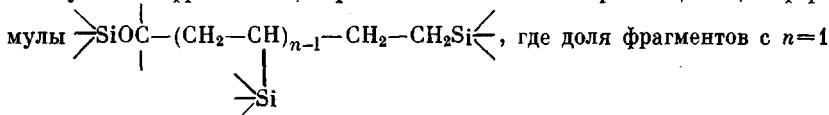


УДК 541.65:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
ПОЛИВИНИЛМЕТИЛДИ(АЛКОКСИ)СИЛАНОВ  
МЕТОДОМ ЯМР  $^{13}\text{C}$**

Лаврухин Б. Д., Стрелкова Т. В., Чернявская Н. А.,  
Жданов А. А.

Строение поливинилметилди(алкоокси)силанов показало, что полимеризация мономеров мало напоминает полимеризацию по обычной винильной схеме. Полимеры представляют собой разветвленные системы, совокупности фрагментов, ограниченных атомами кремния, общей фор-

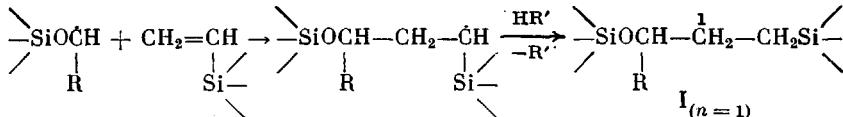


составляет для изопропоксипроизводного 80–85%, для пропокси производного 65% и для метокси производного 35–40%. Для первых двух полимеров в остальных фрагментах  $n=2$ , метокси производное содержит и более длинные фрагменты.

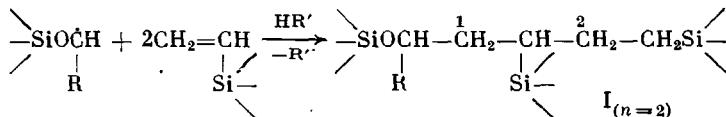
Имеющиеся немногочисленные сведения о радикальной полимеризации винилоргансиланов с функциональными группами касаются в основном изучения собственно процессов полимеризации без детального исследования структуры полимеров [1–4]. В указанных работах предполагалась полимеризация по обычной винильной схеме, а низкую ММ полимеров объясняли передачей цепи путем отрыва водорода от  $\alpha$ -углерода алкооксильной группы. При исследовании строения поливинилметилди(этокси) силана методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  [5] было показано, что передача цепи действительно происходит. При этом данная реакция не только является причиной низкой ММ полимера, но и имеет существенное значение в формировании звеньев цепи. Схему процесса можно представить следующим образом.

1. Образование радикала путем отрыва  $\alpha$ -водорода алкооксигруппы при действии на нее радикальной частицы.

2. Присоединение молекулы винилсилана и передача цепи за счет отрыва  $\alpha$ -водорода алкооксигруппы

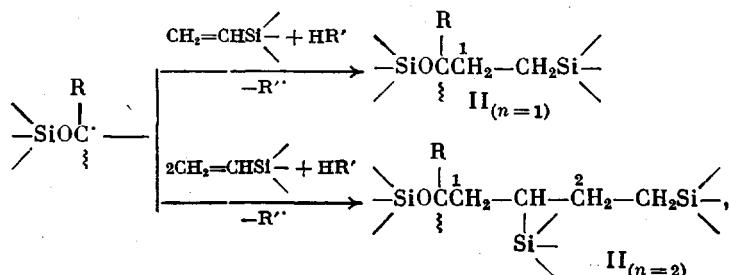


3. Присоединение двух молекул винилсилана и передача цепи:



4. Отрыв второго атома водорода от замещенной алкооксигруппы, при-

соединение одной или двух молекул винилсилана и передача цепи



где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{HR}'$  – молекула, содержащая водород при  $\alpha$ -углероде аллоксильной группы.

Основными элементами структуры полимера являются указанные четыре фрагмента. Существование других фрагментов можно допустить лишь в незначительном количестве. Иначе строение полимера можно представить совокупностью фрагментов, ограниченных двумя атомами

$\begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ \text{A}-(\text{CH}_2-\text{CH})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}- \end{array}$ , где  $n=1, 2$ ;  $\text{A}=$   
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiOCH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$  (в случае фрагмента I) и  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiOC} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$  (для фрагмента II).

В случае II к центру разветвления присоединены две ветви, причем  $n$  для них могут быть одинаковыми или различаться. В последующем изложении при обозначении какой-либо структуры мы будем иметь в виду только одну ветвь с центром разветвления, например  $\text{II}_{(n=2)}$ . Это связано с тем, что длина другого ответвления практически не оказывает влияния на хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  первого. Длина обоих ответвлений оказывается на хим. сдвиге  $^{13}\text{C}$  самого центра разветвления. В этом случае возникает необходимость указания полной структуры фрагмента, например  $\text{II}_{(n=1, n=2)}$ , в котором одна ветвь содержит одно звено винилсилана, а другая – два.

