

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  $\alpha$ - И  $\beta$ -ЦИАНПРОИЗВОДНЫХ  
ДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

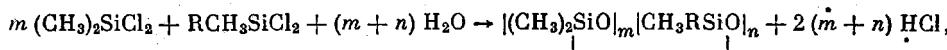
***К. А. Андрианов, Лора М. Волкова, Н. В. Соколова***

Полидиметилсилоксаны представляют большой интерес в силу высоких технических свойств. Малые силы межмолекулярного взаимодействия у полидиметилсилоксанов обеспечивают им высокую хладостойкость, малую зависимость свойств от температуры, однако, это оказывается на большой чувствительности полидиметилсилоксанов к действию растворителей, а также пониженной механической прочности. Для повышения сил межмолекулярного взаимодействия и снижения чувствительности полидиметилсилоксанов к действию растворителей проводятся большие исследования по изучению влияния различных полярных групп в радикалах у атома кремния. В литературе отмечалось, что CN-группа резко повышает устойчивость к действию растворителей [1—3] и поэтому полимеры этого класса представляют большой интерес.

В литературе имеется лишь одно сообщение о получении цианметилгептаметилциклотетрасилоксана [4]. Что же касается описанных эластомеров, то их получали полимеризацией смеси продуктов согидролиза диметилдихлорсилана с метил- $\beta$ -цианэтилдихлорсиланом и метил- $\gamma$ -цианпропилдихлорсиланом.

В данной работе сделана попытка синтеза диметилциклосилоксанов, содержащих CN-группу в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении к атому кремния, и их полимеризации. В основу метода синтеза  $\alpha$ - и  $\beta$ -цианпроизводных диметилцикло- силоксанов положена реакция совместного гидролиза водой в кислой среде дифункциональных мономеров.

Реакция согидролиза может быть выражена следующим уравнением:



где R = CHCNCH<sub>3</sub> или = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN.

При согидролизе диметилдихлорсилана с  $\alpha$ -цианэтилметилдихлорсиланом был получен гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксан. Согидролиз  $\beta$ -цианэтилметилдихлорсилана с диметилдихлорсиланом привел к синтезу гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана, а также сложного циклического соединения. Выделенные гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксан, гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан, а также сложное циклическое соединение представляют собой прозрачные, перегоняющиеся без разложения жидкости, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, серном эфире и четыреххлористом углероде; свойства их приведены в таблице.

Строение гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксана, гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана и сложного циклического соединения определяли по элементарному составу, молекулярному весу и данным ИК-спектроскопии. ИК-спектры приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, a, для связи Si—O наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1079—1088 см<sup>-1</sup>, что соответствует колебанию связи Si—O в

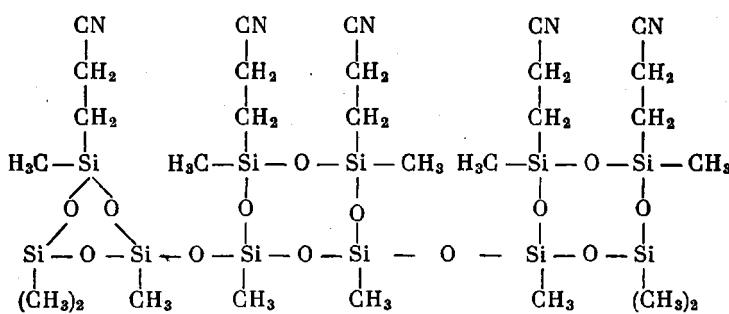
## Физические свойства циклических цианалкилполисилоксанов

Соединение	Формула	Т.кип., °С/мм.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$		Мол. вес	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
Гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксан	$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\    \qquad   \qquad   \\  \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{CN} \\    \\  \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\    \qquad   \\  (\text{CH}_3)_2 \qquad (\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	99—102/2	1,0115	1,4182	82,91	83,97	333,80	335,45
Гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан	$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}) \\    \qquad   \\  \text{O} \qquad \text{O} \\    \\  \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\    \qquad   \\  (\text{CH}_3)_2 \qquad (\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	81—85	1,0083	1,4160	83,8	83,4	340	335
Сложное циклическое соединение <sup>1</sup>	$  \begin{array}{c}  \text{CN} \qquad \text{CN} \qquad \text{CN} \qquad \text{CN} \\    \qquad   \qquad   \qquad   \\  \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \qquad   \\  \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \\    \qquad   \qquad   \qquad   \\  \text{H}_3\text{C}-\text{Si} \qquad \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\text{CH}_3 \qquad \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\    \qquad   \qquad   \qquad   \\  \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{O} \\    \qquad   \qquad   \qquad   \\  \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\    \qquad   \qquad   \qquad   \\  (\text{CH}_3)_2 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad (\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	187—190/ $2,3 \cdot 10^{-2}$	1,0530	1,4160	—	—	985	981

<sup>1</sup> Предполагаемое строение.

