

УДК 541.64:547(241+245)

ОЛИГОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СИЛОКСАНФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ ЭВГЕНОЛЬНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2011 г. В. В. Киреев*, Н. С. Бредов*, Б. М. Прудсков*, Jianxin Mu**,
Р. С. Борисов***, И. Б. Сокольская****, В. П. Чуев*****

* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

** College of Chemistry of Jilin University
2699 Qianjin Street Changchun, P.R. China

*** Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**** Федеральное государственное унитарное предприятие
Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

***** Закрытое акционерное общество "ВладМиВа"
308002 Белгород, ул. Мичурина, 39а

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.
Принята в печать 15.09.2010 г.

Каталитическим гидросилилированием эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена моно- и дигидридсилоксанами получены и с использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si , а также лазерной масс-спектрологии охарактеризованы не описанные ранее олигомерные и полимерные силоксанфосфазены.

Реакция гидридного присоединения является удобным и эффективным методом синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров различного типа. Несмотря на простоту получения силоксанфосфазенов методом гидросилилирования, сведения о строении и характеристиках указанных соединений в литературе ограничены. В работе [1] упоминается о гидросилилировании моно- и диэвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена в присутствии катализатора Карстеда моно- и дигидридсилоксанами, а также циклическими гидридсилоксанами, однако никаких данных о строении полученных соединений не приведено.

Allcock с сотрудниками [2] проведено гидросилилирование аллилокси-групп циклического и линейного фосфазенов гептаметилтрисилоксаном и диметилэтоксисилоксаном, представлены результаты исследования соответствующих продуктов методами ГПХ, ДСК, ТГА.

Ряд циклических и высокомолекулярных фосфазенов с аминсилоксановыми группами, молеку-

лярные структуры которых охарактеризованы элементным анализом и спектроскопией ЯМР ^1H , синтезирован в работе [3]. Гидросилилированием ряда ненасыщенных соединений циклотрифосфазеном $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{H}$, были получены соединения, содержащие алкокси-, силокси-, глицидил- и ферроценил-радикалы [4].

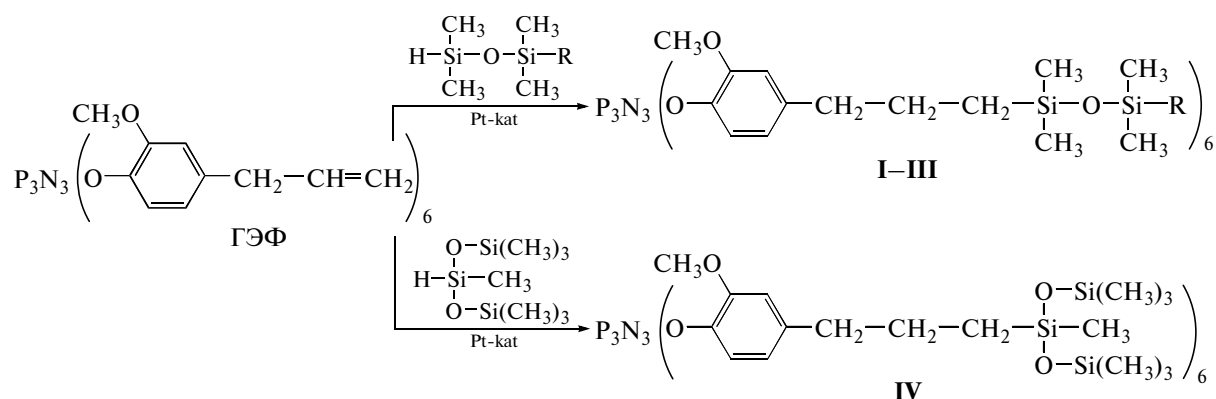
В статье [5] рассмотрено гидросилилирование триэвгеноксипроизводного циклотрифосфазена триэтоксисилоксаном, однако анализ спектра ЯМР ^{31}P исходного триэвгенольного замещенного вызывает сомнение, так как не соответствует ни нашим данным, ни другим литературным источникам.

Ниже сопоставлены методики синтеза и некоторые свойства олигомерных и полимерных силоксанфосфазенов различного строения, полученных реакцией гидросилилирования эвгенольных циклотрифосфазеновых производных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема реакций гидросилилирования гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (ГЭФ) представлена ниже.

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).



где $R = \text{CH}_3$ (олигомер I), $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (II), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (III).

Гидросилилирование ГЭФ моногидридсилоксанами протекает преимущественно в α -положение двойной связи, о чем свидетельствуют спектры ЯМР ^1H (рис. 1а). Значения ММ силоксанфосфазенов, найденные масс-спектрометрически (табл. 1), близки к расчетным, хотя, судя по масс-спектрам MALDI-TOF, полученные соединения не являются чистыми индивидуальными веществами (рис. 2). Несмотря на то, что

спектры ЯМР ^1H указывают на полное протекание реакции гидросилилирования (в случае олигомеров I–III), на масс-спектрах MALDI-TOF помимо основного продукта присоединения шести силоксановых групп в расчете на шесть аллильных групп ГЭФ присутствуют продукты присоединения четырех и пяти силоксановых групп.

