

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИЛАЦИКЛОБУТАНОВ (ОБЗОР)

© 1995 г. Н. В. Ушаков*, Е. Ш. Финкельштейн*, Э. Д. Бабич**

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Ай-Би-Эм, Уотсоновский исследовательский центр, Нью-Йорк 10598, США

Поступила в редакцию 27.07.94 г.

Рассмотрены возможности синтеза различных полисилитрилленов. Показано, что термоинициированная полимеризация силациклобутанов, по-видимому, является цвиттер-ионным процессом, в котором существенную роль играет координация активных центров. Скорость термоинициированной полимеризации определяется активностью положительно заряженной части цвиттер-иона. Обсуждены различные схемы такого процесса. Осуществлен синтез новых силациклобутановых мономеров с различными гетероатомными заместителями (карбазолил, ферроценил, фторсодержащие арилы), проведена их полимеризация и изучены некоторые свойства образовавшихся полимеров. Представлен ряд примеров практического использования полученных полимеров на основе силациклобутанов.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных классов элементоорганических полимеров наибольшее распространение и популярность получили полисилоксаны. Их высокая техническая и коммерческая ценность определяется сравнительной простотой синтеза, гибкостью основной цепи, термоокисильной стабильностью связей Si—O, биологической инертностью, а также возможностью широкого варьирования заместителей у атома кремния, что позволяет создавать материалы с заданными физико-химическими свойствами [1].

Рассматривая кремнийуглеродный аналог полисилоксанов, содержащий чередующиеся атомы кремния и углерода в основной цепи, можно было полагать, что он по меньшей мере сохранит высокую гибкость (длина Si—O-связи 1.633 Å, длина связи Si—C 1.870 Å) и будет химически более устойчивым. Химическая задача — найти подход к синтезу гетероцепных кремнийорганических полимеров — была поставлена во второй половине 50-х годов. Использованные для этой цели поликонденсационные методы (полиприсоединение гидросилановой функции по кратным связям под действием платиновых катализаторов [2а - 2б], магнийорганический [2в] и натрийорганический [2г] синтезы из различных дихлорпроизводных и дихлосиланов), а также действие хлористого алюминия на различные, в том числе циклические, кремнийуглеродные мономеры [2д] дали возможность получения гетероцепных поликремнийуглеводородов с двумя, тремя и четырьмя атомами углерода (и другими мостиками) между атомами кремния в цепи. Однако это не были высокомолекулярные соединения — молекулярные массы этих полимеров обычно не превыша-

ли 3000. Другой возможный способ формирования кремнийуглеродной цепи — полимеризационное раскрытие кремнийуглеродных гетероциклов. После того как группой исследователей в ИНХС, руководимой В. М. Вдовиным, были разработаны методы синтеза различных кремнийуглеродных гетероциклов и изучены их свойства, стало ясно, что задача получения высокомолекулярных гетероцепных кремнийорганических полимеров может быть решена путем полимеризации напряженных циклических систем — моно- и дисилациклобутанов (силацикlopентаны не образуют высокомолекулярных соединений).

В ряду устойчивых при обычных условиях силациклоалканов четырехчленные структуры (моносила- и дисилациклобутаны) являются наиболее напряженными. Энергии напряжения (энталпии полимеризации) для 1,1-диметил- и 1-метил-1-фенил-1-силациклобутанов 83.9 и 90.3 кДж/моль соответственно и для 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана 71.5 кДж/моль [3]. Благодаря высокому уровню напряжения, а также наличию диполя ($\text{Si}^+ - \text{C}^-$) эндоциклические связи силациклобутанов легко расщепляются под действием реагентов различной природы (среди реализованных реакций циклораскрытия следует отметить электрофильное присоединение кислот, воды, галогенов, различных солей, галогено-водородов и нуклеофильное присоединение щелочей, алкоголятов, сианолятов, алкилов металлов и литийфосфидов). Силациклобутаны реагируют с раскрытием цикла также и при термическом воздействии. Некоторые из этих реакций явились основой для осуществления процессов полимеризации напряженных четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов.

Структурные исследования моно- и дисилациклогубутанов дали возможность оценить величину деформаций, приводящих к напряжению. С помощью электронографии [4, 5] (т.е. в газовой фазе) было установлено, что в моносилациклогубутане внутренние валентные углы у атома кремния деформированы до 80° и менее, в дисилациклогубутановом аналоге угол C-Si-C составляет 89° . Исследование методом ЯМР на ядрах ^{29}Si , ^{13}C и ^1H в сочетании с квантово-химическим расчетом ряда замещенных силациклогубутанов указывает на существование в четырехчленных гетероциклах сильного трансаннулярного взаимодействия Si... β -C (типа π -перекрывания атомных орбиталей кремния и β -углеродного атома). С этих позиций высокая реакционная способность силациклогубутанов связана с уменьшением *s*-характера атомных орбиталей кремния в его эндоциклических связях с атомами углерода [6].

Дальнейшие структурные исследования кристаллических α -нафтильных производных 1-силациклогубутана [7, 8, 9] установили наряду с возможностью реализации плоской конформации силациклогубутанового кольца (в отличие от того, что мы видели в газовой фазе) существование в нем действительно сильного внутрициклического взаимодействия. Трансаннулярное расстояние Si... β -C, равное, например, в динафтилсилациклогубутане 2.334 Å не только на 0.47 Å короче суммы односвязанных радиусов кремния и углерода, но даже меньше расстояния между валентно не связанными атомами углерода в α -положениях – 2.468 Å. Более того, это расстояние Si... β -C в цикле, равное 2.35 Å, остается постоянным в пределах ± 0.02 Å и не зависит ни от диэдрического угла, ни от агрегатного состояния, ни от типа заместителей у атома кремния. По-видимому, в неплоских циклах это результат изменения диэдрического угла, а в плоских – результат сжатия цикла вдоль оси Si-C. Такой механизм установления равновесного расстояния Si... β -C подтверждается обнаруженной линейной зависимостью между углами C-C-C и ϕ . Искажение тетраэдрической конфигурации связей у атома кремния возникает в случае силациклогубутанов еще и из-за различия в длинах связей Si-C (экзо- и эндоциклических). И, хотя это соотношение, например, для нафтильных производных соответствует раз-

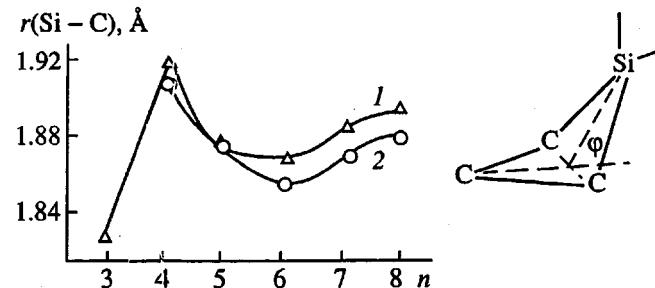
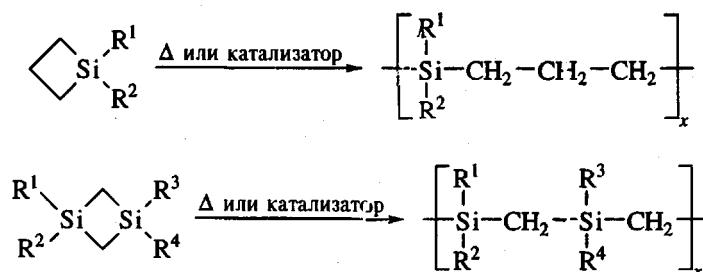


Рис. 1. График зависимости длины связи $r(\text{Si}-\text{C})$ от размера цикла n и схема молекулы силациклогубутана. 1 – $r(\text{Si}-\text{C}_{sp^3})$, 2 – $r(\text{Si}-\text{C}_{sp^2})$.

ной валентной конфигурации (sp^2 и sp^3) экзо- и эндоатомов углерода, существует определенная тенденция к некоторому дополнительному увеличению длины эндоциклических связей Si-C в четырехчленных циклах по сравнению с циклами других размеров.

Иллюстрацией этому служит зависимость длины эндоциклической связи Si-C от размера цикла n (рис. 1), построенный по усредненным значениям длины связи $\text{Si}-\text{C}_{sp^2}$ и $\text{Si}-\text{C}_{sp^3}$ для описанных в литературе одного трехчленного, пяти четырехчленных, тринадцати пятичленных, тридцати шестичленных, десяти семичленных и двух восьмичленных кремнийсодержащих гетероциклов [7]. Вид этой зависимости (длины эндоциклической связи Si-C от размера цикла) позволяет предположить, что более высокая реакционная способность эндоциклической связи Si-C в силациклогубутанах по сравнению с большими по размеру силакарбоциклами обусловлена еще и тем, что именно в силациклогубутанах данная связь имеет наибольшую длину. Еще одним проявлением структурных особенностей четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов является их повышенная по сравнению с алкилсиланами и менее напряженными гетероциклами склонность к образованию ассоциатов в неполярных растворителях [10]. Мы уже отмечали, что некоторые реакции расцепления эндоциклической связи Si-C в силациклогубутанах могут быть использованы для полимеризации последних. Полимеризация может быть осуществлена катализитически или при нагревании



Эндоциклические связи Si—C в дисилациклогубтанах не способны к расщеплению литийалкилами, а сами мономеры, следовательно, к реакции анионной полимеризации. Анионная полимеризация моносилациклогубтанов, инициированная литийорганическими соединениями, протекает по механизму "живых" цепей. В неполярных растворителях эта реакция имеет первый порядок по мономеру и половинный по инициатору, а суммарные энергии активации для 1,1-диметил- и 1-фенил-1-метил-1-силациклогубтанов равны соответственно 24.3 и 19.3 кДж/моль [11]. Силанолы и алкогилолы щелочных металлов и их гидроокиси тоже инициируют полимеризацию [12]. Активными инициаторами являются π -аллильные комплексы никеля (π -кротилникельхлорид, π -кротилникель иодид и бис- π -кротилникель) [13], многие соли переходных металлов и сами металлы переменной валентности [14 - 19]. Во всех случаях (и это установлено специальными исследованиями [20, 21]) образуются строго регулярные полимеры (молекулярные массы при катализитической полимеризации силациклогубтанов до 5×10^5). Одним из наиболее характерных свойств, отличающих силациклогубтаны от последующих гомологов, является способность к термоинициированной полимеризации.

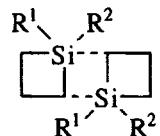
МЕХАНИЗМ ТЕРМОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Термоинициированная полимеризация моно- и дисилациклогубтанов представляет собой очень своеобразный процесс, который, по-видимому, не имеет аналогий среди других классов соединений. В случае нефункциональных силациклогубтанов (с углеводородными заместителями) при высокой чистоте мономеров с помощью термоинициирования можно достичь очень высоких молекулярных масс ($\sim 10^7$) при очень узком ММР ($M_w/M_n = 1.05 - 1.2$). Этот процесс характеризуется также симбатной зависимостью молекулярной массы от температуры и независимостью ее от глубины превращения (т.е. от времени полимеризации), характера неполярного растворителя и исходной концентрации мономера [22]. Чем более объемные заместители расположены у атома кремния, тем более высокая температура требуется для эффективной полимеризации. Использование полярных растворителей понижает молекулярную массу полимеров и скорость термоинициированной полимеризации [2]. Изменяя количество вводимых добавок полярных веществ (спирты, алкил- и арилгалогениды, вода), можно в известных пределах регулировать величину молекулярной массы образующихся полимеров [22, 23].

Реакция термоинициированной полимеризации имеет суммарный первый порядок по мономеру и характеризуется для 1,1-диметил-, 1-фе-

нил-1-метил- и 1,1-дифенил-1-силациклогубтанов величинами энергии активации 48.6, 51.6 и 88.7 кДж/моль соответственно, а для 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклогубтана эта величина составляет 71.6 кДж/моль [22]. Сильное влияние на процесс термоинициированной полимеризации полярных добавок и отсутствие существенного влияния характера связей C—H в молекулах неполярных растворителей (например, бензол и толуол или мезитилен), сравнительно небольшие величины энергий активации – все это указывает на то, что термоинициированная полимеризация силациклогубтанов не является радикальным процессом. Отмеченное выше, а также тот факт, что радикальные инициаторы (перекиси, УФ-облучение) не вызывают полимеризации силациклогубтанов [24], а в момент начала полимеризации электрическое сопротивление полимеризующейся системы резко понижается [25], свидетельствует об ионной природе термоинициированной полимеризации. При изучении полимеризации еще более напряженного и активного (полимеризуется уже при 60°C) мономера – 2,3-бензо-1,1-диметил-1-силациклогубтена, нами [26] и авторами работы [27] были получены данные, также указывающие на ионный механизм термоинициирования.

