

УДК 547.1'128 (036.84)

Силоксановые полимеры с каркасными металлосилоксановыми фрагментами и их химические превращения

А. А. Жданов, Н. В. Сергиенко, Е. С. Транкина

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЖДАНОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: стереорегулярные полимеры, полиорганосилоксаны, полиметаллоорганосилоксаны.

НАТАЛЬЯ ВАСИЛЬЕВНА СЕРГИЕНКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: синтез полиметаллоорганосилоксанов, полимерные органосилоксаны с функциональными группами в органических радикалах, стереорегулярные силоксановые полимеры.

ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА ТРАНКИНА — младший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: синтез полимерных и каркасных металлосилоксанов, синтез стереорегулярных силоксановых полимеров, реакции распада металлосилоксанов.

117813 ГСП-1, Москва В-334, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, тел. (095)135-93-54, факс (095)135-50-85, E-mail dir@ineos.ac.ru

К началу XXI века полиорганометаллосилоксаны насчитывают уже около 50 лет своей научной истории. В 1947 было впервые показано, что полиорганосилоксаны, имеющие гидроксильные группы у атомов кремния, способны реагировать с такими активными металлами, как алюминий или магний с выделением водорода и образованием пространственно сшитых структур, содержащих металлосилоксановые связи Si—O—M. На основе этой реакции были созданы полимерные материалы, которые используются в качестве теплостойких лакокрасочных покрытий для защиты малоуглеродистой стали от термической и газовой коррозии до температур 500 °С [1].

Позже были разработаны различные методы синтеза полиметаллоорганосилоксанов, из которых наибольшее значение приобрел двухстадийный метод обменного разложения [2—5].

На первой стадии при обработке полиорганосилоксанов водным, водно-спиртовым или спиртовым раствором гидроксида натрия происходит расщепление силоксановой связи и образование силанолята натрия. Эту соль можно выделить из реакционной смеси в виде кристаллов состава, соответствующего (в случае фенильных производных) эмпирической формуле $C_6H_5Si(OH)_2(OH)(ONa)$ или $C_6H_5Si(OH)_2(OH)(ONa) \cdot H_2O$.

Структурные исследования показали, что кристаллизация фенилсиланолята натрия из водного раствора приводит к кристаллогидрату состава $[C_6H_5SiO(ONa)]_3 \cdot 8H_2O$ [6]. В работе [7] было высказано предположение, что фенилсиланолят натрия в растворе тетрамерен и имеет состав $[C_6H_5SiO(ONa)]_4$.

Оставляя пока в стороне вопросы, связанные со структурой фенилсиланолята натрия, вернемся к методике синтеза металлосилоксанов. На второй стадии раствор силанолята натрия обрабатывают раствором безводного хлорида соответствующего металла в спирте, выделившийся при этом хлорид натрия отфильтровывают, а растворитель отгоняют.

Получаемые по данной методике полиметаллоорганосилоксаны нашли применение в качестве катализаторов для некоторых химических процессов [8], в том числе для отверждения пресс-материалов на основе полиорганосилоксанов [9], а также в качестве термостабилизаторов для полисилоксановых термостойких покрытий.

Нами было показано [10], что при синтезе полиметаллоорганосилоксанов наряду с полимерными соединениями можно выделить в незначительном количестве кристаллические металлосилоксановые соединения, которые имеют

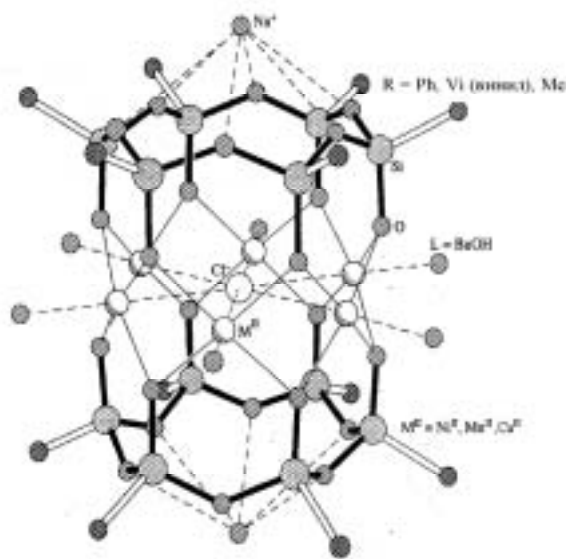
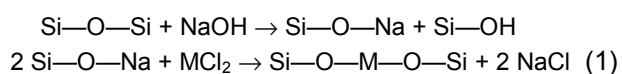


Рис. 1. Типичная структура каркасного металлосилоксана

удивительную структуру (данные PCA) (рис. 1). В этих соединениях, которые мы назвали каркасными, два гексасилоксановых цикла соединены между собой атомами металла, как в хорошо известных сэндвичевых структурах. В каркасном металлосилоксане каждый из шести атомов металла окружен четырьмя атомами кислорода, связывающих их с двенадцатью атомами кремния; имеется еще один атом кислорода, заимствованный от координационно связанного растворителя (обычно *n*-бутанола), и хлорид-ион, находящийся в центре каркаса и который координирован со всеми шестью атомами металла. Противоион Na^+ , обеспечивающий электронейтральность молекулы, расположен снаружи каркаса.

