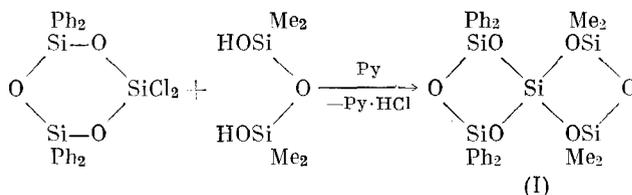


Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. Б. ЗАЧЕРНЮК,
Б. Д. ЛАВРУХИН, Н. Г. ВАСИЛЕНКО

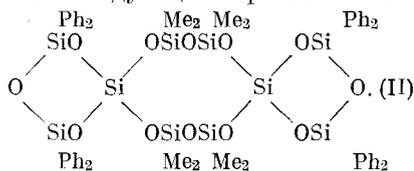
**СИНТЕЗ ОРГАНОСПИРОБИ- И ТРИЦИКЛОСИЛОКСАНОВ
СО СМЕШАНЫМ ОБРАМЛЕНИЕМ**

Исследование конденсации полифункциональных кремнийорганических соединений показало большую их склонность к образованию сложных циклических систем (1). Так, из продуктов конденсации четыреххлористого кремния с органосилоксандиолами, протекающей в присутствии акцептора хлористого водорода, были выделены органоспиробидициклоксилоксаны (2-4). Основным фактором, влияющим на выход циклических систем, явилась природа органических групп, обрамляющих атомы кремния (3). Нами исследовалась конденсация 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана с рядом органосилоксандиолов, содержащих в органическом обрамлении метильные, изобутильные и фенильные группы. В этом случае также можно было ожидать развития реакции в двух направлениях: образования полимеров линейной структуры с включением в цепь циклических фрагментов и образования органоспиросилоксанов, содержащих в обрамлении одновременно два вида заместителей. Представляло интерес изучение влияния размера обрамляющих групп и длины цепи диола на выход циклосилоксанов.

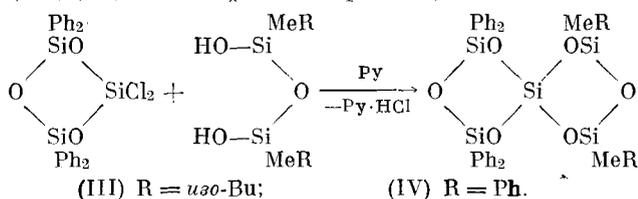
Реакцию проводили в разбавленном эфирном растворе в присутствии пиридина. Было показано, что значительная часть продуктов конденсации не содержит функциональных групп и способна перегоняться в вакууме без разложения. При взаимодействии 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана с тетраметилдисиоксан-1,3-диолом помимо растворимого олигомера образуется не менее 20% 2,2,4,4-тетрафенил-8,8,10,10-тетраметилспиро-(5,5)-пентасилоксана (I) по схеме:



Соединение I кристаллизуется в процессе перегонки в прозрачные призмы. Из кубового остатка перегонкой в высоком вакууме было получено около 10% вязкой жидкости, являющейся, по-видимому, смесью более сложных полициклических соединений. Перекристаллизацией из *n*-гептана из нее удалось выделить кристаллическое вещество, не отличающееся от I по элементному составу, но с молекулярным весом вдвое выше, чем у I. Возможно следующее строение этого соединения:

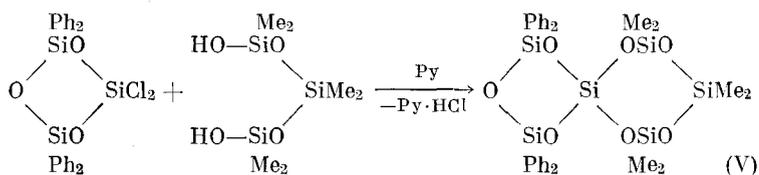


Конденсация 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана с 1,3-диметил-1,3-диизобутилдисилоксандиолом и 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиолом протекает аналогично и приводит к образованию 2,4-диметил-2,4-диизобутил-8,8,10,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (III) и 2,4-диметил-2,4,8,8,10,10-гексафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (IV):



В этих реакциях были выделены только спиробициклосилоксаны.

Конденсация 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана с гексаметил-трисилоксан-1,5-диолом позволила выделить с большим выходом 2,2,4,4,6,6-гексаметил-10,10,12,12-тетрафенилспиро-(5,7)-гексасилоксан (V) по уравнению:



Все синтезированные органоспиросилоксаны являются кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в органических растворителях. В табл. 1 приведены их основные характеристики.

