

Спироциклические соединения силоксанового ряда

М.А.Сипягина, Е.Е.Степанова, Н.М.Бузырева, Т.В.Васетченкова, Е.А.Чернышев

Московский институт тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова
117571 Москва В–571, просп. Вернадского, 86, факс (095) 430–7983

Рассмотрены мономерные и олигомерные спироциклические соединения силоксанового ряда, методы их получения, некоторые физико-химические свойства и реакции превращения в полимеры различного строения. Библиография – 69 ссылок.

Оглавление

I. Введение	208
II. Синтез органоспироциклосилоксанов	208
III. Реакции превращения органоспироциклосилоксанов	214
IV. Некоторые физико-химические свойства органоспироциклосилоксанов	215

I. Введение

Спироциклическими соединениями называют соединения, молекулы которых состоят из двух или нескольких циклических фрагментов, связанных друг с другом одним общим атомом, одновременно входящим в состав двух соседних циклов.¹

В спироциклических соединениях силоксанового ряда в спироположении может находиться либо атом кремния, либо атом любого другого элемента, у которого валентность, равна четырем. Атомы кремния в спиро-узлах органоспироциклосилоксанов имеют достаточно жесткую тетраэдрическую координацию.² Связи Si–O в спирановой группировке, согласно данным рентгеноструктурного анализа, несколько укорочены по сравнению со связями Si–O циклических фрагментов молекулы, что обычно связывают с более полным вовлечением центрального атома кремния в $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжение с окружающими его четырьмя атомами кислорода.² Циклические фрагменты, входящие в состав молекул органоспироциклосилоксанов, могут различаться по величине и напряженности. При этом наиболее напряженные циклические фрагменты играют роль химически активных центров, ответственных за процесс превращения спироциклических соединений в олигомеры и полимеры.

Создавая спироциклические молекулы различного состава, изменяя размер циклических фрагментов и их напряженность, можно получать пространственно-сшитые полимеры с регулируемой частотой сетки и различными свойствами.

Принципиальные основы синтеза таких соединений изложены в работе.³ Встречаются также отдельные сообщения,

касающиеся отличительных особенностей полимерных материалов на основе спироциклических олигомеров и полимеров.⁴

Целью настоящего обзора является рассмотрение методов синтеза спироциклических мономеров и олигомеров и способов превращения их в полимеры различного строения.

II. Синтез органоспироциклосилоксанов

Сложность синтеза органоспироциклосилоксанов заключается в том, что многие из них в процессе синтеза и выделения могут полимеризоваться за счет раскрытия напряженных циклических фрагментов, образуя полимеры пространственного строения.

Для получения спиросилоксанов опробовано большинство традиционных методов синтеза кремний-органических соединений, однако не все из них оказались удобными.

1. Гидролитическая поликонденсация

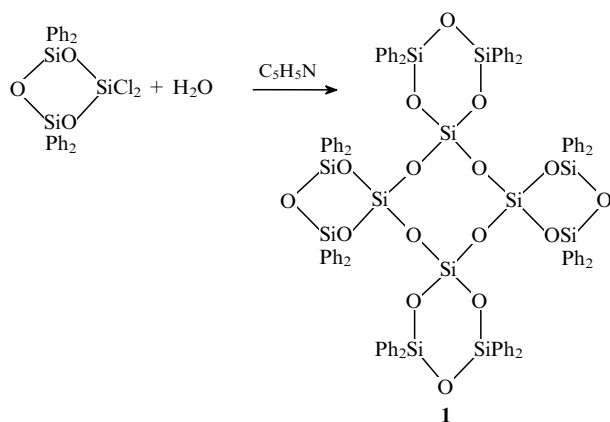
Впервые простейшие спироциклические соединения силоксанового ряда (наряду с другими полисилоксанами) с очень малыми выходами были получены методом гидролитической поликонденсации (ГПК). Так, октаметилспиро[5.5]пентасилоксан выделен из сложной смеси термической перегруппировки продуктов согидролиза диметилдихлорсилана и четыреххлористого кремния⁵ с выходом 1%. Позднее из продуктов согидролиза тех же мономеров с выходом 3–7% выделен ряд циклических соединений, которым, основываясь на данных элементного анализа и значениях молекулярных масс, было приписано спироциклическое строение.⁶ Более строгого доказательства структуры синтезированных соединений авторы не приводят. После появления этих работ в литературе в течение долгого времени отсутствовали публикации, посвященные синтезу органоспироциклосилоксанов методом ГПК. Это, очевидно, можно объяснить тем, что на процесс ГПК мономеров с различной функциональностью направленно влиять крайне сложно. Кроме того, значительная разница в скоростях гидролиза и последующей конденсации исходных мономеров в данном случае приводит к резкому снижению выхода целевых про-

М.А.Сипягина. Кандидат химических наук, доцент кафедры синтеза элементоорганических и неорганических полимеров МИТХТ
Е.Е.Степанова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры, тел. 247-16-36
Н.М.Бузырева. Научный сотрудник той же кафедры
Т.В.Васетченкова. Младший научный сотрудник той же кафедры
Е.А.Чернышев. Член-корреспондент РАН, заведующий той же кафедрой

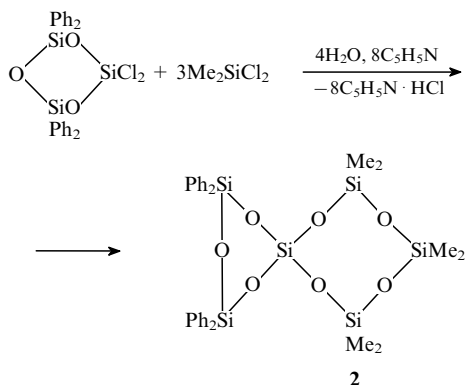
Дата поступления 14 апреля 1992 г.

дуктов и затрудняет их выделение.⁵

В последние годы появились работы, в которых достаточно подробно исследованы процессы гидролитической поликонденсации хлорсодержащих органоциклосилоксанов и их сополиконденсации с органохлорсиланами.^{7, 8} Установлено, что продукты гидролитической поликонденсации этих мономеров представляют собой смесь соединений циклического строения, которую не всегда удастся разделить полностью. Однако, подбирая условия реакции для каждого конкретного случая, авторам удалось (хотя и с невысокими выходами) выделить из сложной гаммы продуктов ряд индивидуальных спироциклических соединений, строение которых подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Так, из продуктов ГПК 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана, проводимой в среде эфира в присутствии акцептора хлористого водорода при пониженном, по сравнению со стехиометрическим, количестве воды, было выделено⁸ спиропентациклическое соединение **1**, выход которого достигал 30%.

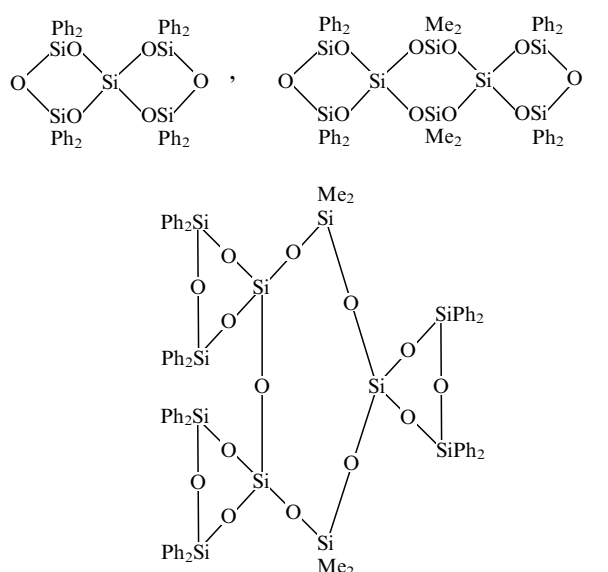


В случае гидролитической соконденсации 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана с диметилдихлорсиланом образование смеси би-, три- и тетрациклических органоспиросилоксанов, одновременно содержащих тетрафенилциклотрисилоксановые и диметилсилоксановые звенья, происходит только при условии проведения согидролиза эквимолярным количеством воды в присутствии акцептора хлористого водорода.⁸ При этом состав образующейся смеси незначительно зависит от соотношения исходных реагентов. Например, ГПК 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана и диметилдихлорсилана, взятых в отношении 1:3, при эквимолярном количестве воды в присутствии пиридина приводит к смеси спироциклических соединений, которые перегоняются в вакууме. Основным продуктом реакции⁸ является 8,8,10,10,12,12-гексаметил-2,2,4,4-тетрафенилспиро[5.7]гексасилоксан **2** (выход – 21.4%).