В настоящей работе исследовано методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  строение поливинилметилди(метокси) силана, поливинилметилди(пропокси) силана и поливинилметилди(изопропокси) силана с целью изучения общих закономерностей полимеризации винилаллоксисиланов и влияния строения аллоксильного заместителя на строение полимера.

Поливинилметилди(метокси) силан и поливинилметилди(пропокси) силан получены радикальной полимеризацией в массе при  $125^\circ$  в течение 28 ч в присутствии 0,2% перекиси третичного бутила. Вакуумированы до постоянного веса.  $M=5000-5500$ . Поливинилметилди(изопропокси) силан получен полимеризацией в массе при  $125^\circ$  в течение 8,5 ч по методике [4]. Вакуумирован до постоянного веса.  $M=3200$ . Спектры ЯМР- $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре «Bruker WP-200SY» на частоте 50,32 МГц. Спектры DEPT получены по методике [6, 7] с многоимпульсными последовательностями, в которых управляющий импульс  $\theta$  для наблюдения  $^{13}\text{CH}$  – 23,5 мкс, для наблюдения  $^{13}\text{CH}$  и  $^{13}\text{CH}_3$  с положительными и  $^{13}\text{CH}_2$  с отрицательными интенсивностями – 35 мкс. Для количественного измерения интенсивностей сняты спектры  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  с импульсным подавлением, исключающим ядерный эффект Оверхаузера, с длительными задержками 20–25 с. Ширина спектров 10 000 Гц при количестве точек 8192. Использовали 30–40%-ные растворы в  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Хим. сдвиги измерены от сигнала  $\text{C}_6\text{D}_6$  (128 м. д.).

Спектры  $^{13}\text{C}$  всех изученных полимеров в основных чертах сходны со спектрами поливинилметилди(этокси) силана [5]. Они содержат сигналы аллоксигрупп, в которых произошло замещение  $\alpha$ -водородов, и сигналы  $\text{SiCH}_2$ -групп, образовавшихся при передаче цепи. Как и в случае этоксипроизводного, наблюдали сигналы олефиновых углеродов. Доля их небольшая, ~1%. Поэтому здесь их обсуждать не будем. Отнесение сигналов изученных полимеров в спектрах  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  к  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}$  выполнены с помощью техники DEPT. Дальнейшее отнесение к углеродам, входящим

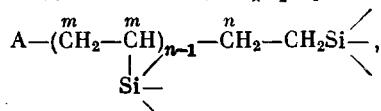
в различные элементы структуры, проведено с помощью расчета хим. сдвигов  $^{13}\text{C}$  по способу, описанному ранее [5], в котором за основу были приняты хим. сдвиги предельных углеводородов [8], дополненные инкрементами кремнийсодержащих групп [5].

**Поливинилметилди(пропокси)силан.** Спектр  $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$  и один из спектров DEPT, позволяющий наблюдать только  $\text{CH}$ , даны на рис. 1, а и 2, а соответственно. Наиболее интенсивными сигналами в первом спектре являются сигналы пропоксигруппы ( $\delta_{\text{CH}_3}=10,65$ ;  $\delta_{\text{CH}_2}=26,36$  и  $\delta_{\text{OCH}_3}=-64,46$  м.д.) и  $\text{SiCH}_3$  (основной  $\delta=-4,54$  и меньшие в диапазоне от  $-5,34$  до  $-0,27$  м.д.). Другие относятся к углеродам полимерной цепи и пропоксигрупп, замещенных в  $\alpha$ -положении. Для них в табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные данные. Расчеты даны для структур I<sub>(n=1)</sub>, I<sub>(n=2)</sub>, II<sub>(n=1)</sub>, II<sub>(n=2)</sub>, ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ), т. е. только для тех, которые были найдены как основные для поливинилметилди(этокси)силана ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) [5]. Нумерация  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$  совпадает с нумерацией звена винилсилана во фрагменте. В графах II<sub>(n=2)</sub> помещены хим. сдвиги ОС для структур II<sub>(n=2, n=2)</sub> и для смешанных структур II<sub>(n=1, n=2)</sub>. Анализ спектральных данных и результатов расчета показал соответствие спектров указанным выше структурам. Отклонение расчетных данных от экспериментальных меньше 2 м.д. Таким образом, имеется полная структурная аналогия между этим полимером и поливинилметилди(этокси)силаном. Анализ соотношений интегральных интенсивностей сигналов дает следующее соотношение фрагментов: I<sub>(n=1)</sub> — 20 %, I<sub>(n=2)</sub> — 20 %, II<sub>(n=1)</sub> — 45 % и II<sub>(n=2)</sub> — 15 % (точность 5 %). Количество  $\text{SiCH}$  в данном полимере составляет всего 25–30 % от общего числа  $\alpha$ -углеродов винильной группы исходного соединения. Остальные пошли на образование  $\text{SiCH}_2$ -групп.

