

УДК 541.64 : 678.84

О ПЕРЕГРУППИРОВКАХ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
КРЕМНИИОРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*К. А. Андрианов*

Быстрый процесс современной техники предъявляет требования по созданию полимеров, обладающих комплексом технических свойств, обеспечивающих их работу в широком диапазоне температур. При исследовании полимеров необходимо учитывать такое важное свойство полимеров, как стойкость к окислению. Сейчас, после того как было синтезировано большое число различных жесткоцепных теплостойких органических полимеров (полиимида, полибензимида, полихиноксалины, полифенилены), хорошо известно, что они имеют температуру окислительной деструкции намного ниже температуры разложения. Это свойство ограничивает возможность длительной работы при высоких температурах. Значительно сложнее дело обстоит с полимерами с гибкоцепными молекулами. Здесь возникают ограничения как по уровню высоких, так и низких температур. В связи с этим возникает необходимость более широкого развития исследований в области полимеров с неорганическими цепями молекул, обрамленных органическими группами, и неорганическими полимерами.

Среди реакций, лежащих в основе синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул, важнейшее значение имеют реакции полимеризации неорганических циклических соединений, обрамленных органическими группами.

Химия неорганических циклических соединений, содержащих кремний, получила широкое развитие.

Интерес к этой области химии связан с исключительно широкими синтетическими возможностями и исследованием структуры и свойств циклических систем. Высокая реакционная способность неорганических циклов, обрамленных органическими группами, содержащих кремний, к различным перегруппировкам и полимеризации открывает широкие возможности для синтеза и изучения макромолекул элементоорганических соединений. Реакция полимеризации циклических соединений, содержащих кремний, лежит в основе путей синтеза олигомеров и высокомолекулярных соединений с неорганическими и органонеорганическими цепями молекул. В данной статье нет возможности рассмотреть все исследования, проводимые в этой области, поэтому я ограничу ее рассмотрением реакций перегруппировок и полимеризации на примерах представителей двух классов циклических соединений: органоцикlosилоксанах и органоцикlosилазанах.

**Полимеризация органоцикlosилоксанов**

При изучении свойств и структуры шестичленных органоцикlosилоксанов нами было установлено, что шестичленные органоцикlosилоксаны при растворении в метаноле легко перегруппировываются с расширением цикла и образованием восьмичленных и высших органоцикlosилоксанов [1].

С помощью спектров парамагнитного резонанса (ПМР) мы наблюдали эту реакцию для следующих исходных веществ: гексаметилциклотрисилоксана и *цис*-изомера триметилтрифенилциклотрисилоксана. На рис. 1, а показаны спектры метильных протонов на различных стадиях превращения исходного триметилтрифенилциклотрисилоксана с химическим сдвигом  $\delta = 0,52$  м.д. при кипячении в метаноле. В результате реакции с метанолом в спектрах ПМР появляются новые сигналы протонов метильных групп, связанных с атомами кремния, с химическими сдвигами  $\delta = 0,25$ ;  $0,28$  и  $0,40$  м.д.

При полимеризации изомеров 1,3,5- trimetil-1,3,5-trifenilcyclotrisiloksanov было обнаружено, что сигналы протонов метильных групп продуктов полимеризации лежат в области  $0-0,12 \cdot 10^{-6}$ . Это позволило использовать метод протонного магнитного резонанса

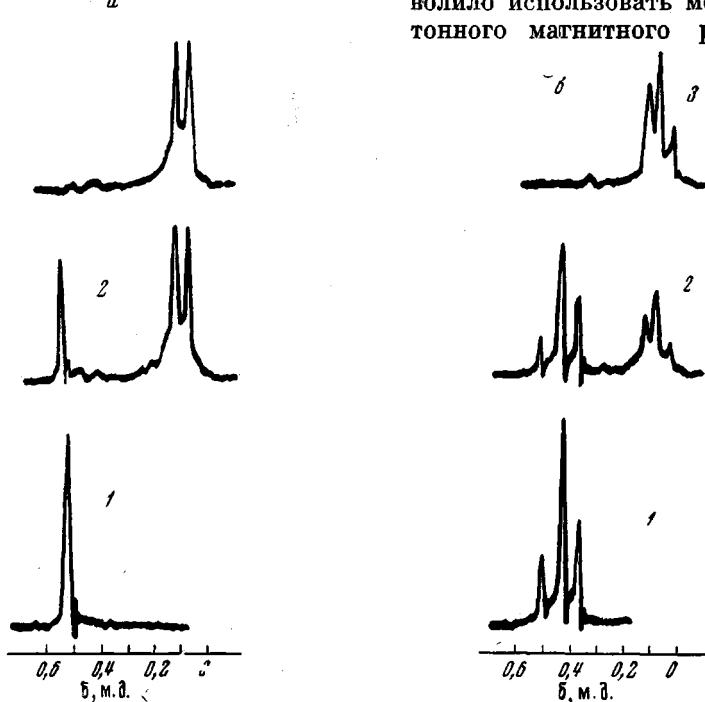
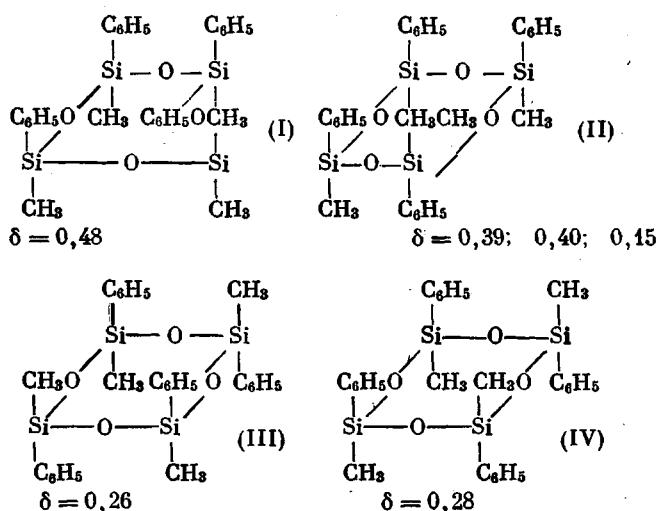


