

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

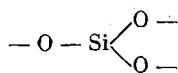
1962

№ 4

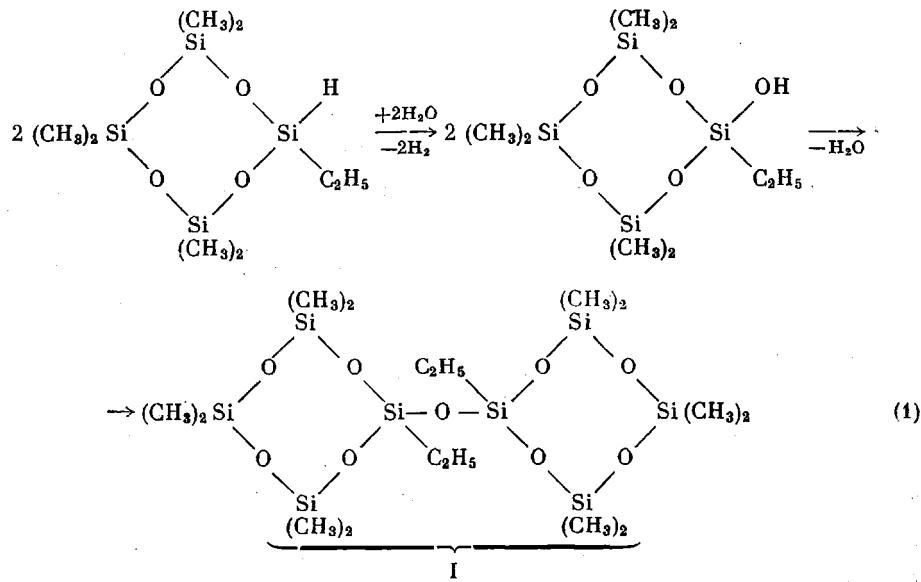
## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С СИЛСЕСКВИОКСАННЫМИ СВЯЗЯМИ

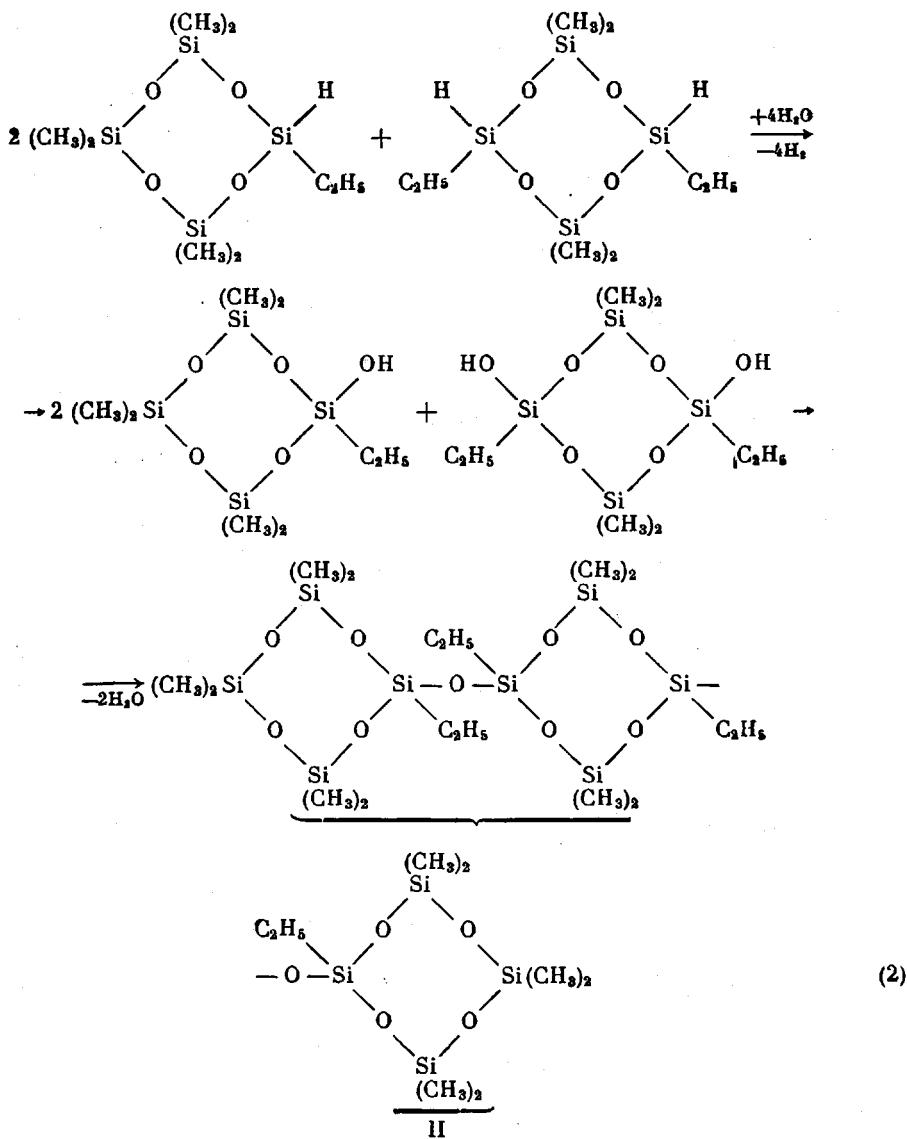
*К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили,  
И. С. Беленькая*

