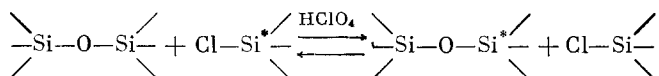


УДК 547.438.5-678.84

ХИМИЯЧлен-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, С. Ф. ПАВЛОВ,
Э. И. ДУБИНСКАЯРАСЩЕПЛЕНИЕ ГРУППИРОВКИ SiOSi ТЕТРАХЛОРСИЛАНОМ
И ОРГАНИЛХЛОРСИЛАНАМИ

Одним из нас была описана реакция расщепления органилсилоксанов галоген- и органилгалогенсиланами, катализируемая кислотами Льюиса (1). Позднее описано расщепление гексаалкилдисилоксанов четыреххлористым кремнием при нагревании под давлением в присутствии галогенов (2, 3) и аминов (4). На основе реакции диметилциклосилоксанов с диорганилхлорсиланами разработан метод получения α, ω -дихлоролигоорганосилоксанов (реакция теломеризации) (5-7).

Нами установлено, что расщепление группировки Si—O—Si хлорсиланами и органилхлорсиланами в присутствии хлорной кислоты (0,5—1 вес. %) протекает в очень мягких условиях по общей схеме:



Эта реакция особенно подробно изучена нами на примере гексаметилдисилоксана (ГМДС). В качестве расщепляющих реагентов использован четыреххлористый кремний и ряд органилгалогенсиланов, который включал в себя как алкил-, так и арилхлорсиланы, а также хлорсиланы, содержащие в алкильном радикале заместители (хлорметилтрихлорсилан, γ -хлорпропилтрихлорсилан).

Продукты изученных реакций, их выход, физико-химические константы и данные элементарного анализа представлены в табл. 1, а параметры ц.м.р. и и.к. спектров в табл. 2.

При изучении взаимодействия гексаметилдисилоксана с органилхлорсиланами установлено, что скорость реакции расщепления падает с увеличением числа атомов хлора в молекуле органилхлорсилана и с возрастанием длины и разветвленности органического заместителя, связанного с атомом кремния. Так, например, реакция расщепления гексаметилдисилоксана диметилдихлорсиланом по данным газожидкостной хроматографии заканчивается за 4 часа, взаимодействие с четыреххлористым кремнием протекает за 8 час., а с триэтилхлорсиланом — за 40 час.

Кроме мономерных продуктов расщепления гексаметилдисилоксана по указанной выше схеме, в ряде случаев (см. табл. 1) выделены олигомерные органилсилоксаны. В частности, при взаимодействии гексаметилдисилоксана с четыреххлористым кремнием помимо целевого тетракис-(триметилсилокси)-силана с выходом 16% выделен гексакис-(триметилсилокси)-дисилоксан. При взаимодействии ГМДС с метилтрихлорсиланом выделен разветвленный силоксан 1,1,1,3,5,7,7,7-октаметил-3,5-(триметилсилокси)-тетрасилоксан (выход 20%).

Механизм расщепления группировки Si—O—Si в присутствии хлорной кислоты представляется нам следующей схемой:

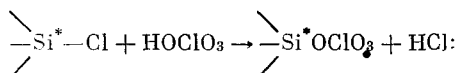


Таблица 1

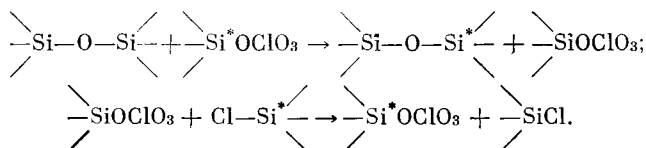
Продукты расщепления гексаметилдисилоксана тетрахлорсиланом и органилхлорсиланами в присутствии HClO_4

Исходные хлорсиланы $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$	Мольное соотношение $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$: : $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{O}$	Продукты	Время реакц. час.	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Si	C	H	Cl
SiCl_4	1:4	$\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	8	84	218 (730)	1,3893	0,8672	$\frac{36,9^*}{36,5}$	$\frac{37,57}{37,55}$	$\frac{9,15}{9,40}$	
CH_3SiCl_3	1:3 **	$\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	10	80	189 (720)	1,3881	0,8495	$\frac{36,06}{36,00}$	$\frac{38,02}{36,00}$	$\frac{9,40}{9,60}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	1:2 **	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$	4	30	150 (718)	1,3851	0,8203	$\frac{35,39}{35,50}$	$\frac{40,05}{40,50}$	$\frac{10,30}{10,20}$	
$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	1:3 **	$\text{ClCH}_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ ***	12	66	66 (3,5)	1,4030	0,9247	$\frac{32,54}{32,50}$	$\frac{35,36}{34,90}$	$\frac{8,48}{8,42}$	$\frac{10,2}{10,3}$
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$	1:3 **	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	20	60	81 (1,7)	1,4110	0,9228	$\frac{29,80}{30,00}$	$\frac{38,60}{38,66}$	$\frac{8,87}{8,85}$	$\frac{9,32}{9,55}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	1:3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	18	80	84 (1)	1,4360	0,9318	$\frac{29,50}{30,00}$	$\frac{47,80}{48,30}$	$\frac{9,00}{8,60}$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	1:1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	40	44	168 (730)	1,4110	0,8120	$\frac{27,30}{27,40}$	$\frac{52,50}{52,90}$	$\frac{11,60}{11,50}$	

* Значения над чертой — найдено, под чертой — вычислено (в %).