Рис. 1. Спектры ПМР: а — исходный *цис*-1,3,5- trimetil-1,3,5- trifenilcyclotrisiloksan (1); б — исходная смесь *транс*-*цис*-изомеров 1,3,5- trimetil-1,3,5-trifenilcyclotrisiloksan (1) и продукты их полимеризации через 4 (2) и 30 мин. (3)

для контроля за процессом и перехода мономера в полимер как для *цис*-изомера (рис. 1, а), так и для смеси *транс*-*цис*-изомеров 1,3,5- trimetil-1,3,5-trifenilcyclotrisiloksan (рис. 1, б). Для изучения кинетики полимеризации были взяты: *цис*-изомер с т. пл. 99—100° и смесь *транс*-*цис*-изомеров в соотношении 0,14 : 0,86 и с т. пл. 44°. Кинетику полимеризации изучали при 110, 120, 130° в присутствии 0,1%  $\text{NaO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Na}$  и при 50° в присутствии 0,1%  $(\text{CH}_3)_4\text{NO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_4$  в блоке.

Измерение спектров ПМР проводили в растворе  $\text{CCl}_4$ . Скорость реакции полимеризации контролировали по изменению интегральных интенсивностей сигналов метильных протонов исходных соединений и продуктов полимеризации. Измерения проводили на ЯМР-спектрометре Perkin — Elmer R-12 с рабочей частотой 60  $M\text{Гц}$  (точность определения составляла 1% при многократном интегрировании). При изучении кинетики анионной полимеризации было найдено, что в процессе полимеризации *цис*-изомера

и смеси *транс*-*цис*-изомеров наряду с полимеризацией наблюдаются перегруппировки их в восьмичленные 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотрасилоксаны. Из рис. 2 видно появление линий с химическими сдвигами, характерными для восьмичленных метилфенилциклоксилоксанов, ранее идентифицированных Хигтоном [2]



Наблюдая за течением процесса полимеризации по изменению интенсивности сигналов мономера и полимера, можно видеть, что при полимеризации *цис*- и смеси *транс*-*цис*-изомеров 1,3,5-trimетил-1,3,5-трифенил-

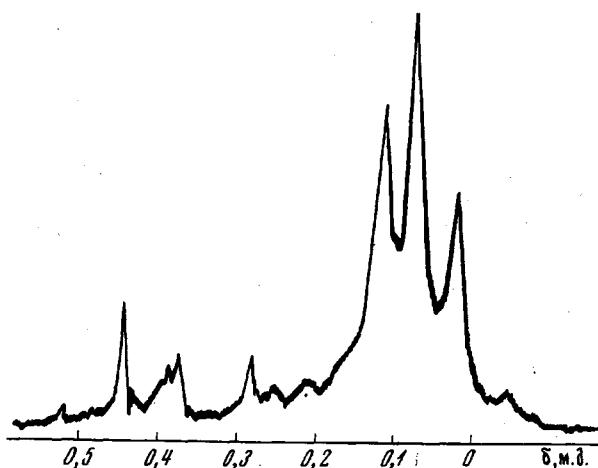


Рис. 2. Спектры ПМР с сигналом метильных протонов, характерных для 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотрасилоксанов

циклотрисилоксана с катализатором  $\text{NaO} - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Na}$  через 45 мин. при  $120^\circ$  сигнал исходного мономера отсутствует, т. е. конверсия практически полная (рис. 1, спектр 3).

Скорость полимеризации *цис*-изомера и смеси *транс*-*цис*-изомеров пропорциональна концентрации мономера, что свидетельствует о первом порядке реакции по мономеру (рис. 3). Рассматривая кинетические данные, характеризующие конверсию *цис*-изомера 1,3,5-трифенилциклотрисилоксана и смеси *транс*- и *цис*-изомеров, можно сделать вывод, что скорость

превращения очень велика (рис. 4). Отношения констант скоростей полимеризации *цис*-изомера к константе скорости реакции смеси *транс*-*цис*-изомеров 1,3,5- trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана приведены ниже.