Предполагаемый ионный характер термоинициированной полимеризации силациклогубтанов, естественно, должен быть связан с существованием диполя на расщепляющейся эндоциклической связи кремния с углеродом, обусловленного разностью электроотрицательностей последних. При этом значительное монотонное увеличение скорости полимеризации при переходе от акцепторных (1,1-дифенил-1-силациклогубтан) заместителей к более донорным (1-фенил-1-метил- и 1,1-диметил-1-силациклогубтаны) при незначительных пространственных затруднениях, создаваемых заместителями, может указывать на электрофильный характер реакционного центра (cationный характер полимеризации), а тот факт, что в анионной полимеризации влияние данных заместителей – обратное [11], подтверждает это. Образование уже упоминавшихся ассоциатов силациклогубтанных молекул, по всей вероятности, также происходит в соответствии с направлением диполей этих связей



Степень ассоциации 1,1-диметил-1-силациклогубтана в растворе циклогексана близка к двум. Можно полагать, что одна из загадок термоинициированной полимеризации (увеличение молекулярной массы полимера с повышением температуры) связана с уменьшением концентрации ассоциатов (следовательно, и активных центров),

вызывающим ростом температуры. На основании полученных закономерностей термоинициированной полимеризации можно сделать некоторые выводы относительно ее механизма.

Тот факт, что молекулярная масса полимера не зависит от степени превращения, указывает на очень большую скорость стадии роста и означает, что рост цепи может не являться лимитирующей стадией. Так как степень ассоциации зависит не только от температуры, но и от характера заместителей у атома кремния, температура эффективного образования активных центров из ассоциатов определяется только характером заместителей (пространственный эффект, индуктивное влияние). Действительно, если мономер с двумя метильными группами полимеризуется уже при 80°C (в жидкой фазе), то такие мономеры как фенилнафтил-, *m*- и *n*-толилнафтил- и динафтилсилациклобутаны при этой температуре не полимеризуются. С использованием толилнафтилсилациклобутанов были получены данные, подтверждающие существенное влияние координации молекул при полимеризации.

Данные табл. 1 указывают на то, что, если *m*-толилнафтилсилациклобутан полимеризуется менее активно, чем *n*-толилсодержащий изомер, то скорость полимеризации диметилсилациклобутана в растворе *m*-толилсодержащего мономера (сами мономеры с толильными и нафтильными группами при 85°C не полимеризуются) выше, чем в растворе мономера с *n*-толильным заместителем. Это скорее всего обусловлено тем, что диметилсилациклобутан находится в "непродуктивном" координированном состоянии большее время с мономером, создающим меньшие препятствия координации, т.е. с *n*-толильным заместителем. А это и есть замедление продуктивной координации, приводящей к полимеризации, и, следовательно, замедление полимеризации. Со стерическим препятствием координации связана также даже несколько меньшая, чем для 1,1-ди-фенилсилациклобутана, активность 1,1-дициклогексил-1-силациклобутана в процессе полимеризации. Наконец, ярким проявлением влияния координации на термоинициированную полимеризацию служит сравнение активностей двух изомерных мономеров – 1,1-ди-*n*-толил- и 1,1-дibenзил-1-силациклобутанов (табл. 2).

Из-за того, что в мономере с бензильными заместителями фенильная группа отделена от атома кремния метиленовым мостиком, он легче координируется и полимеризуется значительно более активно, чем мономер с двумя толильными заместителями.

Было уже отмечено, что полярные функциональные группы и полярные растворители очень сильно влияют на термоинициированную полимеризацию. Некоторые соединения, содержащие

Таблица 1. Скорость полимеризации диметилсилациклобутана в трудно полимеризуемых силациклобутановых мономерах как растворителях (85°C, исходная концентрация диметилсилациклобутана 5.5 моль/л)

Мономер-растворитель	Скорость полимеризации $w \times 10^3$, моль/л · мин	$[\eta]$, дл/г
Бензол	6.1	0.58
Бензол с добавкой 1,1-ди- <i>α</i> -нафтил-1-силациклобутана*	3.17	0.52
1- <i>m</i> -Толил-1- <i>α</i> -нафтил-1-силациклобутан**	4.48	0.55
1- <i>n</i> -Толил-1- <i>α</i> -нафтил-1-силациклобутан**	2.12	0.47
Дифенилдиметилсиликон	–	0.55

* 18.2 мас. % от диметилсилациклобутана.

** Полимеризация *m*- и *n*-толилнафтилсилациклобутанов (10 ч, 210°C) дает для *m*-изомера выход 57%, ($[\eta] = 0.54$ дл/г), для *n*-изомера 65% ($[\eta] = 0.6$ дл/г).

Таблица 2. Термоинициированная полимеризация 1,1-диоргано-1-силациклобутанов с двумя одинаковыми заместителями (в массе мономера) 

Мономер ($R^1 = R^2$)	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, ч	Выход, %	$[\eta]$, дл/г
Ph	150	5	85	1.43
Ph	170	6	93.5	2.6
Циклогексил	150	5	78	1.33
<i>n</i> -Толил	170	6	86.5	1.28
Бензил	170	2	90	2.46

в частности С-галоген, С-ОН-группы даже служат обрывателями растущей цепи. Поэтому результаты предпринятой нами попытки определения природы реакционного центра по характеру зависимости скорости полимеризации от индукционных констант заместителей в ряду 1-арил-1-метил-1-силациклобутанов следует оценивать с учетом этого обстоятельства и влияния координации (табл. 3).

Здесь наблюдается довольно странная картина: самым активным оказался мономер с незамещенным фенильным ядром, а любое замещение в фенильном ядре (на донорный или акцепторный заместитель) приводит к уменьшению скорости полимеризации. Существенно, однако, что акцепторные (и одновременно полярные) заместители (Cl, Br) значительно сильнее, чем донорные (*n*- и *m*-метил, *n*-диметиламино-), понижают скорость термоинициированной полимеризации и молекулярную массу образующихся полимеров. Можно

Таблица 3. Скорость полимеризации 1-арил-1-метил-1-силациклогексанов с различными заместителями в бензольном ядре при 135°C (исходная концентрация мономеров 1.0 моль/л)

R в арильном радикале мономера	Скорость полимеризации $w \times 10^3$, моль/л мин	$[\eta]$, дл/г
H	4.833	2.7
n-Me	3.5	2.63
m-Me	0.952	2.05
n-NMe ₂	0.588	1.2
n-Cl	0.351	0.8
n-Br	0.148	0.68
m-Br	0.06	0.54

Таблица 4. Полимеризация 1,1-диметил-1-силациклогексана при различных температурных воздействиях

Температура полимеризации, °C	Растворитель	$[\eta]$, дл/г	M_w/M_n
135	Мезитилен	4.72	1.1
150	Без растворителя	6.4	1.1
150	Мезитилен	6.3	1.1
190	Без растворителя	9.85	1.1
190	Мезитилен	10.10	1.1
190	Без растворителя	10.10	1.1
150 → 190	То же	10.4	1.1
150 → 0 → 190	»	10.4	1.1

полагать, что донорные заместители уменьшают скорость полимеризации за счет затруднения координации, а акцепторные – и за счет затруднения координации, и за счет блокирующего (или обрывающего) действия диполей.

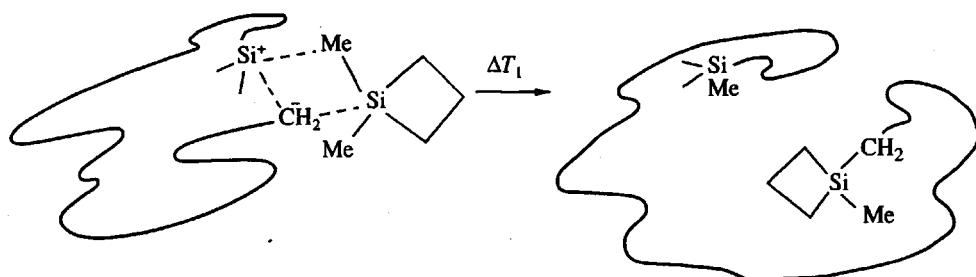
По нашему мнению, это не противоречит общей тенденции увеличения активности в полимеризации соединений с донорным влиянием заместителей, а даже подтверждает ее.

Для прояснения характера активных центров полимеризации мы попытались использовать тот факт, что при симбатной зависимости молекулярной массы от температуры полимеризации образующиеся полимеры обладают узким ММР. Доведя полимеризацию при 150°C до ~20%-ного превращения мономера, мы остановили ее резким охлаждением, не вскрывая ампулы, и оставшийся мономер заполимеризовали при 190°C (одновременно были поставлены параллельные опыты – полимеризация того же мономера отдельно при 150°C и отдельно при 190°C). Мы ожидали получить в случае последовательных температурных воздействий либо бимодальное ММР, либо его существенное уширение. Однако, к нашему удивлению, ММР полимера в этом случае осталось унимодальным, а ММ такой же, какая наблюдается при нагревании только при 190°C (табл. 4).

Результат не изменился, когда к полимеру, полученному при 150°C (до количественного превращения) и выдержанному без вскрытия ампулы 24 ч при 0°C, добавили новую порцию мономера и количественно заполимеризовали при 190°C.

Способность активных центров сохранять свою активность после охлаждения системы проявилась также при полимеризации (при 190°C) 1-метил-1-n-диметиламинофенил-1-силациклогексана, добавленного без нарушения замкнутости системы, к полисиллтриметилену, полученному при 150°C. В данном случае образуется сополимер, растворимый в алифатических углеводородах. Нагревание этого же мономера с полидиметилсиллтриметиленом, выделенным осаждением метанолом и высущенным, дало смесь гомополимеров.

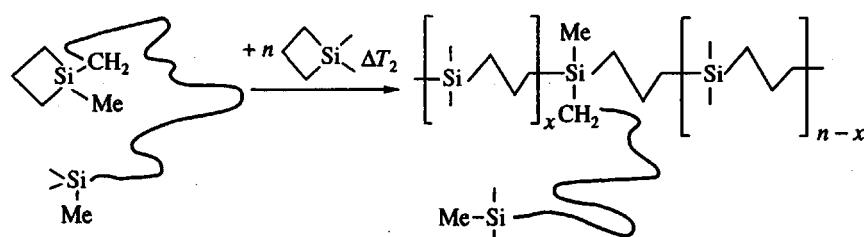
Исходя из суммы имеющихся данных можно дать два предположительных альтернативных объяснения симбатной зависимости ММ полимеров от температуры. Первое исходит из обрыва растущей цепи на мономере (на ациклических связях Si–C мономера) и экранирования концевой силациклогексановой группы такого макромономера (при достижении длины цепи, определяемой данной температурой) за счет конформационных изгибов макромолекул от других молекул мономера.



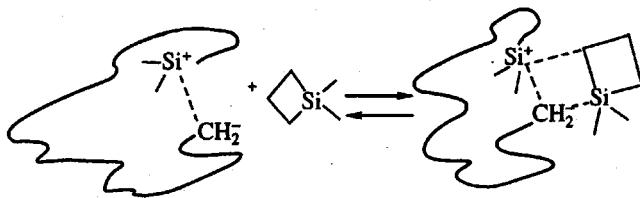
При повышении температуры клубок становится более доступным для активных молекул,

в результате чего вновь продолжается рост до образования более высокомолекулярного

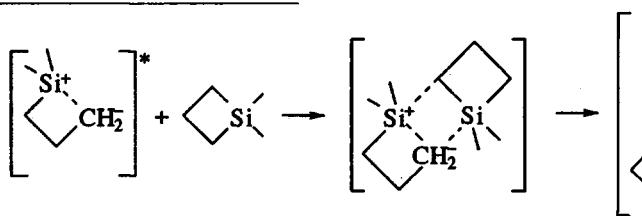
клубка, опять осуществляющего экранирование и т.д. Это может быть отражено схемой



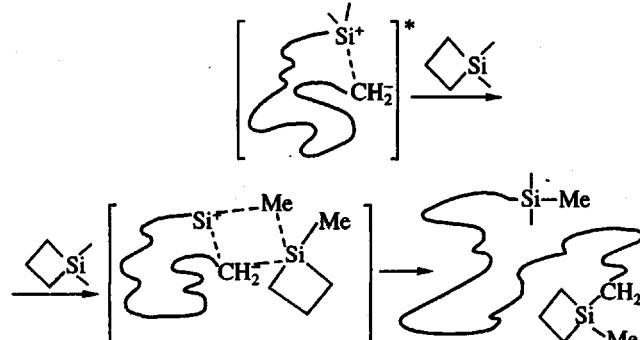
Второе объяснение предусматривает либо экранирование активных центров в координированном состоянии макромолекулярным клубком, либо экранирование, сопровождающееся равновесием активных центров с мономером. Причем равновесие может не зависеть от концентрации мономера, а следовательно, и от конверсии, так как длина цепи является функцией только температуры (как отмечено выше, ММ полимера действительно не зависит ни от конверсии, ни от исходной концентрации мономера).