Продукты согидролиза диметилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом полимеризуются в присутствии щелочи при  $20-40^\circ$  с образованием высокомолекулярных соединений [1]. Известно также, что октаметилциклотетрасилоксан и гексаметилциклотрисилоксан в присутствии щелочей полимеризуются при температуре не ниже  $120^\circ$  [2]. Ввиду важности этих реакций для синтеза полидиметил- и полидиметилполифенилсилоксанов представляло интерес выяснить, обладают ли большей реакционной способностью к полимеризации циклические соединения, содержащие кремний, связанный с тремя атомами кислорода. Такие циклические соединения обычно получаются при согидролизе различных ди- и трифункциональных соединений. В данной работе синтез би- и трициклических соединений диметилсилоксанового ряда, содержащих силесквиоксанные связи



был осуществлен гидролизом и конденсацией гексаметилэтилциклотетрасилоксана и тетраметилдиэтилциклотетрасилоксана по реакциям:





Гидролиз осуществлялся в присутствии незначительного количества едкого натра, а конденсация — в кислой среде в присутствии соляной кислоты. В первой стадии реакция протекала при 20°, а заканчивалась при 40—45°. Количество выделившегося водорода соответствовало 59% от всех имеющихся Si — H связей. В результате были выделены бициклическое и трициклическое соединение с силлесквиоксанными связями. Первое соединение — бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил)оксид (I) и трициклическое соединение (II). Состав и строение новых циклосилоксанов с силлесквиоксанными связями были подтверждены при идентификации их по температурам кипения, молекулярной рефракции, молекулярному весу, элементарному составу и по данным ИК-спектроскопии. Физические свойства полученных соединений приведены в таблице.

ИК-спектр поглощения бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил)оксида приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, для связи Si — O характерна интенсивная полоса поглощения в области  $1085 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует восьмичленному циклу; полосы поглощения в области  $800 \text{ см}^{-1}$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$  характерны для связи Si — CH<sub>3</sub>. Полосы  $733 \text{ см}^{-1}$  и  $1465 \text{ см}^{-1}$  характер-

## Физические константы синтезированных циклических силлесквиоксанов

Вещество	Т. кип., °C/mm	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$		Мол. вес	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	135—147/1—2	1,041	1,4189	147,0	147,3	601,5	606,0
II	240—250/2·10 <sup>-2</sup>	1,050	1,4194	220,45	219,95	921,8	916,0

ны для связи Si — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. ИК-спектр соединения II аналогичен спектру бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил)оксида. Соединения I и II отличаются только количеством восьмичленных циклов в молекуле и, следовательно, количеством силлесквиоксанных звеньев.

Полимеризация полученных соединений в растворе в толуоле в присутствии 0,3% KOH показала, что соединение II полимеризуется при 20° с образованием нерастворимого полимера за 20,5 час. Как видно из рис. 2, вначале вязкость раствора полимера изменяется мало, затем она быстро увеличивается и,

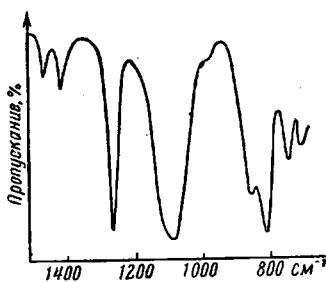


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил)-оксида

Рис. 2. Изменение вязкости в процессе полимеризации трициклического соединения II

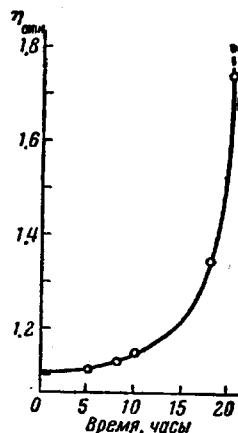
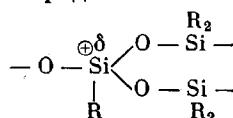