В структуре каркасных металлоорганосилоксанов привлекает внимание та особенность, что все органические радикалы у атомов кремния расположены по одну сторону от плоскости силоксанового цикла. На этом основании мы подошли к идее синтеза органоциклосилоксанов упорядоченного строения, структура которых будет определяться структурой исходного каркасного металлосилоксана.

Как указано выше, двухстадийный метод синтеза металлосилоксанов основывается на двух реакциях — расщеплении щелочью соответствующего полиорганосилоксана и обменной реакции силанолата натрия с хлоридом металла. Обе эти реакции можно схематически выразить уравнениями:

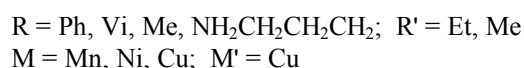
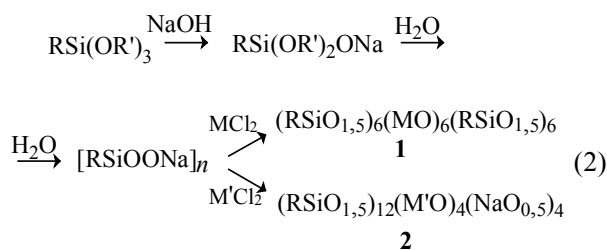


Недостаток этого метода связан с тем, что образующиеся в первой реакции силанольные группы способны конденсироваться с выделением воды, а вода в щелочной среде способна выво-

дить из реакции металл в виде гидроксида. К тому же следует учесть, что связь Si—O—M имеет в значительной степени ионный характер и в жестких условиях она может гидролизироваться, также выводя металл в виде гидроксида. Кроме того, если принять во внимание, что силанолаты натрия всегда содержат кристаллизационную воду, то задача проведения реакции в условиях минимального содержания воды в реакционной среде на первый взгляд кажется невыполнимой. И наконец, что особенно важно, этот метод исключает возможность получения каркасных металлосилоксановых структур с небольшими органическими заместителями при атоме кремния, так как исходный полиметилсилоксан не растворяется в реакционной среде. Вообще, двухстадийный метод ограничен получением только фенилметаллосилоксанов (по причине нерастворимости других органоциклосилоксанов натрия в реакционной среде).

Чтобы избежать этих трудностей, мы опробовали подход, позволяющий до предела снизить в системе концентрацию силанольных групп. Для этого половину необходимого количества натрия вводили в виде NaOH , а вторую половину — в виде металлического натрия, который, по нашему мнению, должен был реагировать с силанольными группами. Этот прием, хотя и привел к положительным результатам, однако выход каркасных металлосилоксанов по-прежнему оставался низким.

Решение задачи существенного увеличения выхода каркасных металлосилоксанов за счет практически полного исключения воды из реакционной смеси оказалась в конечном счете неожиданно простым. Ранее было показано [11], что при взаимодействии щелочи с алкилтриалкоксиланами происходит отщепление одной из алкоксильных групп. В частности, при обработке фенилтриэтоксисилана водно-метанольным раствором гидроксида натрия реакция идет согласно общей схеме:



Как следует из этой схемы, одна из алкоксигрупп заменяется на силанольную группу, а две других алкоксигруппы приходится, как это ни парадоксально, специально гидролизовать введением точно рассчитанного количества воды.

Разработанная на основе схемы 2 методика была с успехом применена для синтеза разнообразных каркасных металлосилоксанов (табл. 1) [12]. Особо следует отметить, что метод впервые позволил получить металлосилоксаны с аминогруппой в органических радикалах у атомов кремния. Этот метод открыл путь для синтеза силоксановых полимеров, содержащих каркасные металлосилоксановые фрагменты. Первые образцы таких полидиметилсилоксануретанов с медьсилосановыми фрагментами в полимерной цепи в настоящее время получены и их свойства исследуются.

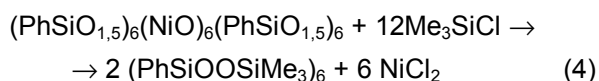
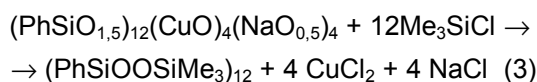
Биметаллические металлосилоксаны, содержащие медь и натрий (структура 2 на схеме 2), в отличие от металлосилоксанов сэндвичевой структуры имеют один силоксановый цикл с 12 атомами кремния и 12 атомами кислорода, находящийся в конформации «седла», и содержат 4 атома меди и 4 атома натрия. Особенности этой структуры и условия перехода структуры 1 в структуру 2 в настоящее время исследуются.