Не исключено, что находящиеся при экранировании в непосредственной близости друг от друга отрицательно и положительно заряженные концы цепи могут образовать между собой связь, приводя к полимерным макроцикрам. И, если в случае катализитической (ионной) полимеризации

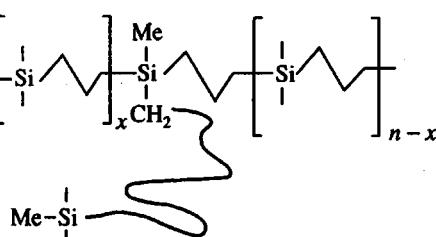


и обрыв цепи на мономере



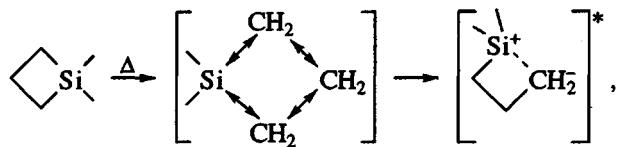
Вторая схема включает стадию обрыва в виде экранирования активных центров и может быть

"сополимеризацией" макромономера и обычного мономера

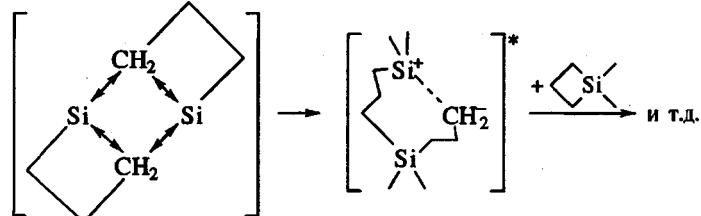


противоион, представляя собой подвижную частицу, не содействует образованию каждого последующего переходного состояния, требующегося для роста цепи, то при термической полимеризации силациклоалканов противоион должен способствовать образованию переходного состояния, так как он по предполагаемому механизму является вторым концом растущей макромолекулы. Благодаря этому координация в процессе роста может происходить много быстрее перераспределения внутри переходного комплекса.

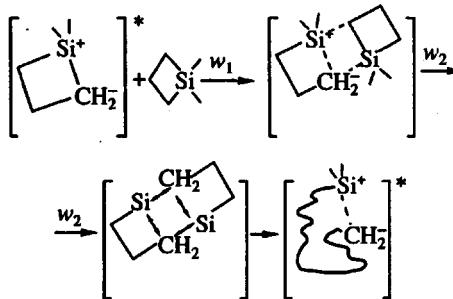
На основании изложенного приведем две наиболее вероятные схемы механизма термической полимеризации, согласующиеся с кинетическими данными (общий первый порядок по мономеру). Первая схема предусматривает макромолекулярное инициирование



первый порядок роста цепи



согласована с экспериментом тремя способами. Первый – с макромолекулярным инициированием, псевдонулевым порядком стадии роста цепи по мономеру ($w_1 \gg w_2; w_p = k_p[A^*]$)



и ограничением цепи без участия мономера за счет экранирования конформационным клубком макромолекул. Во втором способе инициирование бимолекулярно ($w_n = k_n[M]^2$), рост цепи имеет псевдонулевой порядок по мономеру ($w_p = k_p[A^*]$) и обрыв за счет экранирования, приводящего к равновесию активных центров с молекулой мономера ($w_{\text{орп}} = k_{\text{орп}}[M][A^*]$). Наконец, третий вариант привлечения концепции экранирования активных центров предусматривает мономолекулярное инициирование, мономолекулярный рост цепи и конформационное ограничение роста цепи, сопровождаемое равновесием с молекулой мономера.

Подводя итог рассмотрению механизма термоинициированной полимеризации, можно заключить, что эта реакция, по-видимому, является цвиггер-ионным процессом, в котором большую роль играет координация молекул мономера и активных центров. Процесс полимеризации формально лимитируется активностью положительно заряженной части цвиггер-иона.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СИЛАЦИКЛОБУТАНОВ

Гомополимеризация

Сильное отклонение валентных углов у атома кремния в молекулах силациклогубтанов от тетраэдрической конфигурации создает ситуацию, когда эндоциклический угол C-Si-C минимален, а экзоциклический угол C-Si-C в отличие от карбоциклов не увеличивается, компенсируя уменьшение внутреннего. Это создает благоприятные (в стерическом отношении) условия для нуклеофильной атаки атома кремния в хлорпроизводных силациклогубтана по сравнению с триалкилхлор-, диалкилдихлорсиланами и моно- и дихлорпроизводными пяти- и шестичленных силациклоалканов. Стерической доступности атома кремния в силациклогубтанах для нуклеофильной атаки способствует также тот факт, что именно в силациклогубтанах эндоциклическая связь Si-C имеет наибольшую длину. Действительно, к атому кремния в силациклогубтанах магнийорганическим методом легко вводятся, например, два α -нафтильных заместителя, а в пяти- и шестичленных гетероциклах это не удается [28]. Указанное обстоятельство позволяет получать силациклогубтанные мономеры и полимеры с различными по природе заместителями. В ряду карбоциклических аналогов синтез таких соединений является трудной, зачастую нереальной задачей, осложненной легким протекающими перегруппировками вокруг четвертичного углеродного атома. В табл. 5 - 7 представлены примеры полимеров, полученных из четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов.

Представленные примеры полимеризации силациклогубтанов демонстрируют широкие возможности синтеза на их основе самых различных по свойствам полимеров. Из табл. 5 - 7 можно видеть, что эти полимеры могут быть аморфными (с низкими и высокими температурами стеклования) и кристаллическими (с высокими температурами плавления).

Сополимеризация

Проведение сополимеризации моно- и дисилациклогубтанов с себе подобными и моносилациклогубтанов с виниловыми мономерами еще более расширяет возможности формирования желаемых свойств полимеров. В настоящем разделе рассмотрена анионная сополимеризация моносилациклогубтанов. Конкретные примеры термоинициированной сополимеризации моно- и дисилациклогубтанов приведены в последующих разделах.

Мы показали, что введение в реакционную массу после окончания полимеризации 1,1-диметил-1-силациклогубтана 1,3-бутадиена сопровождается исчезновением первоначальной окраски и полимеризацией последнего, а повторное добавление силациклогубтанового мономера (после исчерпания диена) вновь вызывает появление характерной окраски. Это указывает на то, что карбанионы силациклогубтана способны инициировать полимеризацию бутадиена и наоборот, что соответствует протеканию полимеризации по механизму "живых" цепей. В таком случае образуется блочный сополимер. При одновременной загрузке мономеров двух типов под действием алкилов лития протекает статистическая сополимеризация, например, сополимеризация диметилсилациклогубтана с 2,4-диметилстиролом в гексане или сополимеризация 1-фенил-1-*n*-диметиламинофенил-1-силациклогубтана с бутадиеном на бутиллитии. В первом случае статистический характер сополимеризации подтверждается наличием кремния в пробах, взятых по ходу процесса полимеризации, начиная с 10%-ной конверсии. Факт сополимеризации во втором случае доказывает растворимость полученных сополимеров в алифатических углеводородах (гомополимеры из азотсодержащего мономера в алифатических углеводородах не растворимы). В этом случае процесс гомо- и сополимеризации в неполярной среде быстро проходит (из-за донорного влияния диметиламиногруппы) при температурах ниже 20°C.

В случае силациклогубтанов с углеводородными заместителями как гомо-, так и сополимеризацию в неполярной среде следует проводить при 40 - 70°C, так как за счет обрыва (с выделением гидрида лития) процесс сильно замедляется еще до 50%-ной конверсии. При изучении реакции

Таблица 5. Полисилтриметилены $\left[\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ Si - CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \\ R^2 \end{array} \right]_x$, получаемые термической полимеризацией

R ¹	R ²	T, °C	Растворитель	Выход, %	ММ	[η], дл/г	T _c , °C	Лите-ратура
Me	Me	160	—	80		12.00	-76	[29]
Et	Et	160	—	45		5.60	-80	[29]
Me	Bu	160	—	50		1.50		[29]
Me	Ph	160	—	75		5.30	-30	[29]
Me	CH ₂ Ph	180	—	55		1.0	-46	[29]
Me	n-Tol	135	Мезитилен	32		2.62	-15	[30]
Me	μ-Tol	135	»	23		2.05	-21	[30]
Me	α-Np	180	—	70		1.65	31	[31]
Me	n-Me ₂ NC ₆ H ₄	165	—	71		1.30	-6.5	[18, 30]
Me	n-ClC ₆ H ₄	175	Мезитилен	66		0.95	-3.0	[30]
Me	n-BrC ₆ H ₄	180	»	25		0.73	15 - 18	[30]
Me	μ-BrC ₆ H ₄	180	»	20		0.70	0 - 5	[30]
Me	R _{Mes}	235	—		Слабо сшит			[32]
Me	(CH ₂) ₃ Crbz	235	Толуол	82.5	8.4 × 10 ⁴		63	[33]
Me	(CH ₂) ₄ Crbz	240	Ксиол	81	7.2 × 10 ⁴		55	[33]
Me	(CH ₂) ₅ Crbz	250	Дикумилметан	75	4.3 × 10 ⁴		45 - 48	[33]
Me	CH ₂ SiMe ₃	180	Толуол	79	1.65 × 10 ⁶		-51	[34]
Me	(CH ₂) ₃ SiMe ₃	180	»	85	1.43 × 10 ⁶			[34]
Me	n-C ₆ H ₄ O-C ₆ H ₅	230	»	87.7	7.2 × 10 ⁵		1.6	[33]
Me	n-Me ₃ SiC ₆ H ₄	195	»	86	1.81 × 10 ⁶			[34]
Me	n-C ₆ H ₄ Si(Me) ₂ (CH ₂) ₃ Crbz	250	Ксиол	84	4.6 × 10 ⁴		65	[33]
Me	CH ₂ Nb	160	Толуол	84	1.16 × 10 ⁶		-12	[35]
Me	CH ₂ Nb	180	»	88	1.38 × 10 ⁶			[35]
Ph	Ph	170	—	93.5		2.6	18 - 20 (T _{пл} = 55)	[37]
Ph	α-Np	210	—	60		0.8	47 - 50	[31]
Ph	(CH ₂) ₃ Crbz	245	Толуол	78	3.7 × 10 ⁴		74	[33]
Ph	(CH ₂) ₄ Crbz	250	»	91.5	3.5 × 10 ⁴		59 - 62	[33]
α-Np	α-Np	230	—	56		0.47	70	[31]
α-Np	n-Tol	210	—	65		0.60	55	[31]
α-Np	μ-Tol	210	—	57		0.54		[31]
цикло-C ₆ H ₁₁	цикло-C ₆ H ₁₁	150	—	78		1.33	(T _{пл} = 110)	[36]
цикло-C ₆ H ₁₁	α-Np	210	—	45		0.44	46 - 50	[31]
CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	170	—	90		2.46	(T _{пл} = 115)	[31]
n-Tol	n-Tol	190	—	61		1.21	38 (T _{пл} = 105)	[18, 31]
Ph	n-Me ₂ NC ₆ H ₄	205	Бензол	93.5		0.99	52	[18, 31]
		180	—	60		1.40	-21.5 (T _{пл} = 65)	[36, 37]

Таблица 5. Окончание.

R ¹	R ²	T, °C	Растворитель	Выход, %	ММ	[η], дл/г	T _c , °C	Лите-ратура
		180	-	74		1.35	-54.5 (T _{пл} = 41)	[37]
		150	Толуол	26	4.31 × 10 ⁴			Настоящая работа
		175	-	80	2.0 × 10 ⁵			[38]
		150	-	72		1.20	23 - 25	[31]
		60 - 130	Толуол	87 - 93		2.20	= (T _{пл} = 190 - 193)	[26]

Примечание. α-Np = , R_{Mes} = -(CH₂)₄-O--Me, Nb = , Crbz = -N-

Таблица 6. Полисилтриметилены , получаемые катализитической полимеризацией

R ¹	R ²	Катализатор (растворитель)	T, °C	Выход, %	ММ	[η], дл/г	Литература
Me	Me	BuLi (гексан) -	20	64		0.20	[11]
Me	Me	H ₂ PtCl ₆ (гексан)	20	94		1.30	[14, 15]
Me	Me	KOH (гексан)	40	55		0.17	[12]
Me	Ph	BuLi (бензол)	20	56		0.23	[11]
Me	n-Me ₂ NC ₆ H ₄	BuLi (толуол)	20	92		0.25	[18]
Me	R _{Mes}	H ₂ PtCl ₆ (толуол)	20	86	1.84 × 10 ⁵		[32]
Me	μ-CF ₃ C ₆ H ₄	H ₂ PtCl ₆ (толуол)	20	88.5	6.5 × 10 ⁴ *		Настоящая работа
Me	C ₆ F ₅	H ₂ PtCl ₆	20	90	1.46 × 10 ⁵ **		Настоящая работа
		К металлический (ТГФ)	-45 ... -95	50		0.12***	[26]
		BuLi (толуол)	20	50			[26]

* T_c = -25°C.** T_c = -12°C.*** T_{пл} = 176 - 193°C.

