

Из изложенного следует, что структурообразование в растворе оказывает сильное влияние на конформацию полимерной цепочки. В случае растворов ПВА в смесях ТФУК и воды становится возможным фиксировать конформацию  $\alpha$ -спирали, не свойственную этому полимеру в обычных условиях.

B. A. Касаин, A. B. Зезин

Поступило в редакцию  
18 II 1974

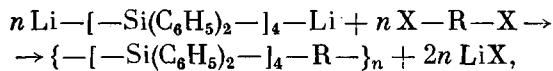
#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Bloom, G. Fasman, C. Delose, E. R. Blout, J. Amer. Chem. Soc., 84, 458, 1962.

УДК 541.64:547.1'128

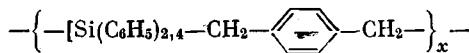
### ПОЛИМЕРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТРЕТИСИЛАНА

Нами исследована возможность превращения  $\alpha,\omega$ -дилитиевого производного октафенилтетрасилана (ДЛП) в полимерные продукты. ДЛП, полученное по методике Гильмана [1], непосредственно использовали для проведения поликонденсации по схеме

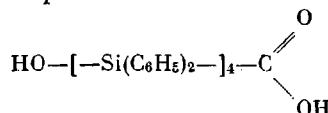


где  $\text{X}=\text{I}, \text{Cl}$ .

В качестве второго компонента в этой реакции использовали такие соединения, как  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигалоидпроизводные октафенилтетрасилана и другие бифункциональные соединения. Например, из  $n$ -дибромксилилена и ДЛП был получен полимер, имеющий следующую структуру:

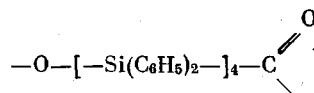


Молекулярный вес этого полимера 5000, т. пл. 120°, растворим в бензоле и ТГФ. При использовании дифенилдихлорсилана был синтезирован полидифенилсилилен, ранее полученный при радиационном размыкании цикла октафенилциклотетрасилана [2]. Температура начала потери в весе этих полимеров при нагревании на воздухе составляла 250—300°. Более термостойкие полимеры были получены путем превращения ДЛП в другие бифункциональные производные. К числу таких производных относится  $\alpha,\omega$ -оксикарбоновая кислота октафенилтетрасилана, полученная при обработке ДЛП твердой двуокисью углерода (белый растворимый порошок, т. пл. 95°). Строение этого соединения подтверждено данными ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа. Так, в спектре ЯМР (прибор Bruker-SXR с внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном в растворе сероуглерода) обнаружены химические сдвиги, соответствующие протонам не только фенильных групп, но и протонам карбоксильных и гидроксильных групп (рисунок). На основании этих данных и данных элементного анализа строение полученного соединения может быть представлено следующим образом:

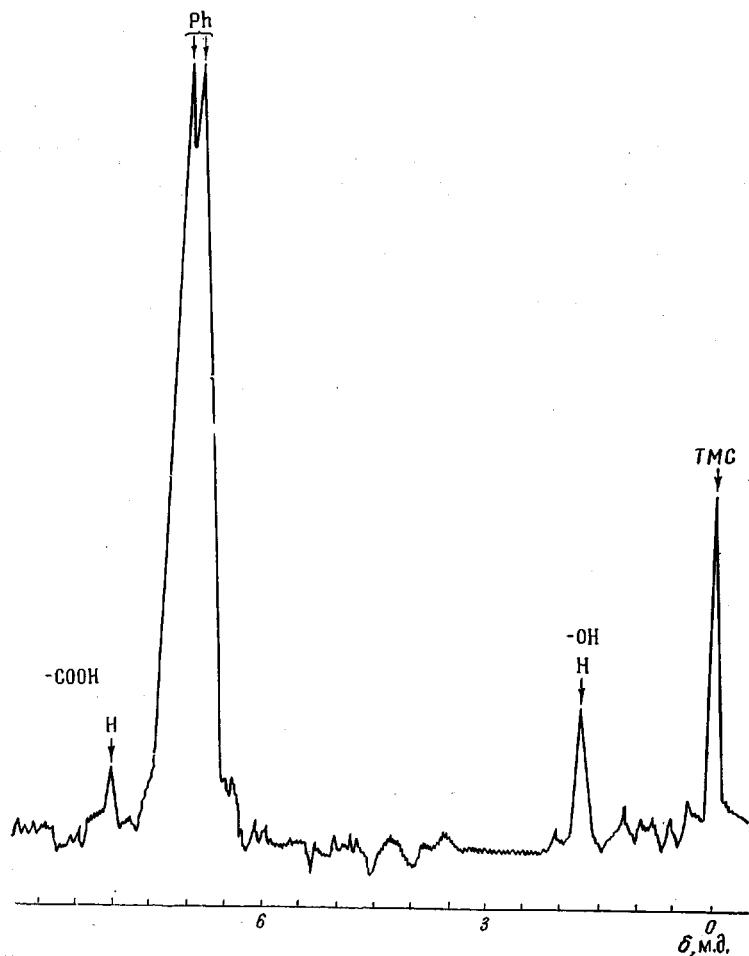


При гомополиконденсации этой оксикислоты, проводимой в расплаве при 160—170°, получен полиэфир, имеющий следующее строение элемен-

тартного звена:

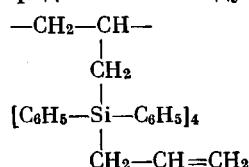


Данный полимер обладает молекулярным весом 15 000, т. пл. 90°, растворяется в бензоле и ТГФ и начинает терять в весе при нагревании на воздухе при 400°. Такой же термостойкостью обладает и полимер  $\alpha,\omega$ -диалильного производного октафенилтетрасилана. Это производное (т. пл. 50°) получается при обработке раствора ДЛП в ТГФ бромистым аллилом и по-



ЯМР-спектр  $\alpha,\omega$ -оксикарбоновой кислоты октафенилтетрасилана

лимеризуется по радикальному механизму в присутствии перекиси бензоила в растворе бензола при 80°. По данным ИК-спектроскопии в полимере содержатся свободные винильные группы, и строение элементарного звена этого полимера может быть представлено следующим образом:



Кроме того, ДЛП было превращено в способный к дальнейшим реакциям поликонденсации диамин следующего строения:



Эта реакция протекает при обработке раствора ДЛП в ТГФ молекулярным азотом, часть которого входит в аминогруппу, а часть выделяется в виде аммиака.

*С. Л. Сосин, Ю. В. Шевченко, Ю. Г. Чикишев, Н. В. Горская*

Поступило в редакцию  
6 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Gilman, G. L. Schwebke*, J. Amer. Chem. Soc., *85*, 1016, 1963.
2. *С. Л. Сосин, Ю. Г. Чикешев*, Докл. АН СССР, *168*, 357, 1966.