Рис. 2

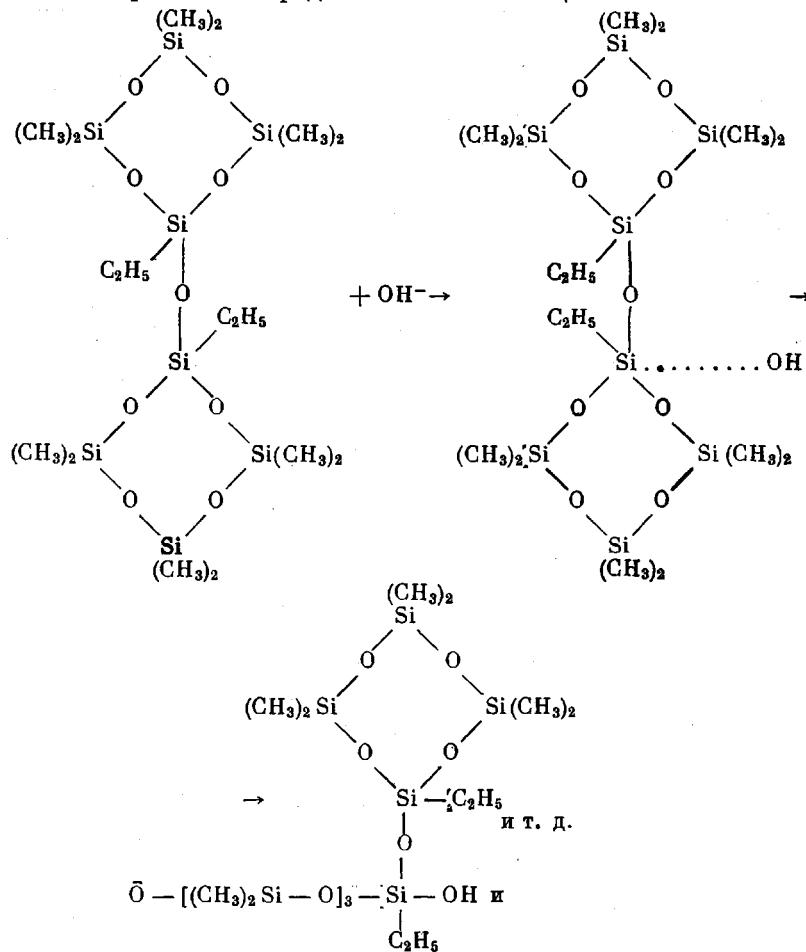
наконец, при достижении относительной вязкости, равной 1,74, полимер переходит в нерастворимое состояние.

Сравнение скоростей полимеризации бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил)оксида и трициклического соединения II показало, что бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил)оксид при 20° в присутствии щелочи полимеризуется с образованием структурированного продукта за 93 часа, а трициклическое соединение II — за 20,5 час. Таким образом с увеличением числа силлесквиоксанных звеньев в молекуле значительно возрастает реакционная способность соединения к полимеризации. Повышенная реакционная способность силлесквиоксанных связей по сравнению с силоксанными при полимеризации, по-видимому, объясняется более высокой электроположительностью атома кремния, связанного с тремя атомами кислорода:



Вследствие этого увеличивается эффективность атаки этой связи при действии нуклеофильных реагентов. В этом, очевидно, заключается причина высокой реакционной активности циклов с силлесквиоксанными связями по сравнению с полидиметилциклоксиланами.

Реакция полимеризации бис-(гексаметилэтилциклотетрасилоксанил) оксида, вероятно, обусловлена координацией гидроксила атомом кремния, связанного с тремя кислородными атомами в цикле по схеме:



### Экспериментальная часть

Синтез исходных тетраметилдиэтил- и гексаметилэтилциклотетрасилоксанов был осуществлен по методике, описанной в литературе [3].

Гидролиз и конденсация водородсодержащих циклотетрасилоксанов. Гидролиз проводили в трехгорной колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и отводной трубкой, присоединенной к газометру для учета выделяющегося при реакции водорода. Предварительно в колбу помещали 10,5 г 4%-ного водного NaOH. Затем при перемешивании вводили смесь, состоящую из 52,3 г водородсодержащих циклосилоксанов, 40 г бензола и 116 г абсолютного этилового спирта. Реакцию проводили при комнатной температуре. В результате реакции выделилось 3,5 л (59% от теории) водорода. По окончании гидролиза раствор подкисляли соляной кислотой до pH 5. Затем смесь нагревали при 40–45° с перемешиванием в течение 2 ч. В результате разгонки продуктов гидролиза и конденсации водородсодержащих органоциклосилоксанов были выделены два новых циклосилоксана с силесквиоксанными связями: 1) продукт конденсации моногидроксициклотетрасилоксана в количестве 9,4 г, что составляло 23,2% от теории (соединение I); 2) продукт соконденсации моно- и дигидроксициклотетрасилоксанов в количестве 18,3 г, что составляло 46,3% от теории (соединение II).