**Поливинилметилди(метокси)силан.** Полный спектр полимера и спектр  $\text{CH}$ -углеродов, полученный техникой DEPT, показаны на рис. 1, б и 2, б соответственно. Помимо сигнала  $\text{OCH}_3$  ( $\delta=49,94$  м.д.) имеются сигналы трех типов групп, образовавшихся при замещении  $\text{OCH}_3$ :  $\text{OCH}_2$  ( $\delta=62,6$  и  $65,2$  м.д.),  $\text{OCH}$  ( $\delta=69,4$ ;  $72,9$  и  $74-79$  м.д.) и ОС ( $\delta=81$  м.д.),  $\text{SiCH}_2$  дают две группы сигналов:  $\delta=7,7-9,5$  и  $\delta=12,7$  м.д.; перекрывающиеся сигналы  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$  — в области  $20-39$  м.д.;  $\text{SiCH}$  — в области  $19-30$  м.д. и отдельный сигнал с  $\delta=37$  м.д.; сигналы  $\text{SiCH}_3$  находятся в диапазоне от  $-6,6$  до  $-0,6$  м.д.

Отличительная особенность данного полимера по сравнению с предшествующими — большее количество  $\text{SiCH}$ -углеродов (40–45 % от числа  $\alpha$ -углеродов винильной группы исходного винилсилана) и большее относительное содержание  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ . Это означает, что средняя длина фрагментов цепи, ограниченных двумя атомами кремния, выше, чем у пропоксипроизводного. Из соотношения интегральных интенсивностей  $\text{SiCH}_2$  к  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$  (1 : 2) следует, что к радикалам, образующимся из метоксигруппы, присоединяются в среднем две молекулы винилсилана. Но из общего числа фрагментов короткие структуры ( $n=1$ ) составляют значительную долю (35–40 %). (Это следует из соотношения интегральных интенсивностей сигналов  $\text{SiCH}_2$  в области 7,7–9,5 и 12,7 м.д., первые из которых относятся к коротким фрагментам, а вторые — к более длинным). Поэтому оставшаяся часть фрагментов включает в среднем более двух молекул винилсилана.

Нами рассмотрены соединения общей формулы



где  $\text{A}$  — структурные фрагменты вида  $\text{SiOCH}_2$ —(III),  $\text{SiOCH}=\text{(IV)}$ ,  $\text{SiOC}-$  (V) ( $n=1, 2, 3, \dots$ ;  $m$  — порядковый номер  $\text{CH}_2$ - или  $\text{CH}$ -углеродов, совпадающий с порядковым номером винилсиланового звена). Расчетные хим. сдвиги для наиболее коротких фрагментов ( $n=1$ ) приведены в табл. 2. Результаты расчетов для всех фрагментов с  $n \geq 2$  объединены в

