

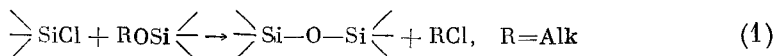
УДК 547.438.5+678.84

ХИМИЯ

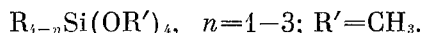
Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, С. Ф. ПАВЛОВ,
Э. И. ДУБИНСКАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ С ТРИМЕТИЛИОДСИЛАНОМ

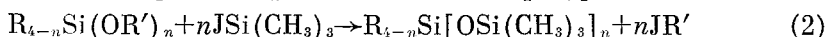
Гетерофункциональная конденсация органилхлорсиланов с органилалкоксисиланами протекает по общей схеме



лишь в присутствии катализаторов ⁽¹⁾ или под давлением при повышенной температуре ^(2, 3). Продолжая начатые исследования реакций триметил-иодсилана (ТМИС) с кислородсодержащими органическими ⁽⁴⁾ и кремнийорганическими ⁽⁵⁾ соединениями, мы изучали взаимодействие ТМИС с органилалкокси- и органилфеноксисиланами типа



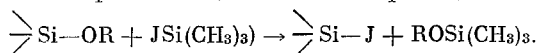
Реакция ТМИС с органилметоксисиланами, за исключением дихлорметил- и трихлорметилтриметоксисилана, а также метил(фенил)диметоксисилана, протекает экзотермично при комнатной температуре по схеме



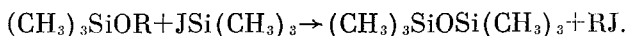
с образованием соответствующих триметилсилоксипроизводных.

Повышение электроотрицательности или стерического эффекта заместителей затрудняет протекание реакции (2). Так, реакцию ТМИС с органилэтокси- и органилизопропоксисиланами, а также с метил(фенил)диметокси-, дихлорметил- и трихлорметилтриметоксисиланом удается осуществить при 80–100°. Диметилдифеноксисилан с ТМИС реагирует с трудом (при 12-часовом кипячении реакционной смеси образуется лишь 2% октаметилтрисилоксана). Во всех случаях выход соответствующего иодистого алкила приближается к количественному.

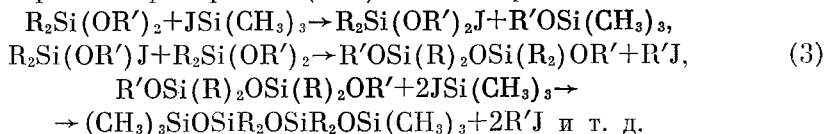
Однако при наличии в молекуле органилсилоксанов 2 или 3 алкокси-групп реакция эта не всегда протекает по схеме (2), а сопровождается образованием силоксанов. Так, например, ТМИС с диметилдиметокси- и диметилдиэтоксисиланом, помимо октаметилтрисилоксана, образует гексаметилдисилоксан (ГМДС), декаметилтетрасилоксан, додекаметилпентасилоксан и высшие олигосилоксаны. ГМДС и олигосилоксаны являются продуктами параллельно протекающих побочных реакций:



Образующиеся триметилалкоксисилан и соответствующее подпроизводное далее вступают в реакцию гетерофункциональной конденсации:



Вероятный путь удлинения силоксановой цепи с образованием высших олигомеров на примере $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ можно представить схемой:



Продукты взаимодействия ТМИС с органилалкоксисиланами по схеме (2)

