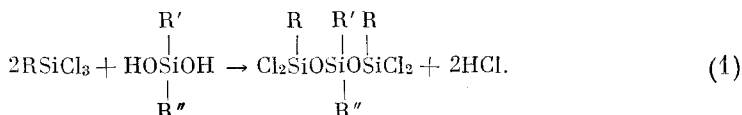


Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Н. ЕМЕЛЬЯНОВ,
А. М. МУЗАФАРОВ, А. ТОТ

ОРГАНОПОЛИХЛОРСИЛОКСАНЫ

Гетерофункциональная конденсация диорганодигидроксисиланов с диорганодихлорсиланами может приводить в зависимости от условий реакции к линейным, циклическим, олигомерным или полимерным продуктам. В последнее время получил развитие синтез спироциклических органосилоксанов на основе аналогичной реакции тетрахлорсилана с α, ω -дигидроксисиланосилоксанами (1). Мало изученной в этой области все еще остается конденсация диорганодигидроксисиланов с органотри- и тетрагаллоидсиланами. Вместе с тем реакции указанного типа представляют интерес как удобный путь получения индивидуальных органоди-, три- и пентасилоксанов, содержащих более двух атомов галлоида на молекулу и различные алкильные, арильные или алкенильные радикалы у атомов кремния.

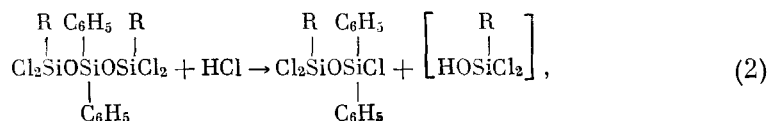
С целью разработки метода синтеза таких соединений нами исследована конденсация диорганодигидроксисиланов с органотрихлорсиланами и тетрахлорсиланом. Основная реакция протекает по схеме

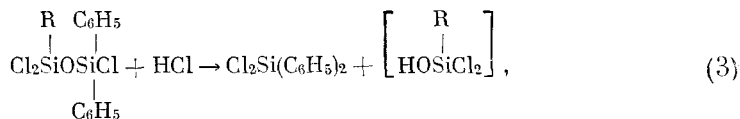


В качестве диорганодигидроксисиланов использовались дифенил-, метилфенил- и диметилдигидроксисиланы, а в качестве второго компонента — метил-, фенил-, винил-, гидридтрихлорсиланы, тетрахлорсилан и метилвинилдихлорсилан. Реакция изучалась как в присутствии акцептора хлористого водорода, так и без последнего, при стехиометрическом соотношении компонентов и в избытке хлорсиланов.

Тетра- и гексахлорорганотрисилоксаны, полученные по схеме реакции (1), но с использованием акцептора HCl (пиридин) и избытка хлорсилана, приведены в табл. 1.

Как было установлено, проведение конденсаций по схеме реакции (1) без использования акцептора HCl, хотя и приводит к получению трисилоксановых соединений, но со значительно меньшим выходом. Еще сильнее понижается выход более высокомолекулярных продуктов — пента- и гектасилоксанов. Дальнейшие исследования показали, что основная реакция (1) сопровождается расщеплением образовавшихся силоксановых связей выделяющимся хлористым водородом, причем соединения с наиболее длинной силоксановой цепью подвергаются расщеплению в большей степени. Реакция расщепления протекает по следующей схеме. В результате электрофильной атаки HCl на силоксановую связь происходит координация протона с атомом кислорода с последующим образованием хлорсиланольной и гидроксисиланольной групп:





где R=1) CH=CH₂; 2) Cl; 3) H.

Подтверждением этих реакций явились результаты ректификационной дистилляции продуктов конденсации дифенилдигидроксисилана с винилтрихлорсиланом, силикохлороформом и тетрахлорсиланом. При этом были выделены и охарактеризованы новые органотрихлордисилоксаны, образующиеся по уравнению реакции (2), некоторые свойства которых приведены в табл. 1. Был идентифицирован также дифенилдихлорсилан, образующийся согласно уравнению реакции (3).

