

УДК 541.64:547.245

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ В СИНТЕЗЕ ОЛИГОЦИКЛОМЕТИЛСИЛАЗАНОВ И ИХ СТРУКТУРНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ<sup>1</sup>

© 2002 г. Г. В. Котрелев\*, М. Ю. Митрофанов\*, Е. А. Грузинова\*,  
В. С. Петров\*\*, Е. В. Лазовская\*\*, М. М. Горелова\*

\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Московский государственный институт электроники и математики (технический университет)  
109028 Москва, Большой Трехсвятительский пер., 3/12

Поступила в редакцию 17.07.2001 г.  
Принята в печать 19.11.2001 г.

Исследована молекулярная структура промежуточных продуктов поликонденсации диметилцикло силазанов в присутствии катализитических количеств гидроксида калия. Рассмотрены отличительные особенности химического строения олигоциклометилсилазанов низкой и высокой ММ. Предложен механизм формирования полициклической структуры олигоциклометилсилазанов. Методами ТГА в нейтральной среде, вакуумного ТГА, масс-спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы превращения олигоциклометилсилазанов в неорганические соединения при температурах до 1500°C. Выявлено, что при термолизе олигомеров происходит их нитриди зация. Он носит радикальный характер и значительно интенсифицируется в условиях динамического нагревания в вакууме.

### ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические полимеры, которые могут быть использованы в качестве соединений-предшественников при получении керамических материалов, продолжают оставаться объектом внимания исследователей. Одной из важнейших задач является установление влияния молекулярной структуры полимеров и продуктов, образующихся в ходе их термической обработки, на состав и характер неорганических остатков пиролиза и выделяющихся летучих соединений. Олигоциклометилсилазаны (ОЦМС) – продукты катализитической поликонденсации диметилцикло силазанов (ДМЦС) – являются керамообразующими соединениями [1] и могут быть использованы для введения атомов титана и циркония в силазановую матрицу [2].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33443).

E-mail: kotr@ispn.ru (Котрелев Геннадий Владимирович).

При пиролизе ОЦМС до 1800°C в среде азота образуется преимущественно  $\alpha$ - и  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и  $\beta$ -SiC. До настоящего времени не решен ряд вопросов, связанных с формированием структуры неорганических остатков пиролиза в низкотемпературном интервале 200–1000°C, где протекают основные химические реакции, приводящие к нитриди зации ОЦМС. Формирование неорганического скелета начинается в процессе синтеза ОЦМС, который проводится при 200–350°C; этот процесс известен как метод катализитической поликонденсации ДМЦС [3]. Несмотря на то, что реакция катализитической поликонденсации известна давно [3–9], для ОЦМС она остается практически не изученной.

Осуществляя процесс синтеза при пониженных температурах, мы предполагали получить сведения о строении бициклометилсилазанов и трициклометилсилазанов. Эти олигомерные соединения являются продуктами первичного взаимодействия индивидуальных циклических силазанов. В качестве

исходных моноциклов были использованы гексаметилциклогексилазан (ГМЦС), октаметилциклогексилазан (ОМЦС) и смесь продуктов аммонолиза диметилдихлорсилана.

Представляло интерес изучить характер и общие закономерности поведения ОЦМС при нагревании их до 1000°C в инертной среде и в вакууме. Было важно сравнить полученные результаты с данными для обладающих несколько иной структурой, но близких к ним по химическому составу продуктов соаммонолиза метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана [10]. Наконец, необходимо было выяснить, какие неорганические соединения образуются выше 1000°C и до начала кристаллизации неорганических остатков при нагревании ОЦМС в инертной среде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Каталитическая поликонденсация при пониженных температурах*

**Поликонденсация продуктов аммонолиза  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ .** 10.2 г (0.14 моля  $[-\text{Me}_2\text{SiNH}-]$ ) продуктов аммонолиза диметилдихлорсилана, 0.11 г KOH и 0.8 г  $[\text{MePhSiNH}]_3$  (0.006 моля  $[-\text{MePhSiNH}-]$ ) нагревали в интервале 180–230°C в течение 8 ч. В ходе реакции выделилось 785 мл  $\text{CH}_4$  (0.24 моля на 1 моль  $[-\text{Me}_2\text{SiNH}-]$ ) и 0.31 г  $\text{NH}_3$  (0.13 моля на 1 моль  $[-\text{Me}_2\text{SiNH}-]$ ). После удаления остатков катализатора получили 9.4 г смеси силазанов, которые разгоняли в вакууме и выделяли фракции с  $T_{\text{кип}} = 180\text{--}220^\circ\text{C}/200 \text{ Па}$  (0.9 г) и  $220\text{--}250^\circ\text{C}/200 \text{ Па}$  (2.9 г). Из второй фракции перекристаллизацией из гептана получили 1.5 г кристаллического вещества с  $T_{\text{пл}} = 163\text{--}165^\circ\text{C}$ . Найдено, %: C 34.0; H 9.7; N 17.3. После удаления растворителя от мацкого раствора собрали 0.9 г стеклообразного мутного продукта. В кубе после перегонки продуктов реакции оставалось 5.2 г стеклообразной массы.

