

УДК 541.64:539.2:547.245

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТИСИЛОКСАНА

© 1997 г. Ю. Э. Овчинников, Ю. Т. Стручков, М. И. Бузин, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.03.96 г.

Принята в печать 01.07.96 г.

Методом дифракции рентгеновских лучей исследована структура гексафенилциклотрисилоксана триклинической и ромбической модификации. Их кристаллические элементарные ячейки имеют следующие параметры: для триклинической $a = 12.890 \text{ \AA}$, $b = 15.060 \text{ \AA}$, $c = 16.549 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.98^\circ$, $\beta = 84.06^\circ$, $\gamma = 77.91^\circ$; для ромбической $a = 10.123 \text{ \AA}$, $b = 15.802 \text{ \AA}$, $c = 20.245 \text{ \AA}$. Сопоставление кристаллических структур обеих модификаций и полидифенилсилооксана показало принципиальную возможность протекания топотаксической полимеризации в триклиническом кристалле гексафенилциклотрисилоксана в наиболее плотных рядах молекул в направлении [121].

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что при твердофазной полимеризации гексафенилциклотрисилоксана (ГФЦТС) образуется высокомолекулярный кристаллический полидифенилсилооксан (ПДФС) [1]. Поскольку другие способы синтеза ПДФС, в частности полимеризация ГФЦТС в расплаве и в растворе [2–5], приводят к получению полимера с невысокой ММ (не выше 3.0×10^4) [5], более подробное изучение твердофазной реакции представляется вполне заслуживающим внимания. Дополнительный интерес к изучению твердофазной полимеризации ГФЦТС связан с тем, что это еще один случай перехода кристаллический мономер–кристаллический полимер и первый пример твердофазной полимеризации силоксановых циклов с образованием кристаллического полимера, так как описанная ранее полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС) [6, 7] и *цис*- и *транс*-три(метилфенил)циклотрисилоксана [7] в кристаллическом состоянии приводила к образованию аморфных полимеров.

Механизм твердофазной полимеризации мономеров является предметом интенсивного изучения достаточно давно, и основные достижения в этой области обобщены в ряде обзоров и монографий [8–11]. Один из центральных вопросов в этом исследовании – установление структурных особенностей твердофазной полимеризации. С одной стороны, полимеризация может быть топохимической реакцией, которая протекает через промежуточную стадию образования аморфного полимера, способного затем кристаллизоваться. С другой – она может носить топотаксический характер в том смысле, что кристаллическая решетка обра-

зующегося полимера контролируется и находится в соответствии с кристаллической решеткой мономера. Последний тип полимеризации достаточно редок и наиболее яркими его выражениями являются, по-видимому, полимеризация диацетиленов [8, 9] и триоксана [9, 11]. Естественно, что аналогичный вопрос возникает и при изучении твердофазной полимеризации ГФЦТС. Чтобы ответить на него, необходимо сопоставить кристаллические решетки ПДФС и ГФЦТС. Кристаллическая структура ПДФС изучалась ранее рядом авторов [12, 13]. Наши исследования показали, что ПДФС может кристаллизоваться в двух модификациях, одна из которых реализуется при твердофазной полимеризации [14]. ГФЦТС также может существовать в двух полиморфных модификациях: триклинической (ГФТ) и ромбической (ГФР) [15]. Кристаллическая структура ромбической модификации была исследована ранее фотометодом [16]. Структура триклинической модификации не была известна. Соответственно целью настоящей работы явилось изучение кристаллической структуры модификации ГФТ, уточнение структуры ГФР и сопоставление их с кристаллической структурой ПДФС в аспекте выяснения возможного механизма твердофазной полимеризации ГФЦТС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГФЦТС получали по описанной ранее методике [17] гидролизом дифенилдихлорсилана в ацетоне при комнатной температуре. Кристаллы ГФЦТС триклинической и ромбической модификаций одновременно выпадали при кристаллизации из раствора в ацетоне при медленном понижении

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные для триклиновой (ГФТ) и ромбической (ГФР) модификаций ГФЦГС, параметры гипотетической предшественницы полимерной ячейки в триклиновой модификации (ГФТ) и ячейки образующейся кристаллической модификации ПДФС

Параметр	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, град	β, град	γ, град	<i>V</i> , Å ³	Пространственная группа (<i>Z</i>)*	<i>d</i> , г/см ³
ГФТ (при 160 K)	12.890	15.060	16.549	83.98	84.06	77.91	3113	P1 (4)	1.269
ГФР (при 293 K)	10.123	15.802	20.245	90	90	90	3238	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (4)	1.220
ГФТ	9.68	9.74	33.53	90	90	80**	3114	(4)	1.270
ПДФС	10.2	10.2	9.9	90	90	90	1030	(1)***	1.280

* Число молекул в ячейке.