восьмичленном цикле; полосы поглощения в области  $800 \text{ см}^{-1}$  и  $1250 \text{ см}^{-1}$  характерны для колебания связи Si — CH<sub>3</sub>, полоса поглощения в области  $2332 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию связи C≡N. Как видно из рис. 1, б, для связи Si — O наблюдается интенсивная полоса поглощения в области  $1088 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебанию Si — O-связи в восьмичленном цикле; полосы поглощения в области  $805 \text{ см}^{-1}$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$  характерны для связи Si — CH<sub>3</sub>, в области  $2330 \text{ см}^{-1}$  — для связи C≡N, у сложного циклического соединения (рис. 1, в) обнаружены полосы поглощения в области  $805 \text{ см}^{-1}$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$ , характерные для колебания Si—CH<sub>3</sub> связи, и  $2330 \text{ см}^{-1}$ , характерная для связи C≡N. У исследуемого соединения были обнаружены пики  $1020 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для связи Si — O в шестичленном цикле и пик  $1080 \text{ см}^{-1}$ , типичный для связи Si — O в восьмичленном цикле.

Данные ИК-спектроскопии, элементарного анализа и определения молекулярного веса позволили предположить, что сложное циклическое соединение имеет следующее строение:



Однако оно загрязнено примесями полимергомологов, так как нам не удалось выделить продукт, молекулярная рефракция которого строго совпадала бы с расчетной. Структура полученного сложного циклического соединения была также подтверждена при исследовании его реакции полимеризации в присутствии едкого кали. На рис. 2 показана кинетика его полимеризации при  $20^\circ$ . Из рисунка видно, что полученное циклическое соединение легко полимеризуется при  $20^\circ$ , т. е. ведет себя как бициклические полидиметилсилоxаны, которые, как известно, легко полимеризуются при комнатной температуре [5]. Полимеризация этого соединения при  $120^\circ$  приводит к образованию структурированного продукта; последний может образоваться в результате размыкания не одного, а двух и более циклов.

Исследование катализитической полимеризации гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана при  $130^\circ$  дилатометрическим методом показало, что в этих условиях гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан полимеризуется с усадкой 2,02%. Сополимеризация 1 моля гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана с 1 молем октаметилциклотетрасилоксана в тех же условиях показала, что сополимеризация происходит с усадкой 2,21%. Для сравнения в тех же условиях проведена полимеризация октаметилциклотетрасилоксана. На рис. 3 показаны сравнительные данные о скорости изменения объема мономера в процессе полимеризации. Как видно из полученных результатов, полимеризуемые вещества по коэффициенту полимеризации можно расположить в следующий ряд: октаметилциклотетрасилоксан > сополимер октаметилциклотетрасилоксана с гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксаном > гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан. Однако октаметилциклотетрасилоксан полимеризуется значительно медленнее, чем гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан. Более высокая скорость полимеризации у гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана, вероятно, связана с более положительной поляризацией атома кремния, связанного с  $\beta$ -цианэтильной группой. Атом кремния в

