

Поскольку вклад каждого процесса в отдельности при ступенчатом нагревании точно неизвестен, измеряемый при каждой температуре тепловой эффект оказалось невозможным отнести к определенной реакции. Поэтому для исследованных систем ЦФП+КЭО-1, ЦФП+КЭО-2, ЦФП+КЭО-3 приведено среднее значение суммарного теплового эффекта, равное -560 Дж/г композиции<sup>1</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Панкратов В. А., Бонецкая А. К., Френкель Ц. М., Кравченко М. А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 4.
2. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Панкратов В. А., Шукюров Ш. И., Калачев А. И., Лыкова Н. И., Курьякова Н. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 190.
3. Виноградова С. В., Панкратов В. А., Пучин А. Г., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 4. С. 837.
4. Чиль-Геворгян Г. М., Бонецкая А. К., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1794.
5. Чистяков А. Л., Панкратов В. А., Станкевич И. В., Шукюров Ш. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 7. С. 1666.
6. Simionescu C. Y., David G., Grigoras M. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 9. P. 689.
7. David G., Grigoras M., Simionescu O. Y. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 4. P. 347.
8. Коршак В. В., Панкратов В. А., Комарова Л. И., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2369.
9. Bauer M., Tanzer W., Much H., Ruhmann R. // Acta Polymericia. 1989. V. 40. № 5. P. 335.
10. Bauer M., Bauer J., Ruhmann R., Kühn G. // Acta Polymericia. 1989. V. 40. № 6. P. 397.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
20.01.91

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1991 г. Н. Г. Василенко, Е. А. Ребров, В. Д. Мякушев,  
А. М. Музафаров

#### СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОРОТКОЦЕПНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С НЕЗАВИСИМЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Исследованы процессы получения реакционноспособных олигомеров с независимыми функциональными группами взаимодействием алкоголов щелочных металлов с органоциклическими соединениями. Найдены условия синтеза индивидуальных соединений. Полученные результаты рассматриваются как расширение возможностей молекулярного конструирования при синтезе объемно-растущих органосилоксанов.

Новые полимерные формы, появившиеся в последнее время, так называемые звездно-взрывные дендримеры [1, 2], каскадные [3] или объемно-растущие [4], вызывают интерес как с точки зрения исследования их необычной структуры и свойств, так и с точки зрения совершенствования путей их синтеза. В частности, для объемно растущих органосилоксанов

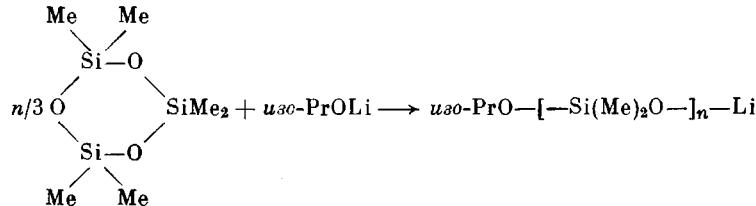
<sup>1</sup> Среднее значение суммарного теплового эффекта реакции приведено без погрешности определения, так как погрешность к этой величине помимо ошибок калориметрического метода и ИК-спектроскопии ( $\pm 5\%$ ) связана еще с экспериментальными трудностями определения концентраций функциональных групп  $\alpha$ -оксидных циклов и групп  $N=C-O$  при глубокой (80–100%) их конверсии в системе.

возможности управления структурой в основном определяются наличием соответствующих реагентов — индивидуальных соединений с несколькими, химически «независимыми» группами. До настоящего времени для этой цели использовали натрийоксиоргanoалкоxисиланы, полученные взаимодействием алкоxисиланов с гидроокисью натрия. Попытки получения соответствующего натрийоксипроизводного на основе алкоxисилоксанов закончились неудачей. Учитывая тот факт, что наличие олигомерных исходных реагентов может значительно расширить структурное разнообразие объемно растущих систем, а также значительно сократить количество стадий для синтеза соединений определенной молекулярной массы, нами проведены исследования в области синтеза индивидуальных олигомеров с различными функциональными группами, химически независимыми друг от друга. В частности, были изучены процессы взаимодействия диоргanoциклосилоксанов с алкоголятами натрия и лития.

Гексаметилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан и все использовавшиеся растворители высушивали кипячением и последующей перегонкой над  $\text{CaH}_2$ . Алкоголяты металлов синтезировали по реакции соответствующих спиртов и металлических натрия или лития (в растворе гексана в случае лития) с последующим тщательным выделением полученных соединений. Взаимодействие органоцикlosилоксанов и алкоголята лития осуществляли при комнатной температуре в среде инертного газа, сливая растворы при интенсивном перемешивании. Реакции с алкоголятами натрия проводились аналогично. Прекращали реакцию внесением триметилхлорсилана в пробу реакционной смеси. Состав реакционных смесей определяли методами ГЖХ и ГПХ триметилсилильных производных. Анализ структуры полученных соединений осуществляли по данным элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров.

Исследование реакций этилата и метилата натрия с октаметилциклотетрасилоксаном при разных соотношениях реагентов показало, что в результате образуется сложная смесь различных соединений. Было установлено, что более 50% алкоголятов натрия расходуется на образование натрийокси(диметилэтокси)- и (диметилметокси)силанов. Помимо этого в реакционной смеси идентифицированы и  $\alpha$ ,  $\omega$ -динатрийоксидиметилсилоксаны с двумя и тремя атомами кремния. Это свидетельствует об интенсивности процессов перераспределения в указанных условиях.

Как и ожидалось, при переходе к алкоголятам лития картина была несколько другая. При взаимодействии изопропилата лития с гексаметилциклотрисилоксаном и соотношении  $\text{Si} : \text{Li} = 100$  полученные олигомерные продукты имели весьма узкое ММР



Однако при уменьшении мольного соотношения  $\text{Si} : \text{Li}$  до 20 ММР олигомеров увеличивалось, а в случае  $\text{Si} : \text{Li} = 3$  целевой продукт 1-изо-пропокси-5-литийоксигексаметилциклотрисилоксан был получен в очень незначительном количестве (рис. 1). В среде апротонных растворителей взаимодействия не наблюдалось. Добавление сольватирующих агентов, таких как эфир, ТГФ, ДМСО, ДМФА приводило к образованию набора олигомеров, и во всех случаях содержание продукта с  $n=3$  не превышало 10% от реакционной смеси. Изменение типа сольватирующего агента, как и понижение температуры реакции до  $10^\circ$ , не влияло на результат реакции, изменения лишь скорости взаимодействия. Полученные результаты хорошо совпадают с данными работы [5], где изучали взаимодействие  $\text{Bu}(\text{Me})_2$ .

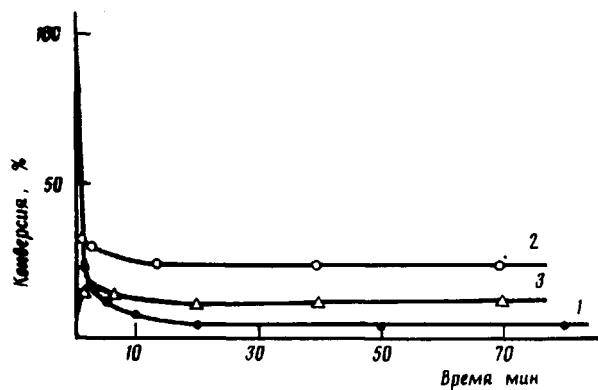


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия равномольных количеств гексаметилциклотрисилоксана и изопропилата лития: 1 –  $[Me_2SiO]_3$ , 2 –  $iso\text{-PrOSiMe}_2OLi$ , 3 –  $iso\text{-PrO}-[-SiMe_2O-]_3-Li$

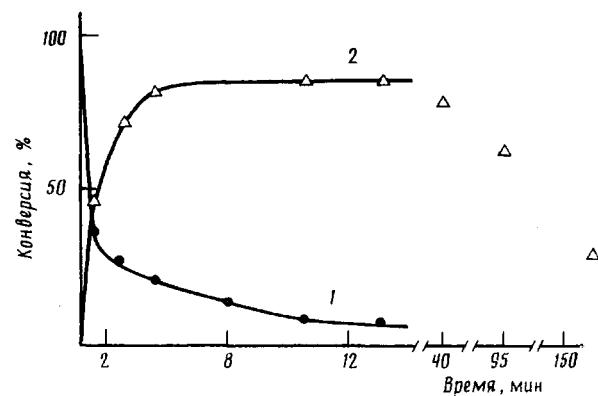
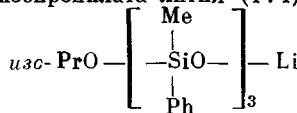
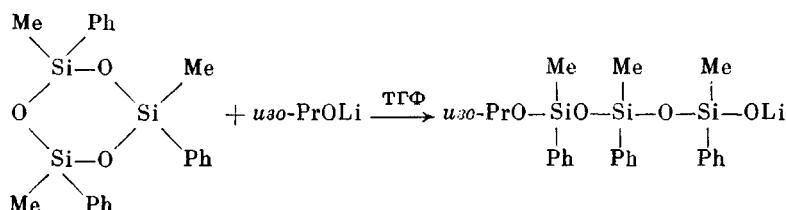