** Угол между плоскостями, определяемыми положением соседних молекулярных рядов (рис. 4). Остальные два угла ячейки условно считаются прямыми (не определяются положениями конкретных атомов).

*** Через ячейку проходит одна полимерная цепь, т.е. она содержит 4 звена Ph₂SiO.

температуры. При этом образовывались достаточно крупные кристаллы размером 2–4 мм, что позволило легко отделить кристаллы одной модификации от другой.

Рентгенодифракционные измерения проводили на дифрактометре Siemens P3/PC (λ MoK_α, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\max} = 52^\circ$ [ГФТ] и $2\theta_{\max} = 56^\circ$ [ГФР]) при 160 (ГФТ) и 293 K (ГФР). Всего измерено 11 128 (ГФТ) и 3927 (ГФР) отражений, структуры расшифрованы прямым методом и уточнены блок-диагональным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H в структуре ГФТ локализованы разностным синтезом и уточнены изотропно, в структуре ГФР они помещены в рассчитанные положения и уточнены с фиксированными расстояниями C–H и тепловыми параметрами $U = 0.08 \text{ \AA}^2$. Окончательные значения факторов расходности $R = 0.034$, $R_w = 0.037$ по 7304 отражениям с $I > 3\sigma(I)$ (структура ГФТ) и $R = 0.062$, $R_w = 0.062$ по 2392 отражениям с $I > 3\sigma(I)$ (структура ГФР). Все расчеты выполнены на ЭВМ IBM PC/AT по программам SHELXTL PLUS [18].

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2 на образцах массой 15 мг при скорости нагревания 8 град/мин.

Для рентгеновских исследований в больших углах использовали дифрактометр ДРОН-3 (режим отражения, спрессованные образцы ПДФС). Для получения текстуррентгенограммы ориентированного ПДФС применяли рентгеновскую камеру РКВ с плоскими кассетами (CuK_α-излучение, фильтрованное никелевой фольгой).

ГПХ-исследования ПДФС, полученного по методике [1] и очищенного от низкомолекулярной фракции, проводили в *o*-дихлорбензоле при 145°C

на жидкостном хроматографе "Waters 150-C" (при концентрации раствора 0.04 мас. %) с использованием ПС-стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура гексафенилициклотрисилоксана

Параметры кристаллической ячейки обеих модификаций представлены в табл. 1. Координаты ряда атомов Si и C, а также валентные углы поворота ψ Ph-кольца относительно соответствующих плоскостей C–Si–C, которые позволяют судить о взаимном расположении молекул ГФЦГС в кристаллических решетках обеих модификаций приведены в табл. 2 и 3¹. Определенные длины связей и валентные углы имели обычные для кремнийорганических соединений значения: длины связей Si–O и Si–C изменились в пределах 1.636–1.642 Å и 1.842–1.856 Å, а валентные углы O–Si–O, O–Si–C и Si–O–Si – в пределах 106.1°–107.7°, 109.0°–113.1° и 131.2°–133.2° соответственно.

Молекулы ГФЦГС, образующие кристаллы триклиновой и ромбической модификаций, имеют различные конформации (рис. 1, 2). Известно, что трисилоксановые циклы достаточно жесткие и всегда приблизительно плоские [19]. Наиболее отклоняющаяся от плоской ваннообразная конформация цикла В в структуре ГФТ характеризуется выходом атомов Si(1B) и O(2B) из средней плоскости остальных четырех атомов на 0.24 и 0.15 Å. Напротив, Ph-кольца, обрамляющие силоксановые циклы, обладают значительной свободой вращения, что, по-видимому, обуславливает не только существование полиморфизма, но и наблюдаемое различие конформаций кристаллографически независимых молекул А и В модификации ГФТ. Конкретно, конформация молекулы

¹ У авторов имеется полный список координат атомов, межатомных расстояний и валентных углов.