** При реакции образуется смесь высших метилполисилоксанов.

*** Новые соединения.



Эта схема реакции подтверждена тем, что ГМДС легко расщепляется хлорсиланами в присутствии триметилсилилперхлората при 20°.

Экспериментальная часть.

Исследование состава реакционной смеси проводилось на хроматографе ЛХМ-8Д, длина колонки 1 м, 10% ПМС-100 на аэропаке, газ-носитель — гелий.

Спектры п.м.р. продуктов расщепления получены на спектрометре BS-487С фирмы «Тесла» (80 Мгц), исследованы 10–30% растворы в CCl₄ (внутренний эталон циклогексан). Химические сдвиги измерены с точностью до ±0,01 м.д. и выражены в шкале τ.

Гексаметилдисилоксан получен гидролизом триметилхлорсилана и очищен на колонке над металлическим натрием, т. кип. 99° (715), $n_D^{20} = 1,3774$.

Исходные хлорсиланы — промышленные продукты, очищенные ректификацией. Их физические константы отвечают наиболее надежным литературным данным. Реакции проводились при комнатной температуре в химических колбах с притертыми пробками и тщательном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Триметилсилилперхлорат получен по методике (8).

Тетракис-(триметилсилокси)-силан. Смесь 50,0 г ГМДС, 100 г SiCl₄, 0,7 г (1%) HClO₄ перемешивают при 20° в течение 8 час. После отгонки от реакционной смеси триметилхлорсилана остаток перего-

Таблица 2

Параметры п.м.р. и и.-к. спектров продуктов расщепления гексаметилдисилоксана тетрахлорсиланом и органилхлорсиланами

Продукты	τ, м.д.					ν, см ⁻¹		
	CH ₃ -Si	ClCH ₂ -Si	C-CH ₂ -Si	C-CH ₂ -C	C-CH ₂ -Cl	Si-O-Si	Si-CH ₃	C-Cl
Si[OSi(CH ₃) ₃] ₄	9,89	—	—	—	—	1060	840 1250	—
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ SiOSi[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,85	—	—	—	—	1075	840 1255	—
CH ₃ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,87	—	—	—	—	1080	840 1255	—
(CH ₃) ₂ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₂	9,87	—	—	—	—	1080	840 1255	—
ClCH ₂ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,84	7,4	—	—	—	1070	840 1250	} 600
Cl(CH ₂) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,88	—	9,42	8,24	6,61	1070	840 1250	
C ₆ H ₅ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃ *	9,88	—	—	—	—	1075	840 1255	—
(C ₂ H ₅) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ **	9,87	—	9,4–9,5	—	—	1070	840 1255	—

* τ_{C₆H₅-Si} = 2,02–1,48 м.д.; ν_{C₆H₅-Si} = 1130 см⁻¹.

** τ_{CH₃-C} = 9,0–9,1 м.д.; ν_{CH₃-C} = 1380 см⁻¹.

пляют в вакууме. Выход тетракис-(триметилсилокси)-силана 22,0 г (84%), т. кип. 216° (718 мм рт. ст), $n_D^{20}=1,3893$. Одновременно выделено 5,0 г (16%) гексакис-(триметилсилокси)-дисилоксана с т. пл. 225°.

Аналогичным образом получены все соединения, приведенные в табл. 1.

Трис-(триметилсилокси)-хлорметилсилан. Смесь 38,3 г ГМДС, 14,5 г хлорметилтрихлорсилана, 0,5 г (0,9%) триметилсилилперхлората перемешивают при 20° в течение 13 час. После отгонки от реакционной смеси триметилхлорсилана остаток подвергают перегонке в вакууме. Выход трис-(триметилсилокси)-хлорметилсилана 18,0 г (67%), т. кип. 62° (2 мм рт. ст), $n_D^{20}=1,4030$, $d_4^{20}=0,9247$.

Авторы признательны Е. О. Цетлиной за снятие спектров п.м.р.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Воронков, Л. М. Чудесова, ЖОХ, т. 29, 5, 1534 (1959). ² Sh. Maeda, E. Nojimoto, J. Chem. Soc. Japan Industr., Chem. Sec., v. 62, 522A, 33 (1959). ³ С. А. Голубцов, Э. В. Белякова, М. Г. Померанцева, ЖОХ, т. 35, 6, 1044 (1965). ⁴ Р. Н. Brown, J. F. Hyde, U.S. Pat. № 3065252, 1962. ⁵ К. А. Андрианов, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1610 (1961). ⁶ К. А. Андрианов, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1789 (1961). ⁷ В. В. Северный, Реакции органоциклосилоксанов с алкил- и арилхлорсиланами, канд. дисс., М., 1962. ⁸ I. R. Beattie, F. W. Parret, J. Chem. Soc., A, v. 12, 1784 (1966).