

УДК 541.64:547.1'128:546.47

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛОКСАНОВОЙ СВЯЗИ В РЕАКЦИИ ХЛОРСИЛАНОВ С ОКИСЬЮ ЦИНКА В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ¹

© 2003 г. А. Ю. Рабкина, Л. И. Кутейникова, М. Н. Ильина, И. И. Дубовик,
Б. Г. Завин, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.08.2002 г.

Принята в печать 15.10.2002 г.

Показано, что получение полиорганосилоксанов при взаимодействии окиси цинка в аprotонных средах с моно- и диорганозамещенными хлорсиланами RSiCl_3 и R_2SiCl_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$ или C_6H_5) происходит через стадию образования промежуточных металлоорганосилоксанных соединений. Контролируя условия гидролитического и термического разложения этих соединений, можно регулировать состав и структуру конечных силоксанных продуктов. Это позволило впервые синтезировать на основе CH_3SiCl_3 полностью растворимый высокомолекулярный полиметилосилексвиоксан с $M \sim 25000$. Изучено влияние экспериментальных условий на состав и молекулярно-massовые характеристики образующихся полиорганосилоксанов с использованием методов ГЖХ, ГПХ, а также спектроскопии ИК- и ЯМР ^1H (^{29}Si).

Полиорганосилексвиоксаны (ПОСС) с регулярным строением полимерной цепи – перспективная основа для создания новых полимерных и гибридных материалов. Поэтому проблема контролируемого синтеза высокомолекулярных и растворимых полимеров из trifункциональных мономеров, является весьма актуальной. К сожалению, традиционные методы получения растворимых высокомолекулярных ПОСС непосредственно путем гидролитической поликонденсации мономерных органохлорсиланов или их гидролиза с последующей полимеризацией получаемых промежуточных низкомолекулярных продуктов имеют существенные ограничения, зависящие от природы органического заместителя у атома кремния [1, 2]. Так, в случае мономеров типа RSiX_3 с малыми заместителями при атомах кремния ($\text{R} = \text{H}-$, CH_3- , C_2H_5- , $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ и т.д.) образуются преимущественно сплошные нерастворимые продукты сложного строения. В этой связи представляет несомненный интерес развитие нетрадиционных путей формирования регулярно построенного силекс-

виоксанового каркаса макромолекул ПОСС различного вида.

По-видимому, одним из таких подходов может быть “стереоспецифическая” поликонденсация, заключающаяся в построении силексвиоксанового скелета регулярного строения с использованием промежуточных металлоосилоксанов (прекурсоров). Можно ожидать, что в данном случае строение образующихся макромолекул ПОСС будет определяться стереохимией атома металла и конформацией металлоосилоксанового прекурсора. На перспективность такого подхода указывают результаты ряда исследований. В частности, описано использование природных металлосиликатов и синтетических металлоосилоксанов в качестве исходных соединений для синтеза высокомолекулярных полиорганосилоксанов различного типа (так называемых MQ-сополимеров) [3–5]. Структурными звенями основных цепей макромолекул таких сополимеров выступают силикатные фрагменты исходного металлосиликата, из которых удалены атомы металла.

В последние годы показана также возможность синтеза олигоорганосилоксанов с различной конфигурацией молекул и нанокомпозитных материалов с использованием индивидуальных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33142а).

E-mail: rabkina@ineos.ac.ru (Рабкина Анна Юрьевна).

металлосилоксанов каркасного типа [6–8]. Полиэдрическая конфигурация силоксанового каркаса этих соединений определяется природой атомов металла [9], что позволяет использовать их в качестве синтонов с заданной конфигурацией силоксановых связей для темплатного синтеза стереоизомерных циклосилоксанов, в том числе имеющих функциональные группы.

Нам представляется, что синтез полисилоксанов в аprotонных средах посредством реакций органохлорсиланов с ацетатами или окислами металлов (например, с окисью цинка), также может быть одним из перспективных способов получения регулярных силесквиоксановых структур, в котором следует ожидать проявления стереохимического влияния атомов металла на образование полисилоксановой цепи. Отметим, что реакция дифенил- [10, 11] и диэтилдихлорсилана [12] с окисью цинка ранее была успешно использована для контролируемого синтеза соответствующих циклосилоксанов. Однако механизм этой реакции практически не изучен. Было только высказано предположение, что промежуточной стадией реакции может являться образование металлооргансилоксанов [13]. Мы предприняли попытку более детального изучения закономерностей реакции и использования ее для получения полисилоксанов на основе три- и тетрахлорсиланов. В настоящей работе представлены данные о влиянии ряда экспериментальных факторов на молекулярно-массовые характеристики и структуру полиоргансилоксанов, образующихся при реакции дифенилдихлорсилана (ДФДХС), диметилдихлорсилана (ДМДХС), фенилтрихлорсилана (ФТХС) и метилтрихлосилана (МТХС) с оксидом цинка в аprotонном растворителе – этилацетате.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полисилоксанов путем обменной реакции органохлорсиланов с оксидом цинка осуществляли в две стадии: взаимодействие диорганодихлор- или органотрихлорсилана с ZnO, взятого в 1,5-кратном стехиометрическом избытке, с последующим отделением непрореагировавшей его части; экстракция ZnCl₂ водой из реакционной массы и выделение образующихся продуктов.

