

УДК 541.64:547.1'128

ОЛИГОМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ С ОБЪЕМИСТЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ У АТОМА КРЕМНИЯ¹

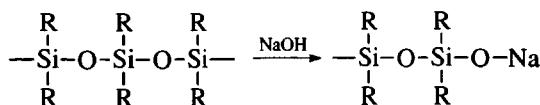
© 2004 г. М. М. Левицкий, Б. Г. Завин, А. Н. Биляченко

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

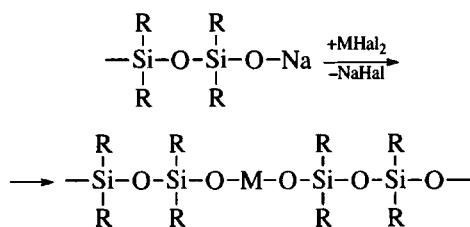
Поступила в редакцию 02.12.2003 г.
Принята в печать 05.05.2004 г.

Наличие объемистых органических групп (*трет*-бутильной и нонильной) у атомов кремния металлоислоксановой цепи приводит к двум эффектам: заметному торможению перегруппировки металлоислоксановых фрагментов, способствующей перераспределению металла во фракциях олигометров, и не наблюданной ранее пластификации олигометаллооргансилоксанов.

Основной структурный признак олигометаллооргансилоксанов (ОМОС) – наличие фрагмента $>\text{SiR}-\text{O}-\text{M}-$. Наиболее распространенный способ формирования металлоислоксановой группировки состоит из двух стадий: щелочное расщепление силоксановой связи



и обменная реакция образовавшегося органосиланолята щелочного металла с галогенидом поливалентного металла



Обменная реакция протекает вполне однозначно и не имеет побочных направлений, а происходящие затем превращения определяются свойствами возникшей группировки $>\text{SiR}-\text{O}-\text{M}-$. Предыдущие исследования позволили установить, что синтезированные ОМОС в реакционной среде перегруппировываются с образованием со-

единений с повышенным и соответственно пониженным (в сравнении с ожидаемым) содержанием металла [1], что можно обнаружить по результатам фракционирования (при переходе растворенных ОМОС в конденсированную фазу перегруппировка тормозится). В случае ОМОС фракционирование проходит не по величине ММ, а по содержанию металла, которое постепенно уменьшается от первых фракций к последующим. Для большинства исследованных ОМОС отношение Mt : Si по результатам фракционирования меняется в диапазоне 2.5–0.2, что соответствует изменению содержания металла более чем на порядок.

В некоторых случаях удается наблюдать результат глубокого протекания перегруппировки, приводящей к образованию соединений, не содержащих кремния (оксиды металлов) [2, 3], либо не содержащих металла (индивидуальные кристаллические силоксаны) [4, 5].

Причиной перегруппировки является координационная ненасыщенность металла в силоксановой структуре. В ОМОС атомы кислорода присутствуют в трех неэквивалентных вариантах – в составе силоксановых $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, металлоислоксановых $\text{Si}-\text{O}-\text{Mt}$ и металлооксидных $\text{Mt}-\text{O}-\text{Mt}$ фрагментов.

Атомы кислорода силоксанового фрагмента не могут участвовать в заполнении координационной сферы металла, поскольку обладают крайне низкой основностью [6–8]. Дополнительно

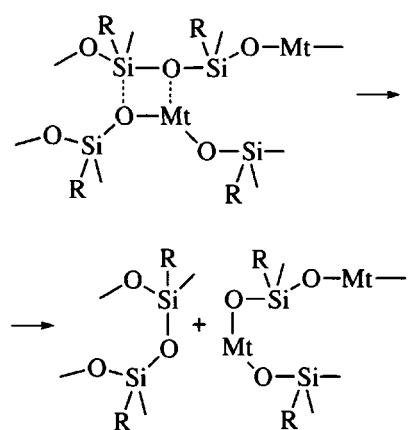
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32932).

E-mail: levitsk@ineos.ac.ru (Левицкий Михаил Моисеевич).