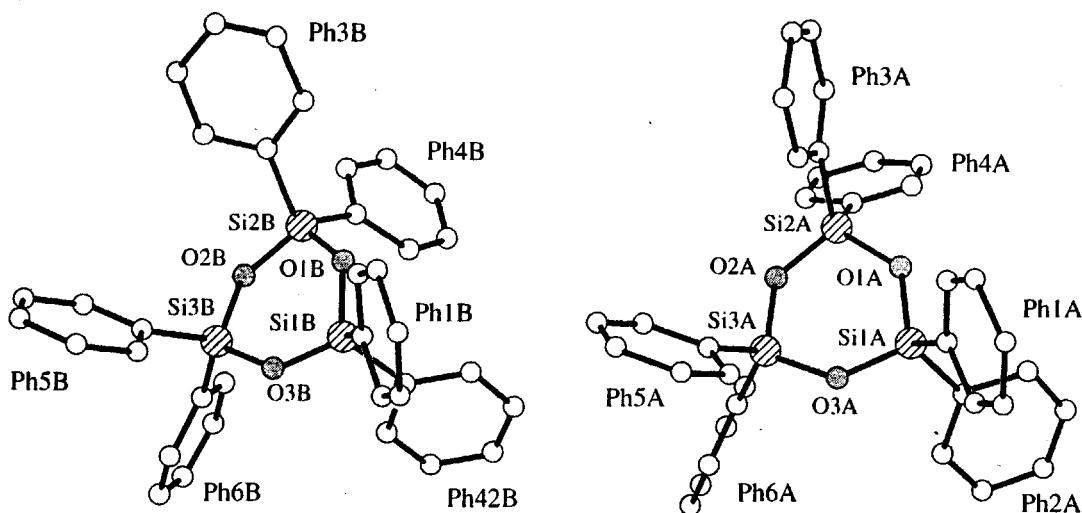


Рис. 1. Строение кристаллографически независимых молекул А и В в структуре ГФТ (атомы Н не показаны). Нумерация Ph-заместителей соответствует приведенной в табл. 3.

ГФЦС характеризуется набором углов поворота Ph-колец относительно средней плоскости гетероцикла. В табл. 3 приведены значения углов между плоскостями Ph-колец и проходящими через соответствующий атом Si и связанные с ним атомы С плоскостями, перпендикулярными гетероциклу. Эти углы более точно отражают ориентацию колец, поскольку изменяются в пределах 0° – 90° , тогда как для углов между кольцами и плоскостью цикла этот интервал составляет всего $\sim 55^\circ$ – 90° . В каждой из трех конформаций ориентация заместителей при двух атомах Si сходная, причем в кристалле ГФТ она близкая и в двух независимых молекулах А и В (Ph1, Ph2 и Ph5, Ph6).

Расположение третьей пары Ph-колец значительно отличается во всех трех наблюдаемых конформациях молекулы ГФЦС.

Отмеченные конформационные особенности объясняют не только резкое различие молекулярных упаковок в ГФТ и ГФР, но и псевдосимметрию в структуре ГФТ. Действительно, в ней кристаллографически независимые молекулы А и В оказываются связанными приближенной трансляцией $x - 0.5$, y , $z - 0.5$ (точная связь $x - 0.505$, $y + 0.011$, $z - 0.485$; для геометрических центров гетероцикла А, координаты представлены в табл. 2). На рис. 1 хорошо видны близость ориентации силоксановых циклов этих молекул, угол между плоскостями

Таблица 2. Координаты атомов ($\times 10^4$) в структуре ГФТ и ГФР

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
ГФТ							
Si(1A)	1558.6	7310.1	7639.7	Si(1)	2105	7792	8431
Si(2A)	987.2	8969.5	6473.3	Si(2)	2291	6896	7131
Si(3A)	539.5	7178.6	6125.7	Si(3)	3207	6028	8373
O(1A)	1427	8388	7308	O(1)	1937	7678	7629
O(2A)	647	8246	5929	O(2)	3025	6166	7574
O(3A)	1054	6805	6991	O(3)	2652	6890	8723
C(1A)	800	7215	8650	C(1)	480	8051	8801
C(7A)	2977	6738	7701	C(7)	3337	8627	8603
C(13A)	-191	9857	6732	C(13)	735	6457	6782
C(19A)	2042	9504	5901	C(19)	3462	7263	6489
C(25A)	-881	7081	6258	C(25)	2218	5098	8635
C(31A)	1299	6519	5296	C(31)	4976	5889	8571

Примечание. C₁, C₇, C₁₃, C₁₉, C₂₅, C₃₁ – атомы углерода, связанные с атомом Si в Ph₁, Ph₂, Ph₃, Ph₄, Ph₅, Ph₆-кольцах.