Таблица 7. Полисилметилены $\left[\begin{array}{c} R^1 & R^3 \\ | & | \\ Si & -CH_2 - Si & -CH_2 \\ | & | \\ R^2 & R^4 \end{array} \right]_x$, полученные из 1,3-дисилациклогексанов

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Способ полимеризации		Выход, %	[η], дL/g	T _c , °C	Литература				
				катализитический									
				катализатор	T, °C								
Me	Me	Me	Me		140 - 240	85	3.0 - 12.5	-100 ... -92	[37]				
Me	Me	Me	Me	π-(C ₄ H ₇ NiI) ₂ , толуол	50	45	1.6	-74	[39]				
Me	Me	Me	Me	AuCl ₃ , толуол	80	60	1.1		[40]				
Me	Me	Me	Me	H ₂ PtCl ₆	80	94.5	0.8		[16]				
Me	Me	Me	Me	K ₂ PtCl ₆	80	90			[16]				
Me	Me	Me	Me	Pt/C	90	80			[14]				
Me	Me	Me	Ph		170	80	2.2	-35	[37]				
Me	Ph	Me	Ph		175	70	1.3	18	[37]				
Me	Me	Ph	Ph		175	75	1.8	35	[37]				
Ph	Ph	Ph	Ph		230	40	0.15	T _{пп} = 235	[37]				
Ph	Ph	Ph	Ph	π-(C ₄ H ₇ NiCl) ₂ , толуол	35	30	0.25		[40]				
Me	Me	Me	Vin		175	70	До 1.2		[37]				
Me	Me	Me	Vin	π-(C ₄ H ₇ NiCl) ₂ AlBr ₃ , толуол	45	60	0.2		[40]				
					180	65	0.5		[37, 41, 42]				

дифенилфосфida лития с моносилациклогексанами [43] мы подтвердили, что обрыв с выделением LiH и образованием различных ненасыщенных структур является весьма активным процессом и в полярной среде (ТГФ). Однако в полярном ТГФ при -20°C (и даже -70°C) гомо- и сополимеризация на алкилах лития протекает с образованием более высокомолекулярных продуктов (табл. 8 [44]). Из табл. 8 видно, что для анионной сополимеризации может быть использован и металлический литий.

Благодаря структурным особенностям в молекулу силациклогексанов могут быть введены самые разнообразные (в том числе весьма объемные) заместители. Это обстоятельство наряду с высокой активностью в реакции полимеризационного раскрытия цикла (легко проходит полимеризация силациклогексанов с различными тяжелыми заместителями) делает силациклогексаны уникальными мономерами, источниками полимерных материалов с разнообразными ценными свойствами. Фактически введением соответствующих заместителей в молекулу мономера, подбором способа и условий гомо- или сополимеризации можно синтезировать полимерные материалы с любыми заданными свойствами.

Ниже представлены ранее не опубликованные или приведенные только в патентной литературе результаты, касающиеся синтеза силтриметиленовых полимеров для различных прикладных целей.

Полисилтриметилены и полисилметилены для термопластической записи информации

С целью изучения возможности реализации комплекса свойств, необходимых для эффективной записи информации термопластическим способом (под действием электронного луча) на базе силтриметиленовой цепи нами получена (термически) и обследована серия полисилтриметиленов с различными заместителями у атома кремния [31]. Результаты этого обследования приведены в табл. 9.

Видно, что симметричное замещение (одинаковые заместители у атома кремния) в большинстве случаев обусловливает образование кристаллических полимерных структур. Вместе с тем кристаллические полимеры не обладают электронной чувствительностью (заряд стекает по упорядоченной упаковке надмолекулярных структур). Использование сополимеризации, однако, позволяет получить аморфные материалы, вполне

Таблица 8. Анионная сополимеризация моносилациклогубтанов R_2Si друг с другом и с виниловыми мономерами* [44]

Сомономеры (мас. ч.)		Растворитель (мас. ч.)	Катализатор (мас. ч.)	Время, ч	$T, ^\circ C$	Выход, %	[η], дL/g
R в моносила- циклогубтане	виниловый мономер						
Me (144)	2,4-Диметилстирол (132)	Гексан(1000)	BuLi (0.15)	8	70	85	0.80
Me** (144)	Бутадиен (54)	Гексан(1000)	BuLi (0.2)	11(5)***	60	90	—
Ph (260)	Стирол (100)	ТГФ (1000)	BuLi (0.5)	15	-40*	60	0.78
Me** (144)	Стирол (100)	Толуол (1000)	BuLi (0.20)	10(4)***	70	90	0.87
CH ₂ Ph (112)	1,1-Ди- α -нафтил-1- силациклогубтан (212)	Бензол (800)	BuLi (0.94)	192	40	88	0.96
CH ₂ Ph (250)	Стирол (100)	Бензол (1000)	BuLi (3.2)	72	40	67	0.78
CH ₂ Ph (125)	Бутадиен (30)	Гептан (1000)	BuLi (4.5)	30	40	65	0.63
CH ₂ Ph (125)	1-Метил-1- α -нафтил-1- силациклогубтан (106)	Гептан (1000)	Li (зеркало) (21 - 1.5)	48	40	85	0.44
1-Метил-1- <i>n</i> -диметил- аминофенил-1-сила- циклогубтан (32)	Бутадиен (288)	Гексан (1000)	EtLi (4.0)	24	20	90	0.03
1-Метил-1- <i>n</i> -диметил- аминофенил-1-сила- циклогубтан (32)	Бутадиен (288)	Гексан (1000)	Li (паста) (0.9)	72	20	70	0.27

* Недавно американские авторы провели при низких температурах в ТГФ на BuLi полимеризацию метилвинил-, фенилвинил- и дивинилсилациклогубтанов [45].

** Добавление второго сомономера после окончания полимеризации первого. В остальных случаях – одновременное смешивание сомономеров с раствором катализатора.

*** Число без скобок – время полимеризации первого мономера, в скобках – второго.

пригодные для регистрирующих слоев при электронной записи информации и изображения [46].

В ряду полисилтриметиленов с арильными заместителями увеличение размера заместителей у атома кремния приводит к росту температуры стеклования (табл. 9). С повышением температуры стеклования адгезионные свойства полимеров этого ряда ухудшаются. Однако введение полярной диметиламинной группы, как и следовало ожидать, наряду с увеличением температуры стеклования привело к росту адгезии.

Зависимость электронной чувствительности от природы заместителя видна при сравнении полимеров, содержащих α -нафтильный радикал. Эти полимеры располагаются в следующий ряд увеличения электронной чувствительности: α -Np, < цикло-C₆H₁₁ < *n*-Tol < *m*-Tol < Ph < Me. Замещение одного из водородов триметиленовой части звена полимера на метильную группу приводит к существенному уменьшению чувствительности термопластичного слоя. Такое же влияние оказывает и диметиламинная полярная группа в *n*-положении фенильного заместителя.

Исследование температурной зависимости удельного объемного сопротивления некоторых

аморфных полисилтриметиленов показало, что в температурном интервале 20 - 145°C удельное сопротивление полимерного слоя меняется от 10^{17} до 10^{11} Ом см, т.е. находится на уровне лучших диэлектриков, например, полистирола особой чистоты, для которого этот диапазон составляет 10^{18} - 10^{11} Ом см. В результате такого целенаправленного обследования были найдены полисилтриметилены, а также их сополимеры, отвечающие основным требованиям, предъявляемым к материалам для регистрирующих слоев в электронной записи. Например, поли-фенилнафтил- и циклогексилнафтилсилтриметилены обладают сочетанием необходимых для материалов этого рода свойств. Кроме электронной чувствительности и хорошей контрастности и, следовательно, высоких диэлектрических показателей они имеют повышенные температуры стеклования, хорошую адгезию к металлу и эластичность. Эти полимеры растворимы в различных растворителях и достаточно термо- и радиационностабильны для реализации многократности записи и стирания.

Таблица 9. Свойства и электронная чувствительность термопластических регистрирующих слоев из полимеров на основе силациклогубтанов

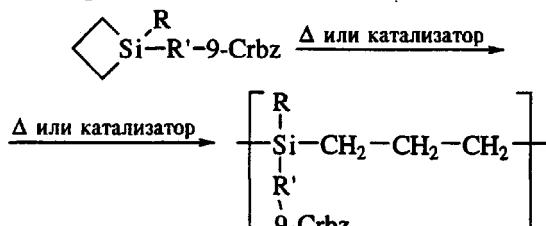
Полимер (молярные доли звеньев для сополимеров)	T_c , °C (T_{pp} , °C)	Адгезия к никелю, эрг/см ²	Электронная чувствительность* $\sigma_{0.1}$, Кл/см ²	[η], дL/г
Полисил trimetilenы				
$R^1 = R^2 = Ph$	20	6.38×10^4	1×10^{-8}	0.3
$R^1 = Me, R^2 = \alpha\text{-Np}$	31	5.15×10^4	2×10^{-8}	1.26
$R^1 = Ph, R^2 = \alpha\text{-Np}$	50	3.68×10^4	4×10^{-8}	0.5
$R^1 = \text{цикло-}C_6H_{11}, R^2 = \alpha\text{-Np}$	50	4.00×10^4	6×10^{-8}	0.4
$R^1 = n\text{-Tol}, R^2 = \alpha\text{-Np}$	55	3.42×10^4	6×10^{-8}	0.5
$R^1 = R^2 = \alpha\text{-Np}$	70	2.45×10^4	1×10^{-7}	0.47
$R^1 = R^2 = n\text{-Tol}$	(105)	Кристаллический не чувствителен		
$R^1 = R^2 = CH_2Ph$	(115)	Кристаллический не чувствителен		
$R^1 = R^2 = \text{цикло-}C_6H_{11}$	(110)	Кристаллический не чувствителен		
$R^1 = Ph, R^2 = n\text{-M}_2NC_6H_4$	52	6.44×10^4	2×10^{-7}	0.35
$\left[\begin{array}{c} Ph \\ \\ Si - CH_2 - CH - CH_2 \\ \\ Ph \quad CH_3 \end{array} \right]_x$	25	6.14×10^4	5×10^{-8}	0.6
Сополимерные полисил trimetilenы				
Дифенилсил trimeten + + динафтилсил trimeten (6)	21	6.62×10^4	4×10^{-9}	0.28
Дифенилсил trimeten (80) + + динафтилсил trimeten (20)	30 - 35	6.25×10^4	2×10^{-8}	0.30
Фенилнафтилсил trimeten (96) + + дифенилсил trimeten (4)	44 - 48	5.07×10^4	4×10^{-8}	0.42
Дифенилсил trimeten (70) + + дифенилсил метilen (30)	26 - 30	4.49×10^4	5×10^{-8}	0.35
$\left[\begin{array}{c} Ph \quad Me \\ \quad \\ Si - CH_2 - Si - CH_2 \\ \quad \\ Ph \quad Me \end{array} \right]_x$	33 - 38	4.55×10^4	1×10^{-7}	1.51

* Приведенная чувствительность $\sigma_{0.1}$ – величина заряда, необходимого для создания канавки глубиной 0.1 мкм при стандартном потенциале.

Полисил trimetilenы для фототермопластической записи информации и изображения

Более прогрессивным, более совершенным способом записи информации и изображения с помощью обычного света или лазера (без использования электронного луча) является фототермопластический способ, основанный на поглощении света сенсибилизатором. В качестве донорного фрагмента выбрана карбазолильная группа. В работах [47] и [33] нами синтезированы силациклогубтаны с различными мостиками между атомами азота карбазолила (Crbz) и кремния силацик-

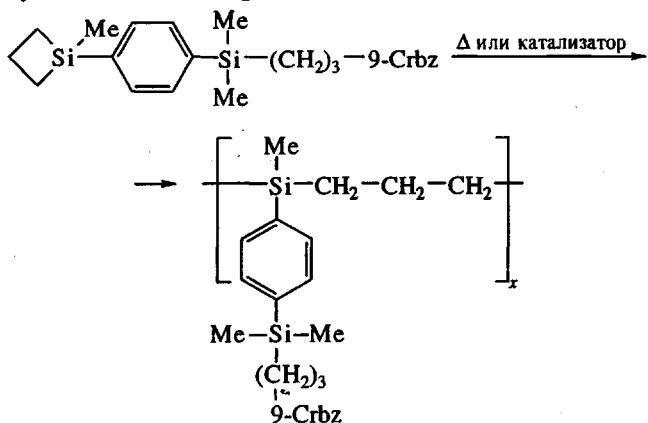
лобутана и осуществлена их полимеризация (термоинициировано и катализитически).