Формально образование силоксановой связи в реакции дихлорсиланов и ZnO описывается следующей схемой [11, 12]



Согласно этой схеме, реакция протекает при стехиометрическом соотношении [Si–Cl] : [Zn=O] = 2. Действительно, в реакцию вступает соответствующее количество оксида цинка. Однако приведенная схема не раскрывает механизм формирования силоксановой связи. Результаты проведенного нами исследования, в котором основное внимание было уделено системе ДФДХС + ZnO, показывают, что этот механизм достаточно сложен.

При добавлении ДФДХС (как и других органохлорсиланов) к суспензии окиси цинка в этилацетате при 30–40°C последняя постепенно растворяется. Реакция идет с незначительным выделением тепла, и в результате образуются прозрачный раствор, не содержащий исходных реагентов, а также остаток непрореагировавшего ZnO, который фильтрованием может быть количественно отделен от полученного раствора. О завершении реакции судили по полному исчезновению полосы поглощения 530 см⁻¹ связи Si–Cl в ИК-спектрах. После удаления растворителя конечные продукты реакции представляли собой однородную твердую стеклоподобную или высоковязкую массу. Неожиданным оказалось то, что в ИК-спектрах этих продуктов интенсивность сигналов в области 1000–1100 см⁻¹, соответствующих асимметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, оказалась существенно ниже ожидаемой; это следует из сравнения соотношения интенсивностей полос поглощения Si–Ph при 1260 см⁻¹ и связей Si–O–Si для гексафенилтрисилоксана и продукта реакции на рис. 1. В спектрах ЯМР ²⁹Si растворов продуктов реакции отсутствовали также какие-либо сигналы атомов кремния для группировок Si–O–Si. В то же время в ИК-спектрах наблюдались сигналы в области 910–920 см⁻¹, которые в ряде работ связывают с валентными колебаниями связи Si–O– во фрагменте Si–O–Mt [14, 15].

Экстракция ZnCl₂ из реакционной смеси водой приводит к существенным изменениям спектров ИК и ЯМР ²⁹Si. Во всех случаях поглощение при 910–920 см⁻¹ исчезает, и вместо него появляется интенсивная полоса поглощения силоксановой связи в области 1000–1100 см⁻¹ (рис. 1). Соответствующие изменения наблюдаются и в спект-

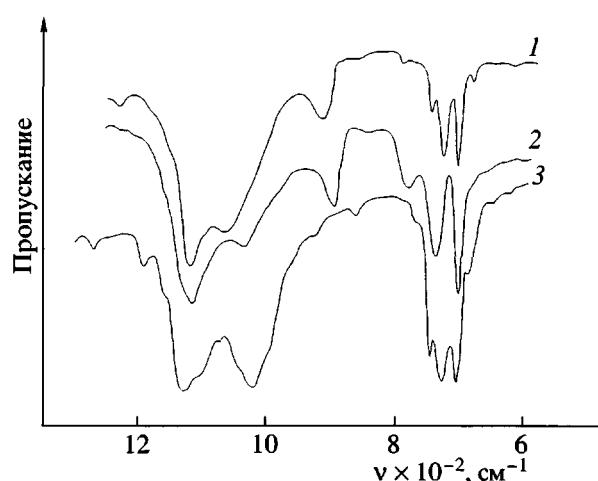


Рис. 1. ИК-спектры аддукта оксида цинка с фенилтрихлорсиланом (1) и дифенилдихлорсиланом (2), а также гексафенилциклотрисилоксана (3).

рах ЯМР ²⁹Si, в которых появляются сигналы при -45.6 , -42.2 и -33.8 м. д., указывающие на присутствие в продуктах реакции линейных и циклических олигомеров, а также сигналы в области $-36\ldots-37$ м. д., характерные для силанольных групп Si—OH (рис. 2).

Еще более сложные изменения претерпевают спектры ЯМР ²⁹Si продуктов реакции оксида цинка с органотрихлорсиланами. В этом случае после экстракции ZnCl₂ из реакционной массы в спектрах ЯМР появляются несколько резонансных сигналов, отвечающих структурным звеньям различного типа, в частности RSiO_{3/2}, RSi(OH)O и RSi(OH)₂O_{1/2}. Например, для продуктов реакции C₆H₅SiCl₃ в спектрах ЯМР ²⁹Si после экстракции ZnCl₂ появляются сигналы при -78.4 , -69.0 и -59.6 м. д., характерные для звеньев C₆H₅SiO_{3/2}, C₆H₅Si(OH)O и C₆H₅Si(OH)₂O_{1/2} соответственно. Аналогично продукты реакции CH₃SiCl₃ после экстракции ZnCl₂ содержат структурные звенья типа CH₃SiO_{3/2}[—], CH₃Si(OH)O[—], CH₃Si(OH)₂O_{1/2} (характерные сигналы при -64.4 , -56.8 , -52.4 м. д., в спектрах ЯМР ²⁹Si).