Изучена эффективность ряда комбинаций растворителей в условиях данного синтеза. Метанол хорошо растворяет щелочь и способствует реакции образования силанолята натрия, однако из-за его невысокой температуры кипения и хорошей растворимости в нем хлорида натрия (1,4 г/100 мл при комнатной температуре) на второй стадии реакции его целесообразно заменять на более удобный — в данном случае диоксан или бутанол (метанол удаляют отгонкой).

О возможном использовании металлосилоксанов с функциональными группами для синтеза

новых полимеров, содержащих в полимерной цепи металлосилоксановые фрагменты, уже говорилось выше. Это самостоятельное направление находится в самом начале своего развития и заслуживает большого внимания.

Особый интерес к каркасным металлосилоксанам связан со спецификой реакционной способности металлосилоксанового цикла, содержащего два типа связей: Si—O—Si и Si—O—M, из которых связь Si—O—Si чувствительна к действию нуклеофильных агентов, тогда как связь Si—O—M легко взаимодействует с электрофилами. Такое различие в реакционной способности связей позволяет использовать каркасные металлосилоксаны для направленного синтеза органосилоксанов. Показано [13], что при взаимодействии триметилхлорсилана в мягких условиях с медьнатрий-фенилсилоксаном или с никельфенилсилоксаном образуются (додекафенил)додека(триметилсилокси)циклододекасилоксан или (гексафенил)гекса(триметилсилокси)циклогексаилоксан:



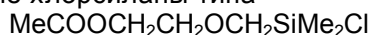
В этих реакциях силоксановая связь в цикле остается незатронутой и циклосилоксановый фрагмент сохраняет свою *цис-транс-* или *цис-*конфигурацию. Такого типа реакции интересны тем, что если в качестве триорганохлорсилана использовать хлорсилан, содержащий функцио-

Таблица 1

Характеристики синтеза каркасных металлосилоксанов модифицированным методом

Металлосилоксан (см. схему 2)			Растворитель	Выход продукта, %
тип структуры	металл	R		
1	Mn	Ph	Этанол/толуол	43
1	Mn	Ph	Метанол/диоксан	55
1	Mn	Vi	Метанол/этанол	93 (полимер)
1	Mn	Me	То же	95 (полимер)
1	Ni	Ph	Бутанол	70
1	Cu	Ph	То же	8
1	Cu	Ph	Метанол/1,4-диоксан	63
1	Cu, Ni	Ph	Бутанол	60
1	Cu	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Метанол/1,4-диоксан	85
2	Cu, Na	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	То же	60
2	Cu, Na	Ph	Бутанол	75
2	Cu, Na	Vi	Метанол/бутанол	94
2	Cu, Na	Me	То же	76

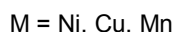
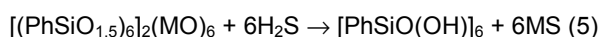
нальные группы, то можно получать стереоупорядоченные циклосилоксаны с функциональными группами в органических радикалах, которые можно встраивать как фрагменты в силоксановую полимерную цепь. Так, например, в реакции 1,4-диокса-2-силациклогексанов с ацетилхлоридом нами были получены сложные функционализированные хлорсиланы типа



или аналогичное производное пирокатехина типа



Интерес представляют также реакции разложения каркасных металлосилоксанов. В частности, при разложении каркасных металлосилоксанов под действием газообразного сероводорода, который является достаточно слабой кислотой ($K_1=9 \cdot 10^{-8}$), неспособной катализировать конденсацию силанольных групп, образуется циклический гексафенилгексагидроксициклогексасилоксан:



Разработанная нами методика синтеза этого соединения состоит в том, что каркасный металлосилоксан помещают в реактор в твердом виде или в растворе эфира и продувают сероводородом до полного окончания реакции, которую контролируют по прекращению выделения тепла. Затем раствор отфильтровывают от осадка, удаляют часть эфира и целевой продукт осаждают добавлением к эфирному раствору гексана. В табл. 2 приведены выходы и характеристики продуктов реакции. Теоретическое содержание элементов в $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}(\text{OH})_6]_6$ составляет (в масс.%): С 52,14; Н 4,38; Si 20,32; ОН 12,31; молекулярная масса 829,2.

