

Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. И. НОГАЙДЕЛИ,
В. С. ЦХОВРЕБАШВИЛИ, Л. И. НАКАИДЗЕ, Д. Я. ЖИНКИН

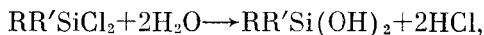
РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ДИ- И ТРИХЛОРСИЛАНОВ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Реакциям гидролиза хлорсиланов посвящено множество работ. Многими авторами изучались реакции гидролитической конденсации ди- и трихлорсиланов с фенильными и высшими алкильными заместителями (¹⁻³). Особенно большое внимание было уделено вопросам гидролиза фенилтрихлорсилана (^{4, 5}). Исследования показали, что указанные реакции характеризуются достаточной селективностью.

К началу нашей работы реакции гидролитической конденсации жирно-ароматического ряда хлорсиланов, в частности хлорсиланов с арилалкил-, диарилалкил- и диарилалкенил группами у атома кремния, не были исследованы. На наш взгляд изучение этих реакций представляло довольно большой интерес в связи с получением новых кремнийорганических мономеров и олигомеров с арилзамещенными алкильными и алкенильными группировками.

С этой целью нами были изучены реакции гидролиза алкил-(арилалкил)-, алкил-(диарилалкил)-, алкил-(диарилалкенил)-дихлорсиланов и арилалкил-, диарилалкил- и диарилалкенилтрихлорсиланов в различных условиях.

Гидролизом перечисленных выше дихлорсиланов в щелочной среде были выделены соответствующие органосиландиолы, образование которых проходило по следующей схеме:



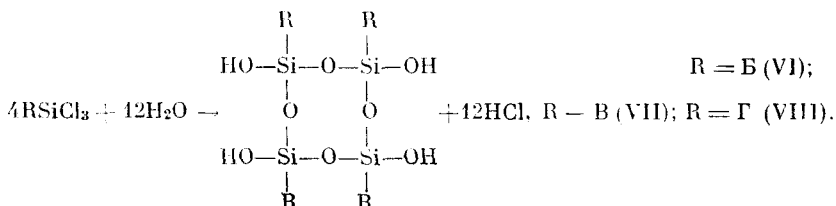
где $R = \text{phCH}_2\text{CH}(\text{ph})-$, $R' = \text{Me}$ (I); $R = \text{phCH}_2\text{CH}(\text{ph})-$, $R' = \text{Et}$ (II);
 $R = \text{ph}_2\text{CHCH}_2-$, $R' = \text{Me}$ (III); $R = \text{ph}_2\text{CHCH}_2-$, $R' = \text{Et}$ (IV); $R = \text{phCH} =$
 $= \text{C}(\text{ph})-$, $R' = \text{Me}$ (V).

Синтезированные органосиландиолы представляют собой белые кристаллические вещества, стабильные при комнатной температуре; в и.-к. спектрах синтезированных диолов отсутствует полоса поглощения, характерная для связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, и наблюдается полоса при $3700-3600 \text{ см}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{OH}$), а также при 1263 см^{-1} ($\text{Si}-\text{Et}$), 1260 см^{-1} ($\text{Si}-\text{Me}$) и в области $3000-3100 \text{ см}^{-1}$, 1450 , 1500 , 1600 см^{-1} (C_6H_5). Константы описанных соединений приводятся в табл. 1.

Особенно интересным оказались реакции гидролиза арил-(диарил)-алкил- и диарилалкенилтрихлорсиланов. В отличие от приведенной выше реакции для органодихлорсиланов все попытки выделить, идентифицировать органосилантриолы оказались безрезультатными. Реакция гидролитической поликонденсации протекает с преимущественным образованием циклических и полициклических соединений.

В результате гидролитической поликонденсации: (β -фенил)-фенэтилтрихлорсилана (C_6H_5)₂CHCH₂SiCl₃ (Б), (α -фенил)-фенэтилтрихлорсилана (C_6H_5)CH₂(C_6H_5)CHSiCl₃ (В), стилбилтрихлорсилана $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SiCl}_3$ (Г) в водно-ацетонном растворе при $-5,0^\circ\text{C}$ реакция идет с образо-

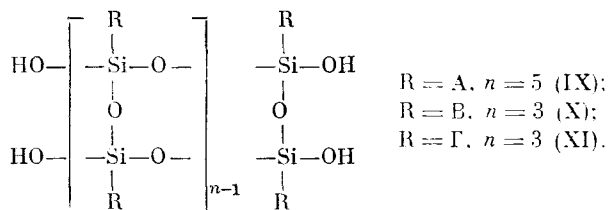
ванием органосилантетролов по следующей схеме:



Выделенные тетролы (VI, VII, VIII) представляют собой белые порошки, перастворимые в бензоле, толуоле, хорошо растворимые в эфире, ацетоне и др. В эфирных растворах они довольно легко конденсируются, чем напоминают тетролы с фенильными радикалами у атома кремния. Выход синтезированных тетролов убывает в следующем порядке Г>В>Б. По всей вероятности стабильность и вследствие этот выход самый большой в случае стабильного радикала.

В н.к. спектрах тетролов, наряду с другими характерными полосами поглощения, имеется максимум при 1100 см^{-1} , столь характерный для тетролов. В случае гидролиза фенэтилтрихлорсилана ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$) (А) в аналогичных условиях, нам не удалось получить столь заметное количество соответствующего тетрола; оказалось, что конденсация идет более глубоко и результатом является более высокомолекулярный продукт.