Температура полимеризации, °С	110	120	130	50*
$k$ , мин <sup>-1</sup> <i>цис</i> -изомера	0,1687	0,2658	0,4143	—
$k$ , мин <sup>-1</sup> смеси <i>транс</i> - <i>цис</i> -изомеров	0,0751	0,1632	0,2821	0,9251
$k$ <i>цис</i> / $k$ смесь	2,24	1,63	1,46	—

\* Катализатор  $(\text{CH}_3)_2\text{NO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Видно, что скорость полимеризации *цис*-изомера значительно больше скорости смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Интересно отметить, что оптическая анизотропия полимера из *цис*-изомера определенная методом двой-

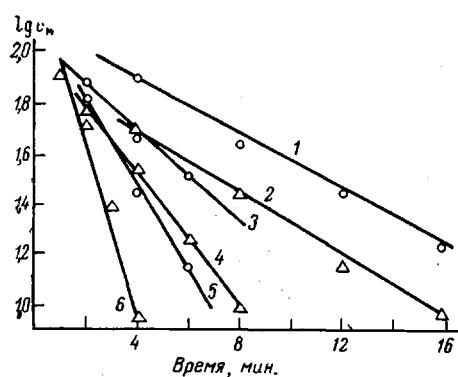


Рис. 3

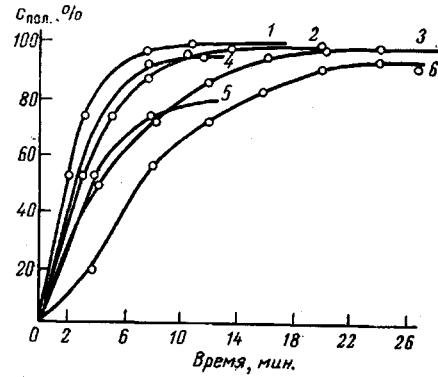


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации мономера от времени полимеризации. Полимеризация *цис*-изомера (1—3) и смеси *транс*-*цис*-изомеров (4—6) при 130 (1, 4); 120 (2, 5) и 110° (3, 6)

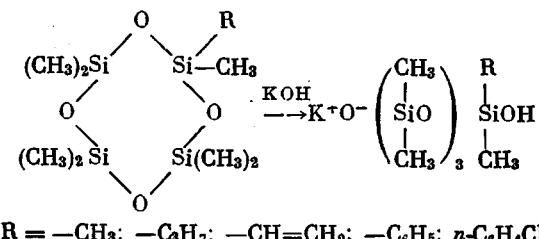
Рис. 4. Зависимость конверсии изомеров 1,3,5-trimetil-1,3,5-trifenilcyclotrisiloxanov от времени. Пояснение кривых см. рис. 3

ного лучепреломления в потоке, составляет 80,84, а у полимера из *транс*-изомера — 52. Это показывает, что в процессе анионной полимеризации циклов не происходит обращения конфигурации в мономере, а получаемый полимер имеет явно выраженную стереорегулярную структуру.

Исследование полимеризации смешанных метил(арил)цикlosилоксанов при действии нуклеофильных катализаторов показало, что органические группы, обрамляющие цикл, оказывают влияние на скорость реакции. Это влияние связано с индукционным эффектом обрамляющей группы у кремния. Введение электронодонорных заместителей замедляет процесс полимеризации, а электроноакцепторных ускоряет его (рис. 5, a). Между константой скорости полимеризации циклов и индукционным эффектом заместителей у кремния имеется зависимость, которая описывается уравнением Гамметта — Тафта  $\lg(k_1/k_0) = \sigma^* \rho^*$  (для KOH при 120° равна 0,41). Это указывает на чувствительность реакции полимеризации цикла к введению донорноакцепторных заместителей при атоме кремния.

При исследовании влияния индукционного эффекта заместителей у атома кремния была изучена полимеризация органоцикlosилоксанов, у которых заменена одна метильная группа в октаметилциклотрасилоксане (ОМЦТС) на пропильную, винильную, фенильную и хлорфенильную

[3]. Полимеризацию проводили при 50° в присутствии 0,1% KOH и 1% диметилсульфоксида (ДМСО) по следующей схеме:



Скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка. Относительные скорости полимеризации исследуемых органоциклических силоксанов по сравнению со скоростью полимеризации ОМЦТС приведены в таблице.

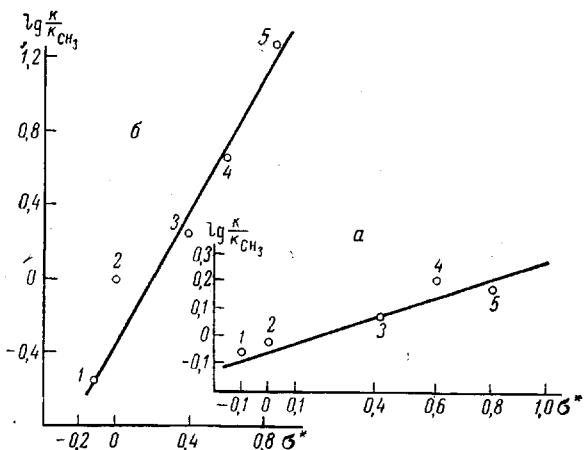


Рис. 5. Зависимость отношений констант скоростей от индукционного эффекта заместителей при анионной полимеризации органоциклических силоксанов (a), то же в присутствии диметилсульфоксида (б): 1 —  $\text{C}_2\text{H}_5$  (a); 2 —  $\text{C}_3\text{H}_7$  (б); 3 —  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ; 4 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 5 —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$