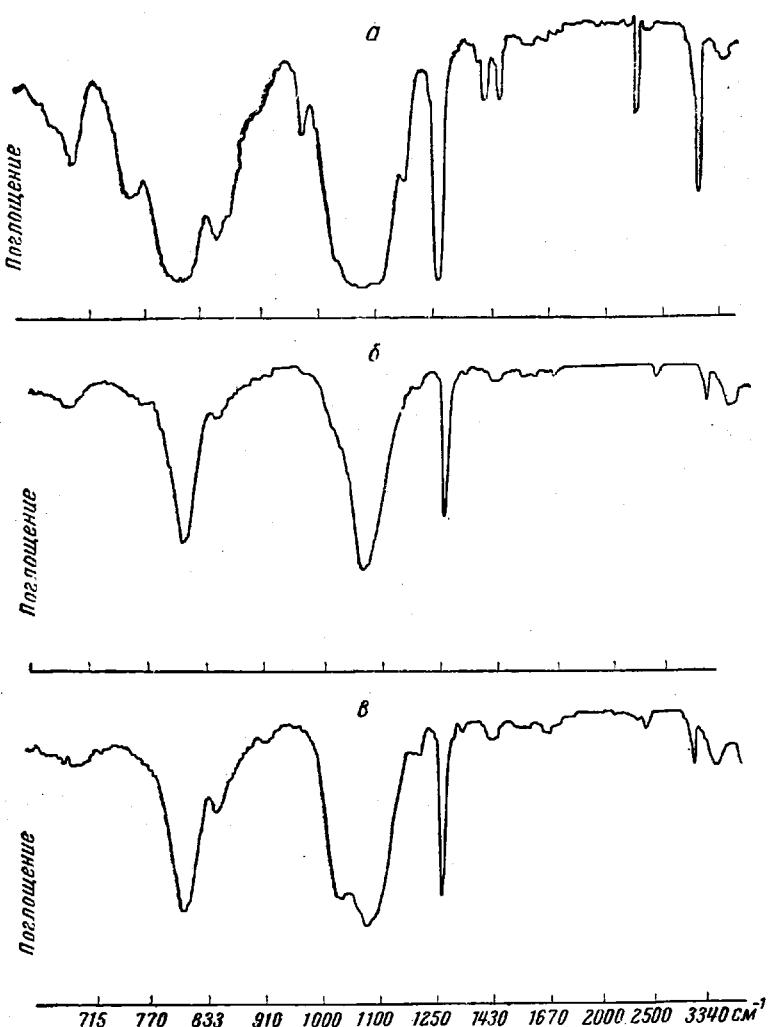


Рис. 1. ИК-спектры: а — гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана; б — гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана; в — сложного циклического соединения

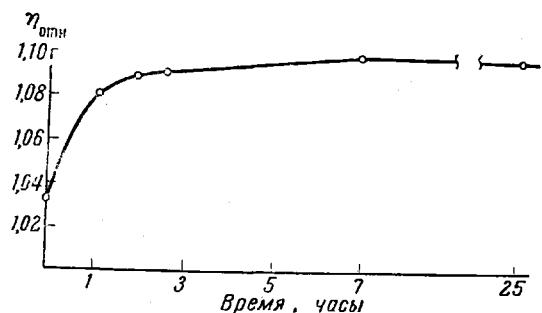


Рис. 2. Кинетика полимеризации сложного циклического соединения

гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксане легче координируется с OH-группой

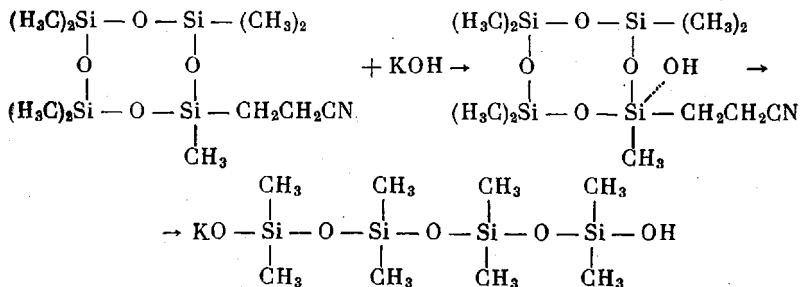
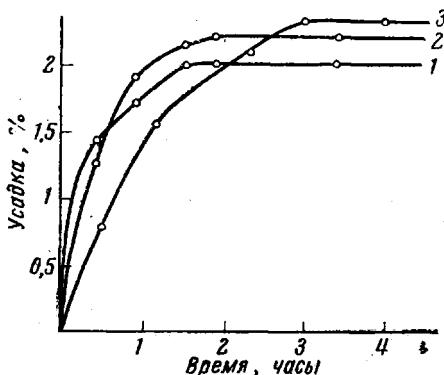


Рис. 3. Изменение объема гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксанов во времени при полимеризации:

1 — гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан; 2 — сополимер гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана и октаметилциклотетрасилоксана; 3 — октаметилциклотетрасилоксан



### Экспериментальная часть

**Гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксан.** В гидролизер, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, поместили 230 г воды. Из капельной воронки по каплям прилили смесь, состоящую из 28 г (0,66 моля) метил- $\alpha$ -цианэтилдихлорсилана и 86 г (0,66 моля) диметилдихлорсилана. Температуру поддерживали в пределах 20—24°. Перемешивание продолжали еще час. Отстойвшиеся продукты гидролиза отделили, промыли водой до нейтральной реакции, причем для разрушения образовавшейся эмульсии добавили при промывке диэтиловый эфир. Раствор сушили сульфатом натрия и отгоняли от него эфир. Получили 109,8 г продуктов. Выход составляет 79,29%. В результате многократной фракционированной разгонки были выделены: а) октаметилциклотетрасилоксан с т. кип. 74,5—75°/20мм, выход 12,1%; б) гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксан с т. кип. 99—102,5°/2мм, выход 5,3%.