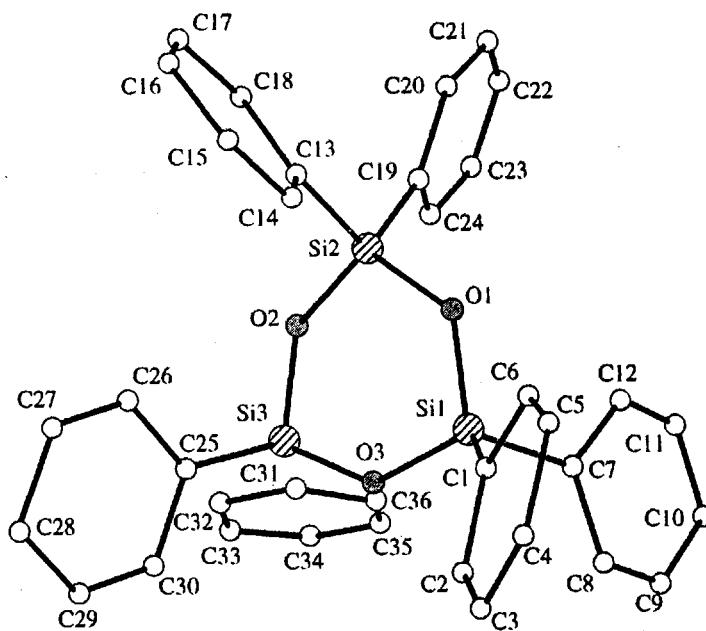


Рис. 2. Строение молекулы ГФЦТС в структуре ГФР (атомы Н не показаны).

которых составляет 10° , а также большое сходство в расположении двух из трех пар Ph-колец, при чем контакт молекул осуществляется именно этиими парами.

Наличие двух модификаций ГФЦТС ставит вопрос об их взаимных переходах. Кроме того, что такой вопрос интересен сам по себе, он важен и для выяснения механизма твердофазной полимеризации ГФЦТС. В связи с этим отметим, что оба вида кристаллов ГФЦТС могут быть получены одновременно при кристаллизации из раствора в ацетоне при медленном понижении температуры, а также при кристаллизации ГФЦТС из расплава всегда образуется триклиинная модификация.

Наши рентгенографические исследования при повышенных температурах показали, что при температурах выше 413 К ромбическая фаза不可逆地 переходит в триклиинную, хотя при помощи калориметрических измерений мы не смогли зарегистрировать этот переход. На ДСК-кривых, полученных для обеих модификаций, отсутствуют какие-либо тепловые эффекты в данной температурной области. Пик плавления расположен при 475 К (теплота плавления 67.2 Дж/г) и в связи с упомянутым выше полиморфным переходом его следует отнести к триклиинной модификации². Согласно рентгеноструктурным данным (табл. 1), плотность триклиинных кристаллов на 4% больше, чем ромбических, однако, учитывая низкую температуру (160 К) проведения соответствующего эксперимента, указанное различие вполне

может быть целиком обусловлено тепловым расширением (параметры ромбической фазы определены при 293 К). Этот факт позволяет предположить достаточную близость свободных энергий структур ГФТ и ГФР, что, по-видимому, и обуславливает совместную кристаллизацию из раствора триклиинной и ромбической фаз. Однако кристаллизация ГФЦТС из расплава в триклиинную модификацию означает, что по-крайней мере при повышенных температурах эта модификация более предпочтительна.

В классической монографии [20] сделан вывод о повышении симметрии молекулярных кристаллов при полиморфных переходах в направлении более высоких температур. Но соответствующие аргументы в пользу этого правила справедливы только в случае молекул с неизменной формой контактной поверхности. Молекула ГФЦТС имеет

Таблица 3. Углы поворота ψ Ph-колец относительно соответствующих плоскостей C-Si-C (град) в структурах ГФТ (для молекул А и В) и ГФР

Угол	ψ		
	ГФТ(А)	ГФТ(В)	ГФР
C1Si1C7/Ph1(C1...C6)	42	45	86
C1Si1C7/Ph2(C7...C12)	69	52	57
C13Si2C19/Ph3(C13...C18)	6	70	37
C13Si2C19/Ph4(C19...C24)	90	33	31
C25Si3C31/Ph5(C25...C30)	63	64	41
C25Si3C31/Ph6(C31...C36)	40	45	23

² Авторы работы [15] сделали вывод о совпадении температур плавления у обеих модификаций, не исследовав возможность полиморфного перехода.

