

УДК 546.287

ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. И. НОГАЙДЕЛИ, Н. Н. МАКАРОВА,
О. В. МУКБАНИАНИ, К. Н. РАСПОПОВА

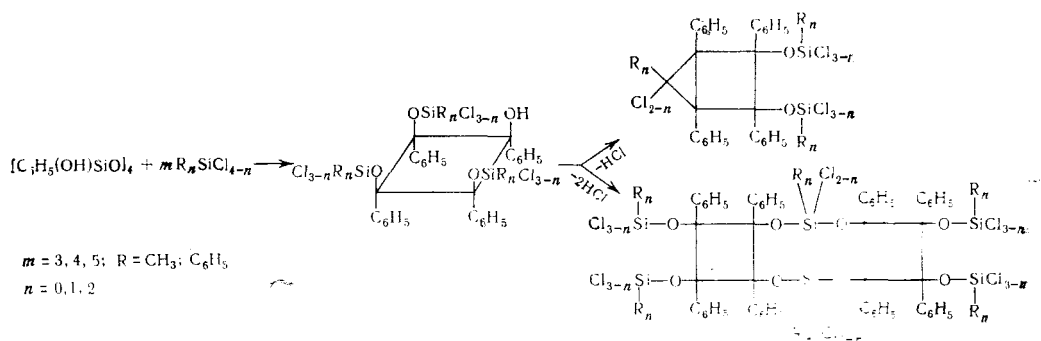
СИНТЕЗ БИ- И ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Ранее нами сообщалось о синтезе полициклических кремнийорганических соединений с трихлорсилокси- или дихлорсилоксановыми группами в циклах (¹).

В данном сообщении была изучена реакция конденсации *цис*-1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана (тетрола) с различными органохлорсиланами: диметил-(дифенил)-дихлорсиланом, метил-(фенил)-трихлорсиланом и четыреххлористым кремнием.

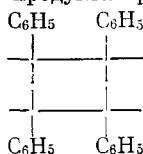
При конденсации тетрола с органохлорсиланами возможно развитие реакции в двух направлениях: образования полициклических соединений за счет внутримолекулярной циклизации и межмолекулярной реакции промежуточных продуктов. При проведении реакции конденсации тетрола с органохлорсиланами в разбавленных растворах в присутствии акцепторов хлористого водорода было установлено, что температура, при которой проходит реакция, не оказывает существенного влияния на изменение выхода полициклических продуктов, хотя в случае взаимодействия тетрола с дифенилдихлор- и фенилтрихлорсиланами повышение температуры ускоряет начало реакции. Продукты реакции были разделены фракционной вакуумной перегонкой.

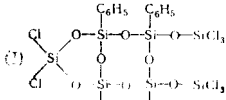
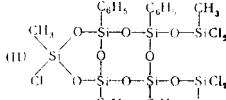
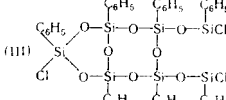
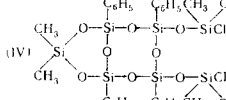
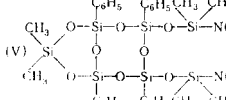
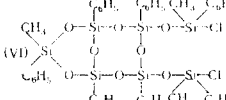
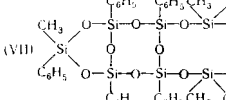
Анализ продуктов реакции показал, что независимо от функциональности исходного хлорорганосилоксана и различного индуктивного влияния органических заместителей реакция конденсации протекает как внутри-, так и межмолекулярно по схеме *:



Подтверждением предлагаемой схемы реакции является также тот факт, что суммарный выход соединений со структурой I и II с трихлор-