Таблица 1

$R_{4-n}Si(OR')_n$	n	Мольное соотношение $R_{4-n}Si \cdot (OR')_n : JSi(CH_3)_3$	Формула	Выход, %	Т. кип., °C (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Время реакции, мин.	Si	C	H	Cl
$(CH_3)_3SiOCH_3$	1	1:1	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	99	98 (718)	1,3774	0,7610	25	34,1 *** 34,5	44,8 44,4	10,6 11,1	
$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	2	1:2	$(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2^*$	20	150 (720)	1,3841	0,8200	30	34,95 35,50	40,7 40,5	9,85 10,20	
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	2	1:2	$(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2^*$	22	150 (720)	1,3840	0,8200	60	35,2 35,5	39,85 40,50	10,1 10,2	—
$(CH_3)_2Si(OC_3H_7-iso)_2$	2	1:2	$(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2^*$	46	50 (13)	1,3840	0,8200	70	35,0 35,5	41,0 40,5	9,87 10,20	—
$CH_3(C_6H_5)Si(OCH_3)_2$	2	1:2	$CH_3(C_6H_5)Si[OSi(CH_3)_3]_2^*$	25	78 (2)	1,4443	0,9108	40	28,84 28,40	52,66 52,65	8,72 8,70	—
$CH_2=CH(CH_3)Si(OCH_3)_2$	2	1:2	$CH_2=CH(CH_3)Si[OSi(CH_3)_3]_2^*$	62	83 (22)	1,4100	0,8600	45	33,89 33,90	43,35 43,50	9,12 9,67	—
$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$	2	1:2	$(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2$	2	50 (13)	1,3841	0,8200	12 час.	35,78 35,50	40,32 40,50	9,84 10,20	—
$CH_3Si(OCH_3)_3$	3	1:3	$CH_3Si[OSi(CH_3)_3]^*$	25	55 (5)	1,3870	0,8490	60	35,95 36,00	39,1 38,8	9,63 9,66	—
$C_6H_5Si(OCH_3)_3$	3	1:3	$C_6H_5Si[OSi(CH_3)_3]^*$	36	87 (2)	1,4360	0,9348	120	30,30 30,07	48,00 48,10	8,50 8,60	—
$ClCH_2Si(OCH_3)_3$	3	1:3	$ClCH_2Si[OSi(CH_3)_3]_3$	67	(46) (0,8)	1,4030	0,9248	70	31,00 32,60	35,3 35,0	8,40 8,43	10,53 10,40
$Cl_2CHSi(OCH_3)_3$	3	1:3	$Cl_2CHSi[OSi(CH_3)_3]_3^{**}$	70	70 (1,5)	1,4146	0,9877	90	28,74 29,40	31,51 31,60	7,30 7,37	19,80 18,80
$Cl_3CSi(OCH_3)_3$	3	1:3	$Cl_3CSi[OSi(CH_3)_3]_3^{**}$	95	77 (1)	1,4188	1,0321	120	27,83 27,10	29,19 29,10	6,44 6,50	25,41 25,60
$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$	3	1:3	$CH_2=CHSi[OSi(CH_3)_3]_3^{**}$	45	52 (1)	1,3963	0,9091	60	33,53 34,70	42,00 41,00	9,70 9,32	—

* Образуется смесь продуктов по схеме (3).

** Новые соединения.

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

Таблица 2

Параметры п.м.р. и и.-к. спектров продуктов реакции органилалкоксисиланов триидиодсиланом

Формула	τ , м.д.					ν , см ⁻¹				
	CH ₃ -Si	CH ₂ =CH C=C	C ₆ H ₅ -Si	ClCH ₂ -Si	Cl ₂ CH-Si	Si-O-Si	Si-CH ₃	C=C Si-C=C	C ₆ H ₅ Si	C-Cl
(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃	9,98	—	—	—	—	1080	840 1255	—	—	—
(CH ₃) ₂ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₂	9,87	—	—	—	—	1080	840 1255	—	—	—
CH ₃ (C ₆ H ₅)Si[OSi(CH ₃) ₃] ₂	9,88	—	2,02—1,48	—	—	—	840 1255	—	1110 1120	—
CH ₂ =CH(CH ₃)Si[OSi(CH ₃) ₃] ₂	9,89	4,01—4,14 3,34	—	—	—	1070	840 1250	1595 960	—	—
CH ₃ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,89	—	—	—	—	1080	840 1755	—	—	—
C ₆ H ₅ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,88	—	2,05—1,50	—	—	1075	840 1250	—	1110 1120	—
CH ₂ =CHSi[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,90	3,99—4,12 4,32	—	—	—	1070	840 1250	1520 960	—	—
ClCH ₂ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,84	—	—	7,4	—	1070	840 1250	—	—	600
Cl ₂ CH ₂ Si[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,84	—	—	—	5,02	1065	840 1250	—	—	590
Cl ₃ CSi[OSi(CH ₃) ₃] ₃	9,84	—	—	—	—	1060	840 1250	—	—	590

Выходы продуктов реакции по схеме (2), данные их анализа и физико-химические константы приведены в табл. 1. Строение всех полученных продуктов реакции доказано методами п.м.р. и и.-к. спектроскопии.

