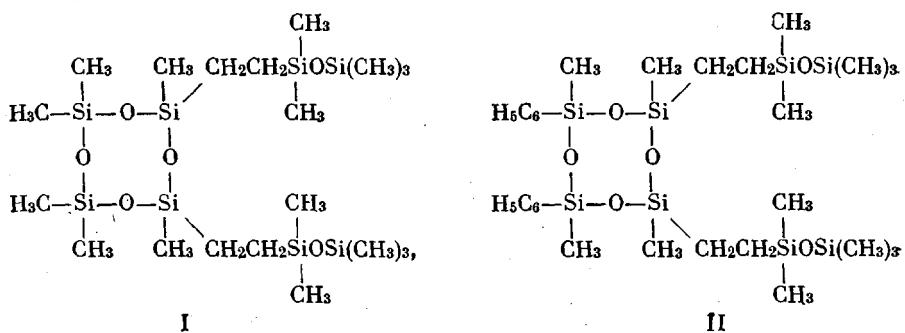


О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОТРАСИЛОКСАНОВ С КАРБОСИЛОКСАНОВЫМИ ГРУППАМИ

К. А. Андрианов, В. М. Котов, Т. А. Пряхина

Ранее нами реакцией гидросилилирования алкил(арил)винилциклотрасилюксанов в присутствии H_2PtCl_6 были получены органоциклотрасилюксаны с двумя карбосилюксановыми группами у соседних атомов кремния [1]:

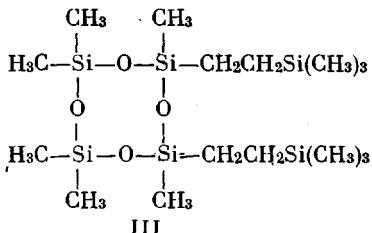


Представлялось интересным изучить их полимеризацию под действием основных и кислых катализаторов. Опыты показали, что эти циклические соединения не полимеризуются при 140° в присутствии катализитических количеств α , ω -дикалийоксиполидиметилсилюксана или KOH ; они не полимеризуются даже в присутствии такого активного катализатора, как α , ω -бис-(тетраметиламмоний)полидиметилсилюксан при температуре 80° . Лишь при добавлении к системе I + 0,001% α , ω -бис-(тетраметиламмоний)полидиметилсилюксана 1—3% ДМСО в качестве активатора наблюдалось образование полимера. В течение первых двух часов реакция протекает медленно и вязкость возрастает незначительно; затем наблюдается образование пространственно-спирального полимера, и через 10—20 мин. количество гель-фракции достигает 75—80%. Соединение II в присутствии ДМСО не полимеризуется, возможно, из-за стерического эффекта фенильных групп. В присутствии H_2SO_4 I и II полимеризуется легче, чем при применении катализаторов полимеризации основного типа. Так, полимеризация I в присутствии 1% H_2SO_4 при 50° через 3 часа приводит к образованию пространственно-спирального полимера (гель-фракция составляет 85%). Соединение II в присутствии H_2SO_4 полимеризуется в более жестких условиях: при 80° через 6 час. образуется структурированный полимер с содержанием гель-фракции 60%.

Таким образом, образование спиральных полимеров при полимеризации циклических соединений I и II в присутствии ионных катализаторов происходит потому, что наряду с раскрытием циклов по связи $Si-O$, происходит еще, видимо, и разрыв $Si-C$ - или $Si-O$ -связей в обрамлении цикла. Чтобы выяснить, какая из этих связей более подвержена расщеплению под действием основных или кислых катализаторов, нами синтезированы органоциклотрасилюксаны с двумя карбосилюксановыми группами у соседних атомов кремния.

Для этого сначала гидридным присоединением диметилхлорсилина к гексаметилдивинилциклотрасилюксану в присутствии H_2PtCl_6 получили гексаметил-1,3-бис-(2-диметилхлорсилилэтил)циклотрасилюксан, а затем действием на это соединение реагентом Гриньяра синтезирован гексаметил-1,3-бис-(2-триметилсилилэтил)циклотрасилюксан (III), не содер-

жащий энзоциклических связей Si—O—Si



Соединение III еще более устойчиво, чем циклотетрасилоксаны I и II и не полимеризуются даже в присутствии α,ω -бис-(тетраметиламмоний)-полидиметилсилоксана и ДМСО. Оно устойчиво и в присутствии H_2SO_4 при комнатной температуре, лишь при 80° наблюдалась полимеризация с образованием полностью растворимого продукта. Таким образом, Si—C-связь в боковой цепи полученных циклотетрасилоксанов обладает высокой устойчивостью в условиях полимеризации и, следовательно, образование полимеров пространственно-сплойной структуры при полимеризации циклотетрасилоксанов I и II обусловлено тем, что наряду с раскрытием циклов происходит передача цепи на энзоциклическую дисилоксановую группу.

Интересно отметить, что при полимеризации гексаметил-1,3-бис-(2-диметилфенилсилиэтил)циклотетрасилоксана в присутствии H_2SO_4 при температуре 80° в отличие от полимеризации соединения III в тех же условиях частично образуется сплойный полимер (через 6 час. содержание гель-фракции — 10%). Образование в этом случае полимера пространственно-сплойной структуры объясняется, по всей видимости, тем, что наряду с раскрытием цикла частично происходит отрыв фенильных групп от атомов кремния.

Используемый при полимеризации ДМСО сушили и многократно перегоняли над BaO .

Гексаметил-1,3-бис-(2-диметилхлорсилиэтил)циклотетрасилоксан (IV) получен по методике [2]. В колбу загружали 10,6 г гексаметил-1,3-дивинилциклотетрасилоксана (V) и 0,01 мл 0,01 M H_2PtCl_6 в ТГФ, из капельной воронки постепенно вводили 6,5 г диметилхлорсилана. После разгонки конечных продуктов реакции было выделено 13,4 г соединения IV; выход 79,5%; т. кип. $135\text{--}140^\circ/1 \text{ tor}$; n_D^{20} 1,4468; d_4^{20} 1,0336. Найдено, %: Si 32,91, C 33,17, H 7,56, Cl 13,76. $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Si}_6$. Вычислено, %: Si 33,05, C 33,05, H 7,51, Cl 13,90.

Гексаметил-1,3-бис-(2-диметилфенилсилиэтил)циклотетрасилоксан (VI). Аналогично, из 8,4 г V и 7,1 г диметилфенилсилана получено 11,2 г VI; выход 72,4%, т. кип. $170\text{--}174^\circ/0,04 \text{ tor}$; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,0012. Найдено, %: Si 28,40, C 52,69, H 8,27, $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Si}_6$. Вычислено, %: Si 28,41, C 52,65, H 8,16.

Гексаметил-1,3-бис-(2-триметилсилиэтил)циклотетрасилоксан (III). В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой заливали 9,0 г свежеприготовленного CH_3MgJ , растворенного в 100 мл серного эфира. Из капельной воронки медленно вводили 13,0 г IV, растворенного в 150 мл толуола. По окончании добавления IV эфир отгоняли, а остаток перемешивали при 100° в течение 8 час. Осадок отфильтровывали, остаток разгоняли. Получено 6,5 г соединения III, выход 54,6%, т. кип. $110\text{--}112^\circ/1 \text{ tor}$; n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,9240. Найдено, %: Si 35,45, C 41,33, H 9,40, $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{Si}_6$; Вычислено, %: Si 35,90, C 41,01, H 9,43.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. М. Котов, Т. А. Пряхина, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 129.
2. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Г. Д. Багратишвили, Г. В. Цицишвили, М. Л. Кантария, Докл. АН СССР, 158, 133, 1964.