где $R = Me; R' = -(CH_2)_n - (n = 3 - 5), R = Ph; R' = -(CH_2)_n - (n = 3 \text{ и } 4)$.

Кроме того, термоинициированной и катализитической полимеризацией синтезированного

силациклогексанового мономера с триметиленсилилфениленовым мостиком получен соответствующий полисилитрилметилен



В работе [33] осуществлена также гомо- и со-полимеризация карбофункционального 1-метил-1-*n*-феноксифенил-1-силациклогексана и сополимеризация 1,1-ди-*n*-диметиламинофенил-1-силациклогексана с карбазолилсодержащим мономером и метилфеноксифенилсилациклогексаном. Использование при термоинициировании в качестве регулятора ММ высших спиртов или изменение количества катализатора (KOH) позволяет получать полимерные цепи нужной длины. При сенсибилизации 2,4,7-тринитрофлуореноном полученные полимеры образуют эффективные высокочувствительные регистрирующие слои. Известные кремнийорганические карбазолилсодержащие полимеры имеют цепь, состоящую из звеньев C—C—O—Si—O, которые медленно разрушаются при хранении за счет гидролиза по группе Si—O—C (например, [48]). Полученные карбазолилсодержащие полисилитрилметилены в этом отношении вполне стабильны (табл. 10). По другим характеристикам (чувствительность, дифракционная эффективность, светомодуляционная способность) эти полимеры как в голограмическом,

так и в электрофотографическом режиме находятся на уровне (и даже превышают его) широко используемого полиэпоксипропилкарбазола.

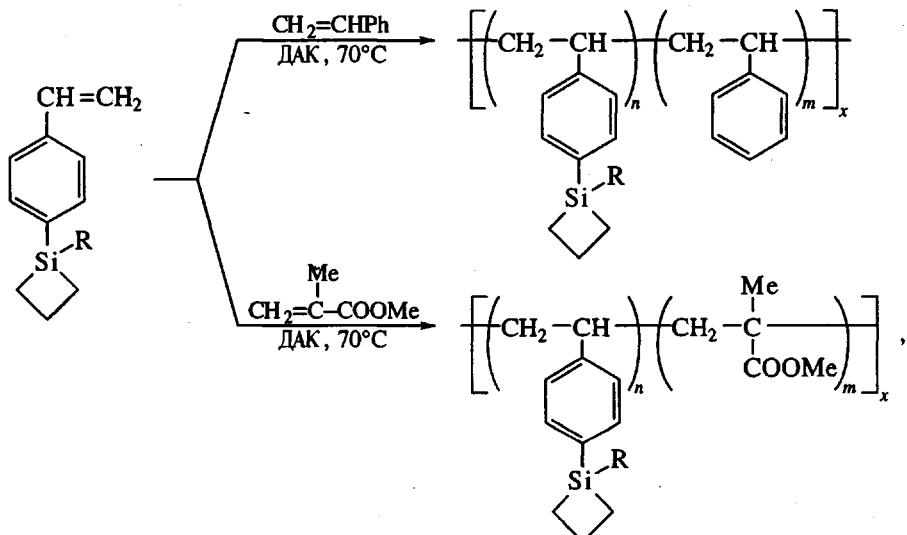
Полисилитрилметилены с триметилсилильными группами в обрамлении основной цепи

Триметилсилильные группы, вводимые в обрамление различных полимерных цепей, по-видимому, обусловливают, несмотря на весьма различное строение последних, мембранные свойства [49 - 54]. Широкие возможности управления свойствами полисилитрилметиленов путем варьирования природы заместителей представляют основу для реализации на базе этих полимеров высоких транспортных свойств. Для оценки влияния величины и природы мостика, отделяющего силитрилметиленовую цепь от триметилсилильной группы, нами синтезированы и подвергнуты полимеризации силациклогексаны общей формулы

$\text{Si}(\text{Me})-\text{R}-\text{SiMe}_3$, где R = CH₂, (CH₂)₃ и *n*-C₆H₄ [34]. В табл. 11 приведены некоторые свойства полученных полимеров.

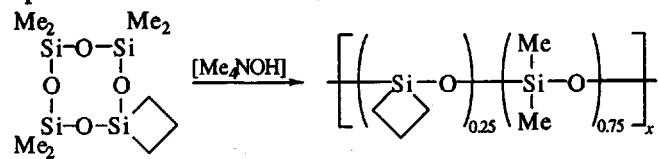
Полимеры на основе бифункциональных силациклогексановых мономеров

Способность силациклогексанов к термическому (без инициаторов) раскрытию кольца позволяет использовать их в качестве сшивающих (термоотверждающих) функций в полимерах других типов. Первым примером такого использования силациклогексанов явилась работа [55], в которой силациклогексансодержащее производное стирола было радикально заполимеризовано по винильной группе и образовавшийся полимер (или сополимер) термически отвержен по силациклогексановой группе



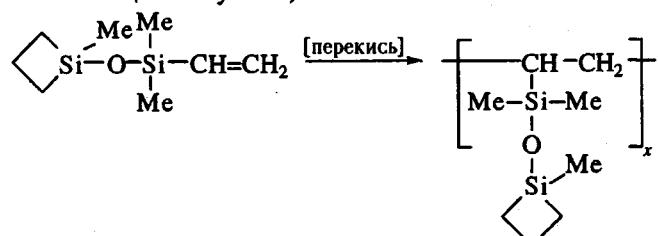
где R = Alk, Ar.

Позже для образования бифункциональных силациклобутановых мономеров была использована силоксановая связь [56]. В одном случае второй полимеризующейся функцией было циклоторасилоксановое кольцо



в другом – винильная группа (в составе винилди-

метилсилоксигруппы, связанной с атомом кремния силациклобутана)



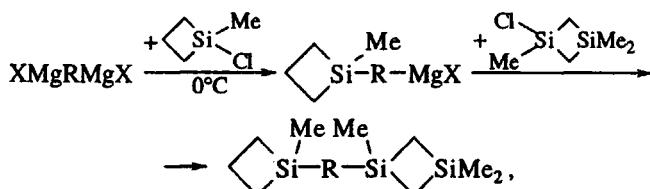
ММ образующихся полимеров не превышали 3.0×10^4 , а температура отверждения 150 - 250°C.

Таблица 10. Характеристики 9-карбазолилсодержащих полисилтриметиленовых фотопроводников

Формула звена	$M \times 10^{-3}$	Свойства материала							
		после изготовления				после хранения в течение года			
		голографический режим		электрофотографический режим		голографический режим		электрофотографический режим	
		чувствительность, $\text{м}^2/\text{Дж}$	ДЭ, %	чувствительность, $\text{м}^2/\text{Дж}$	СМС	чувствительность, $\text{м}^2/\text{Дж}$	ДЭ, %	чувствительность, $\text{м}^2/\text{Дж}$	СМС
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{Me} \quad \text{Ph} \end{array} \right]_{\text{Crbz}}$	2.5	0.7	15.0	0.7	0.9	Записанное изображение исчезает			
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_n\text{Crbz} \end{array} \right]$									
n = 3	2.8	1.0	17.0	0.6	1.0	1.0	17.0	0.6	1.0
n = 4	2.9	0.7	5.0	0.5	0.9	0.6	4.0	0.5	0.8
n = 5	3.6	0.6	4.0	0.5	0.9	0.5	4.0	0.5	0.8
$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_n\text{Crbz} \end{array} \right]$									
n = 3	3.8	2.5	12.0	0.8	0.9	2.3	10.0	0.8	0.8
n = 4	3.3	1.5	5.0	0.7	0.8	1.5	3.0	0.6	0.6
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$	3.1	0.8	3.0	0.5	0.6	0.6	3.0	0.5	0.4
Me-Si-Me $(\text{CH}_2)_3\text{Crbz}$									

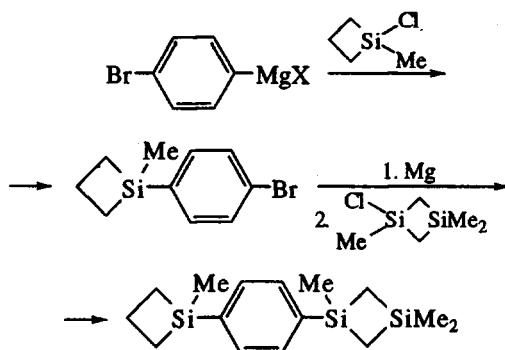
Примечание. ДЭ – дифракционная эффективность (отношение интенсивности светового потока в первом порядке дифракции к интенсивности полного потока, прошедшего через материал); СМС – светомодуляционная способность (отношение светового потока, выведенного из нулевого порядка при дифракции света на элементы эффективного изображения к величине светового потока, прошедшего через пленку).

Если в работах [55, 56] была использована инертность силациклогубанов к радикальным реагентам, то приводимые ниже примеры бифункциональных мономеров основаны на инертности дисилациклогубановой системы к воздействию литийорганических реагентов в неполярной среде. Нами синтезированы бифункциональные мономеры с моно- и дисилациклогубановыми группами, разделенными различными мостиками [57].

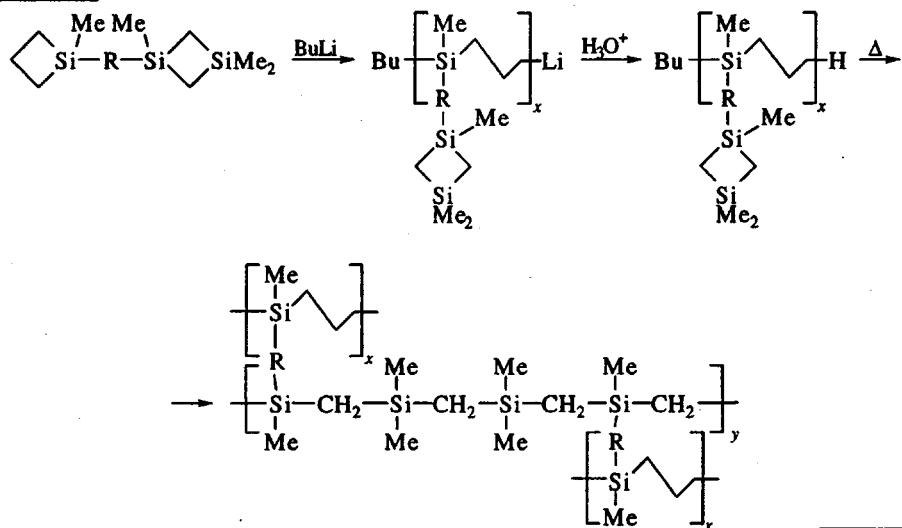


где R = $(\text{CH}_2)_4$, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2-$, $n\text{-C}_6\text{H}_4$. Синтез таких бифункциональных мономеров можно проводить последовательным взаимодействием соответствующих димагнийорганических производных с хлормоно- и хлордисилациклогубтанами в эфире при 0°C (как на схеме), либо (для

соединения с фениленовым мостиком) через мономагнийорганическое производное (с разделением стадий)



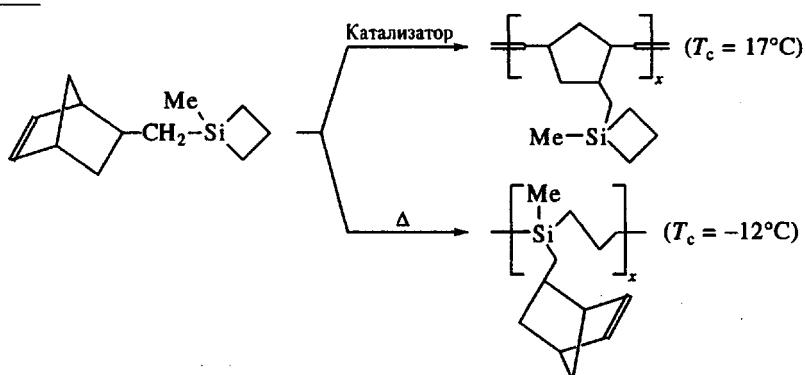
Полимеризация или сополимеризация на алкилах лития с моносилациклогексановыми мономерами или сопряженными диенами (или олефинами, типа стирола) может быть проведена в диапазоне температур -70°C ... $+80^{\circ}\text{C}$ в ТГФ или углеводородных растворителях



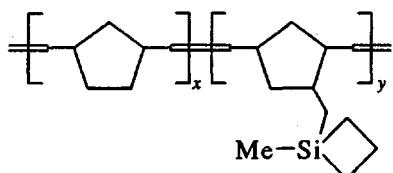
Таким образом, в этом способе можно использовать широкий круг мономеров различных типов, полимеризующихся по анионному механизму, в частности образующих при этом стереорегулярные блоки.