Приведенные данные указывают на то, что возникновение силоксановой связи в результате реакции (1) происходит по крайней мере в две стадии: образование металло силоксановых соединений (или аддуктов ZnO + органохлорсилан) и последующее их разложение (в частности гидролитическое), при котором собственно и формируется цепь

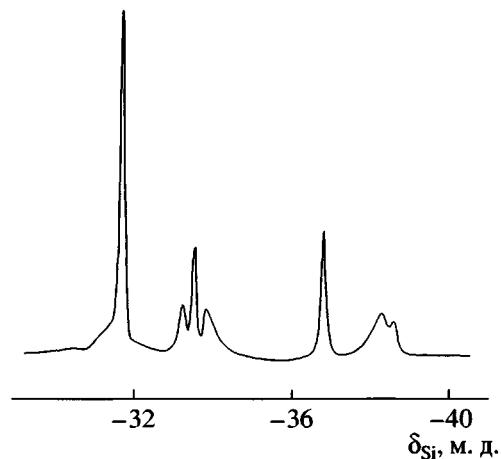


Рис. 2. Спектр ЯМР ²⁹Si продуктов гидролиза реакционной массы, полученной при взаимодействии оксида цинка с дифенилдихлорсиланом в растворе этилацетата.

полисилоксана с одновременным образованием ZnCl₂. Очевидно, что подробное изучение каждой из этих стадий является ключевым моментом в разработке контролируемого метода синтеза полисилоксанов по реакции (1).

В настоящей работе мы более подробно изучили влияние условий проведения второй стадии процесса на состав и соотношение образующихся дифенил силоксановых соединений. Гидролитическое разложение реакционной массы после завершения реакции и отделения непрореагировавшего ZnO проводили тремя различными способами: промывкой раствора продуктов реакции водой при экстракции ZnCl₂ (вариант I); предварительным удалением растворителя вакуумированием при комнатной температуре с последующей промывкой реакционной массы водой для удаления ZnCl₂ (вариант II); удалением растворителя из реакционной массы отгонкой при нагревании до 110°C с последующей экстракцией ZnCl₂ водой (вариант III). При изменении концентрационных и температурных параметров при переходе от I к III варианту условия гидролитического разложения становятся иными.

В табл. 1 представлен определенный методом ЯМР ²⁹Si состав силоксановых продуктов. Для сравнения приведены данные для продуктов прямого гидролиза органохлорсиланов в той же системе растворителей при комнатной температуре в отсутствие ZnO (контрольные опыты).

Таблица 1. Состав продуктов, полученных на основе органодихлорсиланов (ОДХС)

ОДХС	Условия гидролиза	$(R_2SiO)_3$	$(R_2SiO)_4$	$R_2Si(OH)_2$	$HO(SiO)_nH$
$(C_6H_5)_2SiCl_2$	Вариант I	40.8	12.9	33.9	12.4
	Вариант II	36.7	24.5	10.1	28.7
	Вариант III	50.5	15.8	33.7	—
	Контрольный	98	>1	Следы	Следы
$(CH_3)_2SiCl_2$	Вариант I	5.9	65.2	Следы	28.9
	Контрольный	14.8	40.3 (9.3*) (2.5**)	—	21.4 (11.7***)

* Декаметилцикlopентасилоксан.

** Додекаметилциклогексасилоксан.

*** Тетраметилдигидроксидисилоксан.

Во всех случаях продукты реакции представляют собой набор олигосилоксанов циклического и линейного строения. В противоположность прямому гидролизу ДФДХС, приводящему практически полностью к образованию гексафенилциклотрисилоксана (**ГФЦС**), при гидролизе продуктов реакции ДФДХС с оксидом цинка содержание ГФЦС не превышает 51%, причем суммарное содержание дифенилцикlosилоксанов составляет лишь 53–67%. В определенной степени такое различие может быть связано с разной кислотностью реакционных сред, в которых проводится гидролиз. Интересно отметить, что во всех случаях преимущественно образуется напряженный циклический тример (с теплотой полимеризации –49.5 кДж/моль [16]), а не ненапряженный октафенилциклотетрасилоксан (**ОФЦС**).

Повышенное содержание дифенилсилендиола (**ДФСД**) и линейных олигодифенилсилоксанов является важной отличительной чертой реакции ДФДХС с оксидом цинка. Отметим также следующие особенности этой реакции: одинаковое соотношение циклических тримера и тетрамера, равное ~3.1, в продуктах гидролиза по вариантам I и III при меньшем суммарном содержании циклов в первом случае; одинаковое содержание ДФСД в продуктах гидролиза по вариантам I и III; образование достаточно большого количества линейных олигодифенилсилоксанов при гидролизе промежуточных аддуктов ДФДХС + ZnO в относительно мягких условиях – в растворе (вариант I) и при гидролизе твердой реакционной массы после вакуумной отгонки растворителя (вариант II).

С учетом результатов спектроскопии ИК и ЯМР ^{29}Si приведенные выше данные позволяют сделать ряд предположений о первой стадии реакции (1). Во-первых, аддукты хлорсилана с ZnO, образующиеся на этой стадии, гидролитически нестабильны, и в них отсутствуют четко выраженные силоксановые связи. Гидролиз аддуктов ведет к циклическим, а также к линейным олигомерам, содержащим концевые силанольные группы. Очевидно, что, как и при прямом гидролизе хлорсиланов, выход линейных и циклических олигомеров в данном случае должен зависеть от соотношения скоростей реакций гидролиза и конденсации (внутри- и межмолекулярной). Образование дифенилсилендиола косвенно указывает на строение структурных единиц аддукта (см. ниже).

