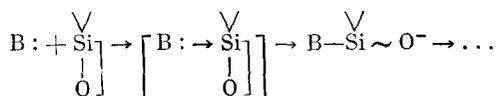


Академик К. А. АНДРИАНОВ, Б. Д. ЛАВРУХИН, Т. В. БИРЮКОВА,
Б. Г. ЗАВИН, В. С. СВИСТУНОВ

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ Я. М. Р. Н¹ ПЕРЕХОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЯХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Анионная полимеризация органоциклоксилосанов является одним из важнейших методов получения высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Наряду с изучением брутто-процесса внимание исследователей все более привлекает изучение механизма отдельных стадий реакции полимеризации.

В настоящее время наиболее распространена гипотеза (1), согласно которой полимеризация протекает с образованием промежуточного переходного комплекса (ППК), содержащего пентавалентный атом кремния:



Приведенная схема полимеризации подтверждается рядом косвенных данных, важнейшими из которых являются результаты изучения кинетики полимеризации органоциклоксилосанов в блоке (1) и в среде различных растворителей (2, 3), данные о влиянии полярных и стерических эффектов заместителей на скорость полимеризации (4), а также результаты стереохимического рассмотрения реакции расщепления связи гидроокисями щелочных металлов (5). Вместе с тем в литературе до настоящего времени отсутствуют прямые экспериментальные доказательства образования ППК как одной из элементарных стадий процесса полимеризации органоциклоксилосанов.

В отличие от исходных органоциклоксилосанов и конечных продуктов их полимеризации, являющихся стабильными соединениями, ППК могут быть сравнительно неустойчивым образованием, вследствие чего обычные химические методы могут дать только косвенную информацию о его природе. Наиболее подходящими методами исследования подобных объектов являются спектроскопические методы и, в частности, метод я.м.р. Н¹, который позволяет наблюдать сравнительно быстрые переходы при образовании и разрушении ППК.

Целью настоящей работы было изучение методом п.м.р. межмолекулярного взаимодействия (комплексообразования) силанолятов щелочных металлов с органоциклоксилосанами и получение экспериментальных доказательств образования ППК как одной из элементарных стадий процесса полимеризации. В качестве объекта исследования нами были выбраны триметилсиланолят натрия (СН₃)₃SiONa (ТМСН) и гексафенилциклотрисилоксан [(С₆Н₅)₂SiO]₃ (ГФЦТС). Оба эти соединения являются удобными моделями, имитирующими реальный процесс полимеризации.

В описываемых экспериментах концентрации ТМСН были взяты 0,1 (рис. 1А) и 0,05 мол/л (рис. 1Б) для I и II серий опытов соответственно. Концентрации ГФЦТС для обеих серий варьировались одинаково — от 0,007 до 0,086 мол/л. Спектры измерены на спектрометре я.м.р. «Hitachi Perkin — Elmer R-20» с рабочей частотой 60 Мгц. Температура образцов была 34°.

Химические сдвиги измерены в δ -шкале. В качестве внутреннего эталона использован тетраметилсилан. Отрицательные значения химических сдвигов соответствуют сдвигу в сильное поле относительно тетраметилсилана. Триметилсиланолят натрия (ТМСН) получали по известной методике (6) расщеплением гексаметилдисилоксана амидом натрия в жидком аммиаке. Полученный продукт очищали вакуумной возгонкой.

Найдено, %: С 31,33; Н 8,11; Na (титр) 20,74
 C_3H_9SiONa . Вычислено, %: С 32,12; Н 8,09; Na 20,53

Гексафенилциклотрисилоксан синтезирован по методу (7), т. пл. 187—188°.

Было обнаружено, что, начиная с момента приготовления трехкомпонентной системы толуол — ТМСН — ГФЦТС, сигнал метильных протонов ТМСН смещается во времени от положения, соответствующего химическо-