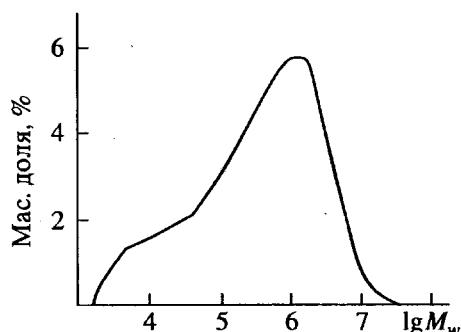


Рис. 3. Кривая элюирования ПДФС, полученного твердофазной полимеризацией ГФЦТС, инициированной KOH. Время реакции 34 ч. Конверсия ГФЦТС 87%.

несколько стерически ненапряженных конформаций, обусловливающих фактически одинаковую плотность упаковок с различной симметрией. Кроме того, ромбическая модификация имеет пространственную группу $P2_12_12_1$, в которой нет зеркальных плоскостей и осей второго порядка, особенно разрыхляющих высокосимметричные упаковки.

Очевидно, близость свободной энергии структур ГФТ и ГФР нарушается при температурах выше точки перехода. Это может быть связано со скачкообразным увеличением свободы вращения Ph-кольца в ромбической фазе. В таком случае об-

ратный переход ГФТ—ГФР, если он существует, при понижении температуры затруднен, даже если свободная энергия ГФР несколько ниже, поскольку требует существенного сдвига и переориентации молекул в целом, что невозможно при “замораживании” положений Ph-кольец в структуре ГФТ.

Описанные особенности строения кристаллических фаз ГФТ и ГФР весьма важны, если учесть, что твердофазная полимеризация ГФЦТС происходит только в триклинической фазе.

Полимеризация ГФЦТС в твердой фазе

Ранее нами была описана анионная полимеризация ГФЦТС при температуре 453 К, инициированная KOH [1]. Согласно приведенным выше данным, она может происходить в триклинической фазе ГФТ. При полимеризации образуется кристаллический ПДФС с достаточно высокой степенью кристалличности (порядка 50–60%) и определенное количество октафенилциклотетрасилоксана — около 20%. Кривая ГПХ для образца ПДФС, полученного по указанной методике [1] и освобожденного от низкомолекулярных циклов, представлена на рис. 3. Она указывает на бимодальный характер ММР. Дифрактограмма и текстуррентгенограмма такого образца полимера приведены на рис. 4. Эта кристаллическая модификация значительно отличается от известной ранее и исследованной в ряде работ другой кристаллической модификации ПДФС [12, 13]. Параметры