Некоторые выводы о механизме образования линейных олигомеров можно, по-видимому, сделать, сопоставляя результаты табл. 1. Линейные олигомеры образуются при гидролизе в растворе (вариант I), но они отсутствуют в продуктах гидролиза реакционной массы после тщательного удаления растворителя (вариант III), когда полностью или частично подавляется молекулярная подвижность, необходимая для реализации перегруппировок, ведущих к формированию силоксановых цепей. В то же время агрегатное состояние промежуточного продукта не влияет на образование ДФСД, количество которого в обоих случаях одинаково.

Такая ситуация обусловлена следующим. Во-первых, возможно существование различных типов структуры промежуточного аддукта. При

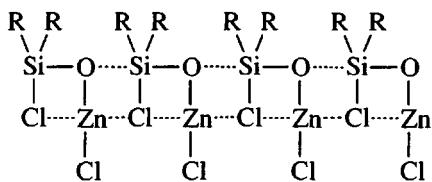
удалении растворителя эти структуры “замораживаются”, и последующий их гидролиз приводит к формированию диола, циклов и линейных олигомеров. При гидролизе, особенно в растворе, где уровень молекулярной подвижности высокий, вероятны перегруппировки, также ведущие к появлению циклических и линейных олигомеров (конденсация диола и полимеризация циклов).

Второе предположение – гидролитическое разложение аддукта протекает по двум направлениям. Первое ведет к образованию диола, а второе – к циклическим и линейным олигосилоксанам. При этом на первое не влияет уровень молекулярной подвижности, а второе, предполагающее осуществление пространственных структурных перегруппировок, зависит от нее.

Данные табл. 1 свидетельствуют скорее в пользу первого предположения. В опытах, в которых гидролизу подвергали твердую реакционную массу после удаления растворителя, продукты реакции содержали ~29% линейных олигомеров (вариант II) или их совсем не содержали (вариант III). В отличие от варианта II, удаление растворителя из реакционной смеси по варианту III производили не при комнатной температуре, а при нагревании, что, вероятно, способствовало более глубоким структурным перегруппировкам промежуточного аддукта.

В настоящее время трудно однозначно идентифицировать строение промежуточного продукта реакции (1), который условно можно изобразить как $[R_2SiCl_2 \cdot ZnO]$. Гипотетически можно представить следующие типы структурной организации аддукта с участием четырехкоординированных атомов двухвалентного цинка и последующей их эволюции.

1. Образование полицинксилоксана с участием внутримолекулярных поликоординационных связей “мостикового” типа



Такая структура предполагает, что на первой стадии реакции происходит присоединение ZnO только по одной связи $Si-Cl$ органохлорсилана, в

результате которого образуется монозамещенный цинксилоксан



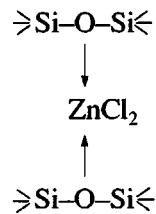
По этой схеме стехиометрическое соотношение $[Si-Cl] : [Zn=O] = 1 : 1$, и формально образуется низкомолекулярный металлоксилоксан. Однако, учитывая координационную ненасыщенность Zn^{2+} как элемента ПВ группы, вполне обоснованно предположить возникновение олигомерных/полимерных ассоциатов, в которых реализуются координационные связи атомов Zn^+ .

2. Координация силанонов, предположительно возникающих при полной обменной реакции (1)



Такую структуру можно рассматривать как частный случай эволюции приведенной выше структуры при замещении второй связи $Si-Cl$. Образование органосилановых частиц постулировано в ряде работ (см., например, работы [17, 18]) и их существование было доказано спектральными методами путем матричной изоляции [19]. Данная структура предполагает стабилизацию силаноновых частиц в результате осуществления координационных связей между атомами кислорода и металла (Zn^{2+}). Согласно работе [19], характеристическая частота связи $Si=O$ для дифенилсиланона составляет 1205 cm^{-1} . Однако можно ожидать определенное смещение этой полосы поглощения вследствие образования координационной связи между атомами кислорода и цинка.

3. Координация цинка в $ZnCl_2$ с атомами кислорода силоксановой связи



Эта схема отражает традиционный подход к возникновению координационных связей галогенидов металлов с органосилоксантами [20] и представляет собой один из возможных вариантов дальнейшей эволюции аддукта хлорсилан + ZnO с образованием силоксановой связи. Возможное влияние такой координации атомов цинка на ин-

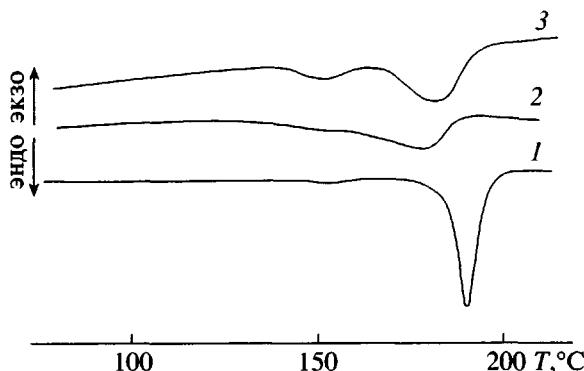


Рис. 3. Кривые ДСК гексафенилциклотрисилоксана (1), продукта взаимодействия оксида цинка с дифенилдихлорсиланом (2) и смеси гексафенилциклотрисилоксана с $ZnCl_2$, приготовленной смешением компонентов в соотношении 3 : 2 в растворе этилацетата с последующим удалением растворителя (3). Скорость нагревания 8 град/мин.

