

УДК 541.64:547.1'128

ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИОРГАНОКАРБОСИЛОКСАН С НАПРЯЖЕННЫМ ДИСИЛАБУТАНОВЫМ ЦИКЛОМ¹

© 1998 г. Т. В. Астапова*, Е. В. Конюхова**, Н. Н. Макарова*

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

**Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 24.12.97 г.

Принята в печать 01.07.98 г.

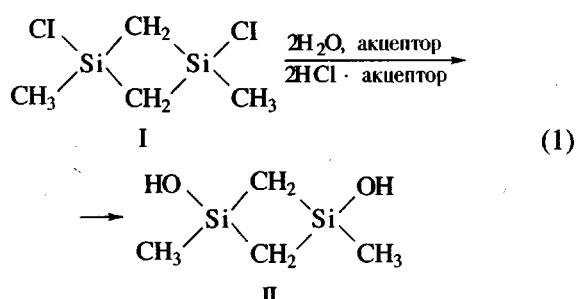
Реакцией гетерофункциональной поликонденсации 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дисиляциклогубутана и аналогичного 1,3-дигидроксипроизводного синтезирован первый представитель циклолинейных полиорганокарбосилюксанов на основе дисиляциклоалканов – поли(1,3-дисиляциклогубутан-1,3)диол. Строение полимера подтверждено методами спектроскопии ЯМР¹H, ЯМР²⁹Si и ИК-спектроскопии.

В литературе сообщали о синтезе моносиляциклогубутанов и дисиляциклогубутанов с различными органическими заместителями. Установлено, что они являются напряженными системами, поэтому легко полимеризуются как термически, так и в присутствии катализаторов разной природы с образованием линейных карбосилюксановых полимеров [1, 2]. Для полисилметиленов и полисилтриметиленов показана перспективность их использования для электронной записи информации [3]. Сведений о синтезе циклолинейных полиорганокарбосилюксанов и их свойствах значительно меньше и они относятся к циклолинейным полиорганокарбосилюксанам, звенья которых построены из органоциклиосилюксанов, соединенных между собой этиленовыми мостиками [4–6] или бис-(диметилсилилфениленовыми) фрагментами [7, 8]. Данные о синтезе карбосилюксановых полимеров с 1,3-дисиляциклогубутановыми или дисиляциклоалкановыми фрагментами в линейной цепи в литературе отсутствуют.

Мы исследовали возможность получения циклолинейных поликарбосилюксанов с напряженными 1,3-дисиляциклогубутановыми звеньями с целью изучения в дальнейшем влияния конформации дисиляциклоалкановых фрагментов с разным чис-

лом метиленовых групп на возможность изменения структуры полимерной цепи от спирали через плоский зигзаг к планарной слоевой упаковке. Такой тип полимеров интересен в свете изучения гидрофильно-гидрофобных свойств в монослоях на различных подложках и сопоставлению со свойствами полисилюксанов и поликарбосилюксанов с различным соотношением Si–C : Si–O в главной полимерной цепи.

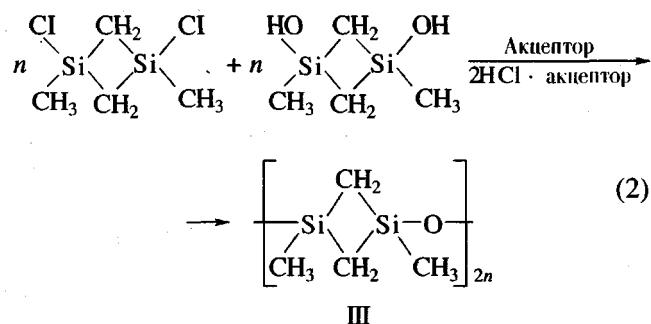
Для получения циклолинейного карбосилюксанового полимера и изучения свойств синтезирован 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дисиляциклогубутан (I) по методике [9] и получен соответственно 1,3-диокси-1,3-диметил-1,3-дисиляциклогубутан (II)



Структура соединений I и II подтверждена методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА [10].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32645а и 96-15-97440).

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации соединения I с соединением II в присутствии пиридина (как акцептора HCl) по приведенной ниже схеме получен циклолинейный метилкарбосилоксановый полимер III с выходом 70%, полностью растворимый в органических растворителях.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поли(1,3-диметил-1,3-дисила- цикlobутан-1,3)диила

Физико-химические константы исходного соединения I соответствуют опубликованным ранее [9]. Соединение II получено нами впервые реакцией гидролиза; $T_{\text{пл}} = 81\text{--}82^\circ\text{C}$ [10]. ЯМР ^1H (400 МГц, 25°C , $(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{CCl}_4$), $\delta = 0.21, 0.27$ м. д. ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 0.28, 0.34 м. д. (CH_2), 4.78, 4.85 м. д. ($\text{Si}-\text{OH}$); ЯМР ^{29}Si 2.22, 5.04 м. д. ИК (КBr), $\nu, \text{ см}^{-1}$: 945 (SiCH_2Si), 1252 (SiCH_3), 1047 (SiO), 1400 (CH_2), 3200–3400 (OH), 3670 ($\text{OH}_{\text{своб}}$, раствор CCl_4 , $c = 0.005$ моль/л).