**Поликонденсация ОМЦС.** По аналогичной методике из 12.7 г ОМЦС получили после перекристаллизации из гептана 5.8 г кристаллического вещества с  $T_{\text{пл}} = 154\text{--}156^\circ\text{C}$  и 4.8 г вязких жидкых продуктов.

**Поликонденсация ГМЦС.** По аналогичной методике из 14.2 г ГМЦС после вакуумной перегонки и перекристаллизации из гептана выделили 1.4, 2.5 и 0.3 г кристаллов с  $T_{\text{пл}} = 147\text{--}149, 153\text{--}154$  и  $156\text{--}157^\circ\text{C}$ . Для них найдено соответственно, %: C 33.5, H 10.4, N 15.5; C 33.1, H 9.0, N 15.2 и C 32.4, H 8.9, N 16.1. Собрали также 1.3 г прозрачной жидкости с  $T_{\text{кип}} = 160\text{--}170^\circ\text{C}/200 \text{ Па}$ , для которой найдено, %: C 32.1, H 9.9, N 17.5.

### *Каталитическая поликонденсация при повышенных температурах*

**Получение ОЦМС.** 12.7 г (0.17 моля  $[-\text{Me}_2\text{SiNH}-]$ ) продуктов аммонолиза диметилдихлорсилана, 0.14 г KOH и 1.1 г  $[\text{MePhSiNH}]_3$  (0.0025 моля) доводили до кипения и за 2 ч повышали температуру до 300°C. Нагревали реакционную смесь 6 ч. В ходе реакции выделилось 1110 мл  $\text{CH}_4$  (0.285 моля на 1 моль  $[-\text{Me}_2\text{SiNH}-]$ ) и 0.34 г  $\text{NH}_3$  (0.115 моля на 1 моль  $[-\text{Me}_2\text{SiNH}-]$ ). После удаления остатков катализатора получили 11.4 г ОЦМС в виде хрупкой стеклообразной массы с  $T_{\text{размягч}} = 165\text{--}172^\circ\text{C}$ .

### *Исследование продуктов поликонденсации*

Термограммы нагревания – охлаждения записывали на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ 3А (используемый эталон Индия И10) при скорости нагревания и охлаждения 16 град/мин.

Масс-спектры получали на приборе “Kratos MS 890”; ИК-спектры растворов в  $\text{CCl}_4$  – на спектрометре “Brucker Equinox 55/S”; спектры ЯМР<sup>1</sup>Н растворов в  $\text{C}_6\text{D}_6$  – на приборе “Brucker WM-250” (с рабочей частотой 250.13 МГц).

### *Пиролиз и анализ продуктов термической конверсии*

Термодеструкцию ОЦМС исследовали на установке вакуумного ТГА, оснащенной квадрупольным и омегатронным анализаторами масс [11]. Расстояние прямого пролета летучих продуктов от образца до входа в масс-спектрометр 70 мм. Порог чувствительности приборов по аргону составлял  $1 \times 10^{-9}$  г, диапазон измеряемых масс – от 1 до 200 а.е.м., чувствительность весов  $2.1 \times 10^{-7}$  г. Образцы нагревали от комнатной температуры до 900°C со скоростью 10 град/мин. Начальное давление в системе  $1 \times 10^{-5}$  Па. Энергия электронного удара при ионизации составляла 70 эВ.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получали на приборе “Kratos XSAM 800” с использованием  $\text{MgK}_{\alpha}$ -излучения. В качестве подложки использовали образец ориентированного углеродного материала (УМ-99), который пропитывали 8–12%-ным раствором ОЦМС ( $T_{\text{размягч}} = 165\text{--}172^\circ\text{C}$ ) в  $\text{CHCl}_3$  и высушивали на воздухе.