В случае олигомера III продукт пентаприсоединения с $m/z = 2310$ проявляется лишь в незначительном количестве, однако наличие в составе

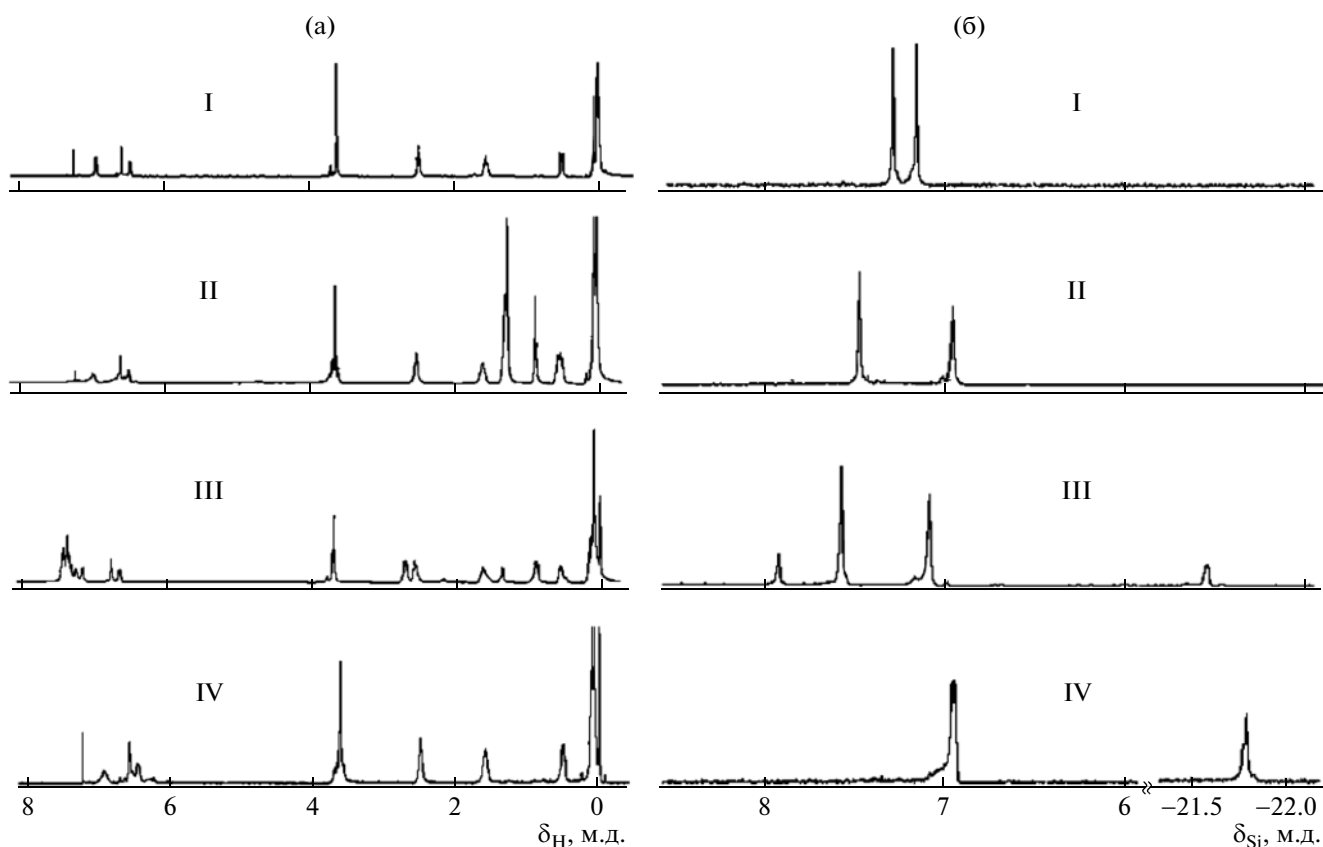


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{29}Si (б) олигомеров I–IV.

Таблица 1. Выход, состав и значения m/z олигосилоксанфосфазенов

Олигомер	Выход, %	m/z^*	Найдено, %	
			P	Si
I	95	2003/2001	4.50/4.64	16.40/16.79
II	92	2594/2589	3.55/3.59	12.75/12.97
III	93	2542/2539	3.75/3.81	20.18/20.66
IV	94	2448/2445	3.50/3.65	13.00/13.22

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено. Найденные значения m/z соответствуют основному пику продукта гексаприсоединения.

присоединенных к аллильным группам ГЭФ α - и β -изомерных фрагментов априори делает невозможным получить индивидуальное соединение, даже если бы в масс-спектре был только один пик гексаприсоединенного продукта с $m/z = 2448$.

Масс-спектр MALDI-TOF олигомера IV содержит сигналы продуктов присоединения трех,

четырёх, пяти и шести молекул моногидридтри-силоксана.