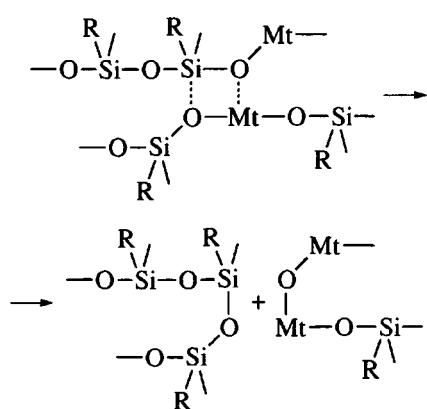
подтверждает это обстоятельство тот факт, что на сегодня не получено ни одного устойчивого индивидуального металлооргансилоксана (МОС), где в координационной сфере поливалентного металла присутствует кислород силоксановой группировки.

В противоположность этому атомы кислорода металlosилоксанового и металлоксидного фрагмента обладают заметной основностью и потому принимают участие в заполнении координационной сферы металла. Отмеченная выше перегруппировка приводит к образованию соединений с повышенным содержанием именно таких фрагментов.

Согласно современным представлениям, перегруппировка металlosилоксановых связей протекает через стадию переходного состояния



и может завершиться возникновением металлоксидных фрагментов



Известные на сегодня способы торможения перегруппировки продемонстрированы на примере индивидуальных МОС, где координационная сфера металла заполнена металlosилоксановы-

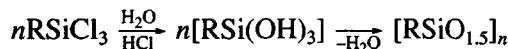
ми фрагментами с дополнительным участием различных анионов, среди которых наиболее эффективно тормозит процесс силанолят-анион $-O(R)Si^-$ [1].

Для ОМОС торможение перегруппировки металlosилоксановых связей можно наблюдать в тех случаях, когда у металла присутствуют хелатные группы [9, 10] или координирующие молекулы высокополярного растворителя, затрудняющие образование переходного состояния [11].

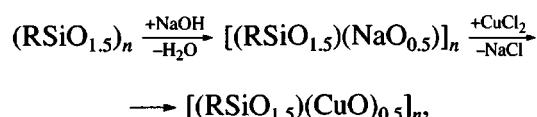
Тем не менее, существует принципиально иной способ вмешаться в рассматриваемый процесс, создавая пространственные затруднения для образования переходного состояния и сохраняя одновременно координационную ненасыщенность металла. Предлагаемый способ решения этой задачи основан на использовании объемистых органических групп у атома кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез олигоорганометалlosилоксанов осуществляли по схеме, включающей гидролиз органических группировок



($R = n\text{-C}_9\text{H}_{19}$, *трет*- C_4H_9 , Ph), и щелочное расщепление полисилоксана с последующим обменным взаимодействием силанолята и галогенидов поливалентных металлов. В настоящей работе в качестве вводимого гетероэлемента использован ион Cu^{2+} :



где $R = n\text{-C}_9\text{H}_{19}$, *трет*- C_4H_9 , Ph (олигомедьфенилсиликсан синтезирован для сравнения).

Для полученных олигомеров было проведено дробное фракционирование в системе толуол–метанол (для Ph-содержащих ОМОС – в системе толуол–гептан). Как видно из таблицы фракционирование проходит по возрастающей величине атомного отношения $Si : Mt$ [1].

Результаты фракционирования показывают, что величина атомного соотношения $Si : Mt$ для ОМОС с алифатическими группами изменяется

Состав фракций ОМОС

Фракция, №	Содержание фракции, %	Найдено, %		Атомное отношение Si : Cu	ММ олигомера	T_c , °C (по термомеханическим кривым)
		Si	Cu			
ОМОС с <i>трет</i> -бутильным радикалом						
1	63.7	17.6	22.5	1.6	1650	160
2	35.1	20.1	19.1	2.4	1800	90
ОМОС с <i>н</i> -нонильным радикалом						
1	73.7	11.2	13.4	1.90	1700	250
2	16.3	12.1	12.0	2.27	1950	205
3	9.6	12.6	10.0	2.84	2100	-25
ОМОС с фенильным радикалом						
1	24.5	13.4	30.4	0.98	1750	-
2	34.7	16.4	19.5	1.90	1840	-
3	36.0	21.1	10.1	4.16	2010	-

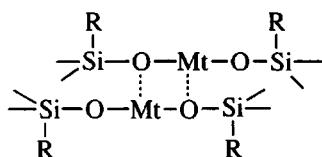
не более чем в 1.5 раза, в то же время для Ph-содержащих ОМОС – в 4.2 раза, для некоторых исследованных к настоящему моменту ОМОС эта величина изменяется от первых фракций к последующим в 7–8 раз [1]. Таким образом, введение объемистого заместителя к атому кремния позволяет заметно тормозить процесс перегруппировки, приводящий к перераспределению атомов металла во фракциях полимера, при этом в случае $R = \text{н-}C_9H_{19}$ торможение перегруппировки более заметно.