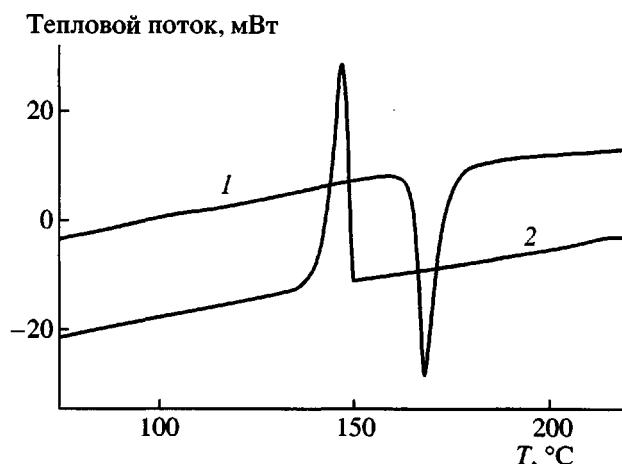
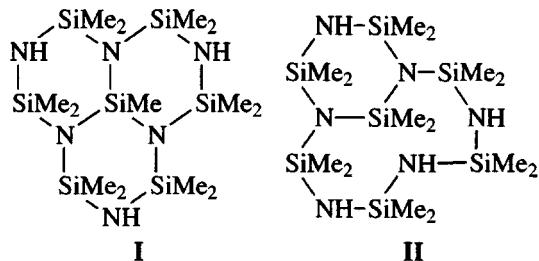


Рис. 1. Кривые ДСК кристаллического продукта конденсации ДМЦС с  $T_{пл} = 163-165^{\circ}\text{C}$ . 1 – нагревание, 2 – охлаждение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитическая поликонденсация при пониженных температурах

В работе [3] при проведении каталитической поликонденсации ДМЦС в присутствии гидроксида калия при температурах ниже  $200^{\circ}\text{C}$ , авторы выделили из реакционной массы кристаллическое соединение. В работе [9] ему была приписана структурная формула I



В процессе реакции выделялись  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$ . Аммиак предшествовал метану, а его общее количество отвечало 1 молю  $\text{NH}_3$  на 6.5 атомов кремния. В соответствии с механизмом, предложенным в работах [4, 5], образование трициклического соединения I должно происходить через образование бициклического соединения II и не параллельно, а последовательно. Но соединение II авторами выделено не было.

Поликонденсацию ДМЦС проводили в аналогичных условиях и из реакционной смеси получили кристаллические продукты конденсации с выходом до 50% и вязкие жидкые продукты, кипящие в интервале  $160-250^{\circ}\text{C}/133\text{ Па}$ . Выход и температура плавления найденных соединений зависели от условий реакции и природы мономера. На хроматограммах всех кристаллических

продуктов имелись два пика, соотношение интенсивностей которых определялось температурой плавления смеси.

Многократной перекристаллизацией нам не удалось выделить чистого соединения. Несмотря на узкий интервал температур плавления, в смеси оставалось до 10% низкокипящего компонента.

Кристаллическая природа полученных продуктов была подтверждена методом ДСК. На рис. 1 приведены кривые ДСК нагревания и охлаждения образца с  $T_{пл} = 163-165^{\circ}\text{C}$  (измерена в капилляре). Тепловые эффекты составили соответственно 52.48 и 53.07 Дж/г для плавления и кристаллизации.

### Спектральные характеристики кристаллических продуктов конденсации

В масс-спектре продукта с  $T_{пл} = 163-165^{\circ}\text{C}$  присутствовали фрагментарный ион с массой 463 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ )<sup>+</sup>, молекулярный ион с массой 478 ( $\text{M}$ )<sup>+</sup>, а также фрагментарный ион с массой 390 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ )<sup>+</sup>; интенсивность пика последнего составляла около 10% от пика соответствующего масце 463. С учетом данных элементного анализа ММ компонентов смеси соответствуют брутто-формулам  $\text{Si}_7\text{Me}_{13}\text{N}_3(\text{NH})_3$  и  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{N}_3(\text{NH})_2$ .

ИК-спектры кристаллических продуктов конденсации оказались идентичными и содержали характеристические полосы поглощения с максимумами, соответствующими  $\nu(\text{Si}-\text{Me}) - 843$  и  $862\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Si}-\text{N}) - 891, 918, 939, 957$  и  $970\text{ cm}^{-1}$ ; деформационным колебаниям для аминогруппы –  $1145\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{N}-\text{H}) - 3417\text{ cm}^{-1}$ . Наличия пяти полос поглощения (двух – средней и трех – сильной интенсивности), характерных для валентных колебаний связи Si–N, ранее для простых циклических органосилазанов не наблюдали. Это свидетельствует о сложной пространственной структуре веществ, входящих в состав кристаллических продуктов конденсации.

