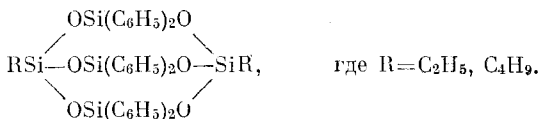


Академик К. А. АНДРИАНОВ, М. Н. ЕРМАКОВА,
Н. А. ДМИТРИЧЕВА, В. Е. ШКЛОВЕР, Н. Г. БОКИЙ,
Ю. Т. СТРУЧКОВ

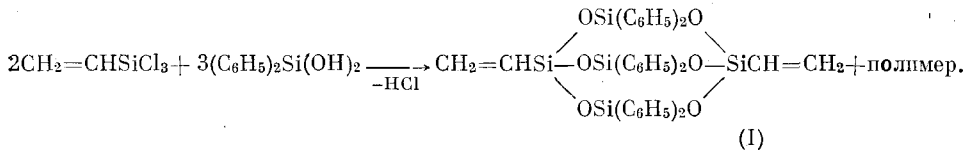
**О РЕАКЦИИ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ ВИНИЛТРИХЛОРСИЛАНА
И ТРИХЛОРСИЛАНА С ДИФЕНИЛСИЛАНДИОЛОМ И
1,3-ДИГИДРОКСИТЕТРАФЕНИЛДИСИЛОКСАНОМ**

В области кремнийорганических соединений в последнее время большой интерес проявляется к синтезу и изучению структур циклических и полициклических соединений. Синтезу и исследованию свойств моноциклических кремнийорганических соединений посвящена большая литература. Однако полициклические кремнийорганические соединения совершенно не изучены и синтезы их описаны всего в нескольких работах. В одной из работ конденсацией алкилтриэтоксиланов с дифенилдихлорсиланом были получены полициклические соединения с общей формулой ⁽¹⁾:



При синтезе полимеров реакцией обменного разложения двунариевых солей фенилметилсилоксанов с фенилтрихлорсиланом наблюдалось образование полициклических соединений ⁽²⁾. Представляло интерес исследовать реакцию конденсации винилтрихлорсилана, трихлорсилана с различными кремнийорганическими диолами и установить основное ее направление. При конденсации дифункциональных кремнийорганических диолов с органотрихлорсиланами можно было ожидать развитие реакции в направлении образования полициклических структур или полимеров с разветвленной структурой молекул.

При исследовании реакции конденсации винилтрихлорсилана с дифенилсиландиолом было установлено, что реакция легко протекает при комнатной температуре, при этом образуются не только полимеры, но и полициклические низкомолекулярные соединения по схеме:

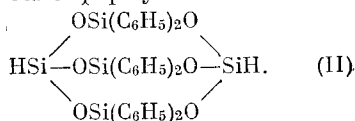


При этом удается выделить кристаллический продукт I с т. пл. 200—201° С. Проведение реакции конденсации трихлорсилана с дифенилсиландиолом приводит также к образованию полициклического II с т. пл. 224—225°.

Исследование продукта конденсации I показало, что элементный состав, молекулярный вес, а также соотношение фенильных и винильных групп, рассчитанное по данным я.м.р. спектров, соответствует теоретическим данным для 1,5-дивинил-3,3,7,7,10,10-гексафенилбицикло-(3,3,3)-пентасилоксана. Отсутствие протонов гидроксильных групп в этом соединении подтверждает его циклическую структуру.

В и.-к. спектре соединения I были обнаружены полосы поглощения, обусловленные группами Si—C₆H₅ (1125 см⁻¹), Si—CH=CH₂ (1410 см⁻¹), для связи Si—O—Si наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в области 1060—1070 см⁻¹, полоса поглощения, характерная для OH-групп, не обнаружена.

Исследование продукта конденсации дифенилсиландиола с трихлорсиланом показало, что молекулярный вес, соотношение фенольных и гидридных групп соответствовало формуле:



В и.-к. спектрах наблюдались полосы поглощения, характерные для Si—C₆H₅ (1125 см), Si—H (2260), Si—O—Si (1060—1070 см⁻¹). Циклическая структура продукта подтверждалась отсутствием гидроксильных групп по данным я.м.р. и и.-к. спектроскопии.

Конденсация 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана с винилтрихлорсиланом протекает с преимущественным образованием кристаллических продуктов низкого молекулярного веса.