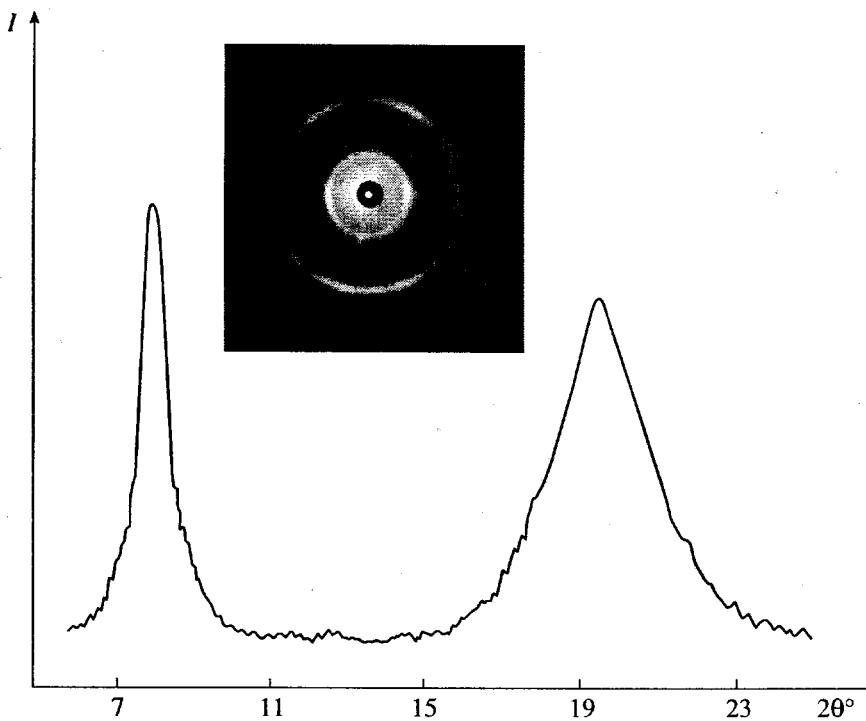


Рис. 4. Дифрактограмма и текстуррентгенограмма ПДФС, полученного твердофазной полимеризацией ГФЦТС.

элементарной кристаллической ячейки такой модификации недавно опубликованы нами [14] и приведены в табл. 1. Рассматриваемая кристаллическая форма полимера является в некотором роде характерным признаком твердофазной полимеризации ГФЦС в описанных условиях. Согласно работе [14], эта форма заметно разупорядочена в плоскости, перпендикулярной осям макромолекул, при соблюдении достаточно строгой периодичности вдоль их осей.

Отметим также, что указанная кристаллическая форма ПДФС при нагревании до 503 К переходит в мезоморфную фазу, при рекристаллизации из которой образуется другая кристаллическая форма, явившаяся предметом исследования в упомянутых выше работах [12, 13].

Сопоставление структур ГФЦС и ПДФС

Необходимым условием топотаксической полимеризации является наличие в кристалле кристаллографических направлений, вдоль которых линейная плотность молекул достаточно высока. При соблюдении данного условия в качестве структурного фактора, определяющего возможность протекания такой твердофазной реакции, часто рассматривают максимально допустимые для этого межмолекулярные расстояния в кристалле [9]. Большая теплота полимеризации может иногда компенсировать весьма значительные, на первый взгляд, стерические затруднения, связанные с необходимым для полимеризации изменением расположения молекул в рядах. В таких случаях как геометрический, так и энергетический факторы контролируют возможность твердофазной полимеризации в кристалле мономера. Поскольку энталпия полимеризации ГФЦС, по-видимому, невысока (энталпия полимеризации в растворе ГМЦС равна -23.2 кДж/моль, а *цис*- и *транс*-три(метилфенил)циклотрисилоксана составляет -25.4 кДж/моль [7]), геометрические соображения должны быть определяющими в анализе возможности топотаксического характера реакции в кристалле этого силоксанового цикла. Такой анализ можно легко провести, поскольку известны параметры решетки образующейся кристаллической фазы ПДФС.

Период идентичности для этой кристаллической фазы равен 9.9 Å (табл. 1). Так как плотность полимера указывает на присутствие четырех звеньев $\text{Ph}_2\text{Si}-\text{O}-$ в этом периоде [14], следовательно, на три таких звена приходится интервал 7.5 Å вдоль оси с элементарной ячейки ПДФС. Наиболее плотные ряды ГФЦС в кристалле ГФТ вытянуты в направлении [121] и состоят из чередующихся пар молекул А и В (рис. 5). На одну молекулу, т.е. три звена $\text{Ph}_2\text{Si}-\text{O}-$, в них приходится интервал 8.38 Å. Таким образом, при полимериза-

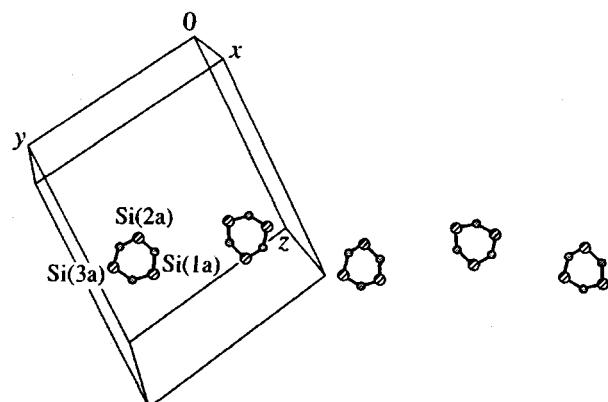


Рис. 5. Расположение силоксановых циклов молекул ГФЦС в наиболее плотных рядах структуры ГФТ.

