

Polisilani cu funcțiuni reactive Si-H

LIVIU SĂCĂRESCU^{1*}, IONEL MANGALAGIU², MIHAELA SIMIONESCU¹, GABRIELA SĂCĂRESCU¹, RODINEL ARDELEANU¹

¹ Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Aleea Grigore Ghica Vodă 41A, 700487, Iași, România

² Universitatea Al. I. Cuza Iași, Bdul. Carol, Nr. 11, 700506, Iași, România

Using the well known Wurtz coupling technique in heterogenous system, polyhydrosilanes copolymers with diphenyl sequences were synthesized. This work describes the possibility to maintain stable Si-H group and to obtain functional polysilanes. Also, the polysilane copolymer with reactive Si-H side groups was obtained through a homogenous coupling reaction of dichlorodiphenylsilane with dichloromethylsilane. The reaction was carried out in a tetrahydrofuran solution of sodium-potassium alloy complex with 18-crown-6 with a well defined composition of alkali metal ion pairs (Mt^+ /crown ether, Mt^-) at $-75^\circ C$. The results were compared with those obtained by the heterogenous coupling reaction of the same monomers.

Keywords: polyhydrosilane, Wurtz heterogenous coupling, homogenous, crown ether

Polihiidrosilanii reprezintă o clasă relativ nouă de poliorganosilani, care conțin hidrogen nesubstituit ca grupe laterale. Astfel de polimeri prezintă proprietăți diferite față de poli(diorganosililene). În cazul polihiidrosilanilor, pot avea loc reticulări oxidative prin piroliză sau iradiere în prezența oxigenului [1], precum și reacții cu compuși funcționali, cum ar fi: acrilonitril, alcoolii sau acetat mercuric [2].

O metodă de sinteză a polisilanilor cu grupe funcționale Si-H se bazează pe cuplarea dehidrogenativă a silanilor primari, folosind drept catalizatori derivați organosubstituiți ai metalelor tranziționale [3]. Utilizarea cuplării Wurtz, care presupune o reacție în sistem heterogen în prezență de sodiu metalic, pare să fie inacceptabilă în cazul polihiidrosilanilor, din cauza reactivității crescute a grupelor Si-H față de mediile alcaline. Lucrarea de față demonstrează posibilitatea sintezei polisilanilor cu grupe pendante Si-H chiar și în condițiile dure ale reacției Wurtz. Această metodă conduce însă de obicei la o distribuție polimodală a maselor moleculare, randamente scăzute și cantități importante de produși ciclici, care pot ajunge până la 40%, în funcție de substituenți [4].

Pe de altă parte, s-a demonstrat că, în cuplarea reductivă a silanilor pot fi aplicate și sisteme omogene, așa cum s-a arătat prin sinteza polidiorganosilanilor în prezența derivaților de sodiu de naftalină, antracen și bifeniil [5, 6] sau în prezența potasiului complexat cu eter coroaă [7]. Și în aceste cazuri, randamentele și masele moleculare ale polisilanilor obținuți sunt scăzute. Recent, s-a descoperit că este posibilă obținerea la temperatură joasă a unor polisilani cu o distribuție îngustă, unimodală a maselor moleculare și cu randamente relativ mari, prin cuplarea reductivă omogenă a fenilmetildiclorosilanului, folosind un complex format din aliaj Na/K și 18-coroană-6 cu o compoziție bine definită de perechi de ioni metal alcalin (Mt^+ /eter coroaă, Mt^-) și doar o cantitate neglijabilă de electroni [8, 9].

În acest context, în lucrare este prezentată și sinteza în sistem omogen a unor copolimeri diorgano-hidrosilanici la temperatură joasă ($-75^\circ C$), plecând de la un amestec de diclorometilsilan și diclorodifenilsilan și utilizând ca agent de cuplare reductivă un complex aliaj Na/K cu eter coroaă 18C6.

Partea experimentală

Reactivi

Diclorodifenilsilan și diclorometilsilan (98,5 %, Aldrich) s-au distilat înainte de utilizare. Eterul coroaă 18C6

(1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecan) (Fluka), s-a uscat conform indicațiilor bibliografice [10].

