

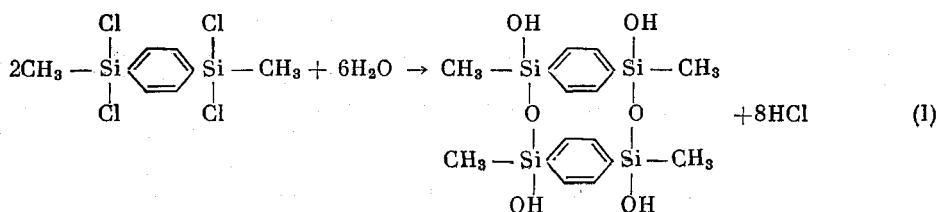
**СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНИЛЕНСИЛОКСАННЫМИ  
ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ**

*К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков*

В предыдущих сообщениях [1,2] нами были описаны некоторые кремнийорганические соединения с атомами кремния, расположенными в *n*-положении у бензольного ядра.

Продолжая эти работы, мы исследовали реакции гидролиза и превращения в полимеры 1,4-бис-(метилдихлорсилан)бензола и 1-метилдихлорсилан-4-фенилдихлорсиланбензола. При гидролизе и конденсации указанных соединений образуются полимеры, которые легко переходят из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое. Эти процессы протекают при сравнительно невысоких температурах (ниже 100°), что объясняется высокой функциональностью исходных мономеров, которые легко образуют структурированные полимеры.

В данном исследовании была сделана попытка выяснить механизм образования таких полимеров. Как показали опыты, процесс получения полимеров протекает через стадию образования низкомолекулярных кристаллических циклических соединений, содержащих большое количество гидроксильных групп. Эти промежуточные соединения реакции весьма лабильны и при определении температуры плавления они легко превращаются в полимеры. Так, например, при гидролизе 1,4-бис-(метилдихлорсилан)бензола в кислой среде был выделен низкомолекулярный циклический бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклодиоксид с выходом 82,7%:

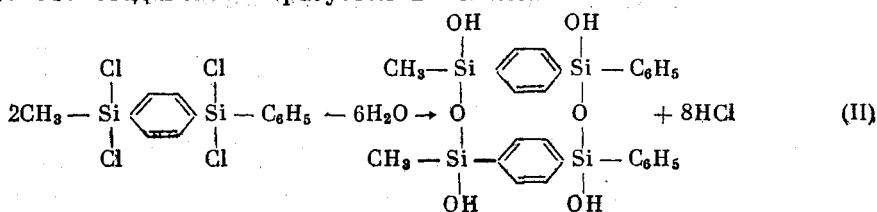


Строение этого соединения подтверждено аналитическими данными и исследованием инфракрасных спектров. У бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклодиоксида определены частоты колебаний, соответствующие связям  $\text{CH}_3 - \text{Si}$  ( $800, 1260, 2903$  и  $2965 \text{ cm}^{-1}$ );  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  ( $518, 1140$  и  $3050 \text{ cm}^{-1}$ );  $\text{HO} - \text{Si}$  ( $860 - 900, 3430$  и  $3660 \text{ cm}^{-1}$ ). Частоты колебаний связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  лежат в области  $1040 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ .

бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклодиоксид растворяется на холода в диоксане, ацетоне, тетрахлорацетилене, серном эфире, анилине, циклогексаноне, хлороформе, метиловом и этиловом спиртах; при нагревании растворяется в бензоле, толуоле, хлорбензоле и крезоле; не растворяется в четыреххлористом углероде, петролейном эфире, 1,2-дибромэтане, циклогексане и октаметилциклотрасилоксане. Разбав-

ленные растворы указанного соединения стабильны и сохраняются без изменения в течение шести месяцев. *бис-[1,4-бис-(Метилоксисилан)бензол]циклооксид* в твердом состоянии при комнатной температуре через 35–60 мин. после выделения образует нерастворимое соединение более сложного строения. Данные элементарного анализа этого вещества соответствуют составу:  $C_{32}H_{48}Si_8O_{11}$ , т. е. бициклическому соединению, которое имеет похожий с *бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклооксидом* инфракрасный спектр поглощения, подтверждающий наличие тех же групп; однако интенсивность полос, соответствующих гидроксильным группам, несколько меньше.

*1-Метилдихлорсилан-4-фенилдихлорсиланбензол* при гидролизе водой образует не только полимеры; в мягких условиях удается выделить *бис-(1-метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксид* с выходом 89,3%. Это соединение образуется по схеме:



Исследование инфракрасных спектров этого соединения показывает частоты колебаний, соответствующие связям  $\text{CH}_3 - \text{Si}$  (800, 1260, 2903 и  $2965 \text{ cm}^{-1}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}$  (487, 700, 745, 1125, 1423 и  $3060 \text{ cm}^{-1}$ );  $\text{O}$  (518, 1140 и  $3050 \text{ cm}^{-1}$ );  $\text{HO} - \text{Si}$  (860–900, 3430 и  $3620 \text{ cm}^{-1}$ );  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  (1040–1100  $\text{cm}^{-1}$ ). Элементарный состав, молекулярный вес, а также данные инфракрасной спектроскопии соответствуют соединению (II).

*бис-(1-Метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксид* растворяется в тех же растворителях, как и *бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклооксид*. Растворенные растворы его стабильны и сохраняются выше шести месяцев. Это соединение в чистом виде даже при комнатной температуре неустойчиво; через 5,5–6 час. после выделения оно начинает конденсироваться и переходит в нерастворимое состояние. Данные элементарного анализа последнего вещества соответствуют бициклическому соединению состава  $C_{52}H_{54}Si_8O_{11}$ . Это соединение имеет похожий с *бис-(1-метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксидом* инфракрасный спектр поглощения, подтверждающий наличие тех же групп. Однако интенсивность полос, соответствующих гидроксильным группам, несколько меньше. Все выделенные кристаллические соединения при нагревании быстро образуют полимеры, которые по своим свойствам соответствуют полимерам, полученным непосредственно при гидролизе *1,4-бис-(метилдихлорсилан)бензола* и *1-метилдихлорсилан-4-фенилдихлорсиланбензола* без выделения промежуточных продуктов реакции.