Спектры ЯМР ^{31}P олигомеров I–IV представляют системы двух сигналов в области 9.2–9.4 м.д. Предполагается, что силоксановые группы оказывают влияние на фосфазеновый цикл и

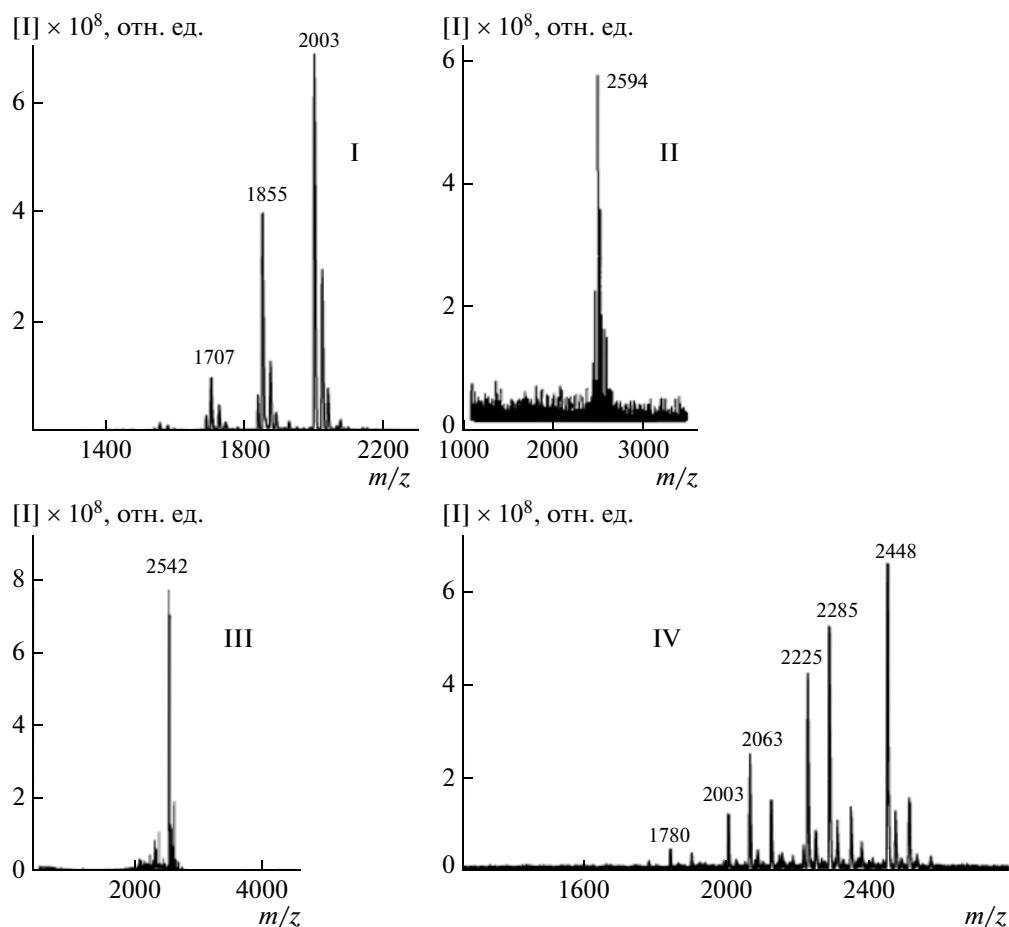


Рис. 2. Масс-спектры MALDI-TOF олигомеров I–IV.

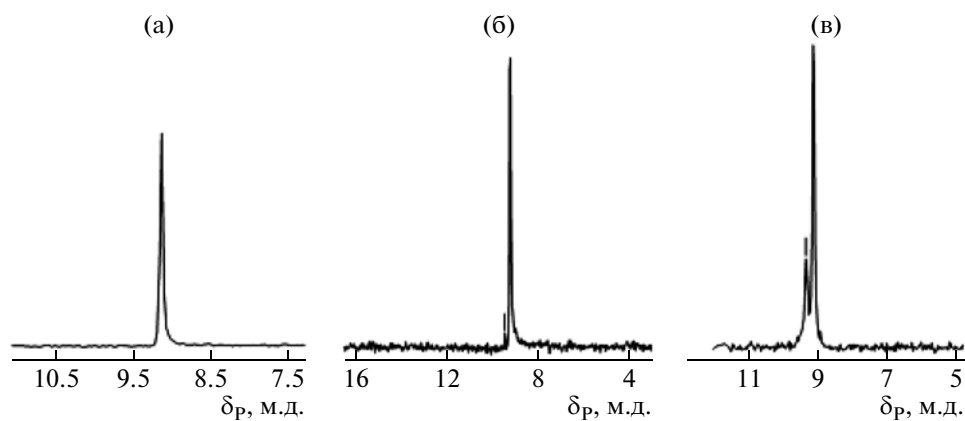


Рис. 3. ЯМР ^{31}P -спектры ГЭФ (а), олигомеров I (б) и IV (в).