Наконец, в работе [35] мы получили бифункциональный силациклогутановый мономер, где второй полимеризующейся группой является норборнено-

вый бицикл. Этот бифункциональный мономер может быть селективно заполимеризован по обеим функциям, так как силациклогетановое кольцо устойчиво к действию ряда катализаторов метатезиса [58], а норборненовый бицикл устойчив к действию температур, при которых обычно происходит термоинициированная полимеризация силациклогетанов.



Первое направление на Ru- и W-содержащих гомогенных катализитических системах реализовано в варианте гомо- (как на только что приведенной схеме) и сополимеризации с норборненом. Сополимер содержал циклопентиленвиниленовые звенья преимущественно *транс*-конфигурации и силациклобутановые группировки в обрамлении основной цепи

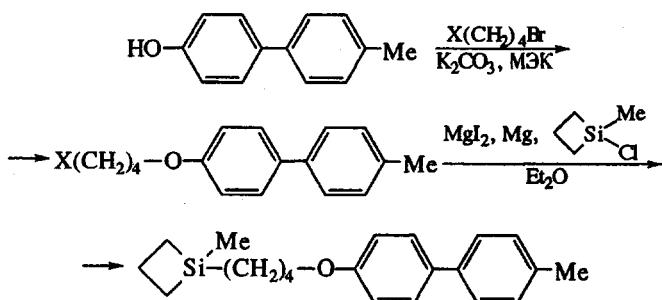


При 180 - 200°C этот сополимер полностью свшивается. Второе направление – термическая полимеризация силациклобутанового фрагмента также реализована как в гомо-, так и в сополимеризационном варианте.

В отличие от термической свивки первого полимера при нагревании изомерного ему второго до $T > 220^\circ\text{C}$ происходит выделение циклопентадиена (благодаря ретродиеновой реакции норборненового фрагмента) и образование у атома кремния аллильной группы.

Мезогенсодержащий полисилтриметилен

Уже отмеченные структурные особенности силациклобутанов, позволяющие вводить в молекулу различные заместители, дают возможность получить полисилтриметиленовые мезогенсодержащие полимеры. Нам удалось синтезировать силациклобутановый мономер с мезогенной группой бифенильного типа, отделенной от атома кремния тетраметиленоксидным мостиком [32]:



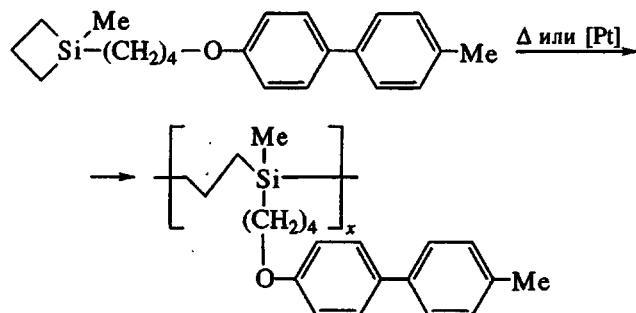
Последнюю стадию оказалось лучше проводить “one pot” (из-за плохого выхода Гриньярова реагента). В одной колбе сначала получали иодистый магний (реакцией магния с иодом в эфире), потом вносили все количество 1-метил-1-хлор-1-силациклобутана и при кипении эфира медленно добавляли бромбутоксибифенил. Такой способ позволил получить чистый (после хроматографирования на SiO_2) целевой продукт с выходом 33%. Полимеризация этого мономера осуществлена

Таблица 11. Некоторые свойства полисилтриметиленов с группами Me_3Si

R в мономере 	Метод полимеризации	Выход полимера, %	$M \times 10^4$	M_w/M_n
$-\text{CH}_2-$	Термический (175°C)	92.5	165.0*	1.06
	Катализатор H_2PtCl_6 (20°C)	88.0	12.0	–
$-(\text{CH}_2)-$	Термический (185°C)	90.0	143.0	1.20
	Катализатор H_2PtCl_6 (50°C)	76.0	–	–
$n\text{-C}_6\text{H}_4-$	Термический (200°C)	78.0	181.0	2.80
	Катализатор H_2PtCl_6 (20°C)	74.5	–	–

* $T_c = -50^\circ\text{C}$.

термически (235°C в массе) и катализически (H_2PtCl_6) в бензole или толуоле при 20°C



При термоинициировании образуется слабосшившийся полимер, а катализически удается получить полностью растворимый (бензол, толуол, CCl_4) полимер с выходом 86% и $M_w 1.84 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 2.9$).

Полимеры на основе силациклобутанов для использования в микроэлектронике

При обследовании возможностей применения полимеров на основе силациклобутанов для целей микроэлектроники нами использованы два подхода. Первый – это электронно-лучевая полимеризация силациклобутановых мономеров – осаждение полимеров из газовой фазы при электронном облучении. Второй подход – использование готовых (полученных термической или катализической полимеризацией силациклобутанов) полимеров в качестве резистов для создания различных микроэлектронных схем.

Электронно-лучевая полимеризация. Целью этого исследования являлось изучение зависимости

электрических свойств полимерных пленок на основе силациклобутанов от режимов электронно-лучевой полимеризации, структуры исходного силациклобутана и возможности изменения проводимости получаемых покрытий за счет внедрения в них металлической компоненты [59].

В качестве мономеров были исследованы 1-фенил-1- α -нафтил- и 1-метил-1- m -толил-1-силациклобутаны, а также для сравнения с силоксановым классом октаметилциклотрасилоксан. Было установлено, что при облучении электронами на поверхность осаждаются из газовой фазы сплошные полимеры, в которых одновременно происходит деструкция. Оказалось, что степень деструкции (на основании зависимостей напряжения U_2 от времени облучения при различных плотностях тока в пучке и постоянном ускоряющем напряжении в 1 кВ) образующейся пленки определяется скоростью ее роста и не зависит ни от плотности тока, ни от ускоряющего напряжения и возрастает при увеличении скорости роста пленки, происходящего за счет повышения давления паров мономера (что находит свое объяснение при допущении малых величин потока электронов f и в предположении постоянства вероятности десорбции отнесенной к 1 с).

Электропроводность пленок, полученных на основе толилметил- и фенилнафтилсилациклобутанов, существенно зависит от объемного прироста вещества на один электрон η в диапазоне $0.4 < \eta < 1.8 \text{ \AA}^3/\text{электрон}$. Для толилметилсилациклобутана вольт-амперные характеристики пленок линейны до значения $E = 3.0 \times 10^5 \text{ В/см}$ и энергии активации проводимости 0.175 эВ. При $\eta = 1.8$ удельная проводимость $\sigma = 2.5 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, при $\eta = 0.6 \text{ \AA}^3/\text{электрон}$ $\sigma = 2.6 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и при $\eta = 0.4 \text{ \AA}^3/\text{электрон}$ σ возрастает до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (при комнатной температуре). Аналогичные результаты были получены и для покрытий на основе фенилнафтилсилациклобутана. Их удельная проводимость при $\eta = 0.4 \text{ \AA}^3/\text{электрон}$ равнялась $1.2 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и энергия активации проводимости 0.19 эВ. Пленки при $\eta = 0.6$ и $0.8 \text{ \AA}^3/\text{электрон}$ обладали немонотонной зависимостью проводимости от температуры. Стабильные диэлектрические пленки из обоих силациклобутановых соединений также оказывается возможным получить при увеличении объемного прироста вещества на электрон для фенилнафтилсилациклобутана до 1.3, а для толилметилсилациклобутана до $1.8 \text{ \AA}^3/\text{электрон}$. Однако для этого оказалось необходимым поддерживать в процессе роста пленки ускоряющее напряжение равным U_2 для исключения зарядки поверхности растущей пленки. В отличие от силациклобутанов проводящие пленки на основе циклосилоксанового мономера не удается получить ни при каких значениях η .

Зависимость изменения электрических свойств от условий облучения и, следовательно, от характера образующихся структур определенным образом связана с изменениями химической структуры полимеров, которая изменяется под действием электронного облучения. Для изучения этих изменений полимеры (полученные химическим способом) были помещены в виде пленок толщиной 500 мкм на внутренней поверхности тонкостенных (~ 0.08 мм) отвакуумированных до 0.133 Па ампул из нержавеющей стали и облучены на линейном ускорителе электронным потоком ($U = 2.0 \text{ МэВ}$, доза $10^{17} \text{ электрон/см}^2$, 12°C). После облучения твердая и газовая фазы были проанализированы методами хромато-масс-спектрометрии, ЭПР и ИК-спектроскопии. Все полимеры оказались парамагнитными, окрашенными и не растворимыми в органических растворителях. 1-Метил-1- m -толил-1-силациклобутан заполимеризовался с $\sim 70\%$ -ным превращением, но полимер остался растворимым. Данные элементного анализа облученных полимеров показывают увеличение отношения Si/C.

В газовой фазе над облученными веществами были обнаружены для силоксанового полимера метан и этан, для фенилнафтилполисилитриметиlena бензол, нафталин, дифенил и следы пропилена и для мономерного метилтолилсилациклобутана – этилен и толуол. Очевидно, при облучении происходит отрыв различных фрагментов (водорода, метильных, фенильных и др. групп) с образованием радикалов, которые рекомбинируя образуют сплошные структуры. Спектральные исследования облученных материалов указывают на появление изолированных двойных связей и связей Si–H, что также с учетом парамагнитности образцов свидетельствует о процессах деструкции. Особенно важны для понимания процессов, происходящих при формировании пленок электронным лучом результаты облучения 1-метил-1- m -толил-1-силациклобутана. Одним из основных процессов при облучении молекулы силациклобутана является элиминирование этилена (это характерно для моносилациклобутанов при электронном ударе) и последующая полимеризация возникающих при этом частиц с образованием фрагментов Si–CH₂–Si, что подтверждается наличием в газовой фазе этилена и появлением в ИК-спектре интенсивной полосы $1050 - 1070 \text{ см}^{-1}$. Данный процесс сопровождается обычной полимеризацией моносилациклобутана – образованием силитриметиленовых звеньев и конденсационной полимеризацией по типу рекомбинации возникающих радикалов (в газовой фазе обнаружен толуол, а в облученном материале связи Si–H – полоса 2120 см^{-1}) и деструкцией основной цепи. Дальнейшее облучение и, следовательно, углубление этого комплекса процессов в зависимости от характера заместителей у атома кремния

Таблица 12. Чувствительность к электронному облучению и скорость травления кислородной плазмой некоторых кремнийорганических полимеров

Полимер	$M \times 10^{-3}$	Электронно-лучевая чувствительность*	Si, %	Скорость травления в кислородной плазме, Å/мин
	71.8	Отрицательного типа	37.8	19
	91.0	То же	37.8	19
	1010.0	»	37.8	19
	14.0	Отрицательного типа очень слабая до 100 мкКл		
	60.0	Отрицательного типа	39.0	17
	100.0	Нет чувствительности до 20 мкКл	35.0	15
	200.0	Отрицательного типа	25.0	15
	200.0	Отрицательного типа	22.0	24
	300.0	Нет чувствительности до 200 мкКл	28.0	18
	200.0	Нет чувствительности до 100 мкКл	23.0	19

* Электронно-лучевая чувствительность – доза ($\text{мкКл}/\text{см}^2$), соответствующая 80% начальной толщины полимерного слоя.

и параметров облучения в той или иной степени приближает полимер к предельной структуре, обусловливая свойства формируемой полимерной пленки.

Полисилтриметилены в качестве резистов для микроэлектронных схем. Воздействие электронного потока на уже готовые, полученные другими способами полимеры в сочетании с обработкой кислородной плазмой используют при изготовлении резистов и других элементов микроэлектронных схем, а также литографических форм. В этом случае главными параметрами являются чувствительность полимеров к электронному лучу (обычно в $\text{мкКл}/\text{см}^2$), скорость травления кислородной плазмой (в Å/мин), а также контрастность γ . Эти параметры связаны со способностью материала сшиваться или деструктировать под действием облучения и кислород-

ной плазмы, а следовательно, зависят от химического строения полимерного звена. Из числа кремнийорганических полимеров для этой цели использовали обычно полисилоксаны. Выполненные одним из авторов исследования [38, 60] позволили получить представление о зависимости наиболее важных параметров от химического строения различных кремнийорганических полимеров и оценить применимость полимеров на основе силациклогубтанов для этих целей. Было проведено, в частности, сравнение чувствительности к электронному лучу и относительных скоростей травления кислородной плазмой различных по строению гетероцепных кремнийорганических полимеров – полисилоксанов, полисилметиленов, полисилтриметиленов, полисиланов и полимеров, содержащих сильильные группы в обрамлении углеродной цепи (табл. 12).