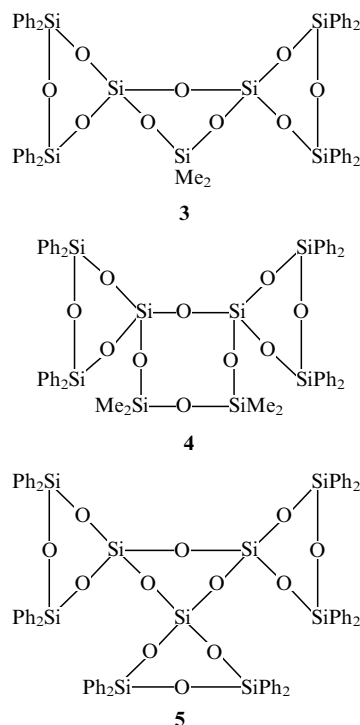


Из продуктов этой реакции со значительно меньшим выходом, не превышающим 3%, также были выделены

следующие соединения.

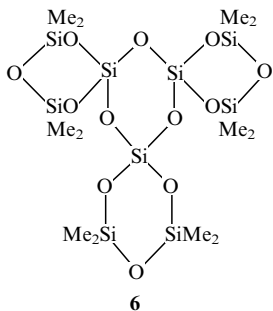


При соконденсации 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана с диметилдихлорсиланом (соотношение реагентов 2:1) и с 1,3-дихлортетраметилдисилоксаном из смеси образующихся продуктов выделены и идентифицированы⁸ спиротри- и спиротетрациклические соединения **3–5**, выход которых составляет 3.5–9%.

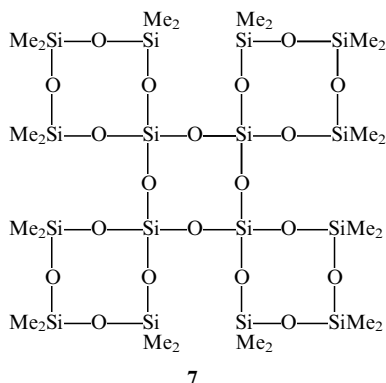


Не менее сложно протекает ГПК хлорсодержащих циклосилоксанов, имеющих метильные радикалы у атома кремния. Так, гидролитическая поликонденсация 2,2-дихлортетраметилциклотрисилоксана при стехиометрическом количестве воды в присутствии акцептора хлористого водорода приводит к смеси спироциклических соединений⁷, из которой с выходом 22% выделено только одно спиротетрациклическое соединение **6**.

Из продуктов ГПК 2,2-дихлоргексаметилциклотетрасилоксана в условиях, аналогичных описанному выше, выделено спиропентациклическое соединение **7**, строение которого определено данными рентгеноструктурного анализа.^{7, 9}



Итак, ГПК органохлорсилосанов и органохлорциклосилоксанов протекает сложно и в указанных условиях приводит к смеси трудноразделимых спироциклических соединений, выход которых в каждом конкретном случае опре-

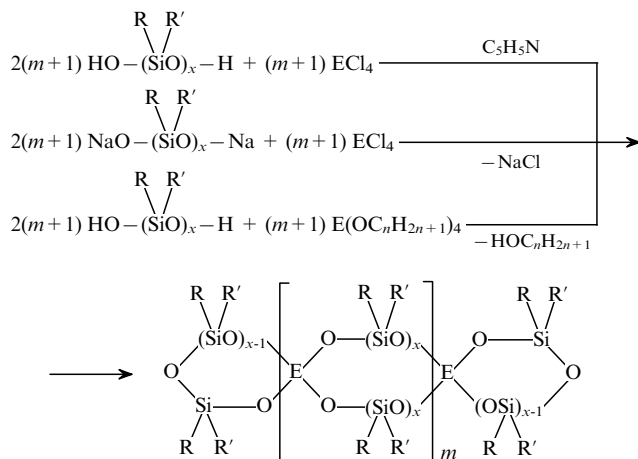


деляется как составом и строением исходных полимеров, так и условиями проведения реакции. В силу причин, о которых говорилось выше, этим методом сложно получить органоспироциклосилоксаны с заданным расположением и соотношением силоксановых звеньев.

2. Гетерофункциональная конденсация

Наибольшее распространение для синтеза органоспироциклосилоксанов получил метод, основанный на реакции гетерофункциональной конденсации (ГФК) ди- и тетрафункциональных кремнийорганических соединений. В отличие от гидролитической поликонденсации этот метод использовали для направленного синтеза как простейших спиробициклических соединений,^{10–15} так и для синтеза полиспироциклических систем.^{7, 16–21} Выход органоспироциклосилоксанов в этих реакциях зависит от соотношения исходных реагентов, их состава, строения и условий проведения реакции. Часто для получения органоспироциклосилоксанов используют^{3, 16–19, 22–24} реакцию ГФК дифункциональных органосилоксанов и линейных органосилоксанов с тетрафункциональными мономерами типа EX_4 (где $E = Si, Ti$; $X = Cl$ или OC_nH_{2n+1}). В этом случае исходные реагенты берут в отношении 2:1. В качестве дифункционального компонента используют α, ω -дигидрокси- или α, ω -динатрийоксиорганосилоксаны. В общем виде реакции можно представить схемой 1.

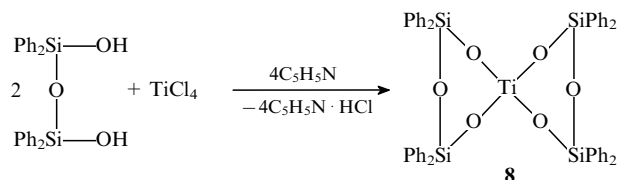
Схема 1



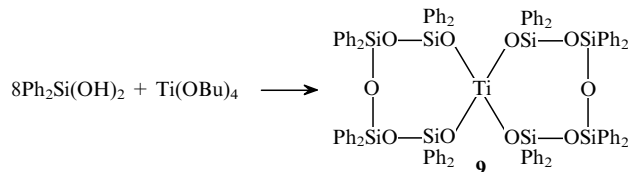
$E = Si, Ti$; $R = Me, R' = Ph, x = 1-8$.

В соответствии с этими реакциями были получены метилфенилспироциклосилоксаны, свойства которых описаны в работах^{15, 25, 26}. Все синтезированные соединения выделены с выходом 42–62% и идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Необходимо также отметить, что в случае взаимодействия α, ω -дигидроксиорганосилоксанов с тетрафункциональными мономерами типа EX_4 реакция протекает в указанном направлении только при наличии акцептора, связывающего выделяющийся хлористый водород. В отсутствие последнего преимущественно образуются хлорсодержащие циклосилоксаны, в молекулах которых два атома хлора связаны с атомом кремния.¹⁴

Реакцией ГФК линейных α, ω -дигидроксиорганосилоксанов с четыреххлористым титаном или тетрабутоксититаном получены и идентифицированы спиробициклические и полиспироциклические силоксаны, содержащие в качестве спиранового атома титан.^{12, 27, 28} Реакции α, ω -дигидроксиорганосилоксанов с четыреххлористым титаном также как и с четыреххлористым кремнием проводят в присутствии акцептора хлористого водорода в среде безводных органических растворителей. В указанных условиях¹² реакция 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана с четыреххлористым титаном приводит к образованию октафенилтетрасилоксиспиро[5.5]титаната (**8**), который выделен из продуктов реакции с выходом около 14%.



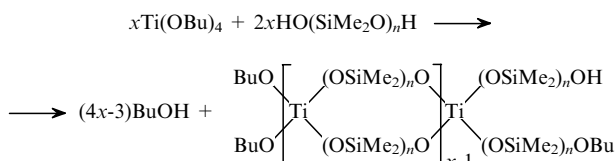
Аналогичное соединение **9** с большими по величине циклическими фрагментами получено при взаимодействии дифенилдигидроксисилана с тетрабутоксититаном.²⁷



Оба соединения охарактеризованы ИК-спектрами и элементным анализом.

Конденсация тетрабутоксититана с α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами²⁸ общей формулы $HO(SiMe_2O)_nH$, где $n = 2-4$, протекает по схеме 2.

