

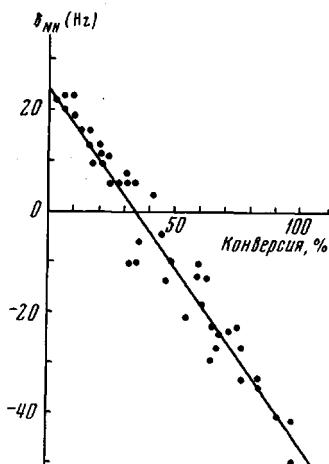
**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРОТОНА АМИНОГРУППЫ В ПРОЦЕССЕ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА *цис*-ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНА, ИНИЦИРОВАННОГО ДИЭТИЛАМИНОМ**

*Глубокоуважаемый редактор!*

При изучении раскрытия силоксанового цикла, как первичного акта начальной стадии полимеризации органоциклюсилоксанов, инициированной аминами [1, 2], нами обнаружено смещение химического сдвига аминогруппы в спектрах ЯМР- $H^1$  реакционной системы диэтиламин-*цис*-1,3,5- trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан (A) в  $CCl_4$  на  $\approx 1$  м.д. в слабое поле относительно исходного значения по мере нагревания системы.

В то время как зависимость химического сдвига протонов NH-группы

Зависимость химического сдвига  $\delta$  протона NH-группы диэтиламина (конц. 5,75 моля) от конверсии *цис*-trimetiltrifenilcyclotrisiloksan-a (конц. 0,97 моля) в  $CCl_4$  (конц. 15,8 моля). Химический сдвиг приведен в герцах относительно центральной линии триплета  $CH_3$ -группы при рабочей частоте спектрометра ЯМР 60  $MHz$



в  $(C_2H_5)_2NH$  и конверсия A существенно меняются от опыта к опыту, для зависимости химического сдвига от конверсии наблюдается линейная корреляция с коэффициентом не ниже 0,96 (рисунок). Эта линейная зависимость химического сдвига NH-группы от степени конверсии была получена в серии из 20 опытов с различной степенью очистки реагентов, т. е. она носит универсальный характер для данного процесса и не зависит от наличия в системе спектроскопически необнаруживаемых микропримесей. Полученные данные указывают на то, что  $(C_2H_5)_2NH$  реагирует с A в процессе превращения последнего в олигомер, причем продукты реакции содержат функциональную протонодержащую группу, сигнал которой находится в значительно более слабых полях по сравнению с сигналом NH-группы исходного  $(C_2H_5)_2NH$ ; между этими двумя положениями происходит протонный обмен, скорость которого является «быстрой» в шкале времени ЯМР. Возможным объяснением найденной зависимости может служить [2] образование фрагмента  $R_2N(H) + SiO^-$  в составе биполярного цвиттер-иона  $R_2N(H) — Si — O — Si \sim SiO^-$  образующегося при первичной атаке органоциклюсилоксанов аминами.

*К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, А. А. Жданов,  
А. М. Евдокимов, Т. В. Бирюкова, Б. Д. Лаврухин*

Поступило в редакцию

8 II 1972

**ЛИТЕРАТУРА**

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, Высокомолек. соед., **Б13**, 397, 1971.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, Докл. АН СССР, **199**, 597, 1971.