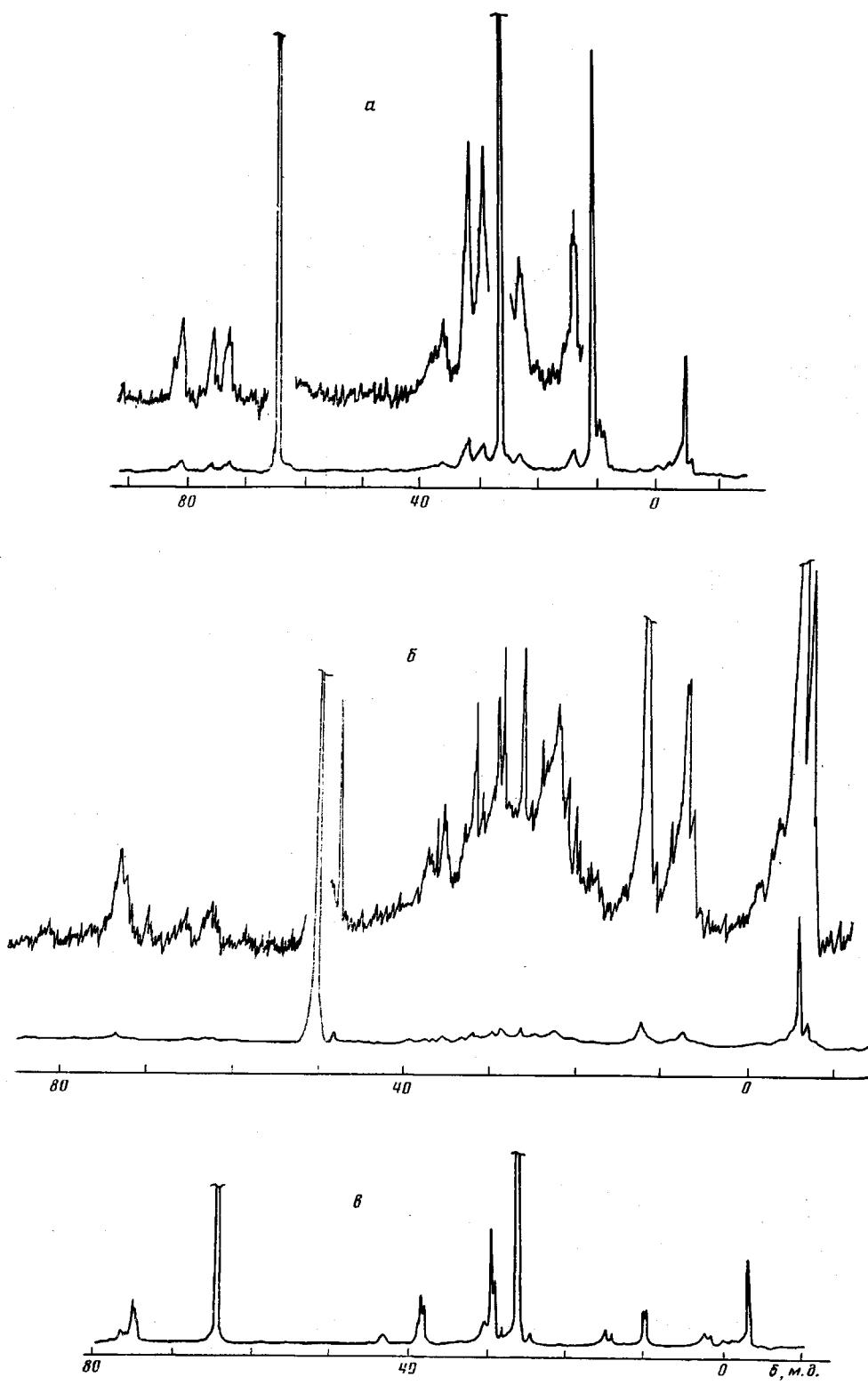


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  поливинилметилди(пропокси)силана (а), поливинилметилди(метокси)силана (б) и поливинилметилди(изопропокси)силана (в) в  $\text{C}_6\text{D}_6$