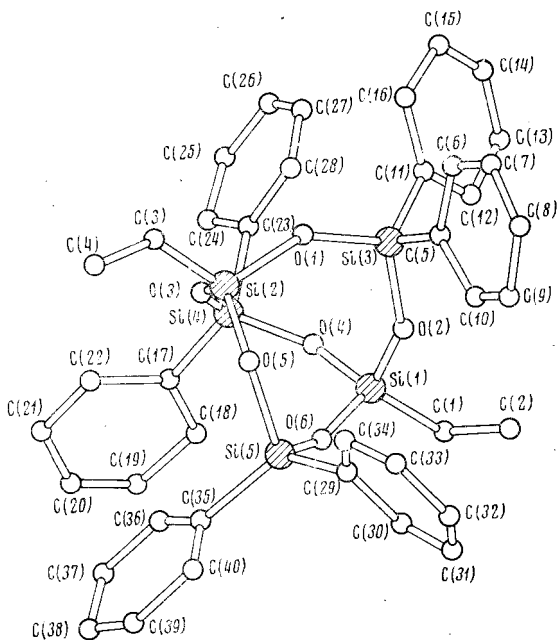
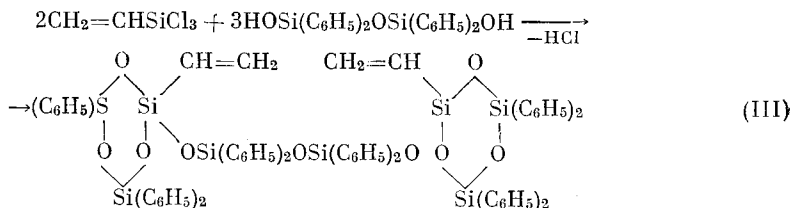
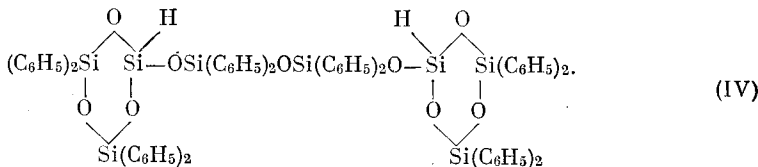


Рис. 1. Геометрия молекулы I

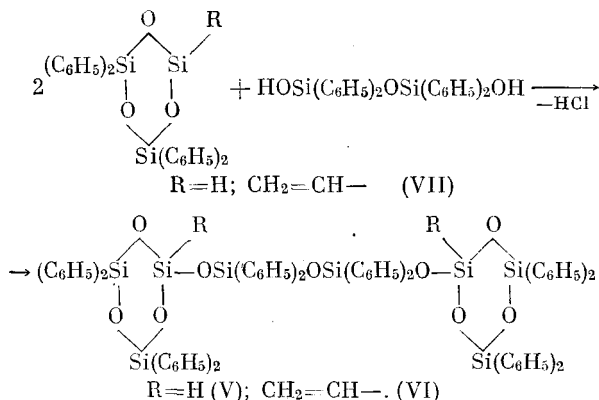
Исследование полученного соединения методом и.-к. спектроскопии показало, что оно содержит полосы поглощения для связи Si—O—Si в области 1020—1030 см⁻¹. Это указывало на то, что полученное соединение содержит шестичленные органосилоксановые циклы, которые могли образоваться по реакции:



При конденсации трихлорсилана с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном также получают преимущественно низкомолекулярные кристаллические продукты, в и.-к. спектрах которых имеются полосы поглощения 1020—1030 см⁻¹. Это говорит о том, что реакция протекает по аналогичной схеме с образованием бициклического продукта следующей структуры:



Для подтверждения структуры полученных соединений были проведены встречные синтезы, которые обеспечивали получение соединений заданной структуры по реакции:



В результате встречных синтезов были получены с высокими выходами V и VI. Сопоставление температур плавления, элементных анализов, и.к. спектров для соединений III, V и IV, VI показало их полную идентичность.

Конденсации винилтрихлорсилана и трихлорсилана с дифенилсиландиолом протекают преимущественно в направлении образования полимеров, при этом образуются и полициклические продукты с трициклической структурой. Конденсации винилтрихлорсилана и трихлорсилана с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном протекают преимущественно в направлении образования циклических продуктов и полимеры образуются в незначительных количествах.