Как видно из таблицы, введение электронодонорных заместителей уменьшает реакционную активность органосилоксанов, а электроноакцепторных — увеличивает ее. При полимеризации в присутствии ДМСО имеет

Относительные скорости полимеризации органосилоксанов  
(50°; 1% ДМСО; 0,1% KOH)

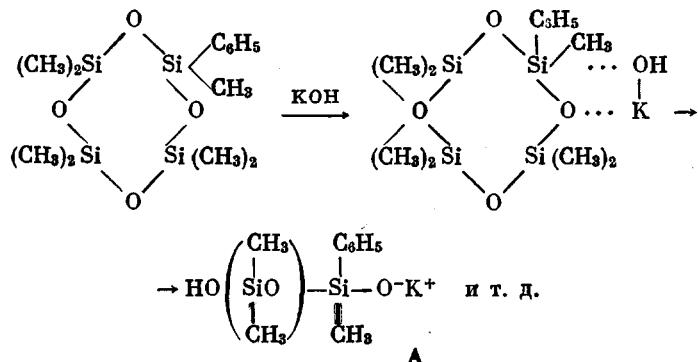
Мономер	$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$k/k_{\text{OMCTS}}$	$\sigma^*$
ОМЦТС	1,118	1,0	0
ОМЦТС *	1,036	1,0	0
Гептаметилпропилциклотетрасилоксан	0,318	0,284	0,115
Гептаметилвинилциклотетрасилоксан	1,980	1,471	0,400
Гептаметилфенилциклотетрасилоксан	5,124	4,579	0,600
Гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан	21,000	18,780	0,870

\* Диметилформамид — 1%.

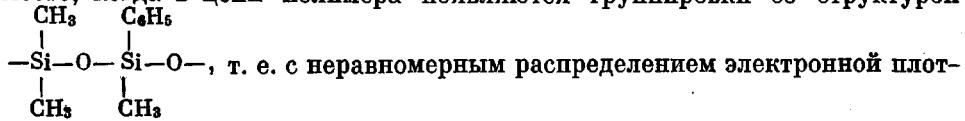
место хорошая корреляционная зависимость между  $\lg k$  и набором полярных констант заместителей  $\sigma^*$  Тафта (рис. 5, б). Значение константы  $\rho^*$ , равное +1,62, свидетельствует о достаточно высокой чувствительности исследуемых органоциклоксилоксанов к влиянию заместителей. Сопоставляя численные значения  $\rho^*$  при полимеризации в блоке (+0,41) и при полимеризации в присутствии ДМСО (+1,63), можно видеть большую чувствительность к передаче влияния заместителей при полимеризации в присутствии ДМСО.

Это явление находит объяснение при рассмотрении механизма влияния аprotонных, биполярных веществ на полимеризацию органоциклоксилоксанов. Растворители, обладающие электронодонорными свойствами (ДМФА, ДМСО), способны образовывать с катионом ионной пары (с противоионом) донорно-акцепторную связь, одновременно являясь ионизирующей средой. Разделение ионной пары на свободные ионы по схеме  $\text{SiO}^- \text{K}^+ + L(\text{растворитель}) \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{K} \dots L$  делает анион более активным в реакциях, инициируемых анионами. Отсюда следует увеличение скорости полимеризации и константы реакции  $\rho^*$ , характеризующей степень ионности реакции.

При полимеризации смешанных метил(арил)циклоксилоксанов было найдено, что процесс полимеризации циклов идет не только по схеме А, но и сопровождается реакцией, приводящей к разветвлению молекулы полимера

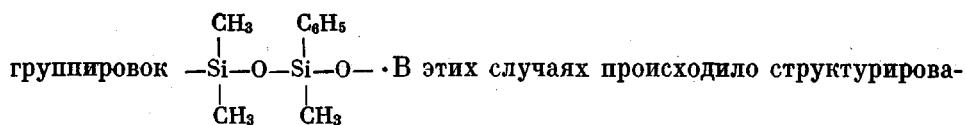


Для выяснения причин, связанных с реакцией передачи цепи при полимеризации смешанных метил(фенил)циклоксилоксанов состава  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n - [\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_{4-n}$  была изучена реакция анионной полимеризации циклов  $n = 1, 2, 3$  с различными катализаторами, такими как  $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ . Во всех случаях при достижении высокой степени полимеризации цикла имеет место структурирование полимера. Было высказано предположение, что реакция передачи цепи растущей молекулы на другую молекулу связана с отрывом фенильной группы у атома кремния. Такая реакция передачи цепи имеет место, когда в цепи полимера появляются группировки со структурой



ности в цепи молекулы. Такая группировка может служить местом атаки нуклеофила растущей цепи на атом кремния другой молекулы полимера и передачи цепи с отрывом фенильной группы.