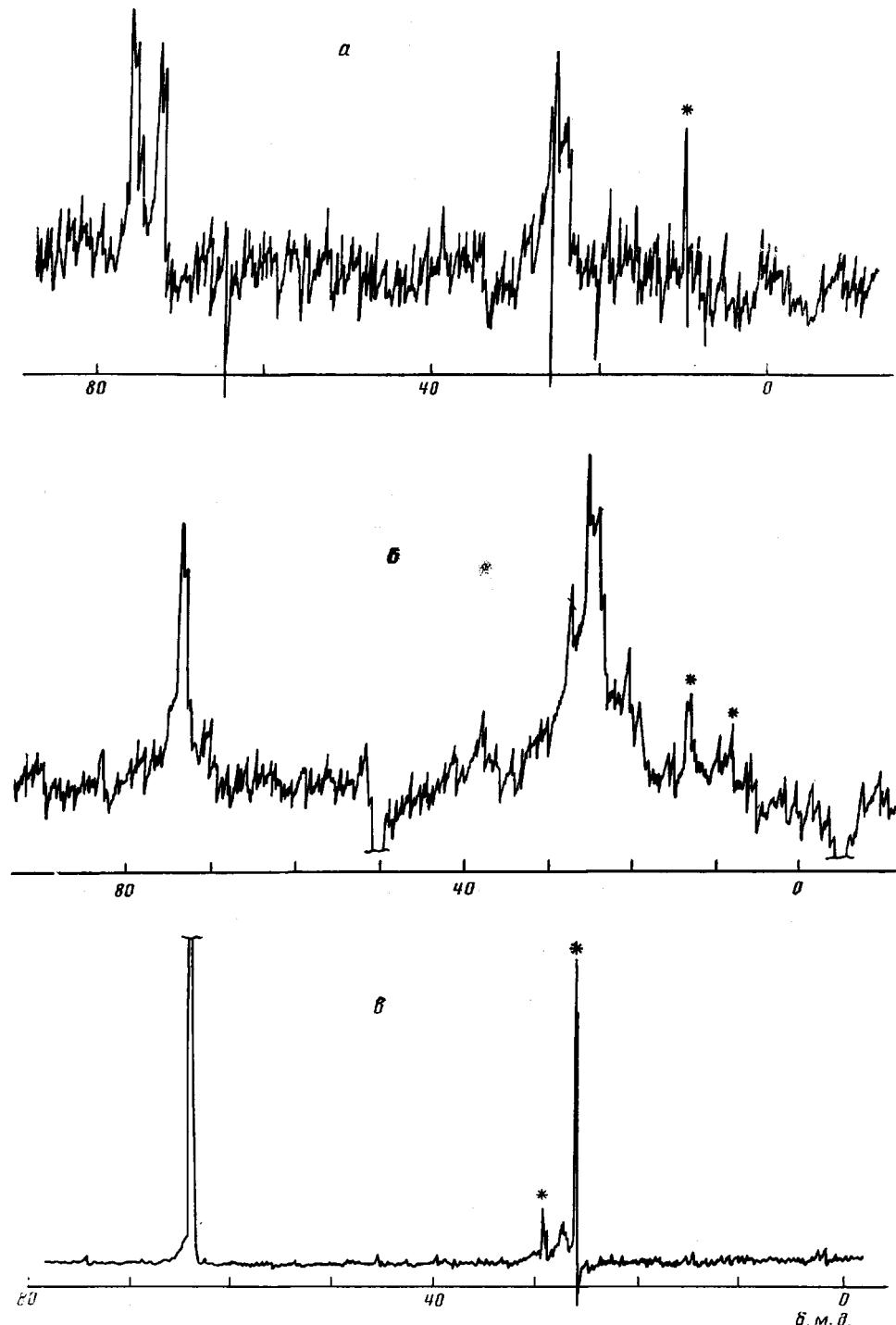


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  DEPT ( $\theta = \pi/2$ ) спектры СН-углеродов поливинилметилди(пропокси)сила-на (а), поливинилметилди(метокси)силана (б) и поливинилметилди(изопропокси)си-лана (в) в  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Звездочкой отмечены остаточные сигналы групп  $\text{SiCH}_2$  (а, б) и  $\text{CH}_3$  (в)

табл. 3, так как для всех этих структур хим. сдвиги соответствующих  $^{13}\text{C}$  первого, центральных и  $n$ -го звеньев практически совпадают. К разветвляющим центрам  $\text{OS}-\text{H}$  и  $\text{OC}-$  могут быть присоединены как короткие ( $n = 1$ ) или длинные ( $n \geq 2$ ), так и те и другие фрагменты. В табл. 2 по-

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  фрагментов цепи поливинилметилди(пропокси) силана

Атом С		$\delta$ (м. д.) для фрагмента							
		I( $n=1$ )		I( $n=2$ )		II( $n=1$ )		II( $n=2$ )	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
C—CH <sub>2</sub> —C	1 2	29–32 —	30,9 —	36,0 22,8–24,5	38,0 23,3	29–32 —	31,1 —	38,0 22,8–24,5	39,2 23,1
SiCH		—	—	25–27	27,7	—	—	25–27	29,3
SiCH <sub>2</sub>		8,6	9,4	13,8	14,1	8,6	9,5	13,8	13,8
OCH	1	75,7	76,8	72,9	74,7	—	—	—	—
	2	29–32	30,9	29–32	31,2	—	—	—	—
	3	9,2–9,7	9,4	9,2–9,7	9,3	—	—	—	—
OC	1	—	—	—	—	81,1	80,3	82,0	80,8–81,4
	2	—	—	—	—	29–32	31,1	29–32	30,9
	3	—	—	—	—	9,2–9,7	9,5	9,2–9,7	9,5

мешены результаты расчета для  $\text{OCH}_2$  и  $\text{OC}$  с короткими фрагментами.

В табл. 3 даны хим. сдвиги  $\text{OCH}_2$  и  $\text{OC}$ , к которым присоединены длинные фрагменты или их комбинации с короткими. Например,  $\delta_{\text{OCH}}=72,6$  м.д. характеризует  $\text{OCH}$  с двумя длинными, а  $\delta_{\text{OCH}}=74,7$  м.д. — с длинными и короткими фрагментами ( $n \geq 2$ ,  $n=1$ ). (Как видно, чувствительность  $\delta_{\text{OCH}}$  к характеру присоединения достаточно высока, чувствительность  $\delta_{\text{OC}}$  значительно ниже. Диапазон  $\delta_{\text{OC}}$  для всех четырех комбинаций коротких и длинных фрагментов составляет всего 2 м.д.)