Na și K (Fluka) s-au purificat prin spălare cu THF. Aliajul K/Na (raport 3:1) s-a preparat proaspăt, înainte de utilizare. THF s-a uscat prin fierbere în prezența complexului format din aliaj K/Na și benzofenonă și s-a distilat înainte de utilizare.

Materiale și aparatură

Spectrele 1H -RMN și ^{13}C -RMN s-au înregistrat cu un spectrometru multinuclear Varian VXR-300, folosind $CDCl_3$ drept solvent, la temperatura camerei. Măsurătorile GPC s-au efectuat în soluție de THF la $30^\circ C$, la o viteză de curgere de $1\text{ cm}^3/\text{min}$, folosind un cromatograf de permeație pe gel Spectra Physics 8800, cu două coloane PL-gel packed (10^3 \AA și 500 \AA). Pentru generarea curbei de calibrare s-au utilizat standarde de polistiren cu polidispersitate joasă (PL-Lab.). Spectrele FTIR s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrometru FTS 40A Bio-Rad, la temperatura camerei, în soluție de THF sau în KBr. Spectrele UV/Vis s-au obținut în soluție de THF, folosind un spectrometru Beckman Acta M4 UV-Vis-NIR.

Cuplarea reductivă în sistem heterogen

Pentru obținerea în sistem heterogen a unui copolimer polihiidrosilanic, s-a utilizat tehnica convențională de cuplare Wurtz [3]. S-a preparat dispersia de sodiu prin agitarea mecanică rapidă a particulelor de sodiu topit (10 g, 0,4 moli) în toluen uscat (120 mL), la reflux ușor și în atmosferă de azot. După 2 h s-a adăugat în picături, la o viteză care să mențină un reflux energetic, un amestec de diclorodifenilsilan (25,3 g, 0,1 moli) și diclorometilsilan (11,5 g, 0,1 moli) în 30 mL toluen uscat, după care amestecul s-a mai refluxat timp de 5 ore. În final, amestecul de reacție s-a răcit la temperatura camerei, s-a stins cu o soluție de 50 mL etanol în 100 mL apă și s-a spălat cu 500 mL apă distilată. Stratul organic și polimerul solid insolubil s-au separat prin ultracentrifugare și solventul (toluen) s-a îndepărtat. Reziduul uleios incolor s-a dizolvat în 20 mL THF. Din această soluție, prin precipitare în 800 mL alcool isopropilic, s-a obținut polihiidrosilanul sub formă de solid alb (10 g, rand. 44 %).

Cuplarea reductivă în sistem omogen

La 30 cm^3 soluție $0,2\text{ mol/dm}^3$ în THF de complex format din eter coroaă 18C6 și aliaj K/Na, preparată conform indicațiilor bibliografice [10, 11], s-a adăugat soluția în THF a amestecului de monomeri la $-75^\circ C$, în atmosferă de

*e mail: livius@icmpp.ro

argon, până la decolorarea soluției metalice albastre. S-a utilizat un amestec echimolecular de monomeri $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ și Ph_2SiCl_2 , cu o concentrație de Si egală cu $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Amestecul de reacție a fost apoi stins cu 2 cm^3 metanol și solventul s-a evaporat. Produsul astfel obținut s-a extras de două ori cu $5-10 \text{ cm}^3$ cloroform iar extractele combinate s-au spălat cu apă. În final, din soluția în cloroform, se obține prin precipitare cu 100 cm^3 metanol un polimer solid (rand. 36%). După separarea polimerului, la soluția filtrată s-au adăugat 15 cm^3 apă distilată, obținându-se astfel o a doua fracție (oligomeri).

În ambele cazuri (omogen și heterogen), polimerii obținuți s-au caracterizat prin GPC și FT-IR, UV/Vis, ^1H și ^{13}C -RMN.

Rezultate și discuții

Sinteza polihidrosilanilor prin cuplarea heterogenă a diclorodifenilsilanului cu diclormetilsilan s-a comparat cu procesul similar omogen, în prezența complexilor metalici ai eterului coroană 18C6.