Координационную ненасыщенность ионов Cu в ПМОС с алифатическими группами подтверждают УФ-спектральные измерения, показывающие присутствие полосы поглощения 14300 cm^{-1} , соответствующей $d-d$ -переходам в биядерных четырехкоординационных комплексах Cu (14285 cm^{-1}) [12], в то время как для Ph-замещенных ОМОС установлено исключительно шестикоординационное состояние [13].

ОМОС с *трет*-бутильными нонильными радикалами у атомов Si обладают нетрадиционным для подобных олигомеров свойством переходить при нагревании в вязкотекучее состояние (таблица). Можно полагать, что это результат пластифицирующего действия нонильной и *трет*-бутильной группы.

Примечательно, что в случае, когда $R = \text{н-}C_9H_{19}$, температура стеклования исключительно чувствительна к содержанию металла в полимере. Подобную закономерность можно объяснить наличием в структуре ОМОС координационных ме-

таллоксидных кластеров [14], в результате чего появляется так называемое координационное структурирование



Уменьшение содержания металла соответственно понижает долю структурирующего влияния этих кластеров. Резкий скачок в значении температуры стеклования при переходе от низких значений Si : Cu к повышенным является следствием того, что до определенного значения Si : Cu образование координационных кластеров затруднено из-за стерического влияния объемистых нонильных групп.

В случае $R = \text{трет-}C_4H_9$ указанная зависимость выражена менее отчетливо.

Таким образом полученные олигометаллононилсиликсаны и олигометалло-*трет*-бутилсиликсаны в отличие от исследованных ранее ОМОС с низшими алифатическими группами или ароматическими радикалами [15] представляют собой термопластичные полимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММ определяли методом седиментационного равновесия на ультрацентрифуге МОМ 3180 в 0.5%-ных толуольных растворах.

ИК-спектры регистрировали на спектрографе "Specord M-82" для образцов в виде суспензии в вазелиновом масле между пластиинами KBr, УФ-спектры – на спектрофотометре "Specord M-40" в диапазоне 300–900 нм, растворы в гептане с концентрацией 0.12–0.14 моль/л (в расчете на ион Cu^{2+}).

Термомеханические кривые снимали на термовесах лабораторной сборки при постоянно приложенном давлении 0.8 МПа и скорости нагревания 1.5 град/мин; температуру стеклования определяли по методу двух касательных.

Полиорганосилоксаны

Полиорганосилоксаны получали гидролизом толуольных растворов соответствующих органических хлорсиланов с последующей отмыvkой следов HCl.

Олиго-*трет*-бутилсилоксан получали следующим образом. В колбу, снабженную мешалкой, помещали 30 мл воды и 10 мл толуола и добавляли при перемешивании раствор 10 г (0.052 моля) *трет*-бутилтрихлорсилана ($T_{пл} = 97$ –100°C) в 30 мл толуола.

Скорость прибавления регулировали таким образом, чтобы температура реакционной смеси находилась в пределах 50–70°C. Органический слой промывали горячей (50–70°C) водой до достижения pH водного слоя в пределах 5–6. Полученный органический раствор высушивали от следов воды безводным Na_2SO_4 , раствор упаривали до суха. Получено 4.8 г (84.5%) олигосилоксана, представляющего собой прозрачный бесцветный стеклообразный продукт.

Найдено, %:	C 43.5;	Si 25.1.
Для $C_4H_9SiO_{1.5}$		
вычислено, %:	C 44.0;	Si 25.7.

По данным ИК-спектров полученный олиго-*трет*-бутилсилоксан содержит значительное количество гидроксильных групп – полоса в области 3300 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп. Валентные колебания групп CH представлены сигналами в области 2900–2800 cm^{-1} , а антисимметричные валентные колебания группировки Si–O–Si – широкой полосой в диапазоне 1100–

1000 cm^{-1} , группировка Si–C соответствует широкая полоса 880 cm^{-1} .