Сравнение данных табл. 2 и 3 с экспериментальными показало, что подавляющее большинство сигналов можно отнести к структурам III—V. Характерными сигналами коротких фрагментов являются сигналы  $\text{SiCH}_2$  ( $\delta_{\text{расч}}=9,5-10,5$ ;  $\delta_{\text{эксп}}=7,7-9,5$ ). Сигналы  $\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}$  этих фрагментов перекрываются с сигналами более длинных фрагментов. Для фрагментов с  $n \geq 2$  характерны сигналы углеродов  $n$ -го звена:  $\text{Si}-\underline{\text{CH}}_2$  ( $\delta_{\text{расч}}=13,7-13,9$  м.д.;  $\delta_{\text{эксп}}=12,7$  м.д.),  $\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}$  ( $\delta_{\text{расч}}=22,5-23,0$  м.д.,  $\delta_{\text{эксп}}=21,5-22,6$  м.д.) и  $\text{CH}_2$  первого звена для структур IV и V ( $\delta_{\text{расч}}=-38-40$  м.д.). Сравнением расчета и эксперимента также отнесены сигналы  $\text{OCH}_2$ :  $\delta=62,6$  м.д. — к структуре  $\text{III}_{(n \geq 2)}$ ,  $\delta=65,2$  м.д. — к  $\text{III}_{(n=1)}$ ; сигналы  $\text{OCH}$ :  $\delta=72,9$  м.д. — к структуре  $\text{IV}_{(n \geq 2; n \geq 2)}$ , широкий сигнал с малой пиковой интенсивностью ( $\delta=74-79$  м.д.) — к структуре  $\text{IV}_{(n=1, n \geq 2)}$  и  $\text{IV}_{(n=1, n=1)}$ ; сигнал  $\text{OC}$  ( $\delta=81$  м.д.) — к структуре V. Диапазон хим. сдвигов  $\text{SiCH}$  ( $\delta=19-30$  м.д.) удовлетворительно согласуется с расчетом для структур III—V ( $\delta=25-32$  м.д.). Расширение этого диапазона по сравнению с соответствующим для поливинилметилди(пропокси) силана дополнительно свидетельствует о большем числе звеньев во фрагментах данного полимера. Сигнал  $\text{SiCH}$  ( $\delta=37$  м.д.) не может быть отнесен к структурам III—V. На основании расчетов хим. сдвигов можно предположить, что он принадлежит к фрагментам с первым звеном винилсилина,

Таблица 2

Расчетные хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  фрагментов цепи поливинилметилди(метокси) силана ( $n=1$ )

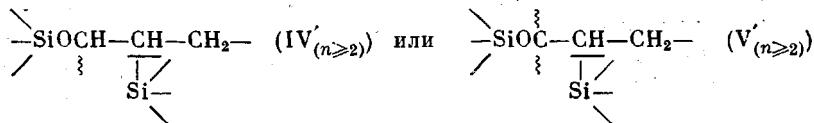
Атом C	δ (м. д.) для фрагмента			Атом C	δ (м. д.) для фрагмента		
	III( $n=1$ )	IV( $n=1$ )	V( $n=1$ )		III( $n=1$ )	IV( $n=1$ )	V( $n=1$ )
$\text{SiCH}_2$	10,4	9,4	9,5	$\text{OCH}$	—	76,8	—
$\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}$	26,2	30,9	31,1	$\text{OC}$	—	—	80,3
$\text{OCH}_2$	64,3	—	—				

Таблица 3

Расчетные хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  фрагментов цепи поливинилметилди(метокси) силана ( $n \geq 2$ )

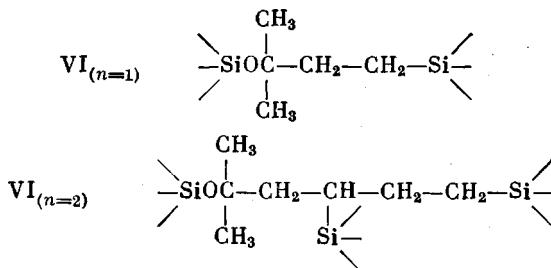
Атом C	m	δ (м. д.) для фрагмента		
		III	IV	V
$\text{SiCH}_2$ $\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}$	—	13,7	13,9	13,9
	1	32,3	38-38,5	39-40
	2-( $n-1$ )	30	30	30
	$n$	22,5-23	22,5-23	22,5-23
$\text{SiCH}$	1	26-28	25-27	27-29
	2-( $n-1$ )	30-32	30-32	30-32
$\text{OCH}_2$	—	61,6	—	—
$\text{OCH}$	—	—	72,6; 74,7	—
$\text{OC}$	—	—	—	81-82