Схема 2

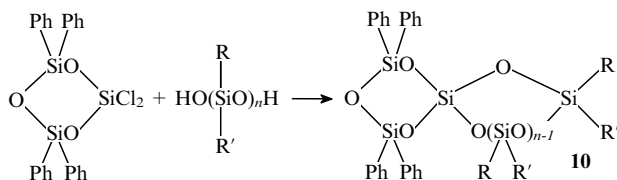


Методом ПМР-спектроскопии показано, что основным направлением реакции является взаимодействие бutoкси-групп тетрабутоксититана с гидроксильными группами силоксана. В вакууме при повышенной температуре реакция

протекает легко с выделением бутилового спирта, степень завершенности по которому достигает 90%.

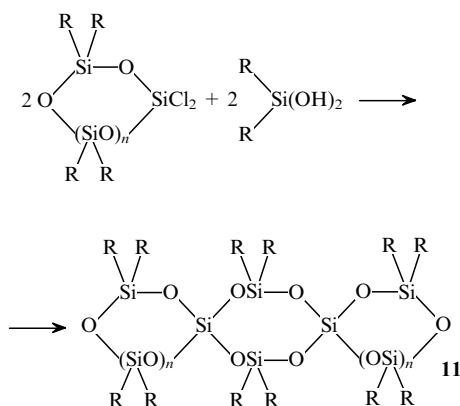
Одним из вариантов реакции ГФК, приводящей к образованию органоспироцикросилоксанов, является взаимодействие упомянутых выше дифункциональных органосилонов и линейных органосилоксанов с ди- и тетрафункциональными мономерами циклического строения.^{7, 10, 11, 29, 30} В настоящее время получен ряд органоцихлортри-, органоцихлортетра- и органоцихлортетрацикросилоксанов, содержащих метильные, фенильные и винильные заместители у атома кремния.^{12, 14, 29–31} Изучение реакций нуклеофильного замещения в органоцихлорцикросилоксанах показало, что они протекают без расщепления силоксановых связей в циклах.^{31, 32} Это дает возможность использовать их в качестве циклических заготовок при синтезе смешанных органоспироцикросилоксанов, содержащих одновременно различные органические заместители в соседних циклах.^{10, 11}

Реакция органоцихлорцикросилоксанов с диорганодигидроксисиланами и α,ω -дигидроксиорганосилоксанами протекает сложно. Выход органоспироцикросилоксанов в этом случае в значительной степени зависит от условий реакции и органических заместителей у атома кремния. При эквимолярном соотношении исходных реагентов в присутствии акцептора хлористого водорода^{10, 11, 29} основными продуктами реакции являются спиробицикросилоксаны **10** и спи-



для $n = 1$: $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$ $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = i\text{-Bu}$

для $n = 2$: $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$
ротрицикросилоксаны **11** как с одинаковой, так и различной величиной циклических фрагментов в молекуле.⁷



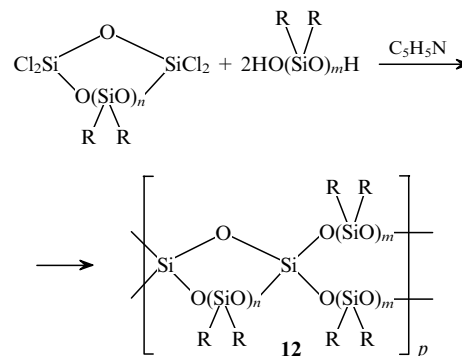
$\text{R} = \text{Me}, n = 1, 2$.

Выход органоспироцикросилоксанов в этих реакциях колеблется от 20 до 48%. Причем, выход спиробицикросилоксанов повышается при замене метильных обрамляющих групп в молекуле диорганодигидроксисилоксана на более объемные заместители, вероятно, уменьшающие склонность диорганодигидроксисилоксанов к реакциям гомоконденсации. Строение полученных таким образом спироцикросилоксанов подтверждено данными ИК- и ПМР-спектроскопии.

В отличие от α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов конденсация α,ω -дигидроксибензилсилоксанов не приводит к образованию соединений спироциклического строения.¹² Это, по-видимому, связано с высокой склонностью к

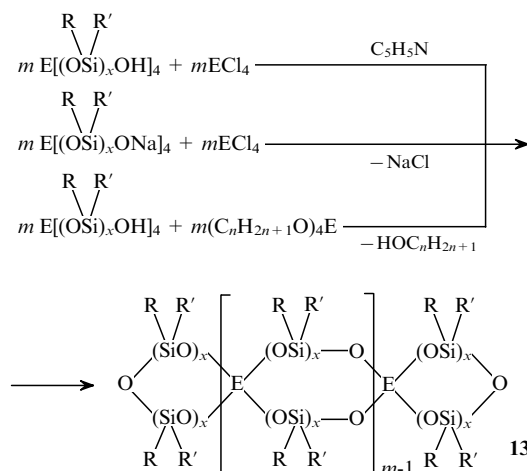
гомоконденсации соединений с алифатическим окружением у атома кремния.

В условиях, аналогичных описанным выше,³⁰ конденсацией тетрахлортетрафенилцихлортетрасилоксана и тетрахлороктафенилцихлогексасилоксана с дифенилдигидроксисилоном и 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном получены олигоорганоспироцикросилоксаны **12**.



$\text{R} = \text{Ph}, n = 2, 4, m = 1, 2$.

Органоспироцикросилоксаны также могут быть получены в результате ГФК двух тетрафункциональных соединений. В этом случае в качестве одного из реагентов берется тетрафункциональный мономер типа EX_4 (где $\text{E} = \text{Si}, \text{Ti}$; $\text{X} = \text{Cl}$ или $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$), а в качестве второго – тетрафункциональное соединение разветвленного или циклического строения.^{3, 16–19, 33–35} Так, конденсация тетрафункциональных соединений разветвленного крестообразного строения с указанными выше тетрафункциональными мономерами, взятыми в отношении 1:1,^{3, 16–19} приводит к органоспироцикросилоксанам **13**.

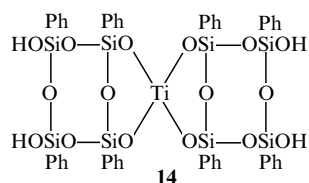


$\text{E} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}, x = 3, 4$.

Следует отметить, что конденсация тетрафункциональных мономеров с крестообразными соединениями с разветвляющим атомом титана проходит легко. Выход продуктов поликонденсации в этом случае достигает 63–65%. При переходе к соединениям с разветвляющим атомом кремния реакция замедляется и выход продуктов реакции снижается до 10%. Такое протекание реакции, вероятно, обусловлено различиями в пространственной структуре указанных соединений и влиянием центрального атома. Не исключено также каталитическое действие атома титана, находящегося в данных соединениях в координационно ненасыщенном состоянии.

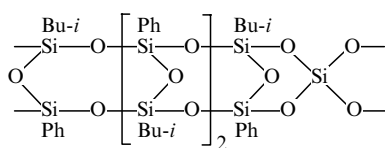
При конденсации тетрафункциональных мономеров с тетрафункциональными соединениями циклического строения в отличие от тетрафункциональных разветвленных органосилоксанов образуются соединения спироциклической структуры.^{33–35} Например,^{34, 35} взаимодействием тетра-

гидрокситетрафенилциклотетrasilоксана с тетрабутоксититаном, взятыми в отношении 2:1, было получено и выделено соединение **14**.