Экспериментальная часть

Хроматографические определения выполнены на хроматографе ЛХМ-8М, длина колонки 1 м, 10% ПМС-100 на аэропаке, газ-носитель — гелий.

Спектры п.м.р. получены на спектрометре BS-487 С фирмы «Тесла» (80 Мгц). Вещества исследованы в виде 10—30° растворов в CCl₄, внутренним эталоном служил циклогексан. Химические сдвиги измерены с точностью до ±0,01 м.д. и переведены в шкалу τ .

Триметилиодсилан получен реакцией ГМДС с AlI₃ и имел т. кип. 105° (720 мм), $d_4^{20}=1,427$. Органоксирганосилоксаны были синтезированы из соответствующих органилхлорсиланов и спиртов (или фенола), их физические константы отвечали наиболее надежным литературным данным. Все реакции проводились в среде сухого аргона в приборах на шлифах при непрерывном отгоне образующегося иодистого алкила.

Гексаметилдисулкан. К 6,62 г триметилметоксисилана при перемешивании прибавляют 12,8 г триметилиодсилана. Реакция протекает с выделением тепла. В результате перегонки продуктов реакции выделено 9 г (99%) ГМДС, т. кип. 98° (718 мм), и идентифицированного с помощью г.ж.х., элементного анализа табл. 1, п.м.р. и и.-к. спектроскопии (табл. 2).

Метил(фенил)-бис-(триметилсилокси)-силан. Для реакции брали 6,78 г метил(фенил)-диметоксисилана и 15,00 г триметил-

подсилана. Реакция протекает при нагревании реакционной смеси до 80°. В результате очистки продуктов реакции выделено 14,5 г (93%) подистого метила, 2,5 г (25%) метил(фенил)-бис-(триметилсилокси)-силана (табл. 1, 2), 2,5 г 1,1,1,7,7,7,3,5-октаметил-3,5-дифенилтетрасилоксана, $n_D^{20}=1,4742$

Найдено %: C 55,6; Si 26,08; H 7,82
Вычислено %: C 55,4; Si 26,28; H 7,70

и 2,3 г высших олигомеров.

(Хлорметил)-трис-(триметилсилокси)-силан. При смешивании 5,0 г (хлорметил)-триметоксисилана и 17 г триметилиодсилана протекает реакция с выделением иодистого метила. Затем нагревали 20 мин. до прекращения отгонки всего образовавшегося иодистого метила, которого выделено 11,9 г (95%). При перегонке в вакууме выделено 7,2 г (67%) (хлорметил)-трис-(триметилсилокси)-силана с т. кип. 46° (0,8 мм), константы которого приведены в табл. 1. Наряду с этим выделено 1,6 г 1,1,3,3-тетракис-(триметилсилокси)-1,3-бис-(хлорметил)-дисилоксана, т. кип. 140° (3,5 мм), $n_D^{20}=1,4162$.

Найдено %: C 31,83; Si 31,73; H 7,77; Cl 13,55
Вычислено %: C 31,90; Si 31,90; H 7, Cl 13,47

и еще выделено 1,92 г высших олигосилоксанов.

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

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. J. Guillissen, A. Gancberg, Ind. Chim. Belg., v. 17, 481 (1952). ² M. Kumada, J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., Ser. C, v. 2, 131 (1952). ³ M. Kumada, H. Hattori, ibid., v. 3, 77 (1952). ⁴ М. Г. Воронков, В. Е. Пузанова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 448 (1975). ⁵ М. Г. Воронков, С. Ф. Павлов, Э. И. Дубинская, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 657 (1975). ⁶ М. Г. Воронков, Ю. И. Худобин, ЖОХ, т. 26, 584 (1956).