Олигононилсилоксан получали по методике, аналогичной приведенной выше. Из 15 г (0.057 моля) нонилтрихлорсилана ($T_{кип} = 119$ °C/665 Па) получено 9.8 г (95%) олигононилсилоксана, представляющего собой прозрачный пластичный смолообразный продукт.

Найдено, %:	C 59.4;	Si 15.2.
Для $C_9H_{19}SiO_{1.5}$		
вычислено, %:	C 60.3;	Si 15.6.

По данным ИК-спектров, полинонилсилоксан содержит незначительное количество остаточных гидроксильных групп и те же полосы, что и спектр олиго-*трет*-бутилсилоксана.

Полифенилсилоксан синтезировали как описано выше. Из 20 г (0.095 моля) фенилтрихлорсилана ($T_{кип} = 90$ –93°C/3.6 кПа) получено 11.7 г (96%) олигофенилсилоксана, представляющего собой прозрачный бесцветный стеклообразный продукт.

Найдено, %:	C 56.0;	Si 21.3.
Для $C_6H_5SiO_{1.5}$		
вычислено, %:	C 55.8;	Si 21.7.

По данным ИК-спектров выделенный полифенилсилоксан содержит незначительное количество остаточных гидроксильных групп – полоса в области 3500–3300 cm^{-1} , группировка Ph–Si – полоса 1120 cm^{-1} , антисимметричные валентные колебания группировки Si–O–Si – широкая полоса в диапазоне 1100–1000 cm^{-1} , полосы 720 и 680 cm^{-1} соответствуют колебаниям монозамещенного фенильного ядра.

Олигоорганосиланоляты натрия

Синтез силанолятов осуществляли расщеплением полисилоксанов NaOH без стадии выделения силанолята, при этом количество NaOH было взято с таким расчетом, чтобы величина атомного соотношения Si : Na составляла 1 : 1.

Олиго-*трет*-бутилсиланолят натрия получали так. К раствору 4.0 г (0.036 моля) олиго-*трет*-бутилсилоксана в 20 мл толуола и 10 мл бутанола добавляли при перемешивании 1.46 г (0.036 моля) твердого NaOH, реакционную смесь нагревали до

полной гомогенизации с последующей азеотропной отгонкой воды с ловушкой Дина–Старка. В полученном растворе по результатам титрования содержание натрия 4.6 %.

Олигононилсиланолят натрия получали аналогично из 9 г (0.05 моля) олигононилсилоксана в 10 мл толуола и 10 мл бутанола обработкой 2.0 г (0.05 моля) NaOH. В полученном растворе по результатам титрования содержание натрия равно 7.2%.

Олигофенилсиланолят натрия получали из 10 г (0.077 моля) олигофенилсилоксана (в смеси 15 мл толуола и 10 мл бутанола) и 3.1 г (0.077 моля) NaOH. Раствор фенилсилоксанолята натрия содержит по результатам титрования 9.1% натрия.

Олигометаллоорганосилоксаны

Полимедьорганосилоксаны синтезировали обменным взаимодействием галогенида меди с органосиланолятами натрия, полученными на предыдущих стадиях в виде гомогенного раствора в бутанольно-толуольной смеси. Количество исходных продуктов соответствовало эквимольному соотношению натрия и хлора.

Олигомедь-*трет*-бутилсилоксан получали следующим образом. К 20 г раствора *трет*-бутилсиланолята натрия в бутанольно-толуольной смеси (содержание Na 4.6%) добавляли по каплям при перемешивании раствор 2.7 г CuCl₂ (0.020 моля) в 8 мл безводного бутанола. Взаимодействие проводили с постоянным контролем pH водной вытяжки. Добавление галогенида меди заканчивали при достижении нейтральности реакционной среды.

После отделения выпавшего NaCl реакционный раствор концентрировали до содержания сухого остатка 25% и проводили дробное переосаждение метанолом. Количество и состав выделенных фракций приведен в таблице. Полученные фракции представляют собой прозрачные пластичные смолобразные продукты, окрашенные в светло-зеленый цвет, интенсивность окраски отчетливо возрастает с увеличением содержания меди.