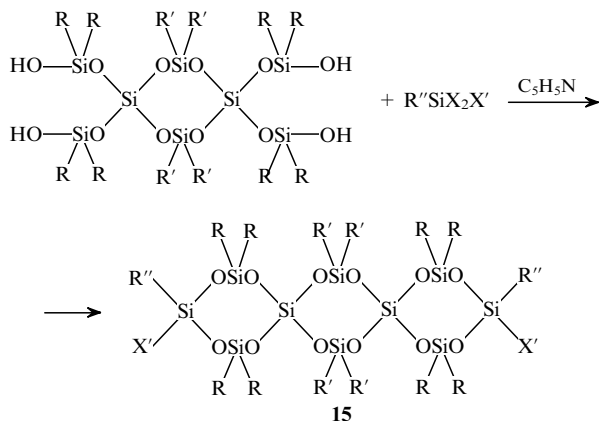
Дальнейшая конденсация этого соединения приводит к титанофенилсилоксановому олигомеру, имеющему в своем составе спироциклические фрагменты.³⁴

Реакцией ГФК тетрафункциональных полициклических соединений с четыреххлористым кремнием получен полифенилизобутилсилоксан со спиролестничной структурой молекул, имеющий следующее строение элементарного звена.³³



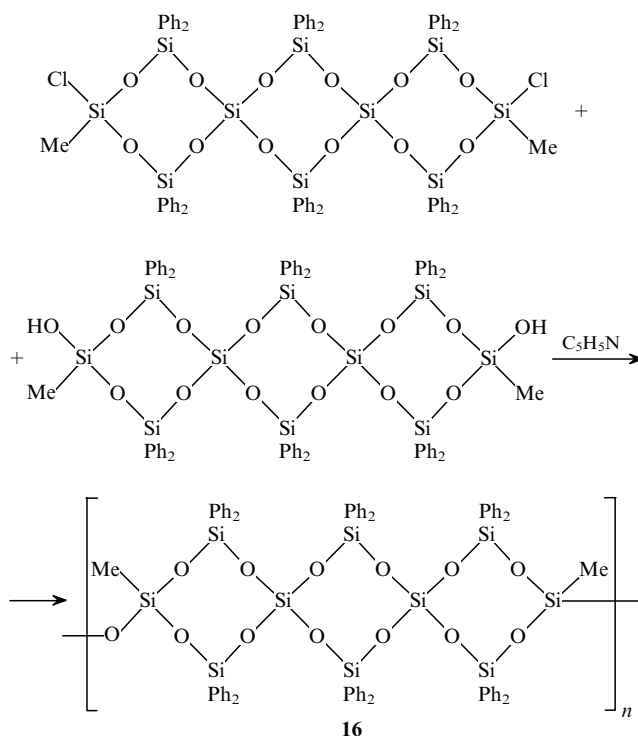
В тех случаях, когда в обрамлении силоксановой цепи участвуют только фенильные заместители, образование полимеров аналогичного строения не происходит, что, вероятно, связано со стерическими затруднениями.³³

В последние годы появились работы, в которых описан синтез органоспиротрициклических соединений **15** и полимеров на их основе реакцией ГФК тетрафункциональных разветвленных органоциклосилоксанов и дифункциональных органоспиротрициклосилоксанов с ди- и трифункциональными кремнийорганическими соединениями.^{20, 21, 36–38}

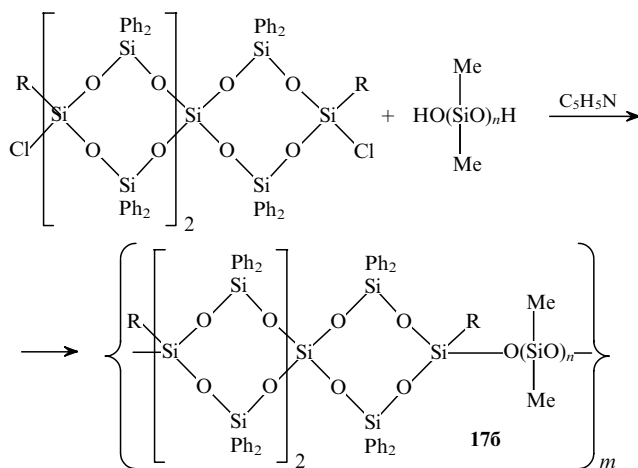
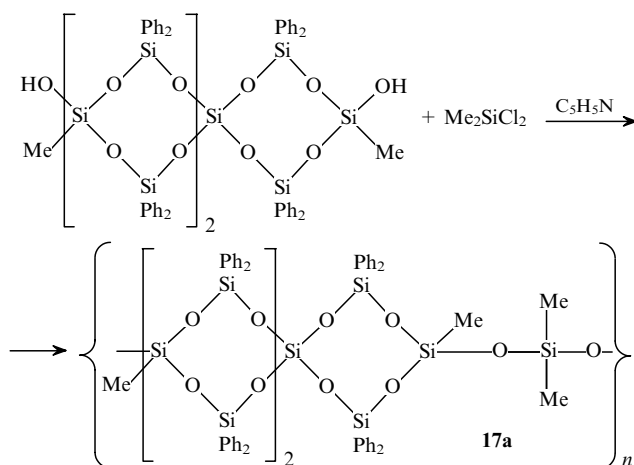


R = R' = Ph; R'' = Me, Ph; X = Cl; X' = Cl, OEt; CH = CH₂;
 R = Et; R' = R'' = Ph; X = Cl; X' = Ph;
 R = Et; R' = R'' = Ph; X = X' = Cl;
 R = R'' = Me; R' = Ph; X = X' = Cl;
 R = Me; R' = R'' = Ph; X = X' = Cl

Продуктами этой реакции, проводимой в разбавленных растворах в присутствии пиридина, являются дифункциональные спиротрициклосилоксаны (выход от 50 до 75%), строение которых подтверждено рентгеноструктурным анализом и данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные по этой реакции дифункциональные органоспиротрициклосилоксаны способны взаимодействовать с различными дифункциональными кремнийорганическими соединениями и между собой, что приводит к образованию спиротрициклических полиорганосилоксанов **16**, **17**, макромолекулы которых содержат жесткие фрагменты спирановой структуры, соединенные либо атомом кислорода,^{20, 37}



либо диметилсилоксановыми звеньями.^{20, 37}



R = Me, n = 8;
 R = Ph, n = 70, 242;
 m = 20 ÷ 60

Как и в предыдущем случае, реакцию поликонденсации проводят в среде органических растворителей в присутствии пиридина при температуре 50–150°C. При эквимольном соотношении исходных реагентов выход полимеров в указанных условиях достигает 86–92%.

В заключение следует отметить широкие синтетические возможности метода гетерофункциональной конденсации. Этим методом можно получать с достаточно высокими выходами спироциклические соединения с различным органическим окружением у атома кремния и с различной величиной циклических фрагментов. Таким образом были получены и идентифицированы как мономерные, так и олигомерные и полимерные формы органоспироциклоксиланов.

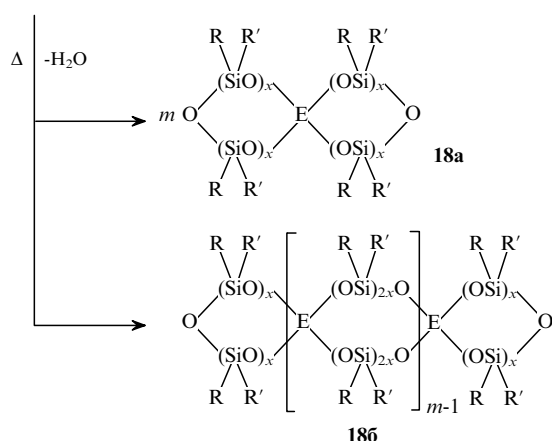
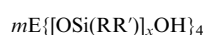
3. Поликонденсация тетрафункциональных соединений

Поликонденсация тетрафункциональных соединений в настоящее время изучена только для олигомеров. В работах 3, 15, 16–19 описан синтез органоспироциклоксиланов поликонденсацией тетрафункциональных крестообразных олигомеров общей формулы:

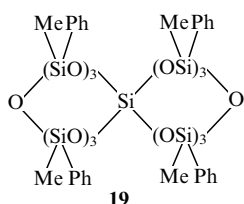


где E = Si, Ti; R = CH₃; R' = C₆H₅, x = 2 ÷ 4.

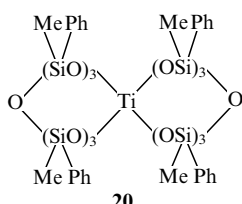
Поликонденсация таких соединений^{15, 39, 40} в блоке при 150°C протекает как межмолекулярно, так и внутримолекулярно, приводя и в том и в другом случае к соединениям **18** спироциклического строения.



Общий выход продуктов поликонденсации при этом достигает 70–75% (см.^{15, 40}). Spiроциклическое строение получаемых этим методом продуктов было доказано путем выделения индивидуальных соединений и их идентификации с помощью ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Так, например, из продуктов поликонденсации *тетракис*-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилсилоксано-7-гидроксисилана и *тетракис*-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилсилоксано-7-гидроксититана с выходами 15 и 10% соответственно были выделены и идентифицированы¹⁵ спироциклические соединения **19** и **20**.