присоединенным по  $\alpha$ -углероду



Из этих двух фрагментов мы отаем предпочтение первому, так как имеется близкий по интенсивности к сигналу  $\text{SiCH}$  ( $\delta=37$  м.д.) сигнал  $\text{OCH}$  ( $\delta=69,4$  м.д.), не отнесенный к структурам III—V. Доля  $\text{IV}'$  составляет 10% от числа всех фрагментов с  $n \geq 2$ . Следует отметить, что спектры мало чувствительны к порядку присоединения центральных звеньев. Поэтому можно предположить, что порядок присоединения «голова к хвосту» может нарушаться для центральных звеньев в длинных ( $n \geq 3$ ) фрагментах. По соотношению интегральных интенсивностей с точностью 5% установлены следующие количественные соотношения между отдельными фрагментами:  $\text{III}_{(n=1)} - 5\%$ ,  $\text{IV}_{(n=1)} - 10\%$ ,  $\text{V}_{(n=1)} - 20\%$ ,  $\text{III}_{(n \geq 2)} - 10\%$ ,  $\text{IV}_{(n \geq 2)} - 50\%$ ,  $\text{IV}'_{(n \geq 2)} - 5\%$ ,  $\text{V}_{(n \geq 2)} - 0\%$ . При этом предполагается, что на два фрагмента  $\text{IV}$  приходится один разветвляющий центр  $\text{OCH}$ , а на три фрагмента  $\text{V}$  — один  $\text{OC}$ . Для структур с  $n \geq 2$  найденное среднее число винилсилановых звеньев равно трем. Но так как кроме длинных фрагментов присутствуют фрагменты с  $n=1$ , то для длинных фрагментов следует предположить распределение по  $n$ .

**Поливинилметилди(изопропокси)сиан.** Спектр  $^{13}\text{C}$  данного полимера (рис. 1, в) наиболее простой. В изопропоксигруппе имеется только один  $\alpha$ -водородный атом, способный к замещению. В соответствии с этим набор образующихся фрагментов не столь разнообразен. Спектру отвечают



Экспериментальные и расчетные хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  для этих структур даны в табл. 4. Кроме сигналов, данные о которых помещены в эту таблицу, в спектре имеются сигналы незамещенных изопропоксигрупп ( $\delta_{\text{CH}_3}=64,76$ ;  $\delta_{\text{CH}_2}=26,14$  м.д.) и сигналы  $\text{SiCH}_3$  (от  $-3,86$  до  $2,18$  м.д.). Спектр этого полимера имеет по сравнению с другими одну особенность:  $\sim 20\%$  от общего сигнала  $\text{SiCH}_2$ -групп короткой структуры  $\text{VI}_{(n=1)}$  находится вблизи соответствующего сигнала  $\text{VI}_{(n=2)}$ . В свою очередь  $\text{SiCH}_2$  фрагмента  $\text{VI}_{(n=2)}$  имеют малую компоненту с  $\delta=19,5$  м.д. Сигнал  $\text{SiCH}$  также имеет две компоненты: основную ( $\delta=27,7$  м.д.) и минорную ( $\delta=30,6$  м.д.)

Таблица 4

Расчетные и экспериментальные хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  фрагментов цепи поливинилметилди(изопропокси)сиана

Атом C	$\delta$ (м. д.) для фрагмента			
	$\text{VI}_{(n=1)}$		$\text{VI}_{(n=2)}$	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	1 2	38,7	37,0	43,8 24,9
$\text{SiCH}$				27,7; 30,6
$\text{SiCH}_2$				29,0
$\text{CH}_3-\text{CO}$	1	10–10,4; 14,3	10,5	15,2; 19,5
	2	74,9–75,8	75,5	76,1–76,8
$\text{CH}_3$	1 2	29,5	29,2	30,5 29,7

(рис. 2, e). В промежутках между этими парами при большем усилении наблюдаются и другие сигналы. Сигналы  $\text{SiCH}_3$  также широко распределены. Причину этого можно понять, рассмотрев влияние аллоксигруппы на хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$   $\text{SiCH}_3$ . Ниже приведены хим. сдвиги  $\text{Si}^{13}\text{CH}_3$  соединений

$$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3-\text{Si}(\text{OR})_2. \end{array}$$

R	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\delta$ , м. д.	-5,43	-4,41	-3,54	0,56