На рис. 2 схематически показана структура цик-

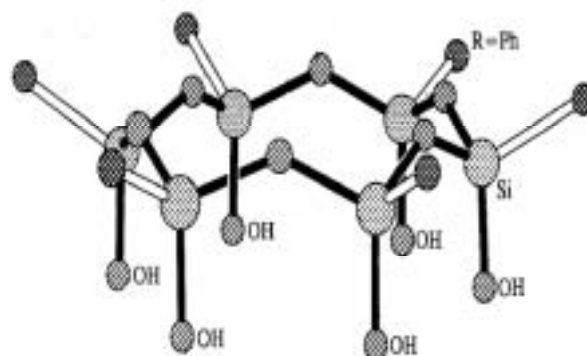


Рис. 2. Схематическая структура гексафенилгексагидроксициклогексасилоксана $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}(\text{OH})_6]_6$

лического силоксана $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}(\text{OH})_6]_6$. Видно, что все органические группы в нем находятся в *цис*-положении по отношению к плоскости цикла.

Таким образом, разложение металлосилоксановых каркасов приводит к силоксановым циклам с пространственно упорядоченными органическими группами у атомов кремния, и среди этих реакций наиболее интересным является распад под действием газообразного сероводорода.

В твердом каркасе, где положение атомов металла прочно зафиксировано валентными взаимодействиями, возможность миграции образующихся при распаде молекул в значительной степени затруднена и выделяющийся сульфид металла должен находиться в форме наночастиц. Действительно, предварительные качественные наблюдения показывают, что сульфид

Таблица 2

Характеристики процесса деструктивного сульфидирования металлосилоксанов $(\text{RSiO}_{1,5})_{12}(\text{MO})_6$

Металлосилоксан		Растворитель	Выход продукта, %	Продукт реакции
R	M			
Ph	Mn	—	89,1	Кристаллы (С 51,85; Н 4,70; Si 19,48; ОН 13,27%), мол. м. 814
Ph	Mn	Эфир	90,1	Кристаллы (С 51,97; Н 4,43; Si 20,03; ОН 12%), мол. м. 825
Ph	Mn	—	71,1	Полимер (ОН 7,04%)
Vi	Mn	Эфир	90,6	Полимер (ОН 3,08%)
Me	Mn	То же	92,4	Полимер (ОН 4,48%)
Ph	Ni	То же	69,7	Кристаллы (ОН 12,28%)
Ph	Cu	—	95,1	Кристаллы (ОН 12,33%)

металла образует в среде эфира коллоидные частицы, отделить которые практически невозможно.

Выделяющиеся при обработке металлосилоксанов сероводородом в газовой фазе сульфиды в ряде случаев обладают пирофорными свойствами и загораются при извлечении из прибора на воздух. Особенно активны в этом отношении винилметаллосилоксаны, что вероятно объясняется относительно более высоким содержанием в них металла.

И, наконец, еще одно важное замечание. Идея использования металлосилоксанов как источника металлов в синтезе сульфидных нанокompозитов была реализована нами сравнительно недавно в ходе изучения свойств металлосилоксанов. Но в этой системе остается еще один чрезвычайно реакционноспособный компонент — гексагидроксициклогексасилоксан, который сама природа предлагает использовать в качестве активной матрицы для нанокompозитных материалов. Мы надеемся, что и это направление в химии металлосилоксанов найдет своего исследователя.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32751).

ЛИТЕРАТУРА

1. Константинова Н.Г., Жданов А.А., Андрианов К.А. и др. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды конференции. Вып. 4. Л.: Центр. бюро техн. инф., 1958, с. 24—28.
2. Андрианов К.А., Жданов А.А. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 5, с. 1005.
3. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Ж. высокомолекулярных соединений, А, 1976, т. 18, № 10, с. 2264; № 11, с. 2509.
4. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 395.
5. Жданов А.А., Щеголихина О.И., Молодцова Ю.А. Там же, 1993, № 5, с. 957.
6. Дубчак И.Л., Шкловер В.Е., Левицкий М.М. Ж. структ. химии, 1980, т. 21, № 6, с. 193.
7. Bartolin M., Guyo A. Compt. rend., 1967, v. C 264, p. 1694.
8. Колесников И.М., Панченков Г.М., Жданов А.А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 395.
9. Андрианов К.А., Жданов А.А. Ж. высокомолекулярных соединений, 1960, т. 2, № 7, с. 1071.
10. Levitsky M.M., Schegolikhina O.I., Zhdanov A.A. e. a. J. Organometal. Chem., 1991, v. 401, p. 199.
11. Ребров Е.А., Музафаров А.М., Жданов А.А. Докл. АН СССР, 1988, т. 362, с. 346.
12. Жданов А.А., Сергиенко Н.В., Транкина Е.С. Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 12, с. 2530.
13. Жданов А.А., Щеголихина О.И., Молодцова Ю.А., Стрелкова Т.И. Докл. АН, 1992, т. 325, с. 1186.
14. Жданов А.А., Макарова Л.И., Сергиенко Н.В. Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 12, с. 2527.