Для проверки этого предположения была осуществлена полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в присутствии  $\text{NaO}(\text{SiO})_n-\text{H}$  ( $n = 8, 15$ ), при  $120^\circ$  в блоке, чтобы обеспечить возможность образования в полимере

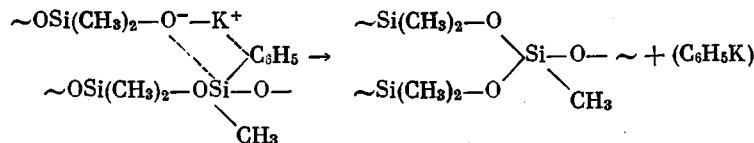


ние полимера, которое было установлено и при полимеризации гептаметилфенилциклотетрасилоксана. Структурирование полимера появляется при относительно высоком молекулярном весе полимера и высокой степени превращения цикла в полимер. Следовательно, вероятность передачи цепи возрастает с увеличением энтропийного фактора в процессе полимеризации смешанных циклов. Но при полимеризации тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана или изомеров триметилтрифенилциклотрисилоксана с инициаторами  $\text{Mo}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n\text{H}$  структурирования не наблюдалось, так как при включении инициатора в полимерную цепь

образовывались группировки структуры  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ | & | \\ -\text{Si}-\text{O}- & \text{Si}-\text{O}- \\ | & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  и передача цепи

не имела места. То же самое наблюдалось при полимеризации ОМЦТС в присутствии инициаторов  $K-O-[Si(CH_3)_2O]_nH$ , когда весь полимер с включением в него инициатора состоял только из звеньев  $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ .

Реакция передачи цепи, приводящая к разветвлению и структурированию полимера, связана с атакой аниона концевой группы реагирующей цепи на атом кремния и отрывом фенильной группы по возможной схеме

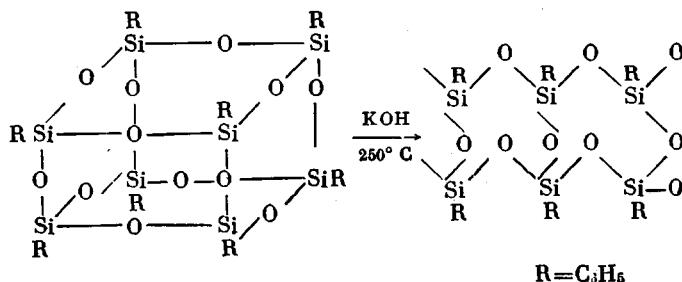


Фенилкалий в этих условиях реагирует немедленно, и время жизни его, вероятно, чрезвычайно мало. Для подтверждения возможности передачи цепи с отрывом фенильной группы были поставлены опыты с повышенным содержанием KOH, в которых удалось выделить и идентифицировать бензол и бензойную кислоту, что подтверждает указанную схему реакции передачи цепи.

## Полимеризация полициклических соединений — органоциклюсилесквиоксанов

При полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в присутствии щелочи был получен полифенилсилесквиоксан с лестничной структурой молекул [4].

При анионной полимеризации октафенилциклосяксана был получен лестничный полимер с молекулярным весом  $M$  от 200 000 до 1 000 000 по реакции



Изучение двойного лучепреломления в потоке, диффузии и седиментации фракции полифенилсилесквиоксана с  $M$  от 20 000 до  $2,5 \cdot 10^6$  показало большое значение экспоненты  $a$  в уравнении  $(a) = KM$  ( $a = 0,88$ ), что связано с большой жесткостью цепей молекул. Разность поляризумостей мономерного звена полимера оказалась вдвое больше анизотропии мономерного звена линейного полифенилсилоксана,

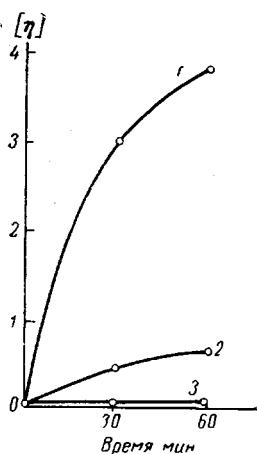


Рис. 6

Рис. 6. Изменение характеристической вязкости от времени реакции для поли- $\mu$ -толилсилесквиоксана (1); поли- $n$ -толилсилесквиоксана (2) и поли- $o$ -толилсилесквиоксана (3)

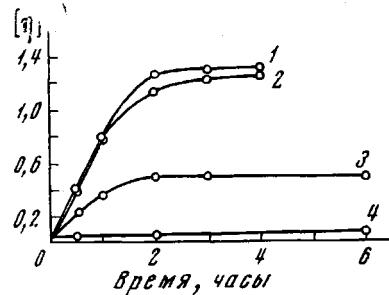
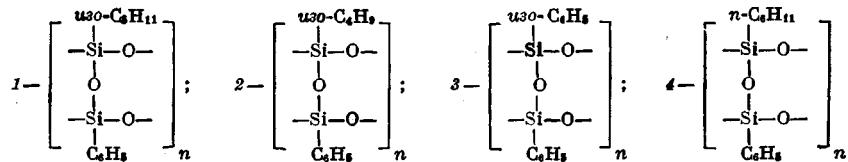


Рис. 7

Рис. 7. Изменение характеристической вязкости в ходе полимеризации полициклических соединений, полученных через стадию предварительной конденсации:



что соответствует двухцепному строению лестничного полимера в соответствии с приведенной выше схемой реакции.