Așa cum s-a demonstrat deja, complexii metalelor alcaline cu 18C6 pot fi utilizați ca inițiatori ai polimerizării anionice a lactonelor și monomerilor vinilici [7] și, de asemenea, ca reactivi în sinteza de polisilani sau poli(p-xililene) prin reacții de cuplare reductivă în sistem omogen [9,12]. Această metodă ar putea fi foarte utilă în sinteza polisilanilor cu grupe funcționale Si-H, întrucât condițiile blânde de reacție ar putea preveni scindarea grupărilor reactive și ar reduce reacțiile secundare.

Lucrarea prezintă reacțiile de cuplare reductivă atât în sistem omogen cât și heterogen, plecând de la amestecuri echivalente de monomeri. Rezultatele, pentru ambele procese, sunt redată în tabelul 1.

Având în vedere atribuiriile făcute anterior de Wesson și Williams [13], spectrele IR ale produșilor (fig. 1) confirmă structurile propuse pentru copolimeri. Astfel, prezența grupei reactive Si-H este foarte bine reprezentată de banda de la 2080 cm^{-1} .

Spectrul UV/Vis al polimerului este prezentat în figura 2. Banda de absorbție de la 315 nm este atribuită atât interacțiunilor conjugative între substituenții fenil și lanțul silanic care acționează ca un cromofor $\sigma-\sigma^*$ sau $\sigma-\pi$, cât și constrângerii conformaționale datorată interferențelor sterice ale grupelor fenil. Prezența unităților Si-H determină o deplasare hipsocromă către 270 nm a maximumului de absorbție caracteristic lanțului silanic cu cicluri aromatice.

În spectrul ^1H -RMN, deplasările chimice au fost atribuite după cum urmează:

^1H -RMN (CDCl_3): $\delta = 7,15$ (larg, 5H, C_6H_5); $3,64$ (îngust, H, Si-H); $0,18$ (larg, 3H, CH_3).

În spectrul ^{13}C -RMN apar trei picuri caracteristice grupărilor fenil. Picul de la $137,2 \text{ ppm}$ a fost atribuit atomilor de carbon din pozițiile *meta* și *para* iar cel de la $128,1 \text{ ppm}$ este caracteristic atomilor de carbon din pozițiile *orto*. Picul mai mic de la $136,8 \text{ ppm}$ se datorează rezonanței atomului de carbon ipso [14, 15]. Deplasarea chimică caracteristică atomilor de carbon din grupele CH_3 se regăsește la $-0,06 \text{ ppm}$.

Așa cum era de așteptat, procesul heterogen conduce la obținerea unui produs care conține o cantitate importantă de compuși ciclici și care prezintă o distribuție polimodală a maselor moleculare. Se pare că acest fenomen este legat de temperatura ridicată de reacție (110°C), de cantitatea mare de electroni solvatați [16] precum și de procesul de formare a ciclurilor polisilanice prin reacții de „end” și „back-biting”. Corelând aceste observații cu

Tabelul 1
REZULTATELE REACȚIILOR DE CUPLARE REDUCTIVĂ A DICLOROMETILSILANULUI CU DICLORDIFENILSILAN (RAPORT 1:1) ÎN SISTEM HETEROGEN (1) ȘI OMOGEN (2)

	Temp. (°C)	Timp (h)	Rand. (%)	Mn (GPC)	Mw/Mn	r^d
1	100	5	27.5 ^a	8000	2.9	0.80
			15 ^b	620	3	
2	-75	-	25 ^c	4400	1.2	1.00
			5 ^b	700	1.3	

^{a)} - fracția precipitată în isopropanol; ^{b)} - fracția precipitată în amestec metanol și apă;

^{c)} - fracția precipitată în metanol; ^{d)} - raportul unităților Me(H)Si și MePhSi determinat din analiza ^1H -NMR.