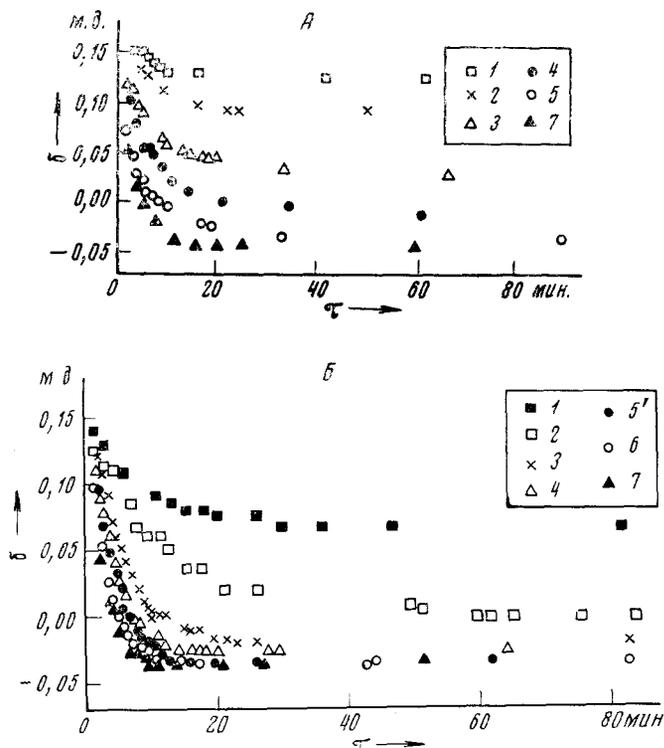


Рис. 1. Изменение химических сдвигов протонов ТМСН от момента приготовления трехкомпонентной смеси толуол — ТМСН — ГФЦТС от концентрации ТМСН 0,1 (А) и 0,05 мол/л (Б) и концентрации ГФЦТС: 1 — 0,007, 2 — 0,014, 3 — 0,028, 4 — 0,043, 5 — 0,057, 5' — 0,058, 6 — 0,071, 7 — 0,086 мол/л

му сдвигу этих протонов при данной концентрации ТМСН, до постоянного значения, соответствующего равновесному состоянию системы (рис. 1). Скорость достижения равновесного состояния системы, а также химические сдвиги метильных протонов ТМСН в системе, достигшей равновесия, зависят от концентрации ТМСН и ГФЦТС. При этом наибольшие скорости характерны для больших концентраций ТМСН и ГФЦТС.

Наблюдаемые изменения химических сдвигов не могут быть связаны с неспецифическими влияниями среды («поле реакции», анизотропное влияние, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и др.) (8), так как эти взаимодействия устанавливаются мгновенно. С другой стороны, процесс олигомеризации мономера ГФЦТС, катализируемый ТМСН, не может быть ответственным за наблюдаемые смещения сигналов протонов ТМСН, так как

наибольшие скорости смещения сигналов наблюдаются в те отрезки времени (порядка минут), в течение которых не появляются новые сигналы метильных протонов, принадлежащие соединениям, образующимся в результате химической реакции ТМСН с ГФЦТС. (В наиболее концентрированных образцах степень конверсии ТМСН достигает 10% за времена порядка 1 часа. Кроме того, было установлено, что увеличение степени конверсии ТМСН практически не оказывает влияния на химический сдвиг метильных протонов ТМСН, сигнал которых достиг равновесного положения.)

Таким образом, смещение во времени сигнала ТМСН свидетельствует о том, что до момента вступления в реакцию ТМСН и ГФЦТС образуют межмолекулярный комплекс, причем ТМСН комплекса быстро обменивается с ТМСН, не вошедшим в комплекс. Наблюдаемый химический сдвиг протонов ТМСН является усредненным

$$\delta_{\text{набл}} = \delta_{\text{св}} P_{\text{св}} + \delta_{\text{компл}} P_{\text{компл}}, \quad (1)$$

где $\delta_{\text{св}}$ и $\delta_{\text{компл}}$ — химические сдвиги метильных протонов свободного и вошедшего в комплекс ТМСН; $P_{\text{св}}$ и $P_{\text{компл}}$ — вероятности нахождения ТМСН

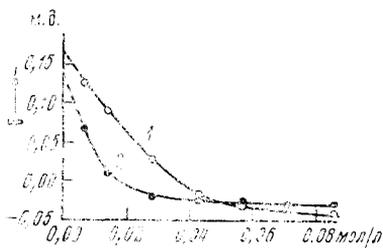


Рис. 2

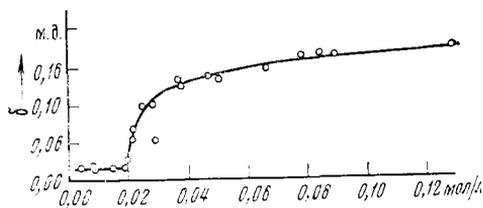


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости равновесных значений химических сдвигов метильных протонов ТМСН от концентрации ГФЦТС для концентрации ТМСН 0,1 (1) и 0,05 мол/л (2).