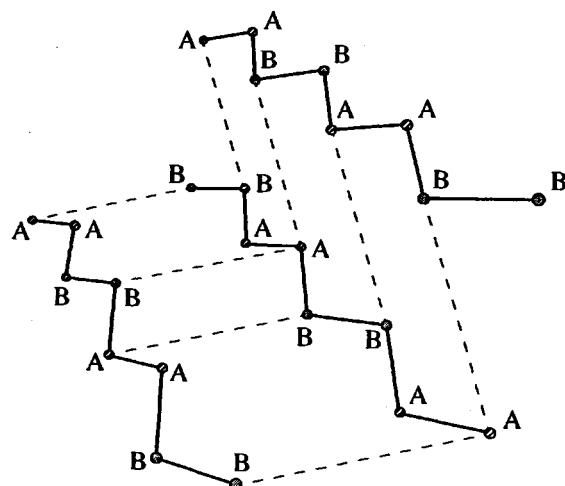


Рис. 6. Схема взаимного расположения плотнейших молекулярных рядов в структуре ГФТ. Обозначены геометрические центры гетероциклических молекул типа А и В. Штриховыми линиями показаны кратчайшие расстояния 9.0–9.7 Å между молекулами соседних рядов.

ции вдоль указанного направления соответствующий кристаллографический период должен уменьшиться всего на 10%. При выборе направления периода с вдоль [121] с сохранением постоянного объема элементарной ячейки можно выделить неприведенную ячейку (Γ) кристалла ГФЦС с параметрами, указанными в табл. 1. Ее можно рассматривать как гипотетическую предшественницу элементарной ячейки кристаллического ПДФС. Параметр c в такой ячейке, естественно, втрое больше, чем в полимере, поскольку ячейка Γ содержит четыре молекулы ГФЦС (12 звеньев $\text{Ph}_2\text{Si}-\text{O}-$). Параметры a и b в Γ всего на $\sim 5\%$ меньше, чем межцепные расстояния в полимере (рис. 6), поэтому плотность полимера должна быть почти такой же, как и у триклиновой фазы

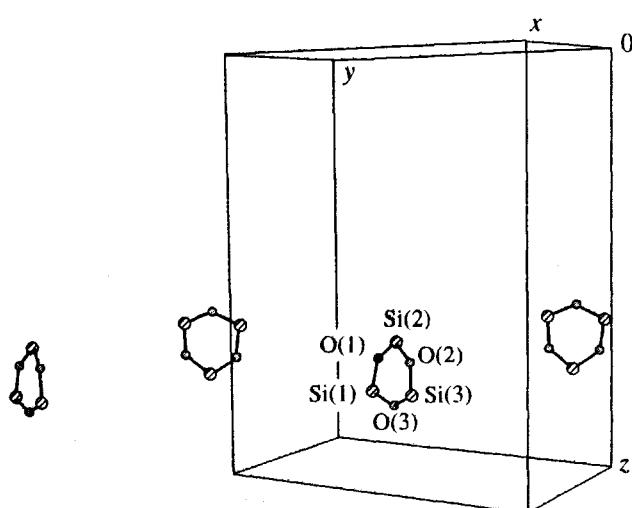


Рис. 7. Расположение силоксановых циклов молекул ГФЦС в наиболее плотных рядах структуры ГФР.

ГФЦС. На самом деле с учетом теплового расширения плотность полимерных кристаллов на 4–5% выше, что в принципе может благоприятствовать термодинамической выгодности полимеризации триклинических кристаллов.

Во всех других рядах молекул структуры ГФТ приходящиеся на молекулу интервалы составляют более 9.5 Å. Соответственно при осуществлении полимеризации изменение размера кристалла вдоль этих рядов должно составить более 20%, что маловероятно.