Соединение I: т. кип. 135–147°/1–2 мм.

Найдено, %: Si 34,56; C 31,58; H 7,56; M 601,5.

Si<sub>8</sub>C<sub>16</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub>. Вычислено, %: Si 34,96; C 31,68; H 7,59; M 606.

Соединение II: т. кип. 240–250°/2 · 10<sup>-2</sup> мм.

Найдено, %: Si 35,76; M 921,8.

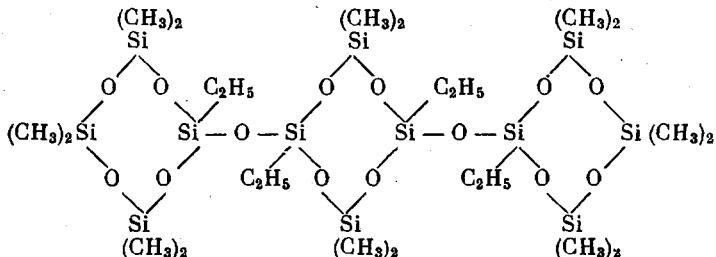
Si<sub>12</sub>C<sub>24</sub>H<sub>68</sub>O<sub>14</sub>. Вычислено, %: Si 36,7; M 916.

Оба соединения хорошо растворимы в бензоле, толуоле, этиловом спирте.

Полимеризация полученных циклосилоксанов с силsesквиоксаническими связями. Полимеризацию проводили в 70%-ном толуольном растворе в присутствии 0,3% KOH при 20°. Для соединения II реакцию контролировали по изменению относительной вязкости 5%-ного раствора в толуоле. У соединения I через 93 часа, а у соединения II через 20,5 час. зафиксировано образование структурированного полимера.

### Выводы

1. Гидролизом водородсодержащих циклотетрасилоксанов в щелочной среде с последующей конденсацией продуктов гидролиза получены бициклическое и трициклическое соединения с силsesквиоксаническими связями: *бис*-(гексаметилэтилциклотетрасилоксаниль)оксид (I) и трициклическое соединение (II), имеющее строение:



2. Исследована реакция катализитической полимеризации полученных циклосилоксанов с силsesквиоксаническими звеньями в присутствии щелочи и показано, что они легко полимеризуются при комнатной температуре. Скорость полимеризации у би- и трициклов увеличивается с ростом числа силsesквиоксанических звеньев в молекуле.

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

Поступила в редакцию  
22 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

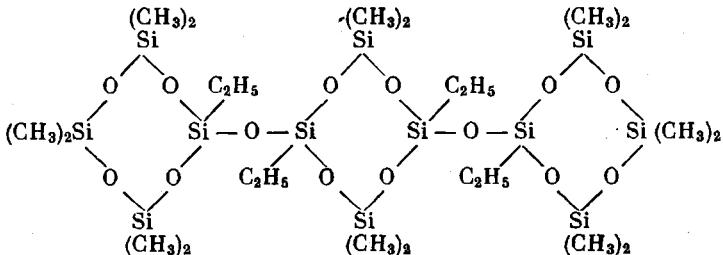
- К. А. А н д р и а н о в, С. И. Д ж е н ч е л ь с к а я, Ю. К. П е т р а ш к о, Ж. общей химии, 28, 685, 1958.
- Н. Н. С о к о л о в, Методы синтеза полиорганосилоксанов, Госэнергоиздат, М., 1959 г.
- Н. Н. С о к о л о в, Ж. общей химии, 29, 248, 1959.

### SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF DIMETHYLCYCLOSILOXANES WITH SILSESQUIOXANIC BONDS

*K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili, I. S. Belenkaya*

#### S u m m a r y

Organocyclosiloxanes with silsesquioxanic bonds, namely: *bis*-(hexamethylethylcyclotetrasiloxanyl)-oxide and the tricyclic compound of the structure:



were prepared by hydrolysis of hydrogen-containing cyclotetrasiloxanes in alkaline medium followed by condensation of the hydrolytic products. It has been found that the bi and tricyclic compounds with silsesquioxanic bonds readily undergo catalytic polymerization at room temperature, the polymerization rate increasing with increase in the number of silsesquioxanic units in the molecule.