При гидролизе органохлорсиланов А, В, Г в эфирной среде в основном образуются полициклические соединения следующего состава:



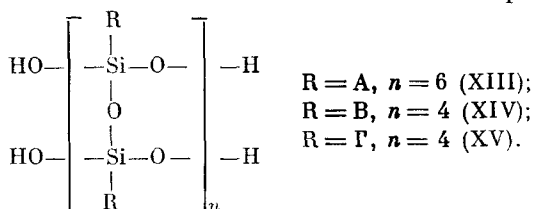
Это показывает, что в эфирной среде образуются продукты более глубокой конденсации, т. е. идет дальнейшая конденсация тетролов с триолами.

Таблица 1
Результаты анализа и константы синтезированных соединений

№№ п.п.	Т п.т. °С	Выход, %	Мол. вес		ОН, %		Найдено, %			Вычислено, %		
			най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	С	Si	Н	С	Si	Н
I	63-64	74,5	264,7	258,38	12,92	13,15	69,80	10,94	6,94	69,72	10,87	7,02
II	70-71	70,0	288,7	272,74	12,52	12,46	70,11	10,35	7,50	70,46	10,29	7,39
III	58-59	68,7	272,6	258,38	13,25	13,15	69,78	10,70	7,12	69,72	10,87	7,02
IV	64-85	71,0	291,5	272,74	12,61	12,46	70,31	10,57	7,69	70,46	10,29	7,39
V	83-84	81,6	271,0	256,39	13,46	13,25	70,51	11,20	6,51	70,26	11,31	6,29
VI	87-89	31,0	991,1	969,41	6,91	7,02	69,51	11,71	6,12	69,38	11,59	5,84
VII	72-80	53,3	933,3	969,41	7,19	7,02	69,20	11,39	6,03	69,38	11,59	5,84
VIII	109	82,1	900,2	961,36	7,12	7,08	69,81	12,02	5,31	69,97	11,69	5,03
IX	-	76,7	1603	1588,5	4,41	4,29	61,43	17,52	5,99	61,11	17,87	5,77
X	60-67	72,1	1487	1436,1	4,68	4,74	70,44	11,92	5,87	70,23	11,74	5,75
XI	72-80	68,2	1400	1424,0	4,68	4,80	70,51	11,77	5,13	70,85	11,84	4,95
XII	27-36	59,9	1200	1211,8	7,19	7,02	69,61	11,31	6,01	69,38	11,59	5,84
XIII	-	78,1	1887	1899,0	3,72	3,59	61,03	17,62	6,00	61,11	17,86	5,77
XIV	37-42	69,3	1932	1902,8	3,82	3,64	70,77	11,61	5,61	70,70	11,81	5,72
XV	52-58	71,0	1905	1886,6	3,50	3,61	71,55	11,74	5,21	71,31	11,91	4,91
XVI	-	77,7	2271	2239,5	3,82	3,08	70,77	11,61	5,61	70,70	11,81	5,72
XVII	60-65	72,1	1452	1406,0	2,51	2,42	72,00	11,72	5,02	71,76	11,99	4,87
XVIII	52-60	60,1	1862	1886,7	1,76	1,80	71,01	11,43	5,31	71,32	11,98	5,67

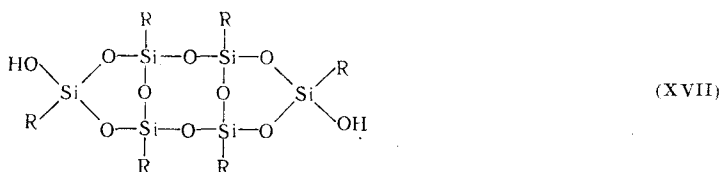
Следует отметить, что при гидролизе вещества Г в указанных условиях одновременно образуется и тетрол (VIII). Соединение Б главным образом дает циклический продукт: $[\text{ph}_2\text{CHCH}_2\text{SiO}(\text{OH})]_5$ (XII).

Гидролитическая конденсация в водно-эфирной среде в присутствии акцептора хлористого водорода NaOH, соединения А, В, Г образуют аналогичные полициклические силсесквиоксаны — олигомерные тетролы:

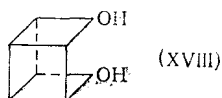


Синтезированные органосилантетролы, за исключением соединений IX и XIII, представляют собой твердые вещества, растворимые во многих органических растворителях, в том числе и бензоле, с максимумом поглощения в и.-к. области $1130-1110 \text{ см}^{-1}$. Соединения же IX и XIII вязкие, малоподвижные, прозрачные жидкости с ароматическим запахом.

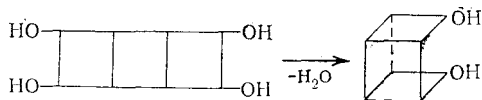
Изменение условий гидролиза и проведение реакции в ацетоне с бикарбонатом натрия в случае соединения В дает продукт того же состава, что и в щелочной среде (XIV). Аналогичного строения продукт образует и органотрихлорсилан А с $n \cong 7$ (XVI). Что касается соединения Г, то по данным физико-химического анализа ему можно приписать строение:



Соединение XVII в и.-к. области поглощает при $1035-1110 \text{ см}^{-1}$, что говорит в пользу предложенного строения, соединение же Б в этих условиях гидролиза дает олигосилоксан следующего строения:



образование которого можно объяснить частичной конденсацией свободных гидроксильных групп по следующей схеме:



Силоксаны XVII—XVIII представляют собой порошкообразные вещества, растворимые во многих органических растворителях.

Результаты анализа и константы приведены в табл. 1.

Тбилисский государственный университет
 Московский институт тонкой химической технологии
 им. М. В. Ломоносова

Поступило
 20 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4317 (1965). ² E. Wiberg, W. Sommer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 282, 330 (1955). ³ К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1033. ⁴ К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолекулярное соединение, т. А12, 13, 663 (1970). ⁵ К. А. Андрианов, В. А. Измайлов, ЖОХ, т. 36, № 2, 341 (1966).