На рис. 2 приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для соединения с  $T_{пл} = 163-165^{\circ}\text{C}$ . Он резко отличается от ожидаемого для вещества I, чью структурную формулу приписывали кристаллам с  $T_{пл} = 165-167^{\circ}\text{C}$  в работе [9]. В соответствии с отношением интегральных интенсивностей пиков с хим. сдвигами 0.59 и 0.57 м. д. (табл. 1) к суммарной интенсивности остальных пиков (табл. 2), а также учитывая влияние соседних вторичных и третичных

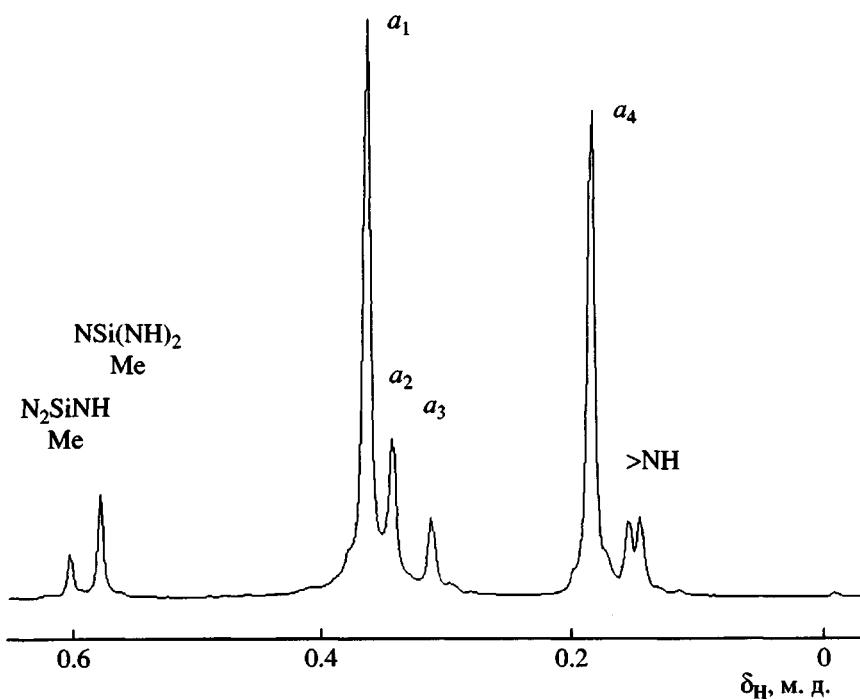


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  кристаллического продукта конденсации ДМСС с  $T_{\text{пл}} = 163\text{--}165^\circ\text{C}$ .

аминогрупп у атома кремния, первый пик мы отнесли к группировке  $\text{Me}-\text{SiN}_2(\text{NH})$ , а второй – к группировке  $\text{Me}-\text{SiN}(\text{NH})_2$ .

В ранее опубликованных работах сигналы метильных протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдали при  $\delta_{\text{H}} = 0.23$  м. д. в соединении  $\text{N}(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2)_3\text{N}$  [12] и при  $\delta_{\text{H}} = 0.28$  м. д. в трициклическом метилсилоксазане [13]. К метильным протонам диметилсилильной группы нами отнесены пики  $a_1\text{--}a_4$  (табл. 2) с хим. сдвигами 0.36, 0.34, 0.31, 0.18 м. д. Последние два пика с

хим. сдвигами 0.15 и 0.14 м. д. мы связали с протоном группы  $\text{NH}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений с различными температурами плавления найдены основные сигналы метильных протонов, имеющих те же хим. сдвиги, но различные интегральные интенсивности (в табл. 2 их значения приведены над чертой). Интенсивности пиков  $a_2$  и  $a_3$  увеличиваются, а интенсивности пиков  $a_1$  и  $a_4$  уменьшаются с понижением температуры плавления продуктов. Кроме того, для соединения с  $T_{\text{пл}} = 147\text{--}149^\circ\text{C}$

Таблица 1. Некоторые характеристики кристаллических продуктов конденсации

Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Отношение площадей пиков по данным ГЖХ, %	Соотношение интенсивностей сигналов протонов в метилсилильных группах у различных типов атомов кремния по данным спектров ЯМР $^1\text{H}$			Мольное соотношение трицикlosилазанов VI : VII : VIII, рассчитанное из хроматографических данных и спектров ЯМР $^1\text{H}$
		$\text{SiN}_3$	$\text{SiN}_2(\text{NH})$	$\text{SiN}(\text{NH})_2$	
147–149	43 : 57	0.26	1.06	1.67	–
153–154	25 : 75	–	0.98	2.02	–
156–157	20 : 80	–	0.89	2.11	–
154–156	11 : 89	–	0.59	2.41	0.13 : 0.20 : 0.67
163–165	12 : 88	–	0.53	2.47	0.14 : 0.17 : 0.69
157–159	11 : 89	–	0.48	2.52	0.13 : 0.16 : 0.71
162–163	8 : 92	–	0.49	2.51	0.10 : 0.16 : 0.74
161–162	10 : 90	–	0.49	2.51	0.12 : 0.16 : 0.72