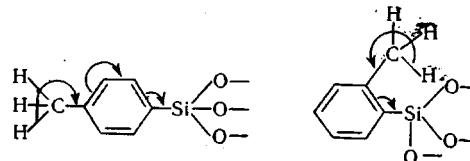
Изучение реакции анионной полимеризации полициклических соединений, содержащих у атома кремния различные алкильные, арильные и алкенильные заместители, показало, что независимо от того, какой алкильный радикал находится у атома кремния, растворимых высокомолекулярных полимеров лестничного строения получить не удается. При полимеризации полициклических соединений с низшими алкильными заместителями, где  $R = C_1 - C_3$ , образуются нерастворимые и неплавкие спиртовые полимеры за исключением изопропилтрихлорсилана. В случае изопропил- и изобутилтрихлорсилана имело место образование растворимых продуктов (до 90—95 %) с очень низкой приведенной вязкостью и незначительное количество спиртовых нерастворимых соединений.

Полимеризация полициклических продуктов, полученных из высших алкилтрихлорсиланов, где  $R = C_5$  до  $C_8$ , например, амилтрихлорсилана в результате длительного нагревания при 240—250° в присутствии щелочи (0,2% KOH) приводила к образованию низкомолекулярных соединений с вязкостью  $\eta_{\text{при}} = 0,03 - 0,06$ . Полициклические соединения, полученные из  $\beta$ -цианэтилхлорсилана и трифторметилтрихлорсилана полимеризовались с образованием частично нерастворимых спиртовых продуктов. Экспериментальные данные показывают, что на процессы образования полимеров с лестничными цепями молекул большое влияние оказывает величина обрамляющей группы у кремния. В связи с этим было проведено изуче-

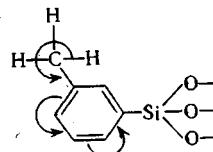
ние реакции анионной полимеризации полициклических соединений, содержащих у кремния арильные группы.

Арилтрихлорсиланы были подобраны так, что оказывали различное индуктивное влияние на атом кремния в зависимости от заместителя и положения замещения в бензольном кольце и создавали в отдельных случаях увеличение пространственно-стериических эффектов. Полимеризация целиклических соединений, полученных из бензилтрихлорсилана и *o*-толилтрихлорсилана, показала, что высокомолекулярных соединений с лестничными цепями при этом не образуется. Полимеризация продуктов гидролиза из *n*-толилтрихлорсилана и *m*-толилтрихлорсилана привела к получению растворимых высокомолекулярных соединений политолилсилесквиоксана. На рис. 6 показано изменение характеристической вязкости  $[\eta]$  от времени.  $[\eta]$  полученных полимеров, а следовательно, и молекулярные веса значительно отличаются. Полимер, выделенный из *n*-толилтрихлорсилана, имел  $[\eta]_{\text{толуол}} = 0,64 \text{ дL/g}$ ,  $M = 21\,700$  (светорассеяние), а из *m*-толилхлорсилана —  $[\eta] = 3,80 \text{ дL/g}$ ,  $M_{SD} = 600\,000$ . В том случае, когда в *пара*-положении в бензольном кольце по отношению к кремнию имелся атом хлора, получаются полимеры, всегда содержащие наряду с растворимой частью (до 70%) также нерастворимые продукты. Элементарный состав растворимой и нерастворимой частей соответствует  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1.5}$ , ИК-спектры продуктов также подтверждают отсутствие заметного разрыва Si—C-связи в условиях полимеризации.

Такое резкое различие в молекулярных весах образующихся полимеров, полученных анионной полимеризацией продуктов гидролиза *n*-, *m*- и *o*-толилтрихлорсилана, может быть связано с рядом факторов. В случае *n*- и *o*-толилсилесквиоксанов метильная группа находится в сопряжении с атомом кремния и, кроме того, оказывает индуктивное влияние на него.



Это, по-видимому, вызывает увеличение электронной плоскости на атоме кремния, а следовательно, затрудняет анионную полимеризацию, поэтому при *пара*-замещении образуется полимер сравнительно низкого молекулярного веса. В *o*-толилсилесквиоксане наряду с индуктивным эффектом дополнительно накладывается пространственно-стериический фактор, который является доминирующим и ограничивает рост цепи молекулы полимера. У *m*-производного метильная группа выведена из сопряжения с атомом кремния, пространственно-стериический эффект отсутствует, что создает благоприятные условия для полимеризации.



Полимеризация продуктов гидролиза алкенилтрихлорсиланов с  $R = C_2$  и  $C_3$  в алкенильном радикале привела к тем же результатам, что и для соответствующих заместителей в алкильном ряду. Так винил- и пропенилтрихлорсиланы в результате реакции полимеризации дали спицовые полимеры, в то время как трифторметилтрихлорсилан после длительного выдерживания при температуре  $\sim 250^\circ$  оставался растворимым и вязкость продукта реакции при этом не изменялась. Термической деполимериза-

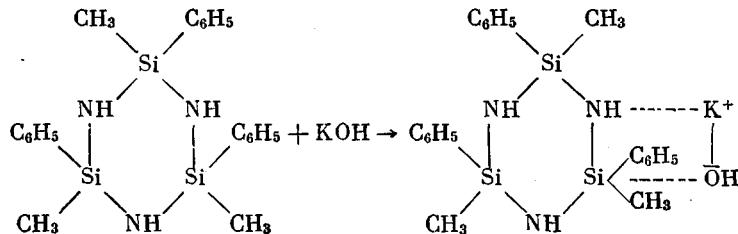
цией из него было выделено  $\sim 60\%$  возгоняющегося продукта, соответствующего составу ( $F_3CCN = CHSiO_{1.5}$ )<sub>n</sub>.