тенсивность и частоту полосы поглощения силоксановой связи в ИК-спектрах недостаточно ясно.

Отметим еще раз, что приведенные схемы являются гипотетическими. В настоящей статье мы не отаем предпочтение ни одной из них. Этот вопрос требует дополнительного изучения. Кроме того, образование силоксановой связи может происходить не только при гидролизе аддукта хлорсилан + ZnO , но также при его нагревании при повышенной температуре как в растворе (см. выше), так и после удаления растворителя.

Подтверждением последнего является существенное увеличение интенсивности полосы поглощения связи Si—O—Si при 1000–1100 cm^{-1} в сухой реакционной массе, термостатированной при температурах выше 125°C, а также данные ТГА в вакууме при 0.66 Па и сканирующей калориметрии. На рис. 3 приведена кривая ДСК реакционной массы, высущенной при комнатной температуре и прогретой дополнительно при 150°C в атмосфере аргона в течение 4 ч. Наблюдаемый размытый эндо-термический пик плавления с плечом в области 157°C и вершиной при 179°C соответствует двойному пиру плавления, присутствующему на кривой ДСК образца смеси безводного $ZnCl_2$ и $(Ph_2SiO)_3$, взятых в мольном соотношении 3 : 1, которое соответствует составу реакционной смеси. Сопоставление этих кривых ДСК с кривой чистого тригера ($T_{\text{пл}} = 188^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 68 \text{ Дж/г}$), показывает, что в присутствии $ZnCl_2$ происходит заметное по-

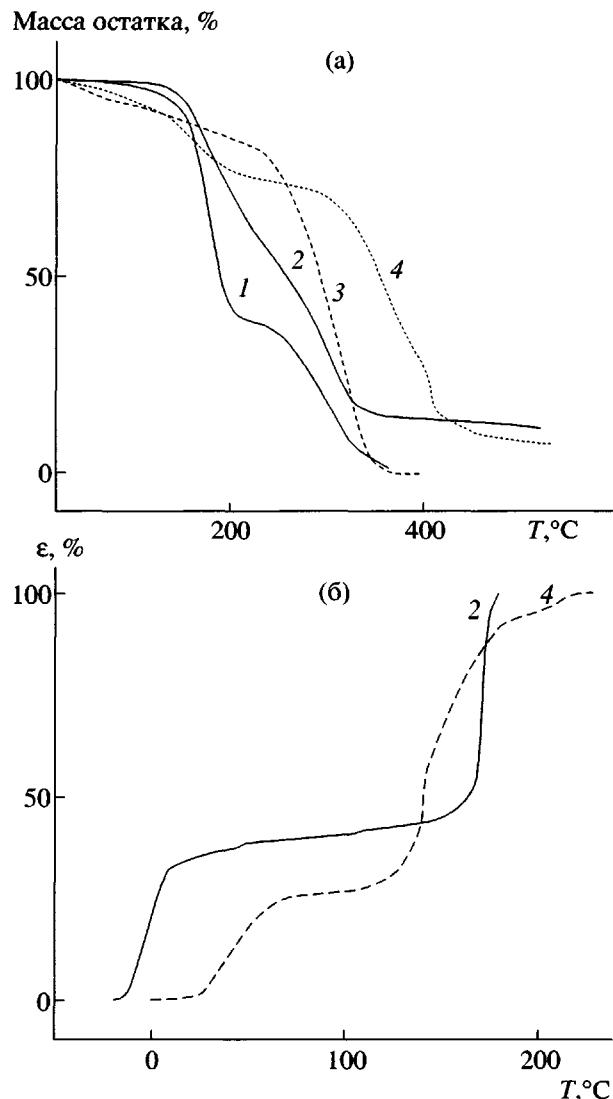


Рис. 4. Кривые ТГА (а) и термомеханические кривые (б): 1 – смесь гексафенилциклотрисилоксана с $ZnCl_2$, приготовленная смешением компонентов в соотношении 3 : 2 в растворе этилацетата с последующим удалением растворителя, 2 – продукт взаимодействия оксида цинка с дифенилдихлорсиланом после отгонки растворителя при комнатной температуре в вакууме, 3 – $ZnCl_2$, 4 – продукт взаимодействия оксида цинка с дифенилдихлорсиланом после отгонки растворителя при комнатной температуре в вакууме и дополнительного прогревания в вакууме 0.66 Па при 180°C в течение 20 мин. Скорость нагревания 5 град/мин.

нижение температуры плавления последнего. Согласно определенной теплоте плавления реакционной массы (20.7 Дж/г), она должна содержать ~57% кристаллического тригера. Эта величина соответствует расчетному соотношению силоксановых продуктов и $ZnCl_2$ в реакционной смеси.