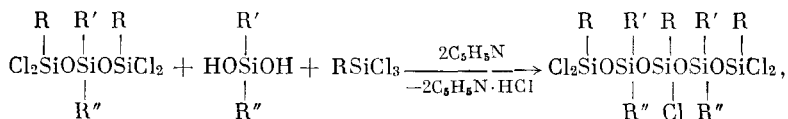
Таблица 1

Свойства органополихлорсилоксанов

Заместитель у кремния			Выход, %	Т. вып., °C/мм рт. ст.	n _D ²⁵ ₄	n _D ²⁵
R	R'	R''				
Cl ₂ Si(R)OSi(R')(R'')OSi(R)Cl ₂						
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	34,4	125/1	1,262 *	1,518 *
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	37,8	235/1	1,286	1,569
CH ₂ =CH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	31,2	165/1	1,244	1,525
Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	47,6	125/1	1,391	1,517
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	36,5	111/1	1,236	1,472
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	29,0	193/1	1,253 *	1,541 *
CH ₂ =CH	CH ₃	C ₆ H ₅	33,4	131/1	1,230	1,487
Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	36,2	115/2	1,378	1,476
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	21,8	128/1	1,271 *	1,514
CH ₃	CH ₃	CH ₃	11,3	187/748	1,212	1,414
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8,8	152/2		1,522
Cl ₂ Si(R)OSi(R')(R'')Cl						
Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	46,1	130/1,5	1,334	1,538
CH ₂ =CH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	42,3	116/1	1,235	1,542
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	54,2	130/1,5	1,263	1,543
Cl ₂ Si(R)OSi(R')(R'')OSi(R)(Cl)OSi(R')(R'')OSi(R)Cl ₂						
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	11,6	235/1	1,258	1,531
CH ₃	CH ₃	CH ₃	9,4	233/750	1,195	1,414
[Cl ₂ Si(R)OSi(R')(R'')OSi(R)(Cl)O] ₂ Si(R')(R'')						
CH ₂ =CH	C ₆ H ₅	CH ₃	22,4	204/1	1,212	1,502
CH ₃	CH ₃	CH ₃	11,6	110/1	1,205	1,417
Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	5,9	250/1	1,379 *	1,543 *
(CH ₂ =CH)(CH ₃)(Cl)SiOSi(C ₆ H ₅) ₂ OSi(CH ₃)(Cl)(CH=CH ₂)						
			40,1	149/1	1,138 *	1,518 *
[Cl ₂ SiOSi(C ₆ H ₅) ₂ O] ₂						
			13,3	т. пл. 142°		

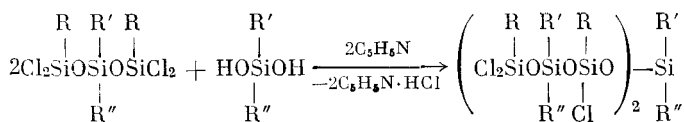
* Измерения при 20° C.

Использование пиридина как акцептора HCl приводит к подавлению реакции расщепления силоксановых связей и, таким образом, к увеличению выхода как трисилоксановых соединений, так и более высокомолекулярных продуктов. В результате конденсаций дифенил- и диметилдигидроксисиланов были выделены и охарактеризованы соответствующие пентахлорорганопентасилоксаны. Их образование может быть описано реакцией



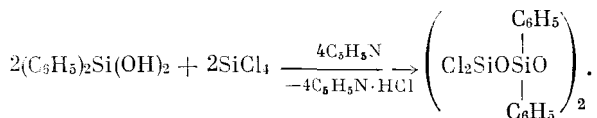
где: 1) R=CH₃, R'=R''=C₆H₅; 2) R=R'=R''=CH₃.

Еще более высокомолекулярные продукты — органогексахлоргептасилоксаны — были выделены из продуктов реакции метилфенилдигидроксисилана с винилтрихлорсиланом и диметилдигидроксисилана с метилтрихлорсиланом. Их образование, вероятнее всего, протекает по схеме



где: 1) $\text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$; 2) $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$; 3) $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$.

Наряду с линейными органополихлорсилоксанами в изученных реакциях наблюдалось образование циклоорганосилоксанов. Так, при реакции дифенилдигидроксисилана с тетрахлорсиланом, несмотря на избыток последнего по сравнению с уравнением реакции (1), кроме линейного трисилоксана образуется восьмичленный 1,1,5,5-тетрахлор-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан по схеме



В результате протекания указанных выше реакций выход органополихлортрисилоксановых соединений, как это видно из данных табл. 1, не превышал 35—45%. В то же время основным продуктом конденсаций, проведенных без акцептора HCl, являлись органотрихлордисилоксаны, выход которых достигал 54%. Элементный состав, молекулярный вес и молекулярные рефракции всех выделенных продуктов, представленных в табл. 1, соответствовали теоретически рассчитанным величинам. Для доказательства строения и индивидуальности соединений, содержащих одновременно различные заместители у атомов кремния, использовали также метод я.м.р. Найденные соотношения протонов алкильных, арильных и винильных групп соответствовали теоретическим значениям.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 XII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ T. Wu, C. A. Hirt, J. Organomet. Chem., v. 11, 17 (1968); K. A. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Высокомолек. соед., А 16, 7, 1435 (1974).