19



20

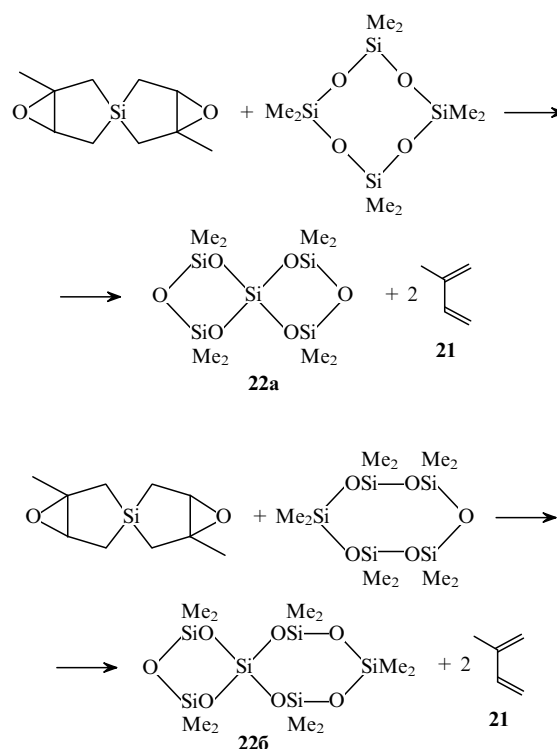
Следует также отметить, что образование соединений спироциклического строения наблюдается только в случае

конденсации олигомеров с малыми значениями x.

Рассмотренный метод синтеза органоспироциклоксиланов в силу своей трудоемкости не получил дальнейшего развития.

4. Мгновенный вакуумный пиролиз

В последние годы в литературе появились работы, в которых описан синтез органоспироциклоксиланов «мгновенным» вакуумным пиролизом диалкилдиэпоксисиласпироалканов с органосилоксанами^{41–43}. Реакция протекает сложно, через ряд промежуточных стадий, сопровождающихся образованием мономерного диоксида кремния O = Si = O и так называемых силанов – реакционноспособных интермедиатов, содержащих связи кремний – кислород (силановых интермедиатов). Конечными продуктами реакции являются⁴¹ изопрен **21** и соответствующий спироилоксан **22**.

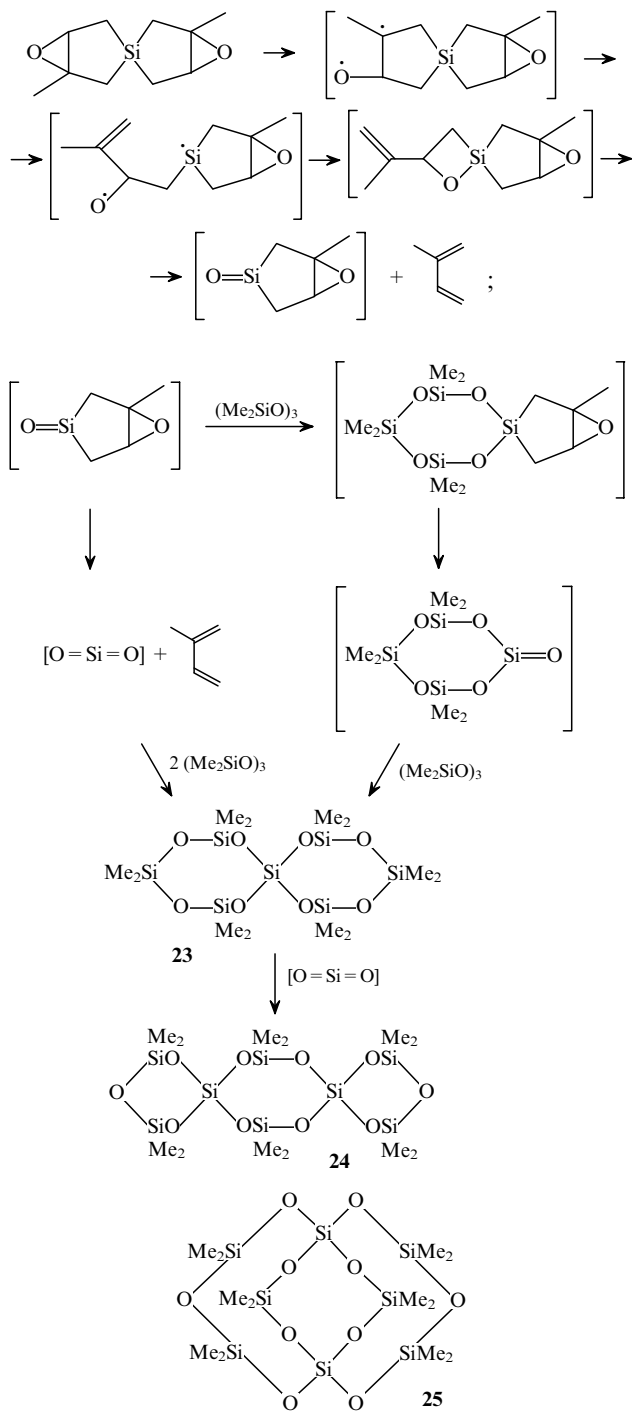


Наиболее подробно изучен сопирилиз 2,7-диметил-2,3,7,8-диэпокси-5-силаспиро[4.4]нона с гексаметилциклотрисилоксаном, который, по мнению авторов,⁴² протекает ступенчато по схеме 3.

Предполагают, что реакция начинается с разрыва одинарной C – O-связи бициклического эпоксиды и образования бирадикала. Последующие реакции с его участием приводят к силановым интермедиатам, которые встраиваются в одинарные связи Si – O циклосилоксана, что влечет за собой перегруппировку силоксанового скелета, и, в конечном итоге, приводит к образованию соответствующего спироилоксана и изопрена. Однако на этом, как утверждают авторы,⁴² реакция не останавливается, и наряду с изопреном и соответствующим спиробициклоксиланом **23** образуется более высокомолекулярное соединение, которое по данным рентгеноструктурного анализа, представляет собой спиротрициклоксилан **24**, являющийся продуктом взаимодействия спиробициклоксилана со второй молекулой [O = Si = O]. Взаимодействие спиробициклоксилана **23** с [O = Si = O] по данным работы⁴³ может также привести к спиротрициклоксилану **25**.

Пиролиз указанных выше соединений проводят в вакууме при температуре 520°C. В этих условиях, несмотря на корот-

Схема 3



кое время пребывания реагентов в зоне реакции, образующиеся спиросилоксаны, вероятно, могут претерпевать дальнейшие превращения. Об этом можно судить по низкому выходу целевых продуктов. Так, в большинстве случаев сопирилиза 2,7-диметил-2,3:7,8-диэпоксид-5-силаспиро-4.4%-нонана с замещенными циклотри- и циклотетрасилоксанами (гексаэтилциклотри-, триметилтривинилциклотри-, гептаметилциклотетра-, винилгептаметилциклотетра-, фенилгептаметилциклотетра- и хлорметилгептаметилциклотетрасилоксанами) выход органоспироциклосилоксанов не превышает 9–12% (см.^{41, 42}). Строение всех полученных этим методом соединений подтверждено рентгеноструктурным анализом и данными ЯМР²⁹Si.

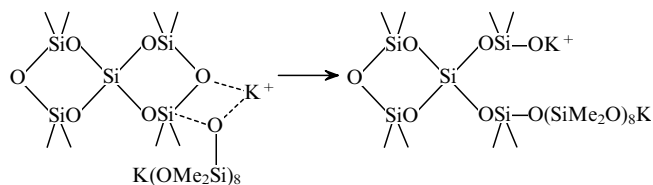
Итак, несмотря на то, что механизм сопирилиза диалкилдиэпоксисиласпироалканов с органоциклосилоксанами не выяснен до конца и выход целевых продуктов невелик,

рассмотренный метод является препаративным, по нашему мнению, достаточно оригинальным для получения органоспироциклосилоксанов и требует дальнейшего развития.