### Экспериментальная часть

*бис-[1,4-бис-(Метилоксисилан)бензол]циклооксид*. В гидролизер загрузили 304,2 г *1,4-бис-(метилдихлорсилан)бензола* и 1,7 л эфира и проводили гидролиз водой при 18–25°; продолжительность гидролиза 5 час. Эфирный раствор промывали водой до нейтральной реакции, профильтровали и отгоняли эфир. Получено 175,6 г (выход 82,7%) вещества, соответствующего *бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклооксиду*.

|                       |  |
|-----------------------|--|
| $C_{18}H_{34}Si_4O_6$ | Найдено %: С 45,16,45,20; Н 5,62,5,81; Si 26,55; 26,58<br>Вычислено %: С 45,25      Н 5,70      Si 26,45 |
|                       | Найдено : мол. вес (в диоксане) 424; 444<br>Вычислено : 424,7  |

Попытки определить точное содержание гидроксильных групп не привели к положительным результатам. При использовании различных методов было найдено в одном и том же образце различное содержание гидроксильных групп. Например, по Чугаеву — Церевитинову 7,28%, а с гидридом лития 11,55%, вместо теоретических 16,02%. Такой большой разброс полученных данных связан с исключительно высокой лабильностью данного соединения, которое, как уже отмечалось выше, даже при комнатной температуре переходит в более сложное соединение. Эти процессы в условиях определения гидроксильных групп и мешают определению истинного содержания гидроксильных групп. Аналогичные результаты были получены и с другими соединениями.

Так как бис-[1,4-бис(метилоксисилан)бензол]циклооксид и бис-(1-метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксид не растворяются на холода в бензole, молекулярный вес определяли криоскопически в диоксане. При определении молекулярного веса в тех же образцах эбулиоскопически в бензole наблюдалось увеличение молекулярного веса более чем в шесть раз. Увеличение молекулярного веса также связано с высокой лабильностью этих соединений и способностью быстро конденсироваться при нагревании.

**Дициклическое соединение из бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклооксида.** Конденсация бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклооксида при комнатной температуре приводит к образованию дициклического соединения.

Найдено %: C 46,18,46,27; H 5,55,5,55; Si 26,35,26,23  
 $C_{32}H_{46}Si_8O_{11}$  Вычислено %: C 46,22; H 5,58; Si 27,04

**бис-(1-Метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксид.** В гидролизер загрузили 366,2 г 1-метилдихлорсилан-4-фенилдихлорсиланбензола и 1,5 л эфира. Гидролиз и последующую обработку проводили в условиях, указанных при получении бис-[1,4-бис-(метилоксисилан)бензол]циклооксида. Получено 245,1 г (выход 89,3%) вещества, соответствующего бис-(1-метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксиду.

Найдено %: C 56,87, 56,84; H 5,25,5,15; Si 20,50,20,20  
 $C_{26}H_{28}Si_4O_6$  Вычислено %: C 56,90; H 5,14; Si 20,47

Найдено : мол. вес (в диоксане) 556; 564  
 Вычислено : 548,8

**Дициклическое соединение из бис-(1-метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксида.** Конденсация бис-(1-метилоксисилан-4-фенилоксисиланбензол)циклооксида при комнатной температуре приводит к образованию дициклического соединения.

Найдено %: C 57,96,57,58; H 5,01,5,09; Si 20,38,20,32  
 $C_{52}H_{54}Si_8O_{11}$  Вычислено %: C 57,85 H 5,04; Si 20,81

### Выводы

1. Исследована реакция гидролиза в кислой среде 1,4-бис-(метилдихлорсилан)бензола и 1-метилдихлорсилан-4-фенилдихлорсиланбензола. Показано, что данная реакция приводит к получению полимеров с фениленсиликсанными цепями молекул, способных легко структурироваться при невысоких температурах.

2. Исследован механизм гидролиза и конденсации и показано, что реакция образования полимеров с фениленсиликсанными цепями молекул протекает через стадию образования циклических соединений, обладающих большой реакционной способностью.

3. Механизм образования полимеров установлен на основании строения новых циклических кристаллических соединений, выделенных в процессе получения полимеров.

Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
22 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, В. Е. Н и к и т е н к о в, Л. А. К у х а р ч у к, Н. Н. С о к о л о в, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1004.
2. К. А. А н д р и а н о в, В. Е. Н и к и т е н к о в, Н. Н. С о к о л о в. Высокомолек. соед., 2, 158, 1960.

### SYNTHESIS OF CYCLIC ORGANOSILICON COMPOUNDS WITH PHENYLENESILOXANE CHAINS IN THE MOLECULE

*K. A. Andrianov, V. E. Nikitenkov*

#### S u m m a r y

The hydrolysis in acid medium has been investigated of 1,4-bis-(methyldichlorosilane)benzene and 1-methyldichlorosilane-4-phenyldichlorosilanebenzene. The reaction has been shown to lead to polymers with phenylenesiloxane chains in the molecule, prone to structuration at moderate temperatures.

The mechanism of hydrolysis and of condensation has been studied and it has been shown that the formation of polymers with phenylenesiloxane chains proceeds via the formation of cyclic compounds possessing high reactivities.

The mechanism of formation of the polymers has been established on the basis of the new cyclic crystalline compounds isolated.