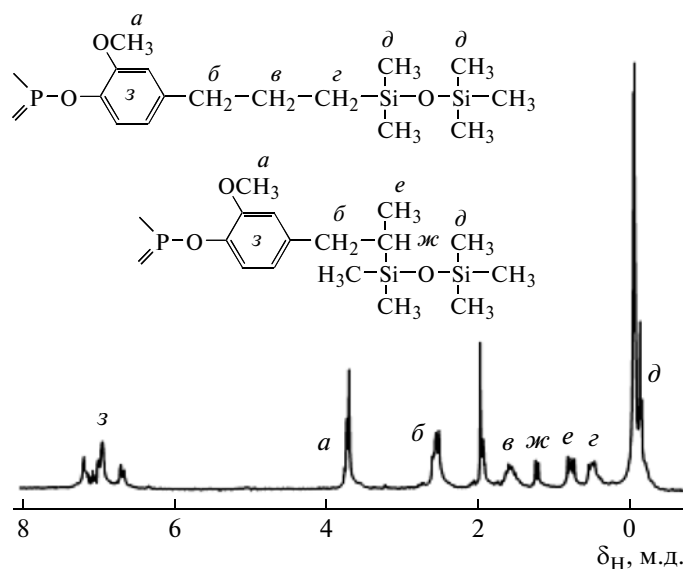
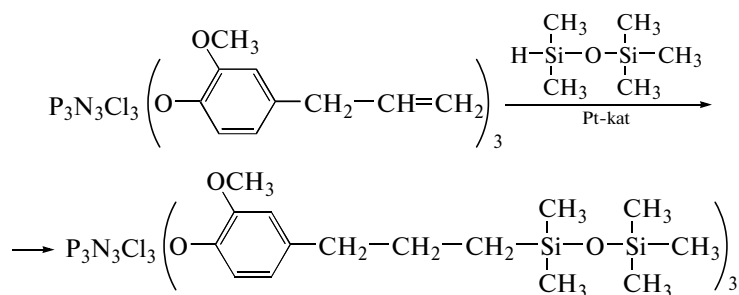


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H продукта гидросилирования ТЭФ пентаметилдисиоксаном.

способствуют образованию его различных конформаций, относящихся к соответствующим сигналам на спектрах (рис. 3).

Гидросилирование триэвгенольного производного гексахлорциклотрифосфазена (ТЭФ) проводили по следующей схеме:



Гидросилирование ТЭФ пентаметилдисиоксаном протекает как в α -, так и в β -положения

двойной связи аллильной группы в соответствии со спектром ЯМР ^1H данного соединения (рис. 4).

Спектр ЯМР ^{31}P продукта присоединения остается без изменений.

Сравнительный анализ кривых ДСК (рис. 5) синтезированных олигомерных силоксанфосфазенов выявил зависимость температур переходов в этих соединениях от размеров и природы присоединенных к аллильным группам ГЭФ силоксановых фрагментов. Наличие двух переходов на кривых ДСК олигомера I при -32 и $+65^\circ\text{C}$ позволяет предположить существование в указанном температурном интервале мезоморфного состояния, вероятнее всего, типа пластического кристалла.

Точное отнесение переходов при -32 и $+65^\circ\text{C}$ можно будет провести после выделения соединения I в индивидуальном состоянии с учетом значений теплоты каждого из этих переходов.

Олигомер IV обнаруживает только один переход при -15°C , соответствующий размораживанию подвижности трисилоксанового фрагмента.

Что касается соединений с более длинными и объемистыми органическими радикалами $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ для олигомера II или $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$ и $\text{PhCH}_2\text{CH}_2-$ для олигомера III, то на кривых ДСК этих соединений низкотемпературный переход, связанный с размораживанием подвижности силоксановой части молекулы, не наблюдает-

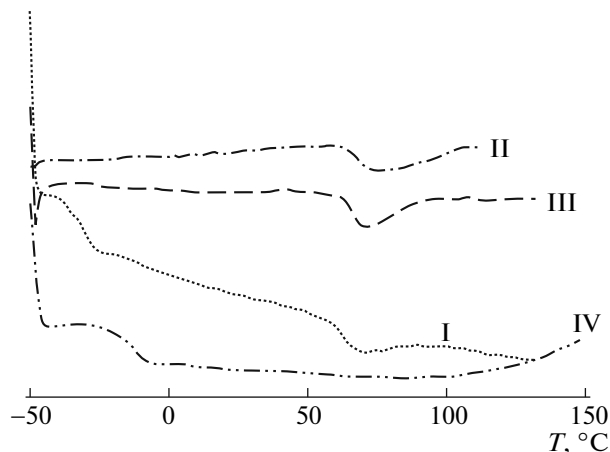
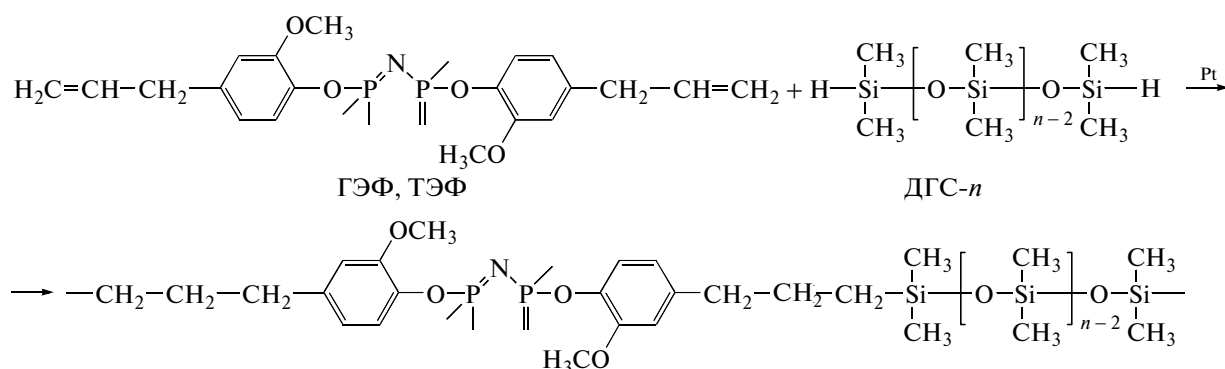


Рис. 5. Кривые ДСК олигомеров I–IV. Скорость нагревания на воздухе 10 град/мин.