**Таблица 2.** Результаты аппроксимации данных спектров ЯМР<sup>1</sup>Н кристаллических продуктов конденсации ДМЦС предложенной моделью

Температура плавления, °C	Интегральные интенсивности сигналов метильных протонов групп Me <sub>2</sub> Si ( $a_1$ – $a_4$ ) и NH					
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	NH	$\Sigma$
147–149	12.30 –	5.37 –	2.93 –	9.13 –	5.00 –	35.73 –
153–154	14.02 –	4.54 –	2.29 –	11.35 –	3.73 –	35.94 –
156–157	14.87 –	3.42 –	2.81 –	11.81 –	2.85 –	35.76 –
154–156	15.86 16.20	3.31 2.72	1.14 0.77	14.16 15.55	2.70 2.87	37.17 38.11
163–165	16.59 16.51	2.81 2.73	1.12 0.83	13.95 15.23	2.81 2.87	37.28 38.17
157–159	16.64 17.11	2.76 2.48	0.91 0.76	13.62 14.88	2.69 2.87	38.62 38.10
162–163	17.28 17.83	2.21 2.11	1.01 0.56	15.05 14.93	2.56 2.91	38.11 38.34
161–162	17.23 17.19	2.36 2.43	1.52 0.73	14.71 14.93	2.44 2.88	38.46 38.16

Примечание. В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

появлялся новый пик 0.62 м. д. (табл. 1), который мы отнесли к метильным протонам в группировке Me–SiN<sub>3</sub>.

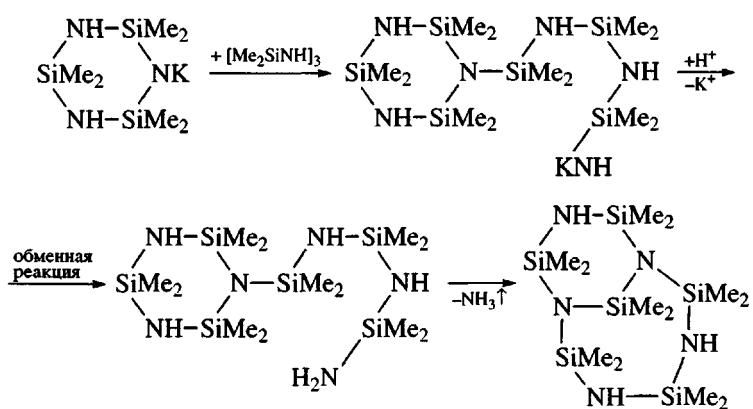
Таким образом, из рассмотренных экспериментальных данных следует, что полученные на-

ми кристаллические продукты являлись смесями двух и более пространственных циклических веществ с шестью и семью атомами кремния и соответственно пятью и шестью атомами азота, включающими в себя метилсилильные и диметилсилильные группы, окруженные вторичными и третичными аминогруппами.

Следует отметить, что в спектрах ЯМР<sup>1</sup>Н кристаллических продуктов поликонденсации не представлены сигналы метильных протонов группировки Me<sub>2</sub>–Si(NH)<sub>2</sub>. Это указывает на отсутствие в составе смеси бициклометилициазанов и тех трициклов, которые включают в себя подобные структурные элементы. Но характерные сигналы в области 0.13–0.09 м. д. были зарегистрированы в спектрах выделенных из реакционной массы жидких фракций.

#### Механизм образования и структура би- и трициклометилициазанов

Катализическая поликонденсация ДМЦС начинается с взаимодействия их с катализатором (KOH), 50% которого идет на образование Me<sub>2</sub>Si(OK)<sub>2</sub> [14], а другая его часть остается в олигомере в виде циклических [(Me<sub>2</sub>SiNH)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiNK], [(Me<sub>2</sub>SiNH)<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiNK] и линейных KNH(Me<sub>2</sub>SiNH)<sub>n</sub>K силиламидов [6], которые и являются катализаторами дальнейших реакций. После установления равновесия ГМЦС–ОМЦС протекают реакции образования бициклометилициазанов. Это происходит селективно через раскрытие напряженного ГМЦС по схеме

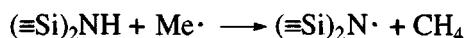
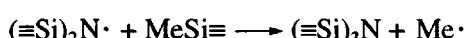