Таблица 13. Некоторые электрофизические характеристики ряда гетероцепных полимеров на основе силациклогубтанов

Молекулярное строение полимеров и сополимеров	Способ выделения*	Si, %	$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{Ph} \end{array} \right]_x$, мол. %	$M \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Электронно-лучевая чувствительность, мкКл/см ²	Контрастность	Скорость травления, Å/мин
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]_x$	П	28.1	—	110.0	7.8	3.0	0.7	20
$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Ph} \end{array} \right]_x$	П Н	12.5 12.5	100 100	140.0 110.0	5.4 4.3	10.0 20.0	1.3 0.9	48
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_k \left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{Ph} \end{array} \right]_m$	Н	21.0	16.6	140.0	13.3	5.0	0.7	—
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_x$	Н	24.6 24.6 24.6 24.6	— — — —	6.9 75.0 120.0 230.0	18.5 7.0 9.2 —	13.0 6.0 7.0 0.5**	1.4 1.1 0.7 0.8	24 — — —
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \left(\begin{array}{c} \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right)_p \end{array} \right]_x$	П Н	21.1 20.0 18.6	14.1 25.0 50.0	55.0 48.0 57.0	6.9 3.6 4.6	6.5 6.0 11.0	1.18 1.25 1.2	— — —
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \right]_x$	П Н	38.9 38.9	— —	47.0 —	3.9 —	3.5 4.0	1.4 1.2	17 —
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \left(\begin{array}{c} \text{Si}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_p \left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right)_q \end{array} \right]_z$	П	22.8	50.0	130.0	3.3	5.0	1.0	—

* П – переосаждение в метанол, Н – вакуумирование (полимер не осаждался).

** При 20 кВ. Все остальные значения чувствительности получены при 25 кВ.

Большинство силметиленовых полимеров показывает некоторую чувствительность к электронному облучению (8 – 5 мкКл/см²). В противоположность этому поливинилтриметилсиликон совершенно не обладал электронной чувствительностью до дозы в 200 мкКл/см² (при проявлении толуолом изображение отсутствовало, в то время как имеющий такое же количество метильных групп в звене поли-1,1,3-триметил-1-силациклогубтан имеет достаточную электронную чувствительность). Из табл. 12 видно также, что устойчивость кремнийорганических полимеров к травлению кислородной плазмой зависит от содержания кремния и в большинстве случаев достаточна для использова-

ния их в двуслойной литографической схеме. Таким образом, полимеры на основе силациклогубтанов (как полисилметилены, так и полисилтриметилены) обладают необходимой чувствительностью к электронному лучу и достаточной устойчивостью к травлению кислородной плазмой.

В целях конкретного практического использования были изучены электронная чувствительность, стабильность к действию кислородной плазмы и литографические характеристики поли-1,1,3-триметил-1-силациклогубтана и полисилметилены и некоторых силметиленовых сополимеров (табл. 13).

Можно видеть, что количество метильных групп в звене полимера (при примерно одинаковых ММ и ММР) практически не влияет на величину электронной чувствительности в ряду полимерных структур полидиметилсилметиlena, поли-1,1,3- trimетил-1-силациклообутана и полидиметилсилметиlena. Можно полагать, что большая чувствительность полимера с тремя метильными группами в звене по сравнению с полидиметилсилтриметиленом обусловлена именно большим числом метильных групп в звене. Однако контрастность первого намного хуже, чем у полимера с четырьмя метильными группами. Чувствительность силтриметиленовых полимеров, несмотря на близость величин ММР, меняется почти в 50 раз и уменьшается с ММ. С другой стороны, их контрастность увеличивается с уменьшением ММ до значений 1.4 для полимера с $M_w = 6.9 \times 10^4$ и ММР 18.4.

Сополимеризация 1,1,3- trimетил-1-силациклообутана с 1,1-дифенил-1-силациклообутаном ($M = 5.5 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6.9$ при содержании дифенилсилтриметиленовых звеньев 14.1%) увеличивает контрастность от 0.7 (для гомополимера первого с $M = 1.2 \times 10^6$ и $M_w/M_n = 9.2$) до ~1.2 (для сополимера). Итак, полимеры, получаемые из силациклообутанов, термостабильны и чувствительны к электронному лучу. Образцы с ММ до 2×10^6 имеют чувствительность к электронному лучу 5 мКл/см^2 при 25 кВ. Контрастность резистов этого класса увеличивается с уменьшением ММ.

Полимеры на основе силациклообутанов в качестве малых добавок, понижающих гидродинамическое трение

В работе [64] исследовали понижение сопротивления трения, возникающего при течении углеводородов с добавками линейных высокомолекулярных полидиметилсилметиlena ($M \sim 7 \times 10^6$) и полидиметилсилтриметиlena ($M \sim 8 \times 10^6$). Установлено, что малые добавки этих полимеров уменьшают гидродинамическое трение углеводородов. Максимальный эффект по величине близок полиоксиэтилену и другим известным эффективным полимерам, но достигается при меньших концентрациях. На рис. 2 приведены кривые понижения сопротивления, возникающего благодаря растворению полидиметилсилметиlena в керосине Т-6 и толуоле. Концентрация этого полимера, необходимая для достижения максимума уменьшения сопротивления керосина, составляет 2×10^{-6} . Это ниже, чем оптимальная концентрация полиоксиэтилена такой же ММ в воде. Полидиметилсилтриметилен по концентрации примерно столь же эффективен, но имеет несколько более низкую деградационную стойкость. На рис. 3 показана деградационная стойкость полидиметилсилметиlena в керосине. Для сравнения на ри-

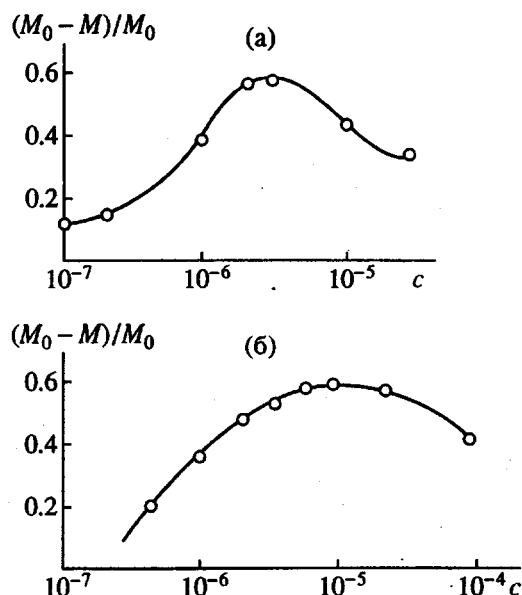


Рис. 2. Зависимость начального эффекта понижения сопротивления от концентрации полидиметилсилметиlena в керосине (а) и толуоле (б). M – начальный момент сопротивления, полученный при испытании раствора после установления заданного режима (~7 с после включения установки); M_0 – момент сопротивления растворителя.

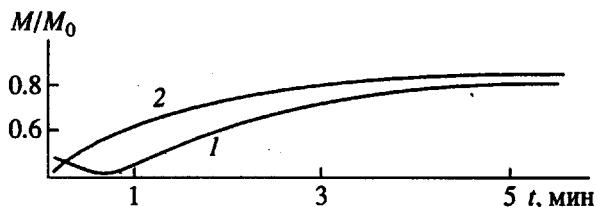


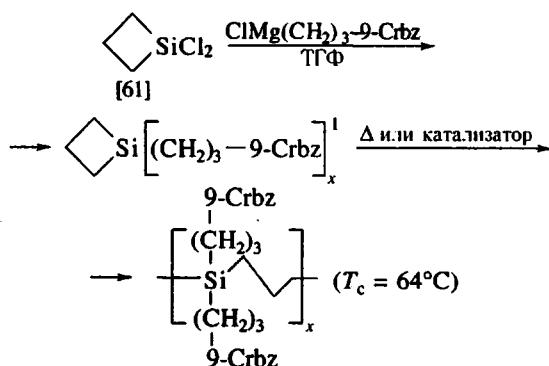
Рис. 3. Зависимость относительного момента трения от времени работы установки t при испытании раствора полидиметилсилметиlena в керосине (1) и полиоксиэтилена в воде (2). Концентрация растворов 5×10^{-6} .

сунке приведена деградационная кривая водного раствора полиоксиэтилена с $M = 8 \times 10^6$ (концентрация растворов 5×10^{-6}). Кривые показывают, что раствор полидиметилсилметиlena в керосине обладает большей деградационной стойкостью, чем раствор полиоксиэтилена в воде.

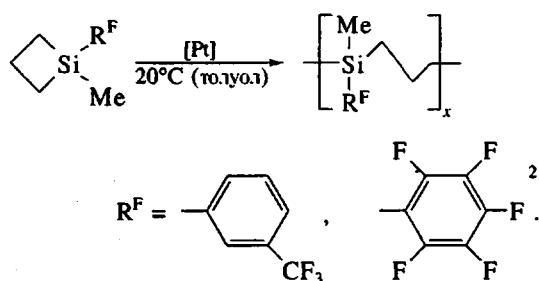
Некоторые новые гетероатомные полисилтриметилены

Полисилтриметилен с двумя карбазолилсодержащими заместителями, подобными рассмотренным выше, синтезирован с целью повышения содержания донорных карбазолильных групп на звене (и увеличения тем самым фоточувствительности и других характеристик) и повышения температуры

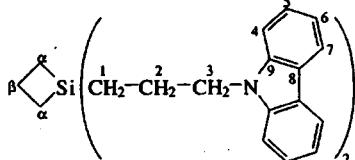
размягчения фотопроводящего материала



Карбофункциональные фторсодержащие моносилациклогубаны (как отмечено во введении) почти не активны в термоинициированной полимеризации из-за блокирующего действия диполей связей C–F. Однако полимеризация фторсодержащих силациклогубанов успешно протекает в присутствии комплексных соединений платины при комнатной температуре. Таким образом были получены полимеры из 1-метил-1-*m*-трифторметил-1-силациклогубана (синтез согласно работе [62]) и 1-метил-1-пентафторфенил-1-силациклогубана



¹ 1,1-Ди- γ -(9-карбазолилпропил)-1-силациклогубан



получен с выходом 81%. $T_{\text{пп}} = 125.5 - 127^{\circ}\text{C}$.

ПМР (δ , м.д., CDCl_3): 0.68 т (4H, SiCH_2), 0.87 м (4H, α - CH_2 цикла), 1.80 м (4H, SiCCH_2CN), 1.94 м (2H, β - CH_2 цикла), 4.17 т (4H, CH_2N), 7.19 т (2H, *n*-протоны карбазолила от N), 7.29 и 7.32 д (2H, *o*-протоны карбазолила от N), 7.41 т (2H, *n*-протоны карбазолила от C), 8.05 и 8.07 д (2H, *o*-протоны карбазолила от C).

Спектр ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 11.77 (C-I), 12.54 (C- α), 18.31 (C- β), 23.14 (C-2), 45.79 (C-3), 109.63 (C-4), 118.81 (C-6), 120.36 (C-7), 122.87 (C-8), 125.63 (C-5), 140.43 (C-9).

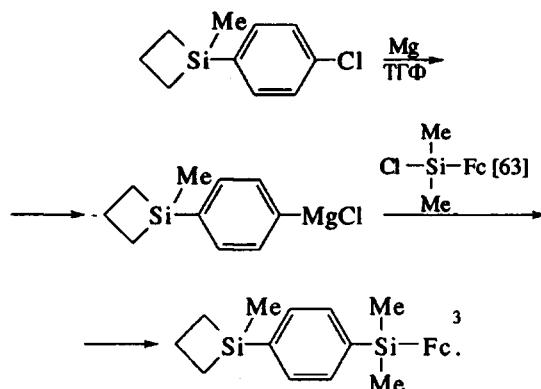
Масс-спектр, m/z (%): 486 [$\text{M}]^+$ (40.2), 458 [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (12.1), 180 [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NCH}_2]^+$ (100).

² 1-Метил-1-пентафторфенил-1-силациклогубан получен с выходом 73.5%. $T_{\text{пп}} = 108 - 109^{\circ}\text{C}$ (32 мм), $n_D^{20} = 1.4625$, $d_4^{20} = 1.2730$.

ПМР (δ , м.д., CCl_4): 0.63 с (3H, SiCH_3), 1.38 м (4H, α - CH_2 цикла), 2.23 м (2H, β - CH_2 цикла).

Выходы полимеров более 85%, $M_w = 2.6 \times 10^4$ и 1.83×10^4 соответственно. Температуры стеклования (по ДСК) составляют -25°C для полимера с трифторметилфенильной группой и -12°C для полимера с пентафторфенильной группой.

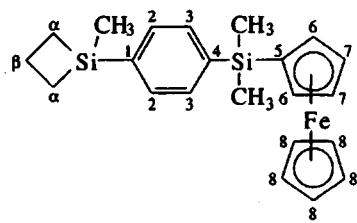
Мономер, содержащий ферроценовое ядро (Fc), был синтезирован по следующей схеме:



Полимеризация при 200°C привела к образованию с выходом 72% ферроценилсодержащего полисилитриметилена с $M = 2.15 \times 10^4$. Такой полимер может быть использован для записи информации через посредство комплексов, например с CBr_4 .