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия 1,3,5- trimethyltrifenylциклотрисилоксана и изопропилата лития (1 : 1): 1 –  $[Me(Ph)SiO]_3$ , 2 –



.SiOLi с органоцикlosилоксантами в присутствии различных сольватирующих агентов. Наличие узкого ММР в случае длинноцепных олигомеров и широкий набор продуктов в случае высокой концентрации инициатора, а также отсутствие дилитиевых солей связаны со специфичностью реакции перераспределения при использовании литиевых инициаторов.

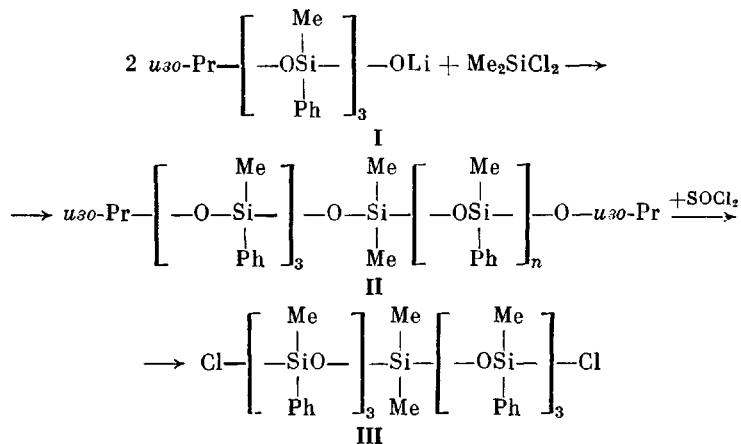
К существенному изменению состава продуктов реакции приводит использование 1,3,5-trиметилтрифенилциклотрисилоксана. В этом случае в результате увеличения реакционной способности органоцикlosилоксана и понижения активности метилфенилсиланолятного реакционного центра (по сравнению с диметилсиланолятным) скорости реакции перераспределения замедляются и соединение с  $n=3$  образуется с выходом порядка 90% (рис. 2):



В качестве промотора реакции использовали ТГФ, что оптимально для этой системы, поскольку введение более активного сольватирующего агента ДМФА понижает выход целевого продукта до 70%, а использование серного эфира не приводит к взаимодействию реагентов даже при длительном кипячении.

С помощью ПМР-спектров показано, что раскрытие *cis*-1,3,5- trimетилтрифенилциклотрисилоксана изопропилатом лития в среде ТГФ происходит с сохранением конфигурации, что также подтверждает отсутствие реакции перераспределения цепей в этом случае.

Возможность использования 1-литийокси-5-изо-пропокси-1,3,5-trиметилтрифенилциклотрисилоксана в синтезе объемно растущих олигомеров была показана на примере модельной реакции по схеме



Олигомеры II и III представляют собой индивидуальные вещества, выходы которых достигают значений порядка 90% в обоих случаях. Полученные результаты дают все основания считать, что соединение I действительно относится к категории реагентов с химически независимыми функциональными группами  $\text{LiO}-$  и  $\text{iso-PrO}-$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D. A., Baker H., Devald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Rider J., Smith P. // Polymer. 1985. V. 17. № 1. P. 117.
2. Hiroaki Uchida, Joshio Kabe, Koji Joshino, Akira Kawamata, Taceshi Tsumuraya, Satoru Masamune // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 19. P. 7077.
3. Newkome G. R., Zhong-qi Jao, Baker G. R., Gupta V. K. // J. Organ. Chem. 1985. V. 50. № 11. P. 2003.
4. Ребров Е. А., Музаров А. М., Папков В. С., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 379.
5. Fessler W. A., Juliano P. C. // Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development. 1972. V. 11. № 4. P. 407.

Институт синтетических  
полимерных материалов  
АН СССР

Поступила в редакцию  
01.02.91