Взаимодействие ГМЦС с [(Me<sub>2</sub>SiNH)<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>SiNK] приводит к образованию бицикла с семью атомами кремния в молекуле. Раскрытия более устойчивого ненапряженного ОМЦС слабыми нуклеофильными агентами (циклическими силиламидами ка-

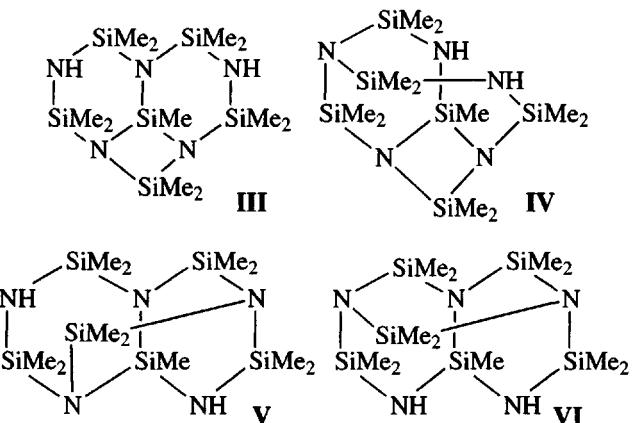
лия) не происходит. В данном случае в кристаллических продуктах должно было присутствовать вещество I.

Дальнейший процесс инициируется в результате одноэлектронного восстановления нейт-

ральной молекулы ГМЦС силиламидом калия по анионрадикальному механизму с последующим распадом переходного комплекса и образованием азоцентрированного радикала [3, 4]. Реакция радикального замещения протекает как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, согласно общей схеме

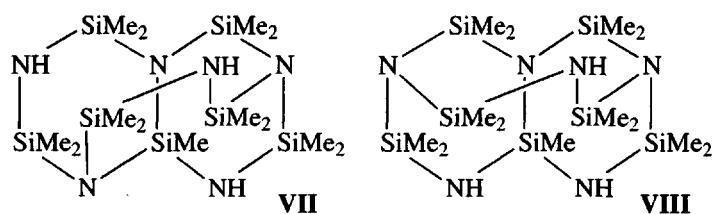


Для бициклического соединения с шестью атомами кремния в зависимости от положения радикального центра при внутримолекулярной атаке его на тот или иной атом кремния образуются вещества III–VI. Для соединений с шестью атомами кремния, комбинируя различные структурные элементы, можно представить следующие пространственные изомерные структуры:



Аналогично происходит образование соединений с семью атомами кремния в молекуле. Количество возможных структур для изоме-

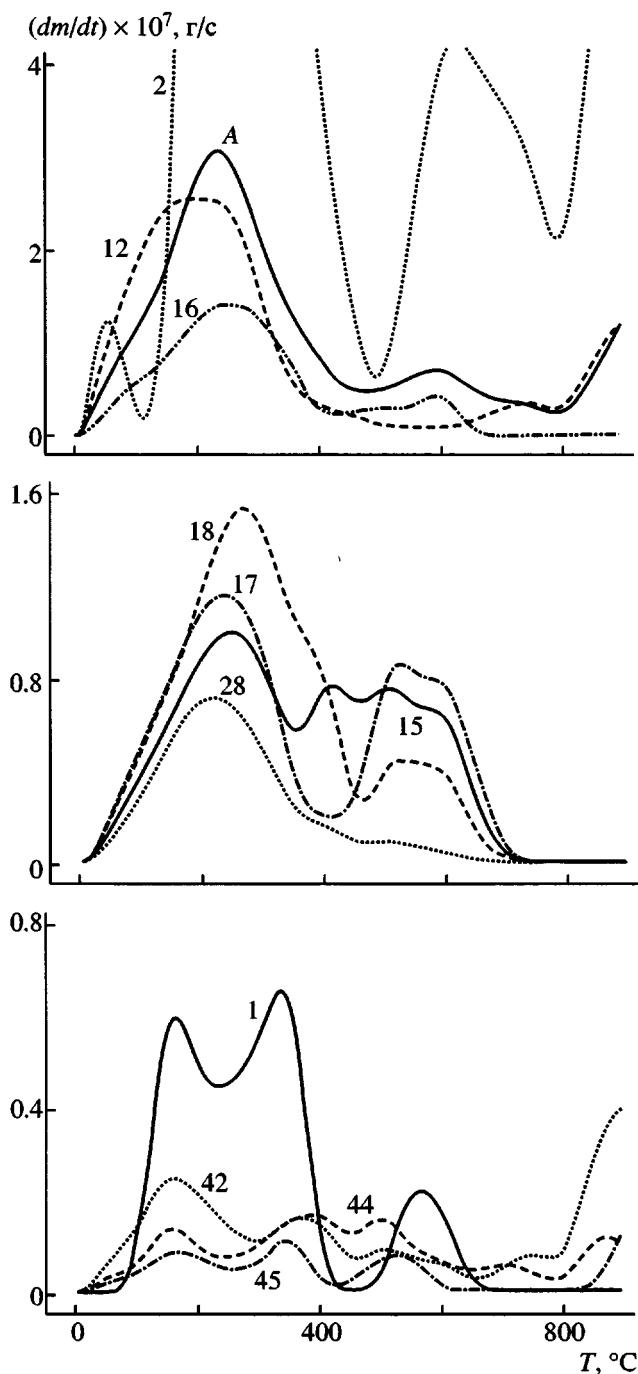
ров брутто-формулы  $\text{Si}_7\text{Me}_{13}\text{N}_3(\text{NH})_3$  возрастает в несколько раз; ниже приведены две из них