Полимеризация полициклического соединения, полученного гидролизом 3-метилбутен-1-трихлорсилана привела к образованию высокомолекулярного полимера лестничного строения с  $[\eta]_{\text{толуол}} = 1,40 \text{ дL/g}$ ,  $M = 487\,000$  (светорассеяние). Полимеризация продукта гидролиза из смеси изомеров пентенилтрихлорсилана не привела к образованию высокомолекулярного полимера. Такое различие в конечных продуктах, полученных после полимеризации, между 3-метилбутен-1-трихлорсиланом, пентенилтрихлорсиланом и амилтрихлорсиланом, по всей вероятности, связано с различным конформационным состоянием атомов углерода в органическом радикале. По-видимому, в 3-метилбутен-1-трихлорсилане за счет двойной связи в  $\alpha$ -положении понижается свобода вращения вокруг Si—C-связи, что вовсе не обязательно для других изомеров пентенилтрихлорсилана. Такое конформационное состояние углеродных атомов вокруг кремния создает благоприятные условия для роста цепи молекулы полимера.

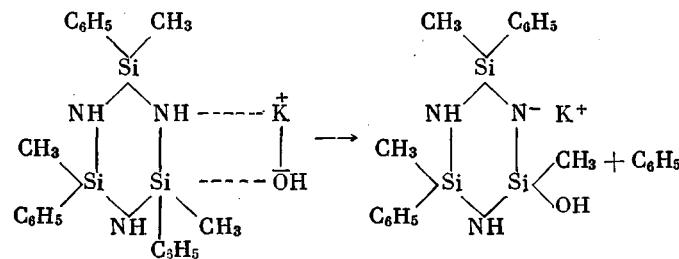
При полимеризации полициклических соединений, содержащих фенильные и изобутильные группы в полицикле, получены высокомолекулярные полимеры с лестничной структурой [5]. На рис. 7 показано нарастание  $[\eta]$  в ходе полимеризации полициклических соединений, полученных через стадию предварительной конденсации.

### Полимеризация органоцикlosилазанов

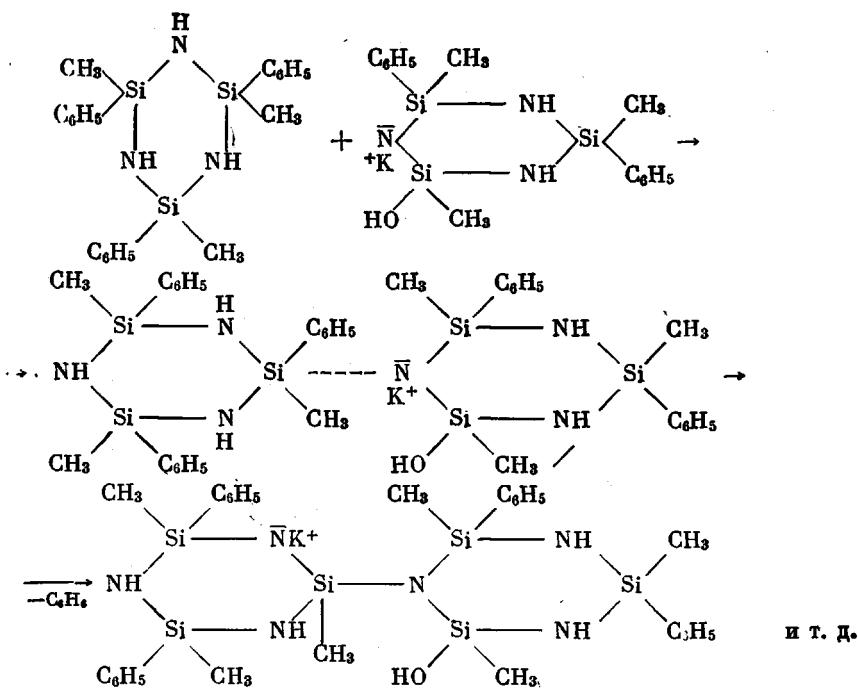
Реакция органоцикlosилазанов с нуклеофильными реагентами была изучена нами на примере диметилцикlosилазанов [6] и метилфенилцикlosилазанов [7]. Она сопровождается выделением метана или бензола в зависимости от исходного цикла и образованием полимера с циклической структурой молекул



В образующемся переходном комплексе в результате перераспределения электронной плотности ослабляется одна из связей атома кремния и, как показывает опыт, не связь  $\equiv Si—N$ , а связь  $Si—C$ , в результате чего отщепляется бензол с образованием отрицательно заряженного иона



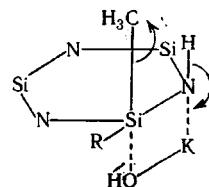
Дальнейший процесс протекает через координацию образовавшегося иона с циклическими соединениями с образованием новой химической связи  $Si—N$  и выделением бензола, что приводит к получению полимера



Для выяснения общего характера этой реакции и получения полимеров линейного строения были проведены опыты по полимеризации нециклических соединений, например гексаметилдисилазана, триметилтриэтилдисилазана, метилдифениламиносилана, 1,3-диметил-1,3-тетрафенилдисилазана.

