

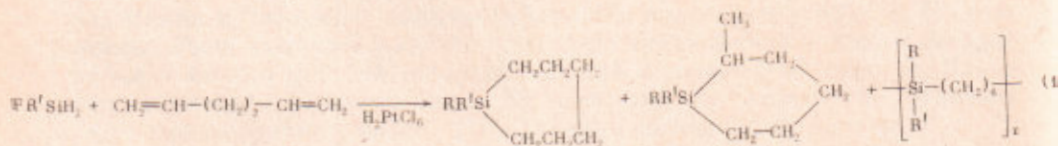
К. И. КОБРАКОВ, Т. И. ЧЕРНЫШЕВА,
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. А. ФЕДОРОВ

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ**

Реакция присоединения кремнийдигидридов к диолефинам довольно широко используется в синтезе олигомерных кремнийорганических соединений (1-6). Известно также, что в некоторых из этих реакций, наряду с олигомерными продуктами, образуются соединения циклического строения (6, 7). В реакциях подобного типа почти всегда возможна конкуренция между полимеризацией и образованием циклических продуктов, однако влияние условий на направление реакции, последовательность ее протекания не изучались. Несомненный интерес представляет также выяснение возможностей синтеза циклических кремнийорганических соединений реакцией присоединения.

В связи с этим нами была исследована реакция присоединения диэтилсилана $(C_2H_5)_2SiH_2$, хлорметилметилсилана $ClCH_2(CH_3)SiH_2$ и хлорметилхлорсилана $ClCH_2(Cl)SiH_2$ к диаллилу. Для создания условий, благоприятствующих циклизации, реакции проводились в избытке растворителя. В колбу помещали растворитель, катализатор $(H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O)$ диаллил и нагревали до $40-50^\circ$, затем при перемешивании медленно добавляли раствор кремнийдигидрида. Соотношение дигидрид:диаллил составляло 1:1. Ход реакции контролировался с помощью газо-жидкостной хроматографии. Было установлено, что в начальный период реакции образуется промежуточный продукт присоединения (по-видимому, в результате присоединения диаллила по одной Si-H-связи), количество которого затем постепенно уменьшается с одновременным образованием других продуктов реакции. При этом в случае $ClCH_2(CH_3)SiH_2$ и $ClCH_2(Cl)SiH_2$ констатировалось образование двух продуктов, а в случае $(C_2H_5)_2SiH_2$ — одного. После того как пик, соответствующий первоначально образующемуся продукту, исчезает, количество остальных продуктов в реакции остается неизменным.

По окончании реакции растворитель отгонялся, низкокипящие продукты отделялись от полимерной части в вакууме и разгонялись на ректификационной колонке. Последующая очистка с помощью препаративной г.ж.х. дала возможность получить вещества высокой степени чистоты. Из реакции присоединения $ClCH_2(CH_3)SiH_2$ к диаллилу выделено два циклических продукта. Результаты анализов, и.-к. спектры и спектры я.м.р. этих соединений дали возможность заключить, что одно из них является 1-хлорметил-1-метил-1-силациклогептаном (выход 12,9%), второе представляет собой изомерный 1-хлорметил-1,2-диметил-1-силациклогексан (выход 5,6%). Образование этих продуктов можно представить схемой:



В результате присоединения $\text{SiCH}_2(\text{Cl})\text{SiH}_2$ к диаллилу был получен продукт, который по данным анализов, а также на основании спектров и.к. и я.м.р. охарактеризован как 1-хлорметил-1-хлор-1-силациклогептан. В этой реакции также наблюдается образование второго, более низкокипящего продукта (видимо, изомерного 6-членного цикла), однако в очень небольших количествах. Этот продукт не был выделен и охарактеризован.

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес		MRD		Выход, %
				най- дено	вы- числ.	най- дено	вы- числ.	
1. $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{(CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	183—184 (760)	1,4423	0,8948	180,0 176,0	176,5	52,22	52,59	72,5
2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{(CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	117—118 (27)	1,4529	0,9019	198,0 194,0	204,5	61,12	61,61	54,7
3. $\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{(CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	92—93 (10)	1,4642	1,0202	208 212	211	57,09	57,43	69,6
4. $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{(CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	51 (25)	1,4274	0,7547	141 137	142	48,35	48,59	71,2
5. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{(CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	89—90 (24)	1,4420	0,7796	185,0 169,5	170	57,69	57,41	63,2
6. $\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{(CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	200—201 (760)	1,4583	0,9122	173,0 175,0	176,5	52,87	53,43	51,2
7. $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	163—164 (760)	1,4535	0,8268	—	—	—	—	28,1
8. $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	150—152 (760)	1,4443	0,8104	138 136	142	46,67	46,56	18,7
9. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	72—74 (7)	1,4592	0,8425	171 174	170	55,18	55,69	45,7 ¹ 14,8 ²
10. $\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	106—107 (30)	1,4725	0,9502	175,0 177,4	176,5	51,08	51,51	33,4 ³ 12,9 ⁴
11. $\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	94—95 (30)	1,4730	0,9617	169 171	176,5	51,34	51,51	18,6 ³ 5,6 ⁴
12. $\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	70—71 (5)	1,4835	1,1023	195,3 191,0	195	51,08	51,14	17,4

¹ Получен из 5. ² Получен из диэтилсилана и диаллила. ³ Получен из 6. ⁴ Получен из хлорметилметилсилана и диаллила.