По мере увеличения числа углеродных заместителей у  $\alpha$ -углерода аллоксигруппы хим. сдвиг  $\text{SiCH}_3$  увеличивается. Наибольший скачок наблюдается при переходе к трет-бутилу. В исследуемом полимере 35% изопропоксигрупп преобразованы в группы с третичным углеродом, причем большая их часть (25%) располагается парами у одних и тех же атомов кремния. Это следует из соотношения интегральных интенсивностей сигналов  $\text{SiCH}_3$ . Руководствуясь приведенными выше данными, мы отнесли сигналы с  $\delta = -3,86, -1,0$  и  $1,5-2,2$  м.д. к метильным углеродам при атомах кремния, несущих две незамещенные, одну незамещенную и одну замещенную, две замещенные изопропоксигруппы. Очевидно, те же закономерности характерны для хим. сдвигов  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ , непосредственно связанных с атомом кремния. Слабопольные компоненты сигналов этих углеродов относятся к  $\text{SiCH}_2$  и  $\text{SiCH}$ , у которых к атому кремния присоединены замещенные изопропоксигруппы. В используемой расчетной схеме [5] инкременты получены для случая двух этоксигрупп у кремния. Они с достаточной точностью описывают также случаи с метокси- и изопропоксигруппами и дают существенные отклонения, насколько можно судить по приведенным выше данным, только при наличии двух аллоксигрупп с третичным  $\alpha$ -углеродом у одного атома кремния. Для спектров поливинилметилди(этокси)-, поливинилметилди(пропокси)- и поливинилметилди(метокси) силанов нет необходимости вводить коррекцию из-за малого относительного содержания таких групп.

Для фрагментов поливинилметилди(изопропокси) силана найдены следующие соотношения:  $\text{VI}_{(n=1)} - 80-85\%$ ,  $\text{VI}_{(n=2)} - 15-20\%$ . Таким образом, данный полимер содержит максимальное количество коротких фрагментов.

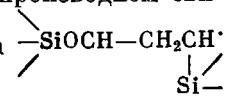
Из сравнения структуры исследованных полимеров можно сделать следующие выводы.

1. Скорость отрыва водорода от  $\alpha$ -углеродного атома аллоксигруппы возрастает в ряду  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  (что согласуется с хорошо известными данными о легкости отрыва атома водорода в алкильных группах, возрастающей в том же ряду [9]), если считать, что реакции

$\text{CH}_3$   
онная способность винильных групп мономеров постоянна. Для  $\text{OCH}-\text{CH}_2-$   
 $\text{CH}_3$

она столь велика, что стабилизация растущей цепи происходит главным образом после присоединения к фрагменту А одной молекулы винилсилана.

2. Высокое относительное содержание фрагментов  $\text{II}_{(n=1)}$  в поливинилметилди(пропокси) силане и структуры  $\text{V}_{(n=1)}$  в метоксипроизводном свидетельствует о преимущественной стабилизации радикала



за счет отрыва атома водорода от того же фрагмента (1,3-миграция водорода [10]). В случае поливинилметилди(изопропокси) силана возможность для 1,3-миграции отсутствует, и стабилизация идет преимущественно за счет отрыва водорода из другой изопропоксигруппы при том же атоме кремния. Об этом свидетельствует преимущественно попарное распределение групп с третичным углеродом.

3. Всё свидетельствует о том, что изученные полимеры представляют собой чрезвычайно разветвленные системы, в которых центрами разветвления являются атомы кремния за счет двух алкооксигрупп и дополнительно каждая алкооксигруппа (в случае  $\text{OCH}_3$  и  $\text{OCH}_2\text{R}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mixer R. J., Bailey D. Z. J. Polymer Sci., 1955, v. 18, № 90, p. 573.
2. Kanazashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, v. 28, № 1, p. 44.
3. Андрианов К. А., Андронов Ю. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 2, с. 345.
4. Андрианов К. А., Делазари Н. В., Емелькина Н. А., Печеркина З. В., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 749.
5. Лаврухин Б. Д., Черняевская Н. А., Стрелкова Т. В., Жданов А. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 272.
6. Morris G. A., Freeman R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 3, p. 760.
7. Pegg D. T., Bendall M. R., Doddrell P. M. J. Magn. Res., 1981, v. 44, № 2, p. 238.
8. Lindeman L. P., Adams J. Q. Analyt. Chem., 1971, v. 43, № 8, p. 1245.
9. Нонхивел Д., Ўолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977, с. 264.
10. Freindlina R. Kh., Terent'ev A. B. Accounts Chem. Res., 1977, v. 10, p. 9.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

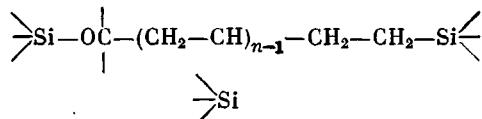
Поступила в редакцию  
3.VII.1985

#### $^{13}\text{C}$ NMR STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYVINYLMETHYLDI(ALKOXY)SILANES

Lavrukhin B. D., Strelkova T. V., Chernyavskaya N. A., Zhdanov A. A.

#### Summary

The study of the structure of polyvinylmethyldi(alkoxy)silanes points out the difference of polymerization of monomers from the usual vinyl scheme. The polymers are the branched systems of fragments bordered by silicon atoms:



The fraction of fragments with  $n=1$  is equal to 80-85% for *iso*-propoxy derivative, 65% for propoxy one, 35-40% for methoxy one. For the first two polymers  $n=2$  for other fragments, while methoxy derivative contains the longer fragments too.