В отличие от конденсации с дифенилсиландиолом, реакция с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном приводит к образованию бициклических соединений, включающих дисилоксановую цепь с концевыми циклическими группами. Все полученные новые полициклические и бициклические соединения охарактеризованы и их свойства приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурное исследование I подтвердило структурную формулу, предложенную на основании химических и спектральных данных (рис. 1). Кристаллы I моноклинные, $a=10,780$ (4), $b=18,589$ (3), $c=20,147$ (3) Å, $\gamma=103,1$ (2)°, ф. гр. $P2_1/n$.

Набор интенсивностей получен на дифрактометре Хилгер — Уотс. Структура решена прямым методом и уточнена м.н.к. до $R=0,099$ по 2680 отражениям. Средние длины связей Si—O 1,63 (1), Si—C 1,86 (6) Å, средние валентные углы Si—O—Si 140(3), O—Si—O 109 (1)°. Кремнийкислородный остов молекулы I характеризуется приближенной симметрией D_{3h} с тройной осью, проходящей через атомы Si (1) и Si (2). Прямая Si (1) Si (2) составляет с плоскостью Si (3) Si (4) Si (5) угол 89,9° (проекция кремнекислородной части молекулы на плоскость Si (3) Si (4) Si (5) показана на рис. 2). Молекула содержит три циклотетрасилоксановые группировки: Si (1) O (2), Si (3) O (1) Si (2) O (3) Si (4) O (4), Si (1) O (4) Si (4) O (3) Si (2) O (5) Si (5) O (6) и Si (1) O (2) Si (3) O (1) Si (2) O (5) Si (5) O (6).

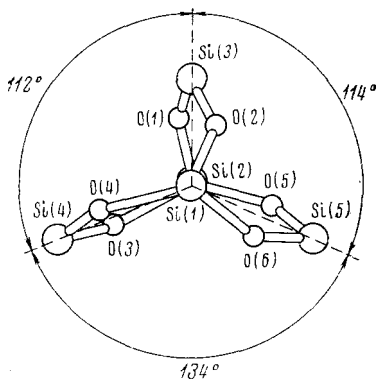


Рис. 2. Проекция кремнекислородного остова I на плоскость Si (3) Si (4) Si (5)

Таблица 1

Номер соединения	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярный вес		Соотношение		Формула
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	11,9	200—201	713	752	2,9 : 1	3 : 1	Si ₅ C ₄₀ H ₃₆ O ₆
II	10,9	224—225	700	700	2,8 : 1	3 : 1	Si ₅ C ₃₆ H ₃₂ O ₆
III	61,1	154—156	1500	1348	5,8 : 1	6 : 1	Si ₈ C ₇₆ H ₆₆ O ₉
IV	78,4	164—165	1480	1296	5,7 : 1	6 : 1	Si ₈ C ₇₂ H ₆₂ O ₉
V	72,5	164—165					Si ₈ C ₇₂ H ₆₂ O ₉
VI	74,2	149—150					Si ₅ C ₇₆ H ₆₆ O ₉
VII	75,7	84—85					Si ₃ C ₂₆ H ₂₃ Cl ₁

(продолжение)

Номер соединения	Найдено, %				Вычислено, %			
	Si	C	H	Cl	Si	C	H	Cl
I	18,69	63,93	4,96		18,65	63,79	4,82	
II	19,26	61,77	4,22		20,02	61,70	4,56	
III	16,55	68,15	4,98		16,65	67,80	4,91	
IV	17,50	67,06	4,97		17,29	66,70	4,83	
V	17,10	66,62	4,95		17,29	66,70	4,83	
VI	16,13	67,68	5,36		16,65	67,80	4,91	
VII	16,56	62,06	5,09	6,94	16,65	62,20	4,57	7,06

Распределения индивидуальных отклонений атомов от плоскостей, проведенных через выделенные тетрасилоксановые циклы, показывают, что все они характеризуются приближенной симметрией S_2 и имеют конформацию скрученной ванны.

Отметим, что конформацию ванны циклотетрасилоксановых фрагментов молекулы I нагляднее характеризовать не традиционным поворотом боковых 4-атомных группировок, образующих «стенки» ванны, относительно ее «дна», а углами перегиба этих циклических фрагментов по линии Si (1) ... Si (2) (рис. 2).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, Т. В. Васильева и др., ЖОХ, т. 41, 1090 (1971). ² М. Б. Фромберг, Ю. К. Пеграшко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 660 (1965).