Таблица 2. Состав продуктов, полученных на основе органотрихлорсиланов (ОТХС)

ОТХС	Условия гидролиза	[RSiO _{1.5}]	[RSi(OH)]	[RSi(OH) ₂]
$C_6H_5SiCl_3$	Вариант I	48.8	49.5	1.7
	Контрольный	79.5	20.1	<0.5
CH_3SiCl_3	Вариант I	57.2	14.2	28.6
	Контрольный	Образуется гель		

Кривая ТГА реакционной массы, высущенной в вакууме, состоит из двух ступеней потери массы (рис. 4а, кривая 2). Первая ступень, которая начинается в области 150°C, отвечает улетучиванию циклосилоксанов после их плавления. Вторая ступень обусловлена сублимацией $ZnCl_2$. Для сравнения на рис. 4а приведены также кривые ТГА для чистого $ZnCl_2$ и его смеси с $(Ph_2SiO)_3$ в мольном соотношении 3 : 2, приготовленной смешением компонентов в среде этилацетата с последующим удалением растворителя. Отметим, что $ZnCl_2$ крайне гигроскопичен, и его начальная потеря массы вызвана удалением воды, сорбированной при взвешивании и помещения образца в прибор для проведения ТГА. Термическая обработка реакционной смеси при температурах выше 125°C приводит к увеличению ее гигроскопичности, что может быть отнесено к выделению $ZnCl_2$ в отдельную фазу. Этим можно также объяснить наблюдаемое смещение начала потери массы к ~50° для образца реакционной массы, которую после удаления из нее растворителя (при комнатной температуре и пониженном давлении) дополнительно нагревали в вакууме при 180°C в течение 20 мин (рис. 4а, кривая 4).

Вид термомеханических кривых реакционной массы, представленных на рис. 4б, указывает на наличие в ней аморфной и кристаллической фаз. Температура стеклования аморфной фазы в реакционной смеси, из которой растворитель был отогнан в вакууме при комнатной температуре, находится в области -10°C (первая ступень развития деформации на термомеханических кривых). Дополнительное термостатирование реакционной массы в вакууме 0.66 Па смещает T_c к ~25°C. Вторая ступень развития деформации в области

температур 130–180°C отвечает плавлению циклов, что согласуется с кривыми ДСК на рис. 3. Отметим, что используемая аппаратура не позволяла проводить термомеханические исследования в абсолютно сухой атмосфере, поэтому нельзя исключить сорбцию реакционной массой влаги при низких температурах и соответственно частичный ее гидролиз с образованием соответствующих силоксановых соединений.

Как и в случае ДФДХС, состав продуктов гидролиза аддукта ДМДХС + ZnO заметно отличается от состава продуктов, получаемых при прямом гидролизе ДМДХС в контрольном опыте (табл. 1). При гидролизе аддукта состав продуктов более однороден, хотя суммарное соотношение циклических и линейных олигомеров практически одинаково. При этом среди циклических олигомеров преобладает тетramer, тогда как циклы более крупного размера полностью отсутствуют. Продукты линейного строения представляют собой преимущественно олигомеры с более длинной целью, в то время как в контрольном опыте в заметном количестве образуется только тетраметилдисилоксан. В обоих случаях обращает на себя внимание практически полное отсутствие в конечных продуктах диметилсиландиола, что следует отнести к его низкой стабильности в условиях гидролиза. Таким образом, замена фенильного радикала у атома кремния на метильный проявляется в изменении состава циклических и линейных олигосилоксанов, формирующихся при гидролизе промежуточных продуктов взаимодействия ZnO с R_2SiCl_2 . Тем не менее можно предположить, что аддукты ДМДХС + ZnO и ДФДХС + ZnO имеют сходную структуру.

Наиболее ярко специфика образования силоксановых связей по реакции (1) проявляется при взаимодействии ZnO с трихлорорганосиланами $RSiCl_3$ (TXOC). Мы обнаружили, что при гидролизе аддуктов $ZnO-RSiCl_3$ формируются полиоргансилоксаны достаточно высокой ММ. В отличие от прямого гидролиза $RSiCl_3$, были получены полностью растворимые продукты даже в случае TXOC с малыми алкильными заместителями у атома кремния, в частности с метильными. Как отмечено выше, при гидролизе аддуктов ZnO + TXOC в спектрах ЯМР ^{29}Si появляются резонансные сигналы трифункциональных звеньев $RSiO_{3/2}$, $RSi(OH)O$ и $RSi(OH)_2O_{1/2}$, находящихся в участках силоксановой цепи с различной конфигурацией. Данные о со-

длении этих звеньев для различных систем, рассчитанные из соотношения интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^{29}Si , представлены в табл. 2 (гидролиз промежуточных продуктов осуществляли по варианту I). Для сравнения здесь же приведен состав продуктов прямого гидролиза RSiCl_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ и CH_3).

Судя по содержанию гидроксильных групп, олигофенилсиликсаны, образующиеся при гидролизе аддуктов ФТХС с ZnO , представляют собой фрагменты лестничной структуры и незавершенные клеткоподобные силесквиоксаны подобные тем, какие были обнаружены в продуктах прямого гидролиза ФТХС [21]. Из табл. 2 видно, что содержание силоксановых звеньев с двумя гидроксильными группами в продуктах гидролиза аддукта заметно выше, чем в продуктах прямого гидролиза ФТХС (как и в случае с ДФХС – табл. 1). Это предполагает возможность последующей контролируемой конденсации групп $\text{Si}-\text{OH}$, приводящей к образованию высокомолекулярных полифенилсиликсиоксанов более регулярной структуры. Согласно данным ГПХ, M_w полученного продукта составляет ~ 1000 при коэффициенте дисперсности 2.56, а ММ наиболее высокомолекулярной фракции близка к 4000 (рис. 5а).