ся, чему, видимо, препятствуют указанные объемистые радикалы.

Образование олигомерных силоксанфосфазенов на основе гексаэвгенольного производного циклотрифосфазена (ГЭФ) и моногидридсилоксанов показало принципиальную возможность синтеза полимерных силоксанфосфазенов реакцией ГЭФ или ТЭФ с α , ω -дигидридсилоксанами (ДГС- n , где n – среднее число атомов кремния в цепи):



При равномольном соотношении ГЭФ и ДГС- n образуются нерастворимые трехмерные полисилоксанфосфазены. Продукт присоединения к ГЭФ тетраметилдисилоксана содержит только один сигнал атома кремния с $\delta_{\text{Si}} = 8$ м.д., характеризующий группу $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O})-$. В случае нерастворимого полимера на основе ДГС-8 на твердотельном спектре ЯМР ^{29}Si появляется еще один сигнал с $\delta_{\text{Si}} = -21$ м.д., соответствующий атомам кремния в силоксановых связях этого олигомера. Отсутствие сигналов атомов кремния в области

$\delta_{\text{Si}} = -6 \dots -7$ м.д., характеризующих группы $\text{Si}-\text{H}$, свидетельствует о полноте протекания реакции гидросилилирования (рис. 6).

Согласно Флори, при конденсации полифункциональных мономеров A_a и B_b условие гелеобразования определяется выражением

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \leq r \leq (a-1)(b-1),$$

где a и b – количество функциональных групп в мономере (в случае дигидридсилоксана $a = 2$, ГЭФ $b = 6$), r – отношение числа функциональ-

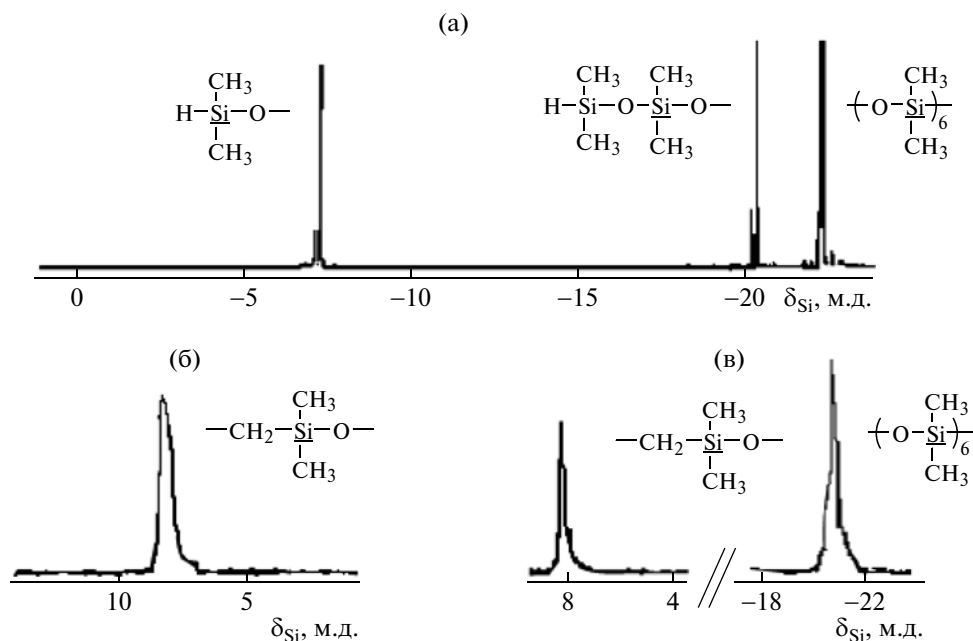


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{29}Si : а – ДГС-8; б, в – твердотельные спектры продуктов реакции ГЭФ с 1,3-дигидридтетраметилдисиоксаном (1 : 3) (б) и с ДГС-8 (1 : 1) (в).