Рис. 3. Концентрационная зависимость химических сдвигов протонов ТМСН для растворов ТМСН в толуоле

в свободном состоянии и в комплексе. Скорости смещения сигнала метильных протонов ТМСН отражают кинетику образования комплекса.

Для выяснения стехиометрии межмолекулярного комплекса необходимо рассмотреть химические сдвиги протонов ТМСН в моменты времени, когда образование комплекса завершилось (горизонтальные участки экспериментальных зависимостей на рис. 1 и 2). При соотношении молей ТМСН : ГФЦТС выше стехиометрического в системе должны присутствовать не связанные в комплекс молекулы ТМСН. Поэтому химический сдвиг при быстром обмене будет усреднен между значениями химического сдвига для свободного ТМСН и ТМСН в комплексе. Из уравнения (1) легко показать, что равновесные значения химических сдвигов в этом случае должны линейно зависеть от концентрации ГФЦТС, если химические сдвиги протонов свободного и связанного в комплекс ТМСН постоянны. Кроме того, для выполнения линейной зависимости необходимо, чтобы компонент, концентрация которого меньше стехиометрической, полностью входил в комплекс.

В случае, когда соотношение ТМСН : ГФЦТС ниже стехиометрического, свободный ТМСН не должен присутствовать в растворе и химический сдвиг протонов ТМСН не должен меняться при изменении концентрации ГФЦТС.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости равновесных химических сдвигов протонов ТМСН от концентрации ГФЦТС для концентраций ТМСН 0,1 (1) и 0,05 мол/л (2). Можно видеть, что представленные кривые не имеют участка с линейной зависимостью равновесного химиче-

ского сдвига ТМСН от концентрации ГФЦТС. Из опыта с концентрацией ТМСН, равной 0,05 мол/л (рис. 2, 2), видно, что в случаях, где концентрация ГФЦТС превышает концентрацию ТМСН, равновесный химический сдвиг метильных протонов ТМСН остается постоянным. Это может служить свидетельством того, что в данных условиях образуется комплекс 1 : 1. Однако, исходя из этого предположения, пока не представляется возможным количественно объяснить кривые 1 и 2. Главным препятствием здесь является неопределенность значений химических сдвигов метильных протонов ТМСН, не вошедшего в комплекс. При увеличении концентрации ГФЦТС равновесная концентрация не вошедшего в комплекс ТМСН уменьшается. Изменение концентрации свободного ТМСН может вызвать изменение химических сдвигов его метильных протонов. Поэтому необходимо подробно изучить концентрационную зависимость химических сдвигов протонов ТМСН в отсутствие ГФЦТС.

Изучение концентрационной зависимости спектров п.м.р. ТМСН в толуоле показало, что химические сдвиги протонов ТМСН значительно меняются в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,04 мол/л. Полученная концентрационная зависимость (рис. 3) может быть связана с разрушением самоассоциатов при разбавлении ТМСН толуолом; гораздо менее вероятно в таком неполярном растворителе разделение контактной ионной пары (⁹). Такая концентрационная зависимость химических сдвигов метильных протонов ТМСН может быть причиной нелинейности зависимостей, представленных на рис. 3.

Учет концентрационной зависимости химических сдвигов протонов ТМСН при предположении жесткой стехиометрии образующегося комплекса ТМСН с ГФЦТС также не привел к количественному объяснению зависимостей равновесного химического сдвига ТМСН от концентрации ГФЦТС (рис. 2). Это может быть вызвано следующими причинами: 1) стехиометрия комплекса зависит от соотношения ГФЦТС и ТМСН; 2) поведение ТМСН, не вошедшего в комплекс, нельзя считать независимым. Вопрос о стехиометрии образующегося комплекса ТМСН с ГФЦТС требует дальнейшего изучения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1405 (1955). ² M. Morton, M. A. Dersz, E. E. Bostick, J. Polym. Sci., **2**, 513 (1964). ³ M. Morton, E. E. Bostick, J. Polym. Sci., **2**, 523 (1964). ⁴ Р. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьева, Высокомолек. соед., **A10**, 1721 (1968). ⁵ Л. Соммер, В кн. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, М., 1966, стр. 57. ⁶ J. F. Hyde, O. K. Johansson et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5615 (1953). ⁷ T. Takiguchi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sci., **61**, 478 (1958). ⁸ P. Laslo, Progress in NMR Spectroscopy, **3**, 231 (1967). ⁹ P. C. Juliano, J. O. Cargioli, W. A. Fessler, Am. Chem. Soc., Polym., Prepr., **12**, 158 (1971).