Опыты показали, что реакция с гексаметилдисилазаном идет с выделением метана (рис. 2), с триметилтриэтилдисилазаном с выделением этана (рис. 3), а в случае метилдифениламиносилана и 1,3-диметил-1,3-тетрафенилдисилазана — с выделением бензола. Выделение метана, этана и бензола связано с отщеплением метильной, этильной и фенильной групп и стабилизацией их за счет атома водорода у азота.

Скорость выделения метана при переходе от метилэтильных циклов к метилгексильным при  $250^\circ$  падает (рис. 7), что, по-видимому, обусловлено пространственными эффектами. С триметилтрионилциклотрисилазаном реакция не идет даже при температурах выше  $300^\circ$ . С гексаэтилциклотрисилазаном выделение газообразных продуктов с заметной скоростью начинается при температуре, близкой к  $300^\circ$ . Такую низкую реакционную способность исследованных соединений по сравнению с диметильными циклосилазанами трудно объяснить за счет пространственного экранирования Si—N-связи алифатическими радикалами. Возможно, что в данном случае значительную роль играет существование диалкилцикlosилазанов в тех или иных геометрических различных конформациях и их взаимный переход друг в друга. Структура переходного комплекса также связана с определенной конформацией циклической части молекулы, например плоской, где синхронный электронный переход, приводящий к разрыву некоторых связей и образованию новых связей, наиболее вероятен.



Увеличение размера органического радикала на атоме кремния будет стабилизировать конформацию исходного циклосилазана, тем самым затрудняя его переход в активированное состояние. Это, по-видимому, и приводит при замене метильной группы в гексаметилциклосилазане на этильную, бутильную и другие к такому резкому падению реакционной способности.

Высокая температура реакции, необходимая для диэтильных циклов, объясняется, кроме того, увеличением энергии разрыва Si—N-связи за счет электронодонорных свойств этильной группы по сравнению с метильной.

Для подтверждения структуры продуктов полимеризации снимались ИК-спектры этих соединений. Была найдена полоса поглощения  $900\text{ см}^{-1}$ , отсутствующая у исходных циклов и которую, по-видимому, можно отнести за счет валентных колебаний Si—N-связи в четырехчленном цикле. Значительно снижается интенсивность полосы  $3400\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний N—H-связи, чего и следовало ожидать в соответствии со структурой полученных соединений.

Влияние обрамляющих групп у кремния связано также со стерическим эффектом реакции. Объемные группы, такие как гексил, октил, нонил, затрудняют процесс полимеризации.

Приведенные данные полимеризации органоциклосилазанов показывают, что органоциклосилазаны в отличие от органоциклосилоксанов более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения, т. е. они проявляют некоторые свойства, аналогичные органическим ароматическим соединениям, однако ароматичность этих соединений мало похожа на ароматичность органических систем, и, по-видимому, сам термин условен. Электронное распределение в этих молекулах включает отдельные аллильные области, начинающиеся и кончающиеся на атомах кремния, и, как у фосфорнитрильных и боразольных циклов, энергия делокализации в расчете на электрон плавно повышается с увеличением размера цикла. Это приводит к стабилизации связи и изменению частот валентных колебаний в ИК-спектре. В органоциклосилазанах также происходит смещение частот валентных колебаний Si—N-связи на  $10$ — $15\text{ см}^{-1}$  при переходе от шести- к восьмичленным циклам в сторону больших частот. Полоса поглощения N—H-связи сдвигается в сторону меньших частот в октаметилциклотетрасилазане по сравнению с гексаметилциклотрисилазаном. Еще больший сдвиг частот имеет место в алкилсилесквиазанах, где частота асимметричных валентных колебаний Si—N-связи составляет  $960\text{ см}^{-1}$ . Закономерное изменение спектров при переходе от шести- к восьмичленным циклам и силесквиазанам является результатом изменения электронной структуры молекул и происходит в соответствии с основными принципами строения гетероаморфных ароматических систем. Ароматические свойства органоциклосилазанов согласуются также с их гидролитической стабильностью, которая возрастает при переходе от шестиичленных к восьмичленным циклам и силесквиазанам.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. А. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. И. Федин, Докл. АН СССР, 182, 67, 1968.
2. Н. I. Nicton, A. Holt, J. Chem. Soc., 1966, 149.
3. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьева, Высокомолек. соед., А10, 1721, 1968.
4. I. Brown, L. Vogt, A. Katchman, I. Eustence, K. Kiser, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
5. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
6. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., 4, 1010, 1962.
7. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Высокомолек. соед., 6, 691, 1964.

CONCERNING THE POLYMERIZATION AND REARRANGEMENTS  
OF ORGANOSILICON COMPOUNDS

*K. A. Andrianov*

S u m m a r y

Anionic polymerization of organocyclosilozane and organocyclosilazanes are discussed. It was shown that organocyclosiloxanes react at high degrees of conversion where the chain transfer occurs with the splitting off of a phenol group. In contrast to organocyclosiloxanes, organocyclosilazanes polymerize without opening up the ring. The reaction takes place with the splitting off of an organic group from the silicon atom and the formation of Si—N bonds.