Циклолинейный поликарбосилоксан III получали взаимодействием 0.222 г (1.499 ммоля) соединения I в 1.5 мл диэтилового эфира с 0.280 г (1.516 ммоля) соединения II в 2.6 мл диэтилового эфира в присутствии 0.242 г (3.10 ммоля) пиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 40°C , затем разбавляли 6 мл эфира, отфильтровали от осадка. Раствор полимера промывали водой, растворитель удаляли вакуумированием. Получили 0.27 г (70%) продукта в виде прозрачного, бесцветного, нетекучего эластичного полимера с $\eta_{\text{уд}} = 0.21$. Переосаждением из бензольного раствора полимера этанолом с последующим высушиванием при 50°C в вакууме выделили 0.23 г соединения III, $[\eta] = 0.25$ дL/g, $M_w/M_n = 2.5$.

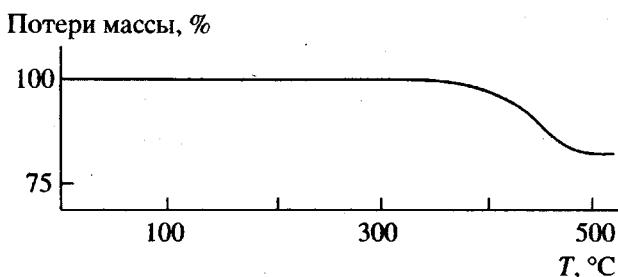
Аппаратура и методика измерений

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si получали на спектрометре "Bruker WP-200SY" (растворитель $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$). Рабочая частота для ядер ^1H и ^{29}Si составляла 200.13 и 39.76 МГц соответственно. Спектры ^{29}Si регистрировали с импульсным подавлением протонов, без эффекта Оверхаузера, частота повторений 25–30 с. ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord M-82", используя образцы в таблетках с КBr. T_c определяли на калориметре "Perkin-Elmer DSC-7" по обычной методике. Термогравиметрический анализ проводили на приборе TG-50 фирмы "Mettler", газ-носитель – гелий, расход 50 $\text{cm}^3/\text{мин}$, навеска 5мг. ГПХ-исследования выполняли на жидкостном хроматографе фирмы "Waters" с использованием детектора дифференциального дифрактометра R401 на линейной колонке "Chrompack Microgel-5 mixed", $L = 250$ мм, $d = 7.7$ мм; растворитель толуол, скорость подачи 1.0 мл/мин, температура 20°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре полимера III присутствуют полосы, характерные для связи $\text{Si}-\text{CH}_3$ в области 1255 и 2900 cm^{-1} , сохраняются полосы, свойственные группам $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ в напряженном дисилацикlobутановом кольце в области 925 cm^{-1} и в области 1338 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям CH_2 в группировке $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, что указывает на сохранение дисилацикlobутановых фрагментов в полимере. Появляется интенсивная полоса в области 1030 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). В спектре ЯМР ^{29}Si в области $-2.4\text{--}2.7$ м. д. присутствует квартет, свидетельствующий об образовании четырех возможных сочетаний диад *транс-транс*, *цик-транс*, *цик-цик* и *транс-цик* 1,3-диметил-1,3-дисилацикlobутановых фрагментов в цепи.

Методом ДСК для полимера III определена $T_c = -59^\circ\text{C}$. По данным ТГА при скорости нагревания 5 град/мин в токе гелия деструкция полимера начинается при 360°C . Потери массы при 560°C не превышают 18%, при этом кривая потерь не имеет S-образного характера, типичного для деполимеризационных процессов (рис. 1). Продукт после пиролиза представляет собой белый порошок. ИК-спектр продукта пиролиза подтверждает присутствие полос поглощения в области 1080–1120 и 700 cm^{-1} , характерных для связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{C}$ соответственно; полосы поглощения,



Кривая ТГА полимера III при скорости нагревания 5 град/мин в атмосфере гелия.

относящиеся к связи Si—CH₃ и группам CH₃, отсутствуют, что хорошо согласуется с потерями массы (18%), которые можно отнести к образованию метана или этана в процессе деструкции и кремнийкарбидоксида, как продукту пиролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kricheldorf H.R. Silicon of Polymer Synthesis. Berlin: Springer, 1996. Ch. 4.2. P. 251.
2. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Бабич Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 35. № 3. С. 470.
3. Babich E., Paraszczak J., Hatzakis M., Shaw J., Grenon B.J. // Microelectronic Eng. 1985. V. 3. № 3. P. 279.
4. Жданов А.А., Астапова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 626.
5. Астапова Т.В., Макарова Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1442.
6. Astapova T.V., Makarova N.N. // Book Abstrs XI Intern. Symp. Organosilicon Chemistry. Montpellier, France, 1996. PA49.
7. Твердохлебова И.И., Кузнецов Д.В., Перцова Н.В., Котов В.М., Пряхина Т.А., Брагина Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1278.
8. Твердохлебова И.И., Пряхина Т.А., Перцова Н.В., Меньшов В.М., Брагина Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 683.
9. Kriner W.A. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 6. P. 1601.
10. Lyssenko K.A., Astapova T.V., Antipin M.Yu., Makarova N.N. // Mendeleev Commun. (in press).

Cyclolinear Poly(organocarbosiloxane) Bearing a Strained Disilabutane Ring

T. V. Astapova*, E. V. Konyukhova**, and N. N. Makarova*

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

** State Research Center, Karpov Research Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Poly(1,3-disilacyclobutane-1,3-diyi), the first representative of the cyclolinear poly(organocarbosiloxane) family based on disilacycloalkanes, was synthesized by heterofunctional polycondensation of 1,3-dichloro-1,3-dimethyl-1,3-disilacyclobutane and an analogous 1,3-dihydroxy derivative. The structure of the polymer was studied by ¹H and ²⁹Si NMR and IR spectroscopies.