Особый интерес, на наш взгляд, представляют молекулярно-массовые характеристики полисилоксанов, синтезированных взаимодействием МТХС с ZnO . В отличие от прямого гидролиза МТХС, гидролиз аддукта МТХС + ZnO позволил впервые получить не сшитые, а высокомолекулярные растворимые продукты. Специфическая черта этих продуктов – мультимодальный характер их ММР (рис. 5б). Согласно результатам ГПХ, продукт гидролиза ($M_w = 25460$, $M_w/M_n \sim 9.9$) содержал несколько фракций: на хроматограмме можно выделить по крайней мере пять налагающихся друг на друга максимумов (соответствующих $M = 76000$, 48000, 19600, 2200 и 440). Это, вероятно, связано с образованием полиметилсиликсиоксанов (ПМССО) различной структуры. Согласно данным ЯМР ^{29}Si (см. выше) ПМССО, подобно ПФССО, содержат звенья $\text{RSi}(\text{OH})\text{O}-$ и $\text{RSiO}_{3/2}$, т.е. их силоксановый скелет может состоять из фрагментов лестничной и незавершенных клеткоподобных силесквиоксанных структур. Образование молекул ПМССО различной структуры, отличающихся, по-видимому, соотношением звеньев $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}-$ и $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ может быть обусловлено не только кинетическими

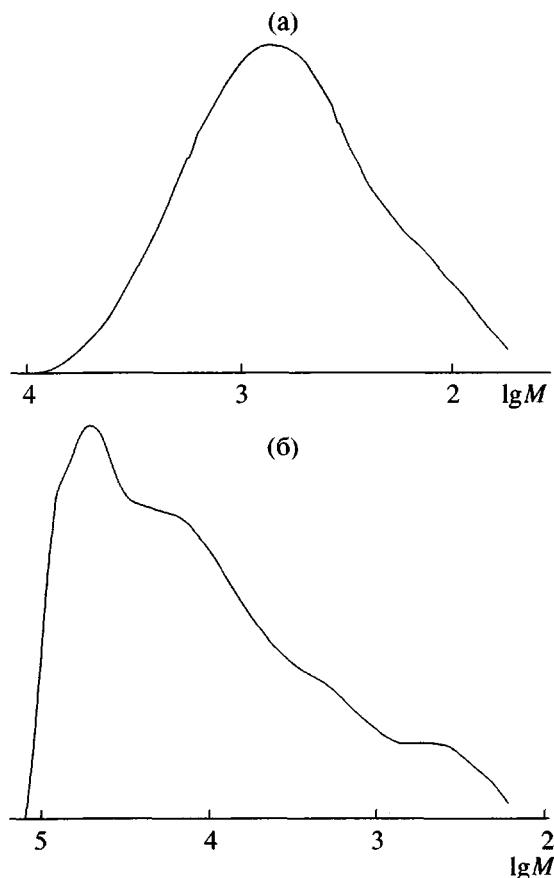


Рис. 5. Кривые ГПХ гидролизованных продуктов взаимодействия оксида цинка с фенилтрихлорсиланом (а) и с метилтрихлорсиланом (б).

факторами, но и отражать их различную термодинамическую стабильность. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Несомненно, однако, что обменная реакция ZnO с полифункциональными хлорсиланами открывает новые возможности управления процессом формирования полисилоксановой цепи для получения полисилоксанов регулярной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономеров использовали органохлорсиланы, которые предварительно перегоняли в токе Ar . Их константы соответствовали литературным данным. Оксись цинка сушили в вакууме при 200°C в течение 10 ч. Этилацетат и бензол очищали и сушили по методу [22].

Поликонденсацию органохлорсиланов с окисью цинка проводили следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и трубкой для

Таблица 3. Загрузка исходных реагентов

Исходный хлорсилан	Загрузка хлорсилана		ZnO	
	г	моли	г	моли
ДМДХС	6.45	0.050	6.10	0.075
МТХС	10.0	0.067	10.88	0.134
ФТХС	10.0	0.047	7.69	0.094
ДМДХС	6.45	0.050	—	—
ДФДХС	12.66	0.050	—	—
ФТХС	10.0	0.047	—	—
МТХС	10.0	0.067	—	—

ввода Ar, помещали 6.1 г окиси цинка (0.075 моля) в 50 мл этилацетата и из капельной воронки вводили 12.66 г ДФДХС (0.05 моля) при постоянном токе Ar. Реакционную массу перемешивали при 25°C в течение 30 мин, затем добавляли 50 мл бензола и продолжали перемешивание в течение 15 мин при 55°C. Реакционную массу отфильтровывали под Ar. Полученный белый порошок (2 г) представлял собой избыток взятой в реакцию окиси цинка. Часть прозрачного раствора вакуумировали от растворителя и анализировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Аналогично осуществляли поликонденсацию с ДМДХС, МТХС и ФТХС (загрузка реагентов – в табл. 3).

Гидролитическое разложение реакционной массы проводили тремя различными способами.

Вариант I. Реакционную массу выливали в делительную воронку с большим количеством воды, встряхивали, органический слой отделяли, сушили фильтрованием через двойной бумажный фильтр, затем растворители удаляли в вакууме.