#### *Состав кристаллических продуктов*

Для определения состава кристаллических продуктов мы использовали математическую процедуру, сводящуюся к аппроксимации экспериментальных данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  расчетными данными для моделей, состоящих из двух, трех и более индивидуальных трициклометилсилазанов с шестью и семью атомами кремния в цикле, взятых в различных комбинациях. При этом варьировали также отнесение сигналов метильных протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Результаты аппроксимации для различных моделей, оце-

ненные по минимуму суммы отклонений расчетных значений интегральных интенсивностей  $a_1$ – $a_4$  (табл. 2) от экспериментальных, показали, что кристаллические продукты с температурами плавления в интервале 152–165°C наиболее адекватно описываются комбинацией структур, соответствующих трициклическим веществам VI–VIII. В продуктах, имеющих более низкие температуры плавления, присутствуют также в небольших количествах вещества III–V, что подтверждало спектральные и хроматографические данные.



**Рис. 3.** Температурные зависимости скоростей изменения массы для летучих продуктов термодеструкции ОМЦС. Цифры у кривых – значения  $m/z$  соответствующих фрагментарных ионов. Суммарная кривая А дана в масштабе 1 : 8.

Значительное усложнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  вязких жидкостей, перегоняющихся в вакууме, не позволило подобным образом описать их строение. Спектральные данные свидетельствуют о

том, что они состояли из полициклических соединений с различным числом атомов кремния, включающих в структуру молекул группировки  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH})_2$ .

### Получение ОЦМС

Выделенные нами смеси кристаллических веществ, состоящие преимущественно из ТЦМС VIII с примесью других трициклических соединений, оказались инертными к дальнейшей поликонденсации в присутствии 1% КОН. При добавлении к ним ГМЦС, ОМЦС или trimetiltri phenylcyclotrisilazana начинал выделяться метан и образовывались ОЦМС.

Таким образом, при относительно низких температурах для каталитической поликонденсации ДМЦС характерно образование упорядоченных и инертных низших полициклических структур. При быстром подъеме температуры реакционной смеси до 300°C и выше исходные ДМЦС не успевали полностью трансформироваться в трициклические соединения. В процессе радикальной поликонденсации образовывались полициклические олигомеры, содержащие структурные единицы с силазановым каркасом три-, би- и монокиклических соединений, включающие  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH})_2$  функциональные группы.

Температуры размягчения аморфных стеклообразных ОЦМС зависели от температуры и времени осуществления поликонденсации. Влияние различных параметров процесса на состав и природу ОЦМС изучается нами дополнительно.

### Пиролиз ОЦМС

Дальнейшее повышение температуры при нагревании ОЦМС в инертной среде приводило к развитию радикальных реакций с выделением преимущественно метана. Выход неорганического остатка после прогревания до 1000°C составлял 76%. Для более детального исследования структурно-химических превращений ОЦМС при термических взаимодействиях был изучен процесс их конверсии в неорганические соединения в условиях динамического нагревания до 900°C методами вакуумного термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии.

На рис. 3 представлены зависимости скорости изменения массы от температуры для характеристических ионов и суммарная кривая. Максимальная скорость потери массы достигалась при 230°C, процесс начался при комнатной температуре, и существенный вклад в потери массы

вносило выделение водорода. В масс-спектрах найдены интенсивные пики фрагментарных ионов со значениями отношения массы иона к его заряду  $m/z = 1, 2, 12-20, 27, 28, 29, 42, 44, 45$ , а также пики слабой интенсивности (менее 1%) с  $m/z = 24-26, 30-34, 36-41, 43, 46, 50-60$ . Из этих данных следует, что процесс конверсии ОЦМС в условиях динамического нагревания в вакууме протекает так же, как и процесс синтеза и термодеструкции в нейтральной среде по радикальному механизму, но более интенсивно. Потери массы зависят от температуры размягчения ОЦМС, т.е. от количества выделившегося в процессе синтеза метана. Так, для олигомера с  $T_{\text{размягч}} = 140-145^{\circ}\text{C}$  они составляли 44%.