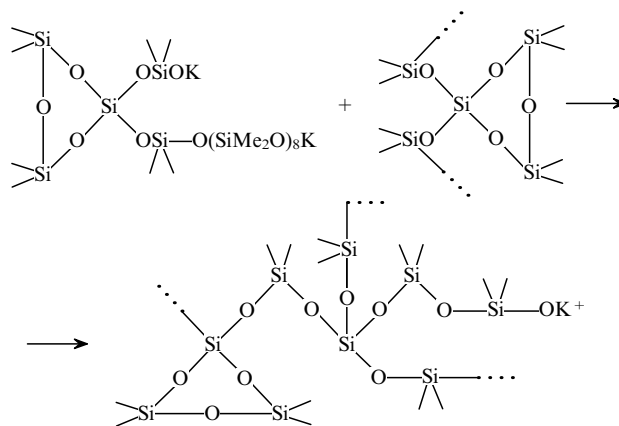
III. Реакции превращения органоспироциклосилоксанов

Основными реакциями превращения органоспироциклосилоксанов в полимеры различного строения являются их полимеризация и сополимеризация с органоциклосилоксанами. Согласно современным представлениям органоспироциклосилоксаны в реакциях полимеризации проявляют функциональность два и четыре и могут образовывать как линейные полициклические полимеры, так и полимеры пространственного строения.^{11, 44–49} Каталитическая полимеризация органоспироциклосилоксанов мало изучена и в отличие от полимеризации органоциклосилоксанов имеет более сложный механизм. При полимеризации спироциклического соединения растущая полимерная цепь может вступать в две конкурирующие реакции. При этом возможно либо присоединение к ней другого мономерного звена, приводящее к разветвлению, либо образование цикла.^{11, 45}

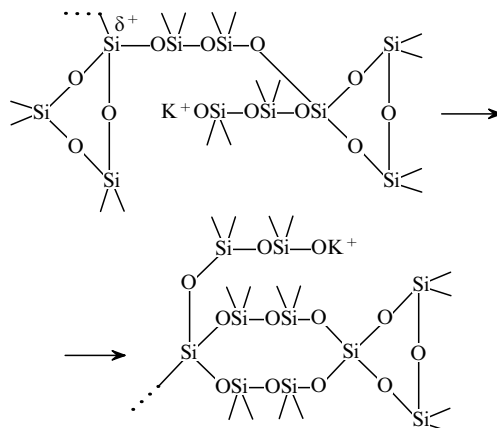
Иницирование

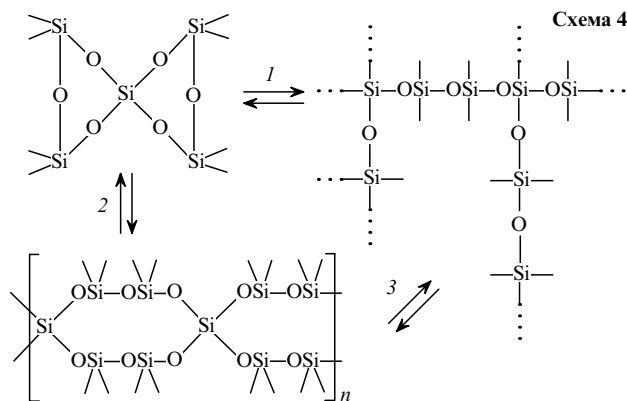


Межцепное взаимодействие



Внутрицепная циклизация

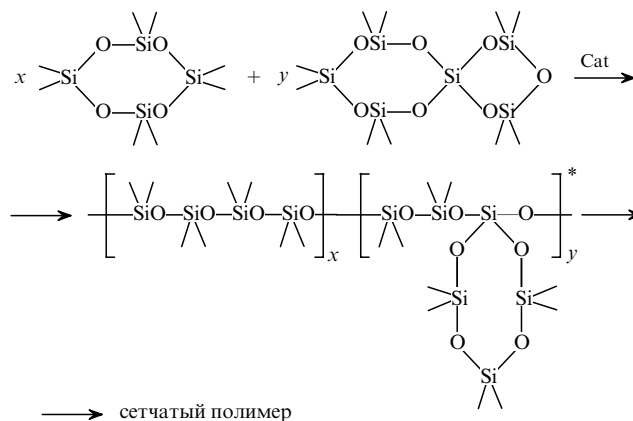




В общем виде полимеризацию органоспироциклоксанов можно представить схемой 4, из которой видно, что полимеризация органоспироциклоксанов в данном случае развивается в двух направлениях (реакции (1) и (2) схемы 4). Установлено также существование равновесия между растворимым и пространственно-сшитым полимерами (реакция (3)). Преимущественное протекание процесса по тому или иному направлению зависит, главным образом, от состава и строения исходных мономеров, а также от условий проведения реакции. Например, в случае анионной полимеризации спиробициклических соединений, содержащих только метильные группы у атома кремния, образуются полимеры пространственного строения.^{11, 13} Замена части метильных групп на фенильные приводит к уменьшению равновесного выхода гель-фракции, и при полной замене метильных радикалов на фенильные или толильные образуются полностью растворимые полимеры.^{14, 44, 46} Следовательно, для спиросилоксанов с метильными заместителями преобладает направление (1), а для спиросилоксанов с фенильным окружением – в основном, направление (2). Для спиросилоксанов, одновременно содержащих и метильные, и фенильные радикалы, реализуются оба указанных направления. Установлено также, что для рассмотренного процесса существует определенная предельная температура гелеобразования, выше которой образование пространственного полимера термодинамически невозможно.^{11, 45}

Еще более сложно протекает совместная каталитическая полимеризация органоспироциклоксанов с органоциклоксанами, также приводящая к полимерам пространственного строения.^{13, 50–53} В этом случае линейные участки макромолекул полимера формируются в результате

полимеризации органоциклоксана, а органоспироциклоксан играет роль разветвляющего агента.⁵⁰ Образование сетчатого полимера в этом случае происходит либо в результате гомополимеризации спиросилоксана и образования микрогелевых частиц с последующей полимеризацией органоциклоксана на возникающих активных центрах⁵⁰, либо в результате образования на первой стадии процесса линейного полимера, содержащего циклические фрагменты, который затем переходит в нерастворимое состояние за счет раскрытия этих фрагментов каталитически активными центрами.^{50, 52} Преобладание того или иного процесса определяется соотношением реагентов.

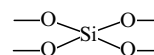


Примером процесса, приводящего к пространственно-сшитым полимерам, может служить также реакция сополимеризации органоспироциклоксанов с линейными дигидроксиполидиметилсилоксанами.⁵⁴ Как и в предыдущих случаях, спиросилоксан играет роль разветвляющего агента, а сшивание полимерных цепей происходит за счет раскрытия силоксановых циклов силанолат-анионами, расположенными на концах полимерных цепей или возникающими в результате обмена между протоном гидроксильной группы дигидроксиполидиметилсилоксана и катионом силанолат-ной группы инициатора (схема 5).⁵⁵

Дальнейшая атака циклических фрагментов полимерной цепи приводит к сшиванию. Показано, что введение α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов ($n = 24–270$) в полимеризационно-обменный процесс дает возможность получать пространственно-сшитые полимеры с регулярным распределением узлов разветвления в сетке.⁵⁶

IV. Некоторые физико-химические свойства органоспироциклоксанов

Специфической особенностью органоспироциклоксанов, отличающей их от простых органоциклоксанов, является наличие группировки



Обнаружить ее с наибольшей достоверностью можно с помощью данных ЯМР-спектроскопии. Исследование спектров ЯМР ^{29}Si ряда органоспироциклоксанов с различным органическим обрамлением и размерами циклов показало, что для них характерно наличие сигналов в области 6–30 м.д., относящихся к атомам кремния силоксановых циклов, и сигнала в области 95–105 м.д., отвечающего атому кремния в спиро-положении.^{21, 41, 42}

Рентгеноструктурными исследованиями определены конформации циклов и особенности геометрии спиро-узлов ряда органоспироциклоксанов 2, 9, 42, 57–62 и органоспироциклоксанов 63, 64. Показано, что атомы кремния спиро-узлов имеют достаточно жесткую тетраэдрическую координацию; эта особенность строения сохраняется и при