Из данных табл. 1 видно, что выход органоспиробициклосилоксанов возрастает при замене метильной обрамляющей группы на более объемные.

Строение приведенных выше органоспиросилоксанов подтверждено данными спектроскопии п.м.р. Соотношение интенсивностей сигналов протонов обрамляющих групп в полученных спиробициклосилоксанах соответствует вычисленным значениям. В спектре спиротрицикла II соотношение интенсивностей сигналов протонов ароматических и метильных групп такое же, как и в спектре I, однако химический сдвиг сигналов

Таблица 1

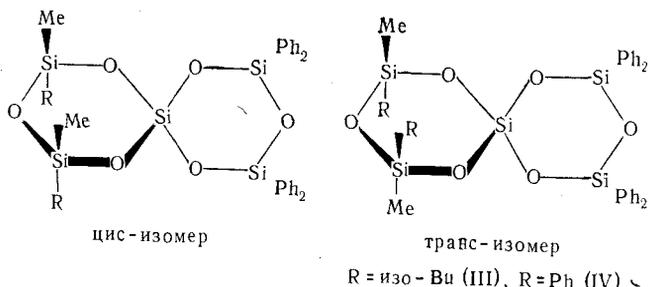
Свойства органоспиросилоксанов *

	R	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	Элементарный состав, %			Мол. вес	δ _{Me} , м. п.	Выход, %
				C	H	Si			
I	Me	230 (0,5)	149	55,6	5,6	23,1	570	0,22	22
				<u>55,6</u>	<u>5,3</u>	<u>23,2</u>	<u>604</u>		
III	i-iso-Bu	270 (0,5)	108	58,6	6,6	20,4	630	0,20	44
				<u>59,3</u>	<u>6,4</u>	<u>20,4</u>	<u>688</u>		
IV	Ph цис транс	265 (0,005)	107	62,2	5,5	19,6	740	0,53	48
				<u>62,6</u>	<u>5,0</u>	<u>19,3</u>	<u>729</u>		
II	Me	315 (0,005)	175	55,5	5,6	23,1	1120	-0,092	10
				<u>55,6</u>	<u>5,3</u>	<u>23,2</u>	<u>1208</u>		
V	Me	214 (0,2)	54	52,8	5,5	24,4	640	0,05	51
				<u>53,2</u>	<u>5,6</u>	<u>24,8</u>	<u>678</u>		

* Над чертой приведены найденные значения, под чертой — вычисленные.

протонов метильных групп в II смещен по сравнению с I в область сильных полей (табл. 1).

Соединения III и IV образуются в виде двух стереоизомерных форм:



В спектре п.м.р. IV наблюдаются сигналы протонов метильных групп обоих изомеров. Химические сдвиги протонов цис- и транс-изомера различаются вследствие различных вкладов в экранирование, обусловленных кольцевыми токами фенильных групп при разных взаимных ориентациях фенильных и метильных групп. В подобных системах (⁵) сигналы протонов метильных групп, находящихся в цис-положении по отношению к фенильной группе, смещены в более сильное поле по сравнению с сигналами метильных групп, транс-ориентированных к фенильной группе. Это обстоятельство позволяет отнести сигналы с химическими сдвигами $\delta = 0,44$ и $\delta = 0,53$ м.д. к метильным протонам транс- и цис-изомера соответственно.

В отличие от спектров п.м.р. IV, спектры III неразличимы. Это объясняется тем, что вклады в экранирование протонов метильных групп за счет магнитной анизотропии связей алкильного радикала не отличаются сколько-нибудь заметно от вкладов, обусловленных метильной группой.

В и.к. спектрах всех синтезированных соединений интересно отметить характерное для подобных структур расщепление полосы поглощения связи Si—O—Si на два максимума 1025 и 1040 см⁻¹ (⁶). В спектре V имеется также максимум в области 1090 см⁻¹, отвечающий асимметричным валентным колебаниям силоксановой связи в восьмичленном цикле.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, ДАН, 191, № 2, 347 (1970). ² F. R. Mayo, J. Polymer Sci., 55, № 161, 65 (1961). ³ T. C. Wu, C. A. Hirt, J. Organomet. Chem., 11, № 1, 17 (1968). ⁴ К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2493. ⁵ H. J. Nicton, A. Holt et al., J. Chem. Soc. C, 1966, 149.