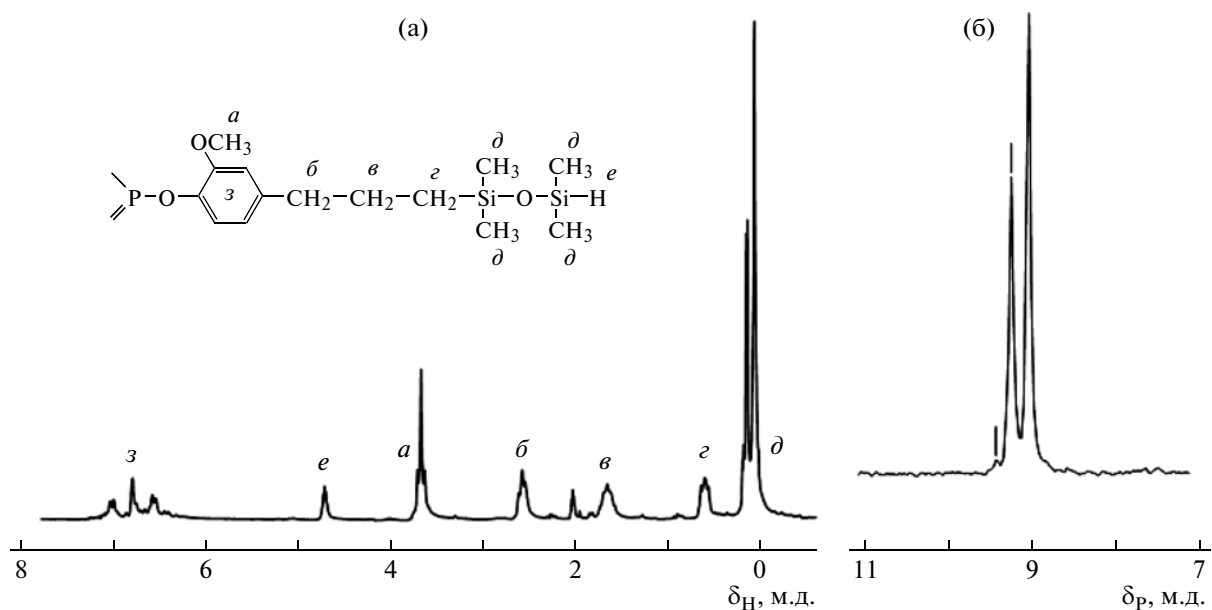


Рис. 7. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{31}P (б) продукта гидросилирования ГЭФ тетраметилдисиоксаном при соотношении исходных реагентов 1 : 30.

ных групп в исходной смеси мономеров. Таким образом, теоретически гель будет образовываться, если соотношение молей дисилоксана к ГЭФ будет меньше 15 и больше 0.6.

Для получения силоксанфосфазена, содержащего шесть групп Si–H, проведено гидросилирование ГЭФ тетраметилдисиоксаном при соотношении исходных реагентов 1 : 30 по методике,

описанной ниже. В результате с выходом 93% получен растворимый в органических растворителях жидкий вязкий продукт, на спектре ЯМР ^1H которого отсутствуют сигналы протонов аллильных групп (рис. 7а).

Спектр ЯМР ^{31}P этого продукта представляет собой систему трех сигналов со значениями $\delta_{\text{P}} = 9.06, 9.27$ и 9.45 м.д. (рис. 7б), отвечающими

Таблица 2. Некоторые характеристики полисилоксанфосфазенов на основе ГЭФ и смесей дигидридолигодиметилсилоксана ДГС-8 с моногидридсилоксанами ГМТС или ПМДС*

Мольное соотношение ДГС-8 : моногидридсилоксан	$M \times 10^{-3}$		$\frac{M_w}{M_n}$	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$T_{5\%}^{**}, ^\circ\text{C}$
	M_n	M_w			
ДГС-8 + ГМТС					
1 : 3.5	17	34	2.0	-95	390
1 : 4.0	16	40	2.5	-75	320
1 : 4.2	17	36	2.1	-80	380
ДГС-8 + ПМДС					
1 : 3.5	16	33	2.1	-100	280
1 : 4.0	16	29	1.8	-70	260
1 : 4.2	15	34	2.2	-70	260

* Соотношение аллильных групп в ГЭФ и гидридных групп в исходных моно- и дигидридсилоксанах эквивалентное.

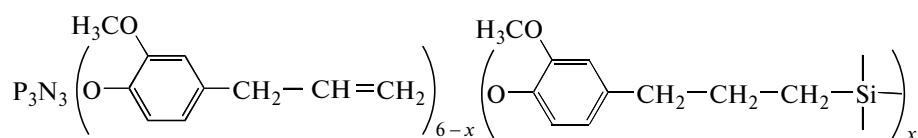
** Температура 5%-ной потери массы при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

различным конформациям фосфазенового кольца.

Для уменьшения вероятности гелеобразования функциональность ГЭФ была понижена присоединением к части его аллильных групп моногидридсилоксанов — пентаметилдисилоксана

(ПМДС) и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана (ГМТС).

Анализ продуктов методом MALDI-TOF показал, что при мольном соотношении ГЭФ : моногидридсилоксан = 1.0 : (3.5–4.2) образуется смесь соединений общей формулы



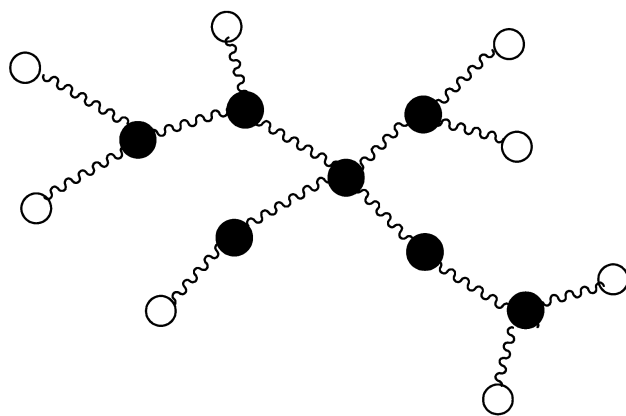
со значением x от 1 до 5.