* Исходное соединение тетрол в продуктах реакции изображается как



Соединение	Т. кип., °C	Р, мм рт. ст.	Мол. * вес	Брутто-формула	Элементный состав *, %					$H_{C_{11}H_3}^*$	$H_{C_6H_5}^*$	Выход, %
					C	H	Si	Cl	N			
(I) 	215-217	1-10 ⁻²		$C_{24}H_{20}Cl_8Si_7O_8$	$\frac{31,88}{31,79}$	$\frac{2,07}{2,22}$	$\frac{21,71}{21,68}$	$\frac{30,46}{30,18}$				62,7
(II) 	220-223	6-8-10 ⁻²		$C_{27}H_{29}Cl_5Si_7O_8$	$\frac{38,40}{37,91}$	$\frac{3,42}{3,41}$	$\frac{22,96}{22,98}$	$\frac{19,62}{20,72}$		$\frac{1}{1}$	$\frac{2,13}{2,22}$	43,5
(III) 	304-306	1-2-10 ⁻³	$\frac{1040}{1041}$	$C_{42}H_{35}Cl_5Si_7O_8$	$\frac{50,09}{48,43}$	$\frac{3,44}{3,38}$	$\frac{18,79}{18,88}$	$\frac{16,40}{17,01}$				39,0
(IV) 	197-205	1-2-10 ⁻²		$C_{30}H_{38}Cl_2Si_7O_8$	$\frac{45,31}{45,37}$	$\frac{4,96}{4,81}$	$\frac{25,86}{24,76}$	$\frac{8,43}{8,92}$		$\frac{1}{1}$	$\frac{1,10}{1,11}$	30,0
(V) 	222-225	1-2-10 ⁻³	$\frac{905}{867}$	$C_{38}H_{58}N_2Si_7O_8$	$\frac{51,88}{52,61}$	$\frac{6,54}{6,73}$	$\frac{23,45}{22,67}$		$\frac{3,15}{3,22}$			30,0
(VI) 	322-325	1-2-10 ⁻³	$\frac{932}{980}$	$C_{45}H_{44}Cl_2Si_7O_8$	$\frac{55,88}{55,13}$	$\frac{4,58}{4,52}$	$\frac{20,17}{20,06}$	$\frac{8,29}{7,23}$				35,0
(VII) 	290-295	6-8-10 ⁻⁴		$C_{42}H_{64}N_2Si_7O_8$	$\frac{59,30}{60,41}$	$\frac{5,82}{6,12}$	$\frac{19,05}{18,66}$		$\frac{2,42}{2,66}$			28,1

силокси-группами, при обработке промежуточных продуктов реакции в сухой камере в токе аргона, составил 83%.

Соединения, полученные при взаимодействии тетрола с органохлорсиланами и четыреххлористым кремнием идентифицированы на основании данных элементного анализа, молекулярного веса, п.м.р. спектров (см. табл. 1 соединения №№ I—IV, VI, VIII, табл. 2 соединения №№ I—IV).

При сопоставлении и.к. спектров тетрола и соединений со структурой I и II, полученных по уравнению (1), обнаружено, что в области полосы поглощения, характерной для валентных антисимметричных колебаний Si—O—Si-связи, происходит смещение центра тяжести полосы в область низких частот, по сравнению с исходным соединением. Полоса поглощения Si—O—Si-связи находится в области 1070—1090 см⁻¹, кроме того для соединений со структурой I при 1020 см⁻¹ имеется плечо. Найдены также полосы поглощения, характерные для связей Si—CH₃ и Si—C₆H₅, и для бензольного кольца.

При взаимодействии тетрола с метилфенилди- и дифенилди-хлорсиланами удалось выделить только соединения со структурой I, так как продукты, образующиеся при межмолекулярной конденсации, имеют температуру кипения выше 400°С при $P=1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., в результате чего процесс разделения сопровождается деструкцией первичных полициклических систем как по силоксановому скелету, так и по обрамлению.

Для подтверждения структуры выделенных соединений, а также для исключения возможного влияния хлористого водорода на процесс перегруппировки бициклических соединений мы провели аминолиз продуктов реакции конденсации тетрола с диметилди- и метилфенилди-хлорсиланов диэтиламином, в присутствии диэтиламина и, как акцептора, хлористого водорода.

В результате были выделены соединения с т. кип. 222—225°С при $1-2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., идентифицированное как 1,1-диметил-5,7,-бис-(диэтиламинодиметилсилокси)-3,5,7,9-тетрафенилбициклопентасилоксан (табл. 1, соединение № V), с т. кип. 290—295°С при $6-8 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., идентифицированное как 1-метил-1-фенил-5,7,-бис-(диэтиламинометилфенилсилокси)-3,5,7,9-тетрафенилбициклопентасилоксан (табл. 1, соединение № VII) и продукт межмолекулярной конденсации при обработке диэтиламином продуктов реакции конденсации тетрола с диметилди-хлорсиланом (табл. 2, соединение № V).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 2046 (1972).