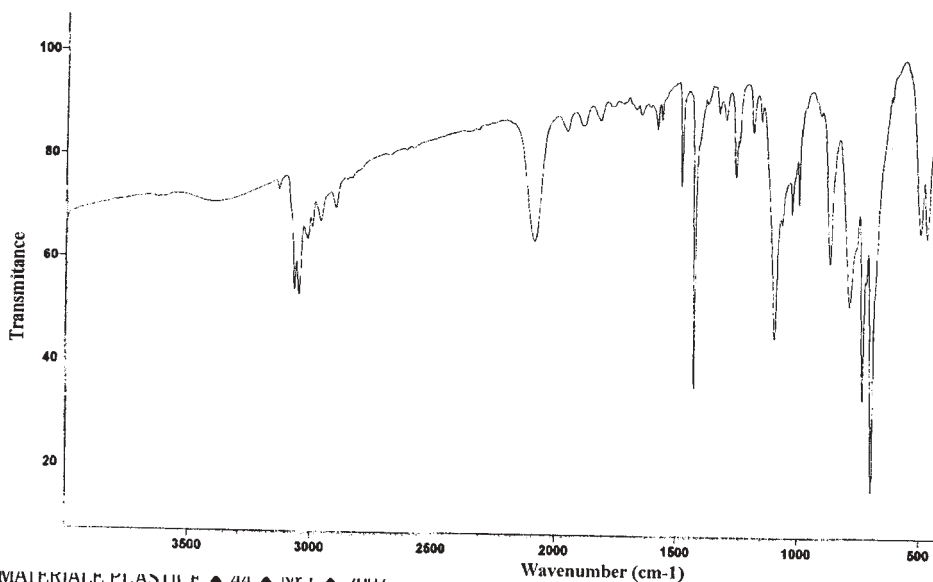


Fig 1. Spectrul FTIR al polihidrosilanului

Concluzii

Rezultatele prezentate în această lucrare demonstrează faptul că, folosind atât procedeul de cuplare heterogenă, cât și procesul omogen, se pot obține copolimeri polihidrosilanici cu mase moleculare și randamente apropiate. Cu toate acestea, în cazul procesului omogen, polimerii obținuți prezintă o distribuție îngustă a maselor moleculare și un conținut scăzut de oligomeri ciclici și liniari.

Lucrare susținută financiar din Grant CEEEX nr. 5602/7.10.2005

Bibliografie

1. CARLSSON, D.J., ROOVERS J., WORSFOLD, D..J., ZHOU, L.L., ACS Polym. Prep., 31, 1990, p. 268
2. QIU, H., DU, Z., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 27, 1989, p. 2849
3. SĂCĂRESCU, G., VOICULESCU, N., MARCU, M., SACARESCU, L., ARDELEANU, R., SIMIONESCU, M., J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A34, 1997, p.509
- [4] JONES, R.G., BENFIELD, R.E., EVANS, P.J., SWAIN, A.C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, p. 1465

4. JONES, R.G., BENFIELD, R.E., CRAGG, R.H., EVANS, PH.J., SWAIN, A.C., Polymer, 35, 1994, p. 4924
6. LACAVE-GOFFIN, B., HAVESI, L., DEVAUX, I., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, p. 769
7. JEDLIŃSKI, Z., Acc. Chem. Res., 31, 1998, p. 55
8. JEDLIŃSKI, Z., SOKÓL, M., GROBELNY, J., J. Phys. IV, Colloque, C5, 1991, p. 291
9. JEDLIŃSKI, Z., KURCOK, P., NOZIROW, F., Macromol. Rapid Commun., 18, 1997, p. 483
10. JEDLIŃSKI, Z., STOLARZEWICZ, A., GROBELNY, Z., SZWARC, M., J. Phys. Chem., 88, 1984, p. 6094
11. JEDLIŃSKI, Z., SOKÓL, M., Pure Appl. Chem., 67, 1995, p. 187
12. JEDLIŃSKI, Z., JANEK, H., MATUSZOWICZ, A., GROBELNY, J., Macromol. Rapid Commun., 18, 1997, p. 529
13. WESSON, J.P., WILLIAMS, T.C., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 1981, p. 65
14. TRUJILLO, R.E., J. Organometal. Chem., C27, 1980, p. 198.
15. WEST, R., DAVID, L.D., DJUROVICH, P.I., YU, H., SINCLAIR, R., Ceram. Bull., 62, 1983, p. 899
16. BECKER, B., CORRIU, R., GUERIN, C., HENNER, B., Polymer Preprints, 28, 1987, p. 387

Intrat în redacție: 4.09.2006