При синтезе полисилоксанфосфазенов сначала осуществляли присоединение моногидридсилоксанов к ГЭФ в течение 2 ч, затем в реакционную смесь вводили дигидридсилоксан и продолжали процесс еще 8 ч.

Как видно из табл. 2, синтезированные полисилоксанфосфазены в исследованном ряду соотношений гидридсилоксанов имеют значения $M_n = (15-17) \times 10^3$, $M_w = (30-40) \times 10^3$ при наиболее вероятном ММР 1.8–2.5.

Узлами ветвления в полученных полисилоксанфосфазенах служат продукты присоединения к ГЭФ одной, двух и трех молекул моногидридсилоксана, а продукты присоединения четырех молекул моногидридсилоксана будут образовывать линейные фрагменты между узлами сшивки. Соответственно продукты присоединения пяти молекул моногидридсилоксана в свою очередь будут блокировать ветви разветвленных макромолекул.

Поэтому с большой долей вероятности синтезированным полимерам можно приписать следующее схематическое строение:



где светлыми кружками показаны фосфазеновые циклы с пятью присоединенными молекулами моногидридсилоксана, а темными — с двумя, тре-

мя и четырьмя молекулами присоединенного моногидридсилоксана.

При средней ММ одного звена такого полимера ~1500 и значениях M_n , приведенных в табл. 2, макромолекулы найденных сверхразветвленных полисилоксанфосфазенов будут содержать в среднем 10–12 фосфазеновых циклов.

По данным dilatометрических измерений синтезированные полисилоксанфосфазены имеют температуры стеклования от -70 до -100°C , соответствующие заторможенной фосфазеновыми циклами подвижности силоксановых фрагментов макромолекул.

Полисилоксанфосфазены представляют интерес как модификаторы полисилоксанов с целью улучшения их когезионных свойств, а также как вулканизаторы ненасыщенных силоксановых каучуков. Они могут быть использованы и в качестве компонентов газоразделительных мембран или как носители лекарственных и биологически активных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистку ГЭФ осуществляли как в работе [6]. Строение ГЭФ подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{31}P , ЯМР ^1H , а также масс-спектрометрии MALDI-TOF и рентгенодифракционного анализа.

Синтез ТЭФ

К раствору 3.5 г эвгенола в 60 мл ТГФ при перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями вводили 1.9 г тонких пластинок металлического Na. После образования суспензии фенолята к ней добавляли раствор 9.54 г ГХФ в 50 мл ТГФ (молярное соотношение ГХФ : фенолят Na = 1 : 3) и нагревали при 50°C в течение 5 ч. Для удаления NaCl в реакционную смесь вводили избыток дистиллированной воды, образовавшийся на стенках колбы вязкий продукт светлорыжевого цвета растворяли в CHCl_3 , промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили раствор безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт многократно перекристаллизовывали из смеси метилхлорида и изопропанола (1:20 по объему) и получали белые кристаллы ТЭФ с $T_{\text{пл}} = 68 \pm 1^\circ\text{C}$, $\delta_{\text{p}} = 18.12$ м.д. Наличие одного сигнала на ЯМР ^{31}P -спектре ТЭФ свидетельствует о непарном расположении арилокси-заместителей, вероятнее всего, в *цис*, *цис*, *цис*-положении. Спектр ЯМР ^1H этого соединения полностью соответствует его строению и содержит сигналы δ_{H} , м.д.: 3.3–3.4 (д, CH_2 -арил), 3.6–3.7 (т, CH_3O), 5.1 (д, $\text{CH}_2=$), 5.8–6.0 (м, $-\text{CH}=\text{}$), 6.6–7.0 (м, ароматические протоны).

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали литературным данным [7].

ПМДС – продукт фирмы “Alfa Aesar” с содержанием основного вещества 95%, $T_{\text{кип}} = 82^\circ\text{C}$; ГМТС – продукт фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества 97%, $T_{\text{кип}} = 142^\circ\text{C}$, $n_d^{25} = 1.382$, $d_4^{20} = 0.819$. Моногидридсилоксаны использовали без очистки, их строение подтверждали спектрами ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si .

1,3-Дигидридтетраметилдисилоксан – продукт фирмы “Acros Organics”, $T_{\text{кип}} = 71^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.7572$, $n_d^{20} = 1.3700$. Октаметилциклотетрасилоксан (D_4) – продукт фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 175.8^\circ\text{C}$, $n_d^{20} = 1.3968$, $d_4^{20} = 0.9561$.

n-Октен-1 (продукт квалификации ч., $T_{\text{кип}} = 121^\circ\text{C}$, $d_4^{25} = 0.715$) и стирол (продукт квалификации ч., $T_{\text{кип}} = 145.2^\circ\text{C}$, $d_4^{25} = 0.91$) использовали в свежеперегнанном виде.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-3-октилдисилоксана, смеси 1,1,3,3-тетраметил-3-(β -фенилэтил)дисилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-3-(α -фенилэтил)дисилоксана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, последовательно вводили 0.2 моля *n*-октена-1 (или стирола), катализатор Карстеда и при перемешивании прикапывали 0.1 моля тетраметилдисилоксана. Далее реакционную смесь выдерживали при температуре 70°C , контролируя ход реакции по содержанию активного водорода, определяемого методом Чугаева–Церевитинова. По завершении процесса избыток *n*-октена-1 (или стирола) отгоняли, к реакционной смеси добавляли эквимолярное количество тетраметилдисилоксана, сульфокатионит КУ-23 и далее перемешивали при комнатной температуре, контролируя содержание продуктов с помощью ГЖХ.