По данным ИК-спектров для обеих фракций наблюдается одинаковый набор полос поглоще-

ния: остаточные HO-группы (3300 см⁻¹), антисимметричные валентные колебания группировки Si—O—Si (широкая полоса в диапазоне 1100–1000 см⁻¹), фрагмент Si—O—Cu (910–900 см⁻¹), Si—алкил (880 см⁻¹).

Олигомедьнонилсилоксан получали аналогично взаимодействием 14 г раствора ноноилсиланолята натрия (содержание Na 7.2%) с 2.9 г CuCl₂ (0.021 моля), растворенными в 10 мл бутанола. Дробное переосаждение проводили из толуольно-бутанольного раствора метанолом. Количество и состав фракций приведены в таблице. Выделенные фракции представляют собой прозрачные пластичные смолобразные продукты, фракция 3 с минимальным содержанием меди – пластичная медленно перетекающая смола. Все фракции окрашены в светло-зеленый цвет, интенсивность окраски возрастает с увеличением содержания меди.

По данным ИК-спектров для всех трех фракций наблюдается одинаковый набор полос поглощения: остаточные HO-группы (3400–3300 см⁻¹), антисимметричные валентные колебания группировки Si—O—Si (широкая полоса в диапазоне 1100–1000 см⁻¹), фрагмент Si—O—Cu (полоса 900 см⁻¹), группировке Si—алкил соответствуют полосы 880, 800, 740 см⁻¹.

Олигомедьфенилсилоксан получали взаимодействием 11.6 г раствора ноноилсиланолята натрия (содержание Na 9.1%) с 3.05 г (0.023 моля) CuCl₂, растворенными в 10 мл бутанола. Дробное переосаждение проводили из толуольно-бутанольного раствора гептаном. Количество и состав фракций приведены в таблице. Фракции представляют собой хрупкие рассыпчатые порошки голубовато-зеленого цвета, интенсивность окраски возрастает с увеличением содержания меди.

По данным ИК-спектров для трех фракций наблюдается одинаковый набор полос поглощения: остаточные HO-группы (3400–3300 см⁻¹), антисимметричные валентные колебания группировки Si—O—Si (1100–1000 см⁻¹), фрагмент Si—O—Cu (920 см⁻¹), колебания монозамещенного фенильного ядра (полосы 730 и 680 см⁻¹).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левицкий М.М.* // Рес. хим. журн. 2002. Т. 6. № 3. С. 51.
2. *Левицкий М.М., Карпиловская Н.В., Гаврилова А.Н., Завин Б.Г., Шубина Е.С.*// Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 782.
3. *Hornbaker E., Conrad F.* // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 1858.
4. *Жданов А.А., Левицкий М.М., Шилклопер О.Ю.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 958.
5. *Шкловер В.Е., Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Левицкий М.М., Жданов А.А.* // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 6. С. 1273.
6. *Воронков М.Г., Дейч А.Я.* // Журн. структур. химии. 1964. № 8. С. 482.
7. *Huggins C.* // J. Phys. Chem. 1961. B. 65. S. 1881.
8. *Четверикова В.А., Гриценко А.С., Коган В.А., Колдяжный Ю.В., Осипов О.А., Зелчан Г.И., Воронков М.Г.* // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1285.
9. *Chananashvili L., Michajlov M., Pitschadse S.* // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 2. S. 181.
10. *Шапкин Н.П., Щеголихина Н.А., Быков В.Т.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 120.
11. *Воронков М.Г., Аликовский А.В., Золотарь Г.Я.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 4. С. 858.
12. *Dubicki L., Marti R.L.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 2203.
13. *Левицкий М.М., Кокорин А.И., Смирнов В.В., Карпиловская Н.В., Кудряшов А.В., Невская С.М., Голубева Е.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1946.
14. *Левицкий М.М., Бучаченко А.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 8. С. 1432.
15. *Жданов А.А., Левицкий М.М.* // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1988. С. 143.

Oligometalorganosiloxanes with Bulky Organic Groups at a Silicon Atom**М. М. Levitskii, B. G. Zavin, and A. N. Bilyachenko***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The occurrence of bulky organic groups (*tert*-butyl and nonyl) at silicon atoms in a metallosiloxane chain is responsible for the appearance of two effects: a marked retardation of rearrangement of metallosiloxane fragments that favors redistribution of a metal over oligomer fractions and a plasticization of oligometalorganosiloxanes. The latter effect was observed for the first time.