В случае реакции присоединения диэтилсилана и диаллила образуется только один продукт, и.к. спектр и физико-химические константы которого удовлетворяют предположенной структуре 1,1-диэтил-1-силациклогептана.

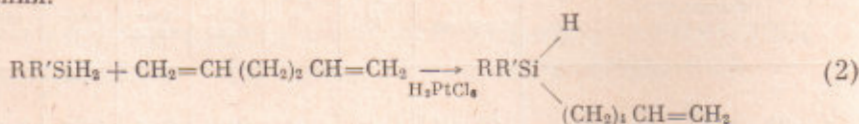
Физико-химические константы и выходы полученных циклических соединений приведены в табл. 1.

Во всех реакциях образуются также олигомеры с мол. весом 700—900.

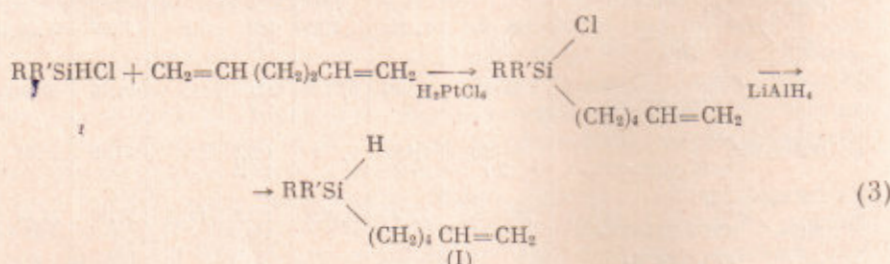
Изучение влияния растворителя на ход реакции показало, что количество его существенно сказывается на направлении реакции. Как и следовало ожидать, с увеличением разбавления увеличивается выход циклических продуктов. Так, при присоединении хлорметилметилсилана к диаллилу без растворителя низкомолекулярные циклические продукты

образуются с выходом около 3%, 10-кратный избыток растворителя увеличивает выход до 8—9%, применяя 30-кратное разбавление, удается повысить выход до 17—18%. Поскольку влияния полярности растворителя на направление реакции обнаружить не удалось, в качестве достаточно удобного растворителя использовался абсолютный толуол.

Было сделано предположение о ступенчатом протекании реакции, с образованием на первой стадии диорганогексенилсиланов, т. е. продуктов присоединения молекулы диаллила по одной связи Si—H дигирида, которые вступают в дальнейшую реакцию внутримолекулярного присоединения.



Для подтверждения этого предположения был синтезирован ряд диорганогексенилсиланов по реакции



где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_2\text{Cl}$.

Изучение и.к. спектров и спектров я.м.р. показало, что все синтезированные диорганогексенилсиланы имеют структуру I, без примеси возможной в этом случае изоструктуры.

Сравнительный хроматографический анализ продуктов реакции присоединения кремнийдигидридов к диаллилу с использованием синтезированных соединений подтвердил предположение о первоначальном образовании диорганогексенилсиланов. Так, хлорметилметилгексенилсилан был основным продуктом на первой стадии присоединения хлорметилметилсилана к диаллилу; в реакции присоединения диэтилсилана и диаллила первоначально образуется диэтилгексенилсилан.

Полученные диорганогексенилсиланы были изучены далее в реакции присоединения. Реакции проводились в среде растворителя (абс. толуол) на катализаторе $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из реакции присоединения диметилгексенилсилана с общим выходом 47%, было выделено два циклических продукта. Физико-химические константы одного из них, а также и.к. спектр и спектр я.м.р. полностью соответствуют описанному в литературе 1,1-диметил-1-силациклогептану⁽⁸⁾. Второму продукту на основании данных и.к. спектров и спектров я.м.р. была приписана изоструктура 1,1,2-триметил-1-силациклогексана. В реакции присоединения хлорметилметилгексенилсилана также образуются два продукта. Один из них имеет время выхода, одинаковое с 1-хлорметил-1-метил-1-силациклогептаном, второй с 1-хлорметил-1,2-диметил-1-силациклогексаном. После выделения этих продуктов оказалось, что и физико-химические константы их совпадают с константами веществ, полученных по реакции присоединения диаллила и хлорметилметилсилана.

Диэтилгексенилсилан, как и в случае присоединения диэтилсилана к диаллилу, дает только один циклический продукт присоединения с выходом 46%. Физико-химические константы его и и.к. спектр соответствуют 1,1-диэтил-1-силациклогептану.

Наряду с циклическими продуктами получены олигомеры со степенью присоединения $n = 4-5$.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 939. ² В. В. Коршак, А. Г. Полякова и др., ДАН, 128, 960 (1959). ³ А. М. Полякова, В. В. Коршак и др., Высокомолек. соед., 2, 1360 (1960). ⁴ G. Greber, L. Metzinger, Makromol. Chem., 39, 167 (1960). ⁵ K. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1400 (1960). ⁶ G. Greber, G. Degler, Makromol. Chem., 52, 199 (1962). ⁷ В. Т. Цыба, К. С. Пущевая, В. М. Вдовин, Хим. гетеродиклич. соед., № 6, 1000 (1967). ⁸ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2530.