Вариант II. От реакционной массы при комнатной температуре в вакууме удаляли растворители, а затем остаток промывали водой для удаления ZnCl₂.

Вариант III. Растворители удаляли из реакционной массы отгонкой при нагревании до 120°C с последующей экстракцией ZnCl₂ водой.

Контрольные опыты проводили в тех же концентрационных, температурных условиях, при тех же загрузках и в тех же растворителях, но в отсутствие ZnO (табл. 3).

Хроматографический анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М (модель 5) с детектором по теплопроводности с набивными колонками (длина 1 м, насадка "Chromaton-N-AW-DMCS" 5% SE-30, газ-носитель He) и программируемым подъемом температуры от 30 до 300°C при скорости нагревания 12 град/мин.

Молекулярно-массовые характеристики определяли на приборе фирмы "Waters" с рефрактометрическим детектором. Использовали набор из двух колонок "Ultrastyogel". Элюентом являлся толуол, скорость элюирования 1 мл/мин при 35°C. Для калибровки использовали стандарты ПС.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord M-82"; образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинаами КВг.

Спектры ЯМР²⁹Si записывали на спектрометре "Bruker AC-200" с рабочей частотой 39.76 МГц, в качестве растворителя использовали толуол.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-3 при скорости нагревания 8 град/мин, а дилатометрические измерения – на термомеханическом анализаторе УИП-70-М. Скорость нагревания/охлаждения составляла 2.5 град/мин. Для измерения использовали полый кварцевый шток с наружным диаметром 5 мм и сферическим окончанием. Высота исследуемых монолитных отпрессованных образцов составляла 2.5–3 мм при погрешности измерений не более 5 × 10⁻³ мм.

Термогравиметрический анализ осуществляли на термогравиметрической установке УВДТ-1-500 [23] в вакууме 0.66 Па при скорости нагревания 5 град/мин, навеска 0.9 мг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zusho X., Zidin H., Daorong D., Rongben Z. // Z. Chin. J. Polym. Sci. 1989. V. 7. № 2. P. 183.
2. Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 1409.

3. Currell B.R., Midgley H.G., Seaborne M.A. // Nature Phys. Sci. 1972. V. 236. P. 108.
4. Zapata L., Fripiat J.J., Mercier J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Lett Ed. 1973. V. 11. P. 689.
5. Currell B.R., Midgley H.G., Seaborne M.A., Thakur C.P. // Brit. Polym. J. 1974. V. 6. P. 229.
6. Жданов А.А., Макарова Л.И., Сергиенко Н.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2527.
7. Жданов А.А., Сергиенко Н.В., Транкина Е.А. // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 1. С. 50.
8. Калинин С.В., Лукашин А.В., Томашевич К.В., Кнотько А.В., Никифоров М.П., Стефанович С.Ю., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. // Докл. РАН. 1999. Т. 364. № 2. С. 207.
9. Жданов А.А., Щеголихина О.И., Молодцова Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 5. С. 957.
10. Воронков М.Г., Маретина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. Новосибирск: Наука, 1984.
11. Takiguchi T., Sakurai M., Kishi T., Ichimura J., Iizuka Y. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 310.
12. Out G., Klok H., Moller M., Oelfin D. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 195.
13. Zavin B.G., Rabkina A.Yu., Levitsky M.M., Kuteinikova L.I. // Proc. IUPAC Int. Symp. "Macro-2000". Warsaw, 2000. P. 89.
14. Schmidbaur H., Bergfeld A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1968. V. 363. P. 84.
15. Abe Y., Hayama K., Kijimo L. // Bull. Soc. Chem. Jpn. 1972. V. 45. P. 1258.
16. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Папков В.С., Бузин М.И., Дубовик И.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1711.
17. Davidson J.M., Tompson J.E. // Chem. Commun. 1971. № 6. P. 251.
18. Папков В.С., Ильина М.Н., Макарова Н.Н., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2700.
19. Khabashevsku V.N., Kerzina Z.A., Kudin K.N., Nefedov O.M. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 566. P. 45.
20. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
21. Brown J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4317.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
23. Папков В.С., Слонимский Г.Л // Высокомолек. соед. 1966. Т.8. № 1. С. 80.

Formation of a Siloxane Bond via Reactions of Chlorosilanes with Zinc Oxide in Aprotic Media

**A. Yu. Rabkina, L. I. Kuteinikova, M. N. Il'ina, I. I. Dubovik,
B. G. Zavin, and V. S. Papkov**

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—It was shown that reacts with mono- and diorganosubstituted chlorosilanes RSiCl_3 and R_2SiCl_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$ or C_6H_5) in aprotic media zinc oxide to afford poly(organosiloxanes) through intermediate organometallosiloxane compounds. By varying the conditions of hydrolytic and thermal decomposition of these compounds, one can control the composition and structure of final siloxane products. As a result, a completely soluble high-molecular-mass poly(methylosilsesquioxane) with $M \sim 25000$ was first synthesized based on CH_3SiCl_3 . The effect of experimental conditions on the composition and molecular mass characteristics of poly(organosiloxanes) was studied using GLC, GPC, and IR and ^1H (^{29}Si) NMR spectroscopy.