В кристалле ГФР наиболее плотные молекулярные ряды имеют направление [110] и линейную плотность – одна молекула на 9.38 Å (рис. 7). Полимеризация вдоль них, как и вдоль упомянутых последними рядов в структуре ГФТ, повышает линейную плотность почти на 20%. Кроме того, вследствие больших значений углов между направлением ряда и плоскостями гетероциклов кратчайшие расстояния между атомами Si и O соседних в ряду молекул резко увеличены по сравнению с рассмотренным выше рядом в триклинической модификации: 7.5 против 5.7–6.3 Å. Эти данные свидетельствуют о невозможности топотаксической полимеризации в кристалле ГФР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление структуры триклинической и ромбической кристаллических модификаций ГФЦС со структурой ПДФС, возникающей при анионной твердофазной полимеризации этого силоксанового цикла, указывает на принципиальную возможность топотаксической полимеризации в триклинической модификации. В то же время упомянутый выше высокий выход (~20%) ОФЦС при анионной

полимеризации ГФЦС при 453 K в присутствии KOH, который следует скорее всего отнести к деполимеризации незакристаллизованных молекул ПДФС, предполагает, что рост по крайней мере части цепей происходит в аморфной фазе и что соответственно полимеризация и кристаллизация протекают последовательно. По-видимому, твердофазная полимеризация ГФЦС может происходить по обоим направлениям одновременно, и соотношение между ними определяется условиями полимеризации. Этим можно объяснить бимодальный характер молекулярно-массового распределения ПДФС на рис. 3, относя образование низкомолекулярной фракции к топотаксическому направлению полимеризации, поскольку в данном случае существует высокая возможность окклюзии активного центра полимеризации (концевой силанолятной группы –Si–OK) в кристаллической фазе и соответственно прекращения роста цепи.

Принципиальная возможность топотаксической полимеризации ГФЦС открывает дополнительные перспективы для сведения к минимуму обратной реакции деполимеризации при твердофазном синтезе высокомолекулярного ПДФС. Однако для более тонкого и успешного регулирования этого процесса необходимо дальнейшее исследование влияния на него дефектности и морфологии кристаллов ГФЦС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свищунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
- Ibemezi J., Gvordic N., Keumtin M., Lynch M.J., Meier D.J. // Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 2. P. 18.
- Bostik E.E. // Polym. Prepr. 1969. V. 10. № 2. P. 877.
- Жданов А.А., Тартаковская Л.М., Копылов В.М., Василенко Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т.27. № 10. С. 2090.
- Lee M.K., Meier D.J. // Polymer. 1993. V. 34. № 23. P. 4882.
- Андраник А.А., Хананашвили Л.М., Завин Б.Г., Кузнецова А.Г., Голубцов С.А., Иванов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 637.
- Андраник А.А., Годовский Ю.К., Свищунов В.С., Папков В.С., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1326.
- Encelmann V. // Lect. Notes. Phys. 1980. V. 113. P. 19.
- Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1368.
- Шкловер В.Е., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 8. С. 1282.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
- Дубчак И.А., Бабчиницер Т.М., Казарян Л.Г., Тартаковская Л.М., Василенко Н.Г., Жданов А.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 65.

13. Grigoras S., Qian C., Crowder C., Harkness B., Mita I. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 22. P. 7370.
14. Папков В.С., Герасимов М.В., Бузин М.И., Ильина М.Н., Казарян Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1687.
15. Hyde J.F., Frevel L.K., Nutting H.S., Petrie P.S., Purcell M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. № 3. P. 488.
16. Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 291.
17. Toshio Takiguchi // *J. Organ. Chem.* 1958. V. 23. № 4. P. 1216.
18. Robinson W., Sheldrick G.M. SHELX. In: Crystallographic Computing-Techniques and New Technologies. Oxford: Oxford Univ. Press, 1988.
19. Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 518.
20. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.

The Crystal Structure and Solid-State Polymerization of Hexaphenylcyclotrisiloxane

Yu. E. Ovchinnikov, Yu. T. Struchkov, M. I. Buzin, and V. S. Papkov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—The structure of triclinic and orthorhombic crystals of hexaphenylcyclotrisiloxane was studied by X-ray diffraction. The unit cell parameters are as follows: triclinic, $a = 12.890 \text{ \AA}$, $b = 15.060 \text{ \AA}$, $c = 16.549 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.98^\circ$, $\beta = 83.98^\circ$, $\gamma = 77.91^\circ$; orthorhombic, $a = 10.123 \text{ \AA}$, $b = 15.802 \text{ \AA}$, $c = 20.245 \text{ \AA}$. A comparison of the two crystal structures with that of poly(diphenylsiloxane) showed that a topotactic polymerization may, in principle, occur in the most closely packed rows of molecules in the [1̄2̄1] direction of a triclinic hexaphenylcyclotrisiloxane crystal.