По достижении равновесия проводили фракционную разгонку, выделяя 1,1,3,3-тетраметил-3-октилдисилоксан с выходом 87%, $T_{\text{кип}} = 215^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 0.88–0.92 (т, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6$), 1.29–1.32 (т, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6$), 0.52–0.57 (т, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2$), 0.17–0.18 (д, $\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$), 0.05–0.09 (м, $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 4.69–4.71 (м, $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$). ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ_{Si} , м.д.: 9.72 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$), -7.17 ($\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$). Для октильного производного вычислено, %: С 58.46; Н 12.26. Найдено, %: С 58.13; Н 11.68.

Смесь 1,1,3,3-тетраметил-3-(β -фенилэтил)дисилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-3-(α -фенил-

этил)дисилоксана выделяли отгонкой, отбирая фракции, кипящие в интервале 230–240°C, выход 83%. По данным спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si содержание 1,1,3,3-тетраметил-3-(β -фенилэтил)дисилоксана в смеси составляет 73%, 1,1,3,3-тетраметил-3-(α -фенилэтил)дисилоксана – 27%. Параметры спектров изомера 1,1,3,3-тетраметил-3-(β -фенилэтил)дисилоксана: ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 2.86–2.90 ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.12–1.17 (τ , $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 0.40–0.41 (δ , $\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$), 0.30–0.33 (m , $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 4.96–4.99 (m , $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$); ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ_{Si} , м.д.: 9.38 ($\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$), –6.51 ($\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$). Изомер 1,1,3,3-тетраметил-3-(α -фенилэтил)дисилоксана: ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 1.57–1.60 (δ , $\text{Ar}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}$), 2.36–2.42 (m , $\text{Ar}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}$), 0.23–0.24 (δ , $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$), 0.30–0.33 (m , $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 4.89–4.93 (m , $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$); ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ_{Si} , м.д.: 7.60 ($\text{Ar}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$), –6.15 ($\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$).

Синтез α,ω -дигидридолигодиметилсилоксана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром вводили 1 моль тетраметилдисилоксана, 1.5 моля октаметилциклотетрасилоксана и перемешивали в присутствии серной кислоты (1 мас. %) при 70°C в течение 12 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ. Затем реакционную массу обрабатывали водным раствором аммиака до pH 7, продукт фильтровали и отгоняли летучие продукты при температуре 120°C и остаточном давлении 1.3 кПа в течение 3 ч. Содержание гидридных групп составляет 0.317%. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ_{Si} , м.д.: –7.29, –20.32, –22.29; ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 4.79 (c), 0.21–0.23 (τ), 0.10–0.13 (τ).

Гидросилилирование эвгенольных производных (на примере взаимодействия ГЭФ с ПМДС)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, последовательно загружали 17.11 г толуола (30%-ный раствор реагентов в растворителе), 3.97 г ГЭФ, 0.117 мг катализатора Карстедта, 3.8 г (20%-ный

избыток в расчете на шесть функциональных групп ГЭФ) пентаметилдисилоксана. Синтез проводили при постоянном перемешивании по 4 ч при 60, 65 и 70°C. После отгонки растворителя и избытка пентаметилдисилоксана получали прозрачную желтоватую вязкую жидкость, которая затвердевала при –15°C. Затем продукт растворяли в смеси изопропилового спирта и хлористого метилена (10 : 1) и выдерживали при –20°C, наблюдала выпадение белого твердого вещества со следующими характеристиками: ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м.д.: 9.28 (c), 9.48 (c). ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 0.5–0.6 (m , $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.4–1.6 (m , $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 2.5–2.6 (m , $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 3.6–3.7 (τ , CH_3O), 6.5–7.0 (m , ароматические протоны).

Синтез полимеров проводили аналогичным образом.

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H снимали на спектрометре “Bruker CXP-200” при частоте 145 и 200 МГц соответственно, спектры ЯМР ^{29}Si – на приборе “Bruker AM-360” при частоте 71.5 МГц.

Масс-спектры MALDI-TOF получали на приборе “Bruker Auto Flex II”.

Температуру стеклования определяли с помощью установки “Mettler-Toledo DSC-821” при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. van De Grampel J.C., Jekel A.P., Puyenbroek R., Arling T.J., Fabe M.C., Franssen W., Meetsma A., Wubbels J.H. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 1993. V. 76. P. 215.
2. Allcock H.R., Smith D.E., Kim Yo.B., Fitzgerald J.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. P. 5206.
3. Allcock H.R., Coggio W.D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1626.
4. Allcock H.R., Nelson C.J., Coggio W.D. // Organometallics. 1991. V. 10. № 11. P. 3819.
5. Schneider A., Kairies S., Rose K. // Monatsh. Chem. 1999. V. 130. S. 89.
6. Куреев В.В., Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Лысенко К.А., Борисов Р.С., Чуев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 951.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.