Найдено, %: C 35,48; Si 32,51; H 7,41; N 4,48.  
C 35,34; Si 32,90; H 7,45; N 4,38.  
C 35,52; Si 32,86; H 7,56.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ . Вычислено, %: C 35,77; Si 32,26; H 7,45; N 4,17.

Высококипящий остаток 41,2%.

**Гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан.** В гидролизер поместили 670 г воды. Вводили смесь, состоящую из 82,5 г (0,49 моля) метил- $\beta$ -цианэтилдихлорсилана и 253 г (1,9 моля) диметилдихлорсилана. Температуру поддерживали в пределах 40—45°. Выделение продукта реакции проводили как указано выше. Получили 130 г продуктов реакции, что составляет 80% от теории. В результате многократной фракционированной разгонки были выделены: а) гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан с т. кип. 81—85°/2 мм, выход 6,6%.

Найдено, %: C 34,52; Si 33,46; H 7,32; N 4,02.  
C 35,20; Si 33,39; H 7,28; N 3,90.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ . Вычислено, %: C 35,52; Si 33,43; H 7,46; N 4,18.

Сложное циклическое соединение с т. кип. 187—190°/2,3·10<sup>-2</sup>мм, выход 3,46%.

Найдено %: C 34,52; Si 31,4; H 7,12; N 4,98.  
C 34,50; Si 30,98; H 7,16; N 4,88.

$\text{C}_{28}\text{H}_{59}\text{Si}_{11}\text{N}_5$ . Вычислено, %: C 34,25; Si 31,39; H 6,01; N 7,13.

**Полимеризация гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана.** Полимеризацию гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана проводили дилатометрическим методом в присутствии KOH при 130°. В градуированные ампулы помещали точно отмеренные количества (2,59 г) гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана и 0,0645 г 20%-ного раствора KOH в этаноле. Ампулы запаивали и помещали в ультратермостат. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Продолжительность полимеризации составила 1 час 30 мин. Во время полимеризации через определенные промежутки времени ампулы вынимали из термостата и измеряли изменение уровня вещества в градуированной части ампул при 20°. По окончании полимеризации содержимое ампул растворяли в бензole, фильтровали и отгоняли растворитель и мономер. Экспериментальные значения средних значений изменения объема приведены на кривой 1 (рис. 3). Для полидиметил- $\beta$ -цианэтилсиликсанов определена характеристическая вязкость, которая оказалась равной 0,043. Продолжительность полимеризации составляла 1 час 30 мин.

С полимеризацией гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном в молярном соотношении 1 : 1 проводили по той же методике. Характеристическая вязкость сополимера составляла 0,069. Продолжительность полимеризации была равна 1 час 55 мин.

Для сравнения в тех же условиях проведена полимеризация октаметилциклотетрасилоксана. Характеристическая вязкость для полидиметилсиликсанов составляет 0,082. Продолжительность полимеризации составляет 3 часа.

### Выводы

1. Синтезированы новые восьмичленные циклы: гептаметил- $\alpha$ -цианэтилциклотетрасилоксан и гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан, а также сложное циклическое соединение.

2. Исследована реакция каталитической полимеризации гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана и его сополимеризация с октаметилциклотетрасилоксаном и установлено, что по скорости полимеризации указанные вещества можно расположить в следующий ряд: гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксан > сополимер гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном > октаметилциклотетрасилоксан.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1 III 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rubber World, 138, 904, 1958.
2. T. Williams, R. Pike, Industr. and Engng Chem., 51, 939, 1959.
3. G. Cooper, M. Prober, J. Organ. Chem., 25, 240, 1960.
4. M. Prober, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3224, 1955.
5. К. А. Андрианов, Ю. К. Петрашко, С. Дженчельская, Ж. общ. химии, 28, 268, 1958.

### SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF $\alpha$ - AND $\beta$ -CYANODERIVATIVES OF DIMETHYLCYCLOSILOXANES

К. А. Andrianov, Lora M. Volkova, N. V. Sokolova

### Summary

New 8-membered rings: heptamethyl- $\alpha$ -cyanoethylcyclotetrasiloxane and heptamethyl- $\beta$ -cyanoethylcyclotetrasiloxane have been synthesized by cohydrolysis of methyl- $\alpha$ -cyanoethylchlorosilane with dimethylchlorosilane and with methyl- $\beta$ -cyanoethylchlorosilane. Polymerization of heptamethyl- $\alpha$ -cyanoethylcyclotetrasiloxane and of heptamethyl- $\beta$ -cyanoethylcyclotetrasiloxane has shown that the latter polymerizes more rapidly than octamethylcyclotetrasiloxane and that the former polymerizes with formation of a structurized polymer.