V. 28. № 11. P. 1151.
4. Gauthier S., Worsfold D.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2213.
5. Matyjaszewski K., Chen Y.L., Kim H.K. // Am. Chem. Soc. 1988. № 360. P. 78.
6. Твердохлебова И.И., Иванов В.В., Башкирова С.А., Чернышев Е.А., Меньшиков В.М., Суткевич О.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1424.
7. Fujino M., Isaka H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. № 5. P. 466.
8. Jones R.G., Benfield R.E., Cragg R.H., Swain A.C., Webb S.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 4878.
9. Твердохлебова И.И., Иванов В.В., Башкирова С.А., Меньшиков В.М., Ларина Т.А., Чернышев Е.А., Тихонова И.А., Шур В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1227.
10. Rama Rao M., Packirisamy S., Ravindran P.V., Narendranath P.K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5165.

## Effect of Mercury and its Compounds on the Synthesis of Polysilanes by the Würts Reaction

I. I. Tverdokhlebova\*, V. V. Ivanov\*\*, T. A. Larina\*, V. M. Men'shov\*\*\*,  
I. A. Tikhonova\*, S. A. Bashkirova\*\*\*, G. G. Furin\*\*\*\*, and V. B. Shur\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

\*\*State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

\*\*\*Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

\*\*\*\*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia

**Abstract**—The effect of metallic mercury and some of its compounds  $\text{HgCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ , and  $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$  on the synthesis of polysilanes by the Würts reaction was studied. It was shown that the addition of metallic mercury leads to high-molecular-mass polysilanes with an almost monomodal molecular mass distribution. In all other cases, the polysilanes have a trimodal molecular mass distribution regardless of the type of additive used. Both the high-molecular-mass and the ring products of the synthesis are formed via the same mechanism, which differs from the mechanism of the oligomer formation.