Общий характер поведения ОЦМС в вакууме не отличался от такого для продуктов соаммонолиза диметилдихлор- и метилтрихлорсиланов [10], а более высокая скорость и глубина процесса конверсии по углеводородам связана с присутствием в ОЦМС силиламидов калия, катализирующих как процесс синтеза, так и процесс их термодеструкции в интервале 300–1000°C.

Исследование термических превращений ОЦМС (продукт каталитической поликонденсации) в неорганические соединения при температуре 1000°C и выше проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В спектрах образца анализировали энергию связи и интенсивность пиков, соответствующих прямой фотоионизации внутренних уровней C<sub>1S</sub>, O<sub>1S</sub>, N<sub>1S</sub>, Si<sub>2P</sub>.

Спектральные линии азота образцов ОЦМС, прогретых в нейтральной среде при 500, 1000, 1500°C, представляли собой результат наложения нескольких компонентов. Основной вклад вносили линии, отвечающие химическому состоянию азота в группах Si<sub>2</sub>NH и Si<sub>3</sub>N (398.5 эВ), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (400.5 эВ), Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (401.5 эВ).

Из того, как с повышением температуры прогревания образца перераспределяется интенсивность компонентов спектральных линий азота, следует, что термическая обработка приводит к уменьшению содержания силазагрупп и образованию Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Основные компоненты линии Si<sub>2P</sub> соответствуют химическому состоянию кремния в группах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (100.7 эВ), Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (101.4 эВ) и SiO<sub>2</sub> (103.4 эВ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазаев В.А., Котрелев Г.В., Жданов А.А., Казакова В.В., Миклин Л.С., Домашенко Т.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 3. С. 416.
2. Котрелев Г.В., Митрофанов М.Ю., Грузинова Е.А., Свистунов В.С., Захаров А.И., Абышева Н.В. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 3. С. 488.
3. Андрианов К.А., Румба Г.Я. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 7. С. 1060.
4. Румба Г.Я., Май Л.А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1966. № 2. С. 164.
5. Румба Г.Я., Май Л.А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1970. № 1. С. 90.
6. Жданов А.А., Котрелев Г.В., Казакова В.В., Толчинский Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1290.
7. Жданов А.А., Котрелев Г.В., Казакова В.В., Грузинова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 623.
8. Казакова В.В., Аведеева А.И., Жданов А.А., Акутина М.С., Осипчик В.С., Котрелев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1688.
9. Андрианов К.А., Румба Г.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 7. С. 1313.
10. Котрелев Г.В., Петров В.С., Жданов А.А., Лазовская Е.В., Грузинова Е.А., Митрофанов М.Ю., Абышева Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 312.
11. Петров В.С., Табачникова Н.А., Фонарев Г.С., Васильевский В.В., Алешина С.А. // Изв. вузов. Электроника. 1996. № 1/2. С. 25.
12. Андрианов К.А., Котрелев Г.В., Казакова В.В., Тебенева Н.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 2. С. 353.
13. Андрианов К.А., Котрелев Г.В., Жданова Е.А., Стрелкова Т.В., Панков Н.И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 2. С. 349.
14. Румба Г.Я., Рожкали Э.Н. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1967. № 2. С. 171.

## Synthesis of Oligo(cyclomethylsilazanes) and Their Structural Chemical Transformations during Thermolysis

G. V. Kotrelev\*, M. Yu. Mitrofanov\*, E. A. Gruzinova\*, V. S. Petrov\*\*,  
E. V. Lazovskaya\*\*, and M. M. Gorelova\*

\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*Moscow State Institute of Electronic Engineering (Technical University),  
Bol'shoi Trekhsvyatskii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

**Abstract**—For polycondensation of dimethylcyclosilazanes in the presence of catalytic amounts of potassium hydroxide, the molecular structure of intermediate products was studied. The specific features of the chemical structure of low- and high-molecular-mass oligo(cyclomethylsilazanes) were considered. The mechanism governing the development of the polycyclic structure of oligo(cyclomethylsilazanes) was advanced. The transformations of oligo(cyclomethylsilazanes) into inorganic compounds at temperatures up to 1500°C were examined by TGA in a neutral medium, vacuum TGA, mass spectrometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. It was demonstrated that the oligomers under examination undergo nitridization during thermolysis. It was shown that this process proceeds by the radical mechanism and is appreciably intensified under dynamic heating in vacuum.