В табл. 5 были представлены силитриметиленовые полимеры с тетра- и пентаметиленовым обрамлением вокруг атома кремния [36, 37]. Здесь мы даем пример термоинициированной полимеризации силациклогубана спирановой структуры, имеющего на гетероатоме кроме четырехчленного

³ 1-Метил-1-*n*-ферроценилдиметилсиллилфенил-1-силациклогубан



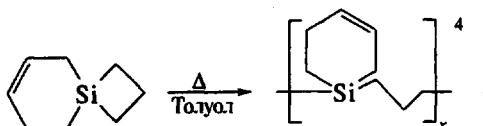
получен с выходом 42.5%. Масло с $n_D^{20} = 1.5985$.

ПМР (δ , м.д., C_6D_6): 0.43 с (3H, SiCH_3 цикла), 0.52 с (6H, CH_3SiCH_3), 1.16 м (2H, α -протоны цикла), 1.33 м (2H, α -протоны цикла), 2.22 м (β -протоны цикла), 4.00 с (5H, протоны незамещенного кольца ферроцина), 4.08 д (2H, α -протоны замещенного кольца ферроцина), 4.22 д (2H, α -протоны замещенного кольца ферроцина), 7.56, 7.58, 7.62, 7.64 квартет (4H, *n*-фенилен).

Спектр ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 0.46 (CH_3Si цикла), 1.68 (CH_3SiCH_3), 16.33 (C- α), 20.36 (C- β), 70.30 (C-8), 71.67 (C-5), 73.10 (C-6), 75.41 (C-7), 134.75 и 135.35 (C-2 и C-3), 140.96 и 143.12 (C-1 и C-4).

Масс-спектр, m/z (%): 406(43.1), 405(82.2), 404 [$\text{M}]^+$ (100), 389 [$\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (27.5), 376 [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (21.8), 361 [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_3]^+$ (13.6), 339 [$\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5]^+$ (6), 243 [$\text{Me}_2\text{SiFc}]^+$ (34.8), 186 [$\text{FcH}]^+$ (12.5), 121 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ (43.7), 56 [$\text{Fe}]^+$ (33.3).

силациклогексеновое кольцо



Синтезированный реакцией метатезиса мономер(4-силааспиро [3, 5]нонен-6) [58] при температуре полимеризации в массе более 150°C образует частично сшитый полимер. Растворимый полимер можно получить нагреванием бензольного раствора мономера (ММ полимера 4.31×10^4). Двойная связь в обрамляющем основную цепь цикле может быть использована для полимераналогичных превращений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог изложенному выше, можно сделать вывод о том, что особенности строения четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов (силациклогексенов) позволяют, с одной стороны, успешно осуществлять синтез их представителей с широким набором заместителей и, с другой стороны, проводить эффективную полимеризацию этих мономеров. Последнее обеспечивается большим выбором возможностей полимеризации – термически или под действием катализаторов различной природы. Главными достоинствами, характеризующими этот класс мономеров, являются возможности влияния на свойства полимеров путем вариации заместителей у атома кремния мономера, путем подбора сополимеров при сополимеризации силациклогексенов с себе подобными и мономерами других типов и возможность регулирования ММ полимеров. Получаемые на основе силациклогексенов полисилметилены и полисилтриметилены составили новый класс полимеров – гетероцепные поликремнийуглеводороды. Приведенные примеры практического использования демонстрируют перспективность этого класса полимеров в различных областях техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А., Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
2. a) Curry J. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. N. 8. P. 1686; b) Greber G., Mezinger L. // Makromol. Chem. 1960. B. 39. N. 2. S. 167; Полякова А.М., Сучкова М.Д., Вдовин В.М., Миронов В.Ф., Коршак В.В., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959. № 11. С. 2257; Петров А.Д., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959. № 5. С. 939; в) Wilson G.R., Nutzel A.M., Smith A.G. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. N. 3. P. 381; г) Коршак В.В., Полякова А.М., Сахарова А.А., Миронов В.Ф., Чернышев Е.А. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 9. С. 1370; д) Вдовин В.М.,
- ⁴ Выход растворимой фракции полимера при 150°C 26%. ПМР полимера (δ , м.д., ^{13}C): 0.39 - 1.65 м (2H, SiCH_2C цикла; 4H, SiCH_2C цепи; 2H, $\text{SiCH}_2\text{C}=\text{}$; 2H, SiCCH_2C), 2.2 м (2H, $\text{SiCCH}_2\text{C}=\text{}$), 5.65 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$).
3. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Лебедев Н.К., Ушаков Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 10. С. 1140.
4. Вилков Л.В., Кусаков М.М., Наметкин Н.С., Оппенгейм В.Д. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. № 4.
5. Алексанян В.Т., Кузьянц Г.М., Вдовин В.М., Гринберг П.Л., Кузьмин О.В. // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 2. С. 397.
6. Krapivin A.M., Mägi M., Svergun V.I., Zaharjan R.Z., Babich E.D., Ushakov N.V. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 190. № 1. P. 9.
7. Дьяченко О.А., Соколова Ю.А., Атовмян Л.О., Ушаков Н.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 9. С. 2060.
8. Дьяченко О.А., Соколова Ю.А., Атовмян Л.О., Ушаков Н.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1314.
9. Дьяченко О.А., Соколова Ю.А., Атовмян Л.О., Ушаков Н.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1030.
10. Бабич Э.Д., Позднякова М.В., Вдовин В.М., Наметкин Н.С. // Химия гетероциклических соединений. 1969. № 4.
11. Наметкин Н.С., Беспалова Н.Б., Ушаков Н.В., Вдовин В.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3.
12. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Алексин Н.Н., Сергеева М.Б., Полетаев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 6. С. 1434.
13. Полетаев В.А., Вдовин В.М., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 6. С. 1324.
14. Weyenberg D.R., Nelson L.E. // J. Organ. Chem. 1965. V. 30. № 8. P. 2618.
15. Bamford W.R., Lovie J.C., Watt J.A. // J. Chem. Soc. C. 1966. № 13. P. 1137.
16. Kriner W.A. // J. Polym. Sci. 1966. V. 4. № 2. P. 444.
17. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Полетаев В.А., Завьялов В.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 5.
18. Наметкин Н.С., Ушаков Н.В., Вдовин В.М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 29.
19. Полетаев В.А., Вдовин В.М., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 5. С. 1112.
20. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Зеленая А.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1088.
21. Наметкин Н.С., Оппенгейм В.Д., Завьялов В.И., Вдовин В.М., Пущевая К.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 9. С. 1547.
22. Наметкин Н.С., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 1153.
23. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Полетаев В.А., Завьялов В.И. А. с. 231810 СССР // Б. И. 1971. № 29; А. с. 224072 СССР // Б. И. 1971. № 10.
24. Nametkine N.S., Vdovine V.M. // J. Polym. Sci. 1963. № 3. P. 1043.
25. Фролов В.М., Завьялов В.И., Вдовин В.М. // Тез. докл. симпоз. "Структура, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами", Л.: Химия, 1967. С. 151.
26. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Финкельштейн Е.Ш., Яценко М.С., Ушаков Н.В. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 3. С. 207.
27. Salamone J.C., Fitch W.L. // J. Polym. Sci. A. 1971. V. 9. № 6. P. 1741.

28. Наметкин Н.С., Ушаков Н.В., Вдовин В.М. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 9. С. 1970.
29. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Завьялов В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 8. С. 1448.
30. Ушаков Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХСХ, 1973.
31. Радугина Ю.Е., Сахарова И.Н., Авилов Г.В., Успенский В.И., Наметкин Н.С., Каргин В.А., Вдовин В.М., Ушаков Н.В., Завьялов В.И., Зеленая А.В. А.с. 225015 СССР // Б.И. 1973. № 10.
32. Ушаков Н.В., Ярышева А.Ю., Тальрозе Р.В., Финкельштейн Е.Ш., Платэ Н.А. // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 5. С. 964.
33. Ушаков Н.В., Притула Н.А., Ребров А.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1437.
34. Финкельштейн Е.Ш., Ушаков Н.В., Притула Н.А., Андреев Е.А., Платэ Н.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 1. С. 223.
35. Финкельштейн Е.Ш., Ушаков Н.В., Портных Е.Б., Грингольц М.Л., Маковецкий К.Л., Бондаренко Г.Н., Островская И.Я., Филатова М.П., Андреев Е.А., Гольберг А.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 242.
36. Григорьев В.П., Ушаков Н.В. Некоторые вопросы физической кинетики твердых тел. Чебоксары, 1976. Вып. 2. С. 119.
37. Вдовин В.М. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНХСХ, 1968.
38. Babich E., Paraszczak J., Hatzakis M., Shaw J., Grenon B.J. // Microelectronic Eng. 1985. V. 3. № 3. P. 279.
39. Полетаев В.А., Вдовин В.М., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 6. С. 1324.
40. Наметкин Н.С., Полетаев В.А., Завьялов В.И., Вдовин В.М., Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Маковецкий К.Л., Выдрина Т.К., Голенко Т.Г. А.с. 322344 СССР // Б.И. 1971. № 36.
41. Levin G. Pat. 3527781 USA. 1970.
42. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Завьялов В.И., Гринберг П.Л. // Химия гетероцикл. соед. 1969. № 2. С. 357.
43. Ушаков Н.В., Вдовин В.М., Позднякова М.В., Притула Н.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2125.
44. Наметкин Н.С., Завьялов В.И., Ушаков Н.В., Полетаев В.А., Бейлин С.И., Вдовин В.М. А.с. 304834 СССР // Б.И. 1973. № 4.
45. Liao Ch.X., Weber W.P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 6. P. 1639.
46. Радугина Ю.Е., Сахарова И.Н., Авилов Г.В., Успенский В.И., Наметкин Н.С., Каргин В.А., Вдовин В.М., Ушаков Н.В., Завьялов В.И., Зеленая А.В. А.с. 228525 СССР // Б.И. 1973. № 5.
47. Радугина Ю.Е., Ушаков Н.В., Малахова И.А., Притула Н.А. А.с. 1680714 СССР // Б.И. 1991. № 36.
48. Гетманчук Ю.П., Соколов П.И. Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев, 1983. Вып. 14. С. 11.
49. Nametkin N.S., Topchiev A.V., Durgaryan S.G. // J. Polym. Sci. C. 1963. № 4. P. 105.
50. Bouchillour J., Farbe A., Faure A. Pat. 638264. USSR, 1970.
51. Takada K., Matsuya H., Masuka T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 5. P. 1605.
52. Бокарев А.К., Волков В.В., Калюжный Н.Э., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 117.
53. Kawakami Y., Sugisaka T., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 4. P. 685.
54. Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Ямпольский Ю.П., Островская И.Я., Портных Е.Б., Калюжный Н.Э., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 643.
55. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Гринберг П.Л., Бабич Э.Д. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 2. С. 358.
56. Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Бабич Э.Д. // Химия гетероцикл. соед. 1966. № 4. С. 630.
57. Ушаков Н.В., Беспалова Н.Б., Вдовин В.М., Бабич Э.Д. А.с. 518504. СССР // Б.И. 1976. № 23.
58. Ушаков Н.В., Портных Е.Б., Притула Н.А., Финкельштейн Е.Ш. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 12. С. 2797.
59. Elovikov S.S., Novojilov V.P., Ushakov N.V. // Thin Solid Films. 1979. V. 62. № 3. P. 303.
60. Babich E., Paraszczak J., Hatzakis M., Rishton S., Watson T.J., Grenon B., Linde H. // Microelectronic Eng. 1989. V. 9. № 4. P. 537.
61. Вдовин В.М., Наметкин Н.С., Гринберг П.Л. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 799.
62. Ушаков Н.В., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 7. С. 1686.
63. Rausch M.D., Schloemer G.C. // Org. Prep. Proc. 1969. V. 1. № 2. P. 131.
64. Белоконь В.С., Беспалова Н.Б., Вдовин В.М., Власов С.А., Калашников В.Н., Ушаков Н.В. // Инж.-физ. журн. 1979. Т. 36. № 1. С. 5.

Polymerization of Silacyclobutanes (Review)

N. V. Ushakov*, E. Sh. Finkel'shtein*, and E. D. Babich**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**IBM, Watson Research Center, New York 10598, USA

Abstract – The possibilities for the synthesis of various polysiltrimethylenes are considered. Thermal polymerization of silacyclobutanes is apparently a zwitterion process, where coordination of the active centers plays an important role. The rate of thermal polymerization is controlled by the activity of the positively charged part of a zwitterion. Various schemes of this process are discussed. New silacyclobutane monomers containing various heteroatomic substituents (carbazolyl-, ferrocenyl-, and fluoro-bearing aryls) were synthesized, their polymers were prepared, and some properties of the formed polymers were studied. Several examples of the practical use of the polymers prepared from silacyclobutanes are presented.