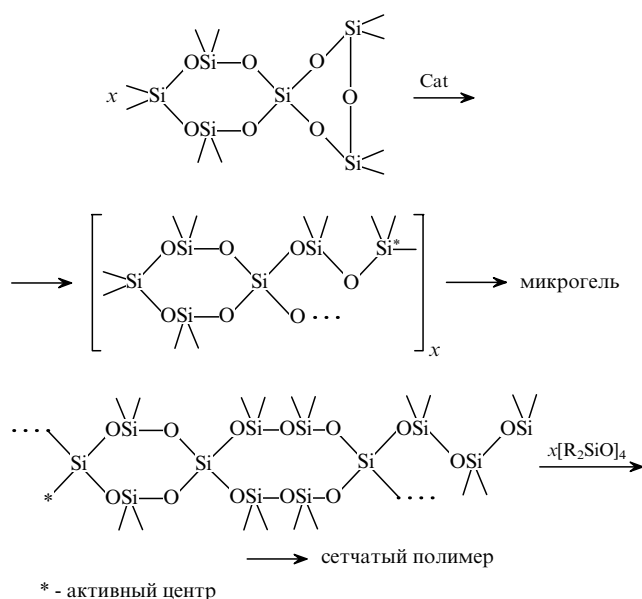
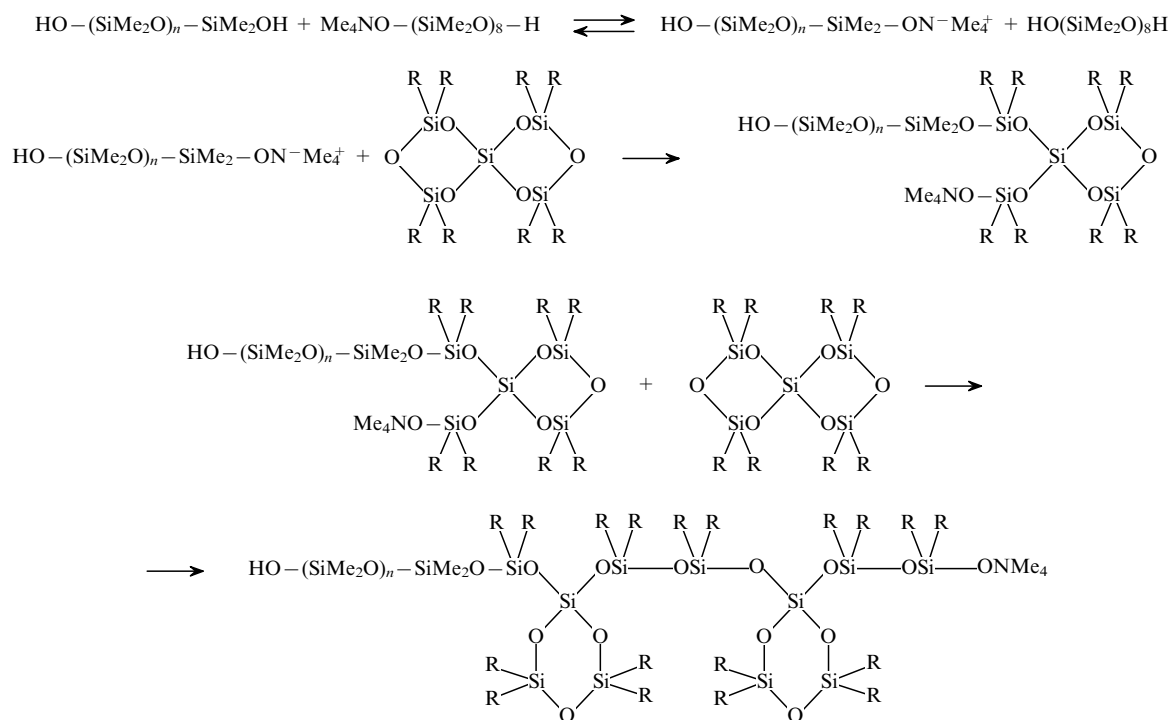


Схема 5



замещении атомов кислорода, находящихся в спиро-окружении, на атомы азота.⁶⁴ Как уже упоминалось выше, связи Si—O в спиро-узлах силоксанов обычно несколько укорочены по сравнению со связями Si—O циклических фрагментов. В молекулах органоспироциклосилоксанов при замещении части атомов кислорода в спиро-окружении на атомы азота эффект сокращения длины связи Si—O становится весьма незначительным или отсутствует совсем, что относят к меньшей электроотрицательности азота по сравнению с кислородом.^{62–64}

Трисилоксановые циклы, входящие в состав спироциклосилоксанов, имеют почти плоское строение, близкое к строению молекул органоциклотрисилоксанов.⁵⁸ Анализ конформаций тетрасилоксановых циклов в молекулах спиротри- и спиропентациклосилоксанов показал, что центральные циклы в этих соединениях значительно уплощены по сравнению с обрамляющими их спиро-связанными циклами, что, по мнению авторов,^{9, 61} обусловлено стерическими причинами.

Интересно также проявление скелетных колебаний связей Si—O органоспироциклосилоксанов в ИК-спектрах. Из-за отмеченных выше различий между связями Si—O спиро-узла и боковых силоксановых фрагментов можно ожидать, что особенности строения органоспироциклосилоксанов проявятся в ИК-спектрах этих соединений.

Наиболее интенсивное поглощение в ИК-спектрах органоспироциклосилоксанов наблюдается в области 1020–1100 см^{-1} . Оно характерно для антисимметричных валентных колебаний мостиковых связей Si—O—Si. В ряде работ показано, что колебания Si—O-связей в спирисилоксанах проявляются в виде расщепленной характеристической полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ с двумя максимумами.^{3, 8, 10, 15, 29, 31} Положение этих максимумов зависит от числа атомов кремния в цикле. При переходе от спироциклических соединений с меньшим числом атомов кремния в циклическом фрагменте к соединениям с большим числом атомов, происходит смещение полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ в коротковолновую область. Одновременно частота симметричного валентного колебания $\nu_s(\text{SiOSi})$ в органоспироциклосилоксанах повышена по сравнению с соответствующим колебанием в простых органоциклосилоксанах.^{3, 15} Наблюдаемые осо-

бенности ИК-спектров спироциклических соединений силоксанового ряда авторы работ^{3, 15} связывают с наличием разветвляющего центра и относят к колебаниям групп Si—O—Si, прилегающих к центральному спиро-атому и составляющих с ним единое структурное ядро. Однако до настоящего времени нет единого мнения при интерпретации особенностей ИК-спектров указанных соединений. Ряд авторов считают, что такое расщепление полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ характерно и для спектров линейных и циклических соединений, содержащих более четырех силоксановых звеньев.^{2, 65–67}

В случае спироциклических соединений, содержащих в качестве спиро-атома титан,^{3, 12, 15, 27, 28, 68, 69} помимо упомянутого выше расщепления полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ на два максимума, в ИК-спектрах наблюдается интенсивное поглощение в области 910–930 см^{-1} , обусловленное колебаниями фрагмента TiOSi.

Сравнивая рассмотренные методы синтеза органоспироциклосилоксанов, следует отметить, что на сегодняшний день наиболее отработанным, препаративно удобным и технологичным, обеспечивающим достаточно высокий выход целевых продуктов является метод гетерофункциональной конденсации. В настоящее время этим методом получены спироциклические олигомеры, на основе которых разработан ряд композиционных материалов, обладающих уникальными свойствами. Эти материалы успешно используются в различных областях современной техники.

Литература

1. Р.Кан, О.Дермер. *Введение в химическую номенклатуру*. Химия, Москва, 1983
2. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **59**, 518 (1980)
3. К.А.Андрианов. *Докл. АН СССР*, **191**, 347 (1970)
4. В.А.Мостяев, С.И.Пекарская, М.А.Сипягина, А.С.Родичев, В.Д.Лавренцов, З.Д.Касаточкина. В кн. *Электронная техника. (Радиодетали и радиокомпоненты)*. Москва, 1985. С. 60
5. D.W.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 356 (1946)
6. Пат. 2418051 США; *Chem. Abs.*, **51**, 514508 (1957)
7. А.Б.Зачернюк, А.А.Жданов, В.Е.Шкловер. *Журн. общ. химии*, **57**, 562 (1987)

8. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк, Г.В.Соломатин. Докл. АН СССР, **236**, 601 (1977)
9. V.E.Shklover, Ju.T.Struchkov, A.B.Zachernyuk, A.A.Zhdanov. *Cryst. Struct. Commun.*, **1771** (1982)
10. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк, Б.Д.Лаврухин, Н.Г.Василенко. Докл. АН СССР, **204**, 1112 (1972)
11. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. *Высокомолекуляр. соединения*, **16A**, 1435 (1974)
12. К.А.Андрианов, Н.А.Курашева, Л.И.Кутейникова. Журн. общ. химии, **46**, 1533 (1976)
13. R.Mayo Frank. *J. Polym. Sci.*, **55**, 65 (1961)
14. T.C.Wu, C.A.Hirt. *J. Organometal. Chem.*, **11**, 17 (1968)
15. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина, Н.П.Гашникова. Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук, 2493 (1970)
16. Пат. 3817917 США (1974)
17. Пат. 1329180 Англия; *Chem. Abs.*, **80**, 37626m (1974)
18. Пат. 2138824 ФРГ; *Chem. Abs.*, **79**, 6100k (1973)
19. Пат. 2151510 Франция (1973)
20. А.А.Жданов, Н.А.Курашева, Е.С.Хынку. Изв. АН КазССР, 38 (1981)
21. А.А.Жданов, Е.С.Хынку, О.Б.Горбачевич, Б.Д.Лаврухин. Журн. общ. химии, **56**, 1076 (1986)
22. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина, Н.А.Дюдина, Е.И.Воронина. В кн. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений (Тез. докл.). ИИХТ, Тбилиси, 1980. С.237
23. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина, Н.А.Дюдина. В кн. Химия и технология органических производств. Т.7 (Межвузовский тематический сборник). МИХМ, Москва, 1977. С. 67
24. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина, А.Г.Колчина, Н.А.Дюдина, Л.М.Кострюкова. В кн. Химия и технология органических производств. Т.7 (Межвузовский тематический сборник). МИХМ, Москва, 1977. С. 77
25. К.А.Андрианов, В.И.Елинек, М.А.Сипягина, Э.П.Агапова. Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук, 2145 (1971)
26. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина, В.Я.Коваленко, А.Г.Колчина, Т.С.Бечук. Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук, 1318 (1972)
27. V.A.Zeitler, C.A.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4618 (1957)
28. К.А.Андрианов, Н.А.Курашева, Б.Д.Лаврухин, Л.И.Кутейникова. *Высокомолекуляр. соединения*, **14A**, 2450 (1972)
29. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк, Б.Д.Лаврухин. Докл. АН СССР, **204**, 593 (1972)
30. С.М.Меладзе, О.В.Мукбаниани, Л.М.Хананашвили, Г.Г.Андроникашвили. *Высокомолекуляр. соединения*, **23B**, 590 (1981)
31. А.Б.Зачернюк, Е.А.Бурлова, А.А.Жданов. Журн. общ. химии, **55**, 1368 (1985)
32. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. *Химия гетероцикл. соединений*, 1183 (1972)
33. К.А.Андрианов, В.Н.Цветков, М.Г.Витовская, Н.Н.Макарова, П.Н.Лавренко, Т.И.Гармонова, Э.П.Астапенко, С.В.Бушин. *Высокомолекуляр. соединения*, **13A**, 2746 (1971)
34. К.А.Андрианов, В.С.Тихонов, И.Ю.Клементьев. В кн. Ученые записки МИТХТ. Т.1., МИТХТ, Москва, 1974. С. 70
35. К.А.Андрианов, В.С.Тихонов, И.Ю.Клементьев, Н.А.Бабкина. Тр. МИТХТ, **3**, 67 (1974)
36. А.А.Жданов, Е.С.Хынку, Н.А.Курашева, В.Е.Шкловер. Докл. АН СССР, **250**, 1392 (1980)
37. А.А.Жданов, Н.А.Курашева, Е.С.Хынку. *Высокомолекуляр. соединения*, **22B**, 624, (1980)
38. Е.С.Хынку, О.Б.Горбачевич. В кн. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Рига, 1986 (Тез. докл.). Ин-т орг. синтеза АН ЛатвССР, Рига, 1986. С. 239
39. Н.П.Гашникова, М.А.Сипягина, К.А.Андрианов. В кн. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Москва, 1968. (Тез. докл.). НИИТЭХИМ, Москва, 1968. С. 35
40. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина. В кн. Кремнийорганические соединения. Вып. III. Москва 1966 (Тр. совещ.). НИИТЭХИМ, Москва, 1967. С. 47
41. D.J. Clifford, W.P.Weber. *J. Organometal. Chem.*, **308**, 187 (1986)
42. G.K.Genry, D.R.Dowd, G.Mannuel, W.P.Weber. *Organometallics*, 1818 (1986)
43. W.P.Weber, S.A.Kazoura, G.Mannuel, G.Bertrand. In VIIth International Symposium on Organosilicon Chemistry (Abstracts of papers). Kyoto, 1984. P. 99
44. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. *Высокомолекуляр. соединения*, **16B**, 307 (1974)
45. К.А.Андрианов. *Высокомолекуляр. соединения*, **20A**, 243 (1978)
46. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. *Pure Appl. Chem.*, **48**, 251 (1976)
47. К.А.Андрианов, М.А.Сипягина, Н.А.Дюдина, Ю.В.Жердев, Н.П.Гашникова. Докл. АН СССР, **241**, 1089 (1978)
48. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. *Polym. Prepr.*, **16**, 442 (1975)
49. В.В.Коршак. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Наука, Москва, 1988
50. К.А.Андрианов, Е.А.Бурлова, А.Б.Зачернюк. *Высокомолекуляр. соединения*, **19B**, 211 (1977)
51. К.А.Андрианов, Г.В.Виноградов, Ю.Г.Яновский, А.Б.Зачернюк, Е.А.Бурлова, С.И.Сергеенков. Докл. АН СССР, **232**, 810 (1977)
52. А.Б.Зачернюк, Е.А.Бурлова, А.А.Жданов. *Высокомолекуляр. соединения*, **29A**, 1548 (1987)
53. Е.А.Бурлова, А.Б.Зачернюк, А.А.Жданов. В кн. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986 (Тез. докл.). Ин-т орг. синтеза АН ЛатвССР, Рига, 1986. С. 26
54. К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк, Е.А.Бурлова. Докл. АН СССР, **236**, 873 (1977)
55. К.А.Андрианов, А.И.Чернышев, В.А.Темниковский, В.В.Ястребов, В.М.Копылов. Теорет. и эксперим. химия, **11**, 678 (1975)
56. А.С.529181 СССР; Бюл. изобрет., **35**, (1976)
57. Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков. Журн. структур. химии, **9**, 722 (1968)
58. В.Е.Шкловер, Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков, К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. Журн. структур. химии, **15**, 857 (1974)
59. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, К.А.Андрианов, А.Б.Зачернюк. Журн. структур. химии, **19**, 116 (1978)
60. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, Г.В.Соломатин, А.Б.Зачернюк, К.А.Андрианов. Журн. структур. химии, **20**, 309 (1979)
61. И.Л.Дубчак, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. Журн. структур. химии, **5** (24), 121 (1983)
62. И.Л.Дубчак, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, Е.С.Хынку, А.А.Жданов. Журн. структур. химии, **25** (4), 74 (1984)
63. В.Е.Шкловер, П.Адьяасурен, Г.В.Котрелев, Е.А.Жданова, В.С.Свистунов, Ю.Т.Стручков. Журн. структур. химии, **21** (2), 94 (1980)
64. Ю.Э.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, А.Б.Зачернюк, А.А.Жданов, В.Б.Исаев. Металлоорг. химия, **1**, 1121 (1988)
65. А.Н.Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Наука, Ленинград, 1968
66. А.Н.Лазарев, И.С.Игнатьев, Т.С.Тенишева. Колебания простых молекул со связями Si—O. Наука, Ленинград, 1980
67. Дж.Хаслам, Г.Н.Виллис. В кн. Идентификация и анализ полимеров. Химия, Москва. 1971. С. 431
68. V.A.Zeitler, C.A.Brown. *J. Physical Chem.*, **61** (7), 1174 (1957)
69. V.A.Leither, C.A.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4616 (1957)

SPIROCYCLIC SILOXANE COMPOUNDS

M.A.Sipyagina, E.E.Stepanova, N.M.Buzyreva, T.V.Vasetchenkova, E.A.Chernyshev

*M.V.Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology
Prospekt Vernadskogo, 86, 117571 Moscow, Russian Federation, fax (095) 430-7983*

The monomeric and oligomeric spirocyclic siloxane compounds, the methods of their production, some physico-chemical properties and the reactions of transformation into polymers of various structure have been reviewed.

Bibliography – 69 references.