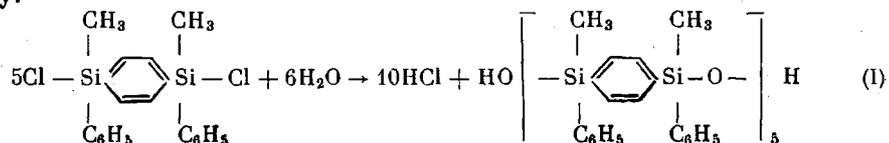


**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ И ЛИНЕЙНОЦИКЛИЧЕСКИХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНИЛЕНСИЛОКСАН-
НЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ**

В. Е. Никитенков

В предыдущих сообщениях [1—4] были описаны некоторые кремнийорганические соединения с атомами кремния, расположенными в *п*-положении в бензольном ядре. Продолжая эти работы, мы исследовали реакции арилирования 1,4-*бис*-(метилфенилхлорсилил)бензола, согидролиза 1,4-*бис*-(фенилдихлорсилил)бензола с триметилхлорсиланом и взаимодействие *бис*-[1,4-*бис*-(метилоксисилил)бензол] циклодиоксида с триметилхлорсиланом. В результате изученных реакций синтезированы новые линейные и линейноциклические кремнийорганические смолообразные низкомолекулярные полимеры с фениленсилоксанными цепями молекул, которые хорошо растворяются во многих растворителях, имеют низкую температуру размягчения (40—45°) и термопластичны.

Попытка арилировать 1,4-*бис*-(метилфенилхлорсилил)бензол закончилась неудачей, очевидно, из-за наличия пространственных затруднений. При арилировании с последующим гидролизом вместо ожидаемого 1,4-*бис*-(метилдифенилсилил)бензола был получен линейный фениленсилоксан с выходом 75,9%, со средним молекулярным весом, соответствующим пентамеру:



Исследование этого соединения показало, что оно содержит 1,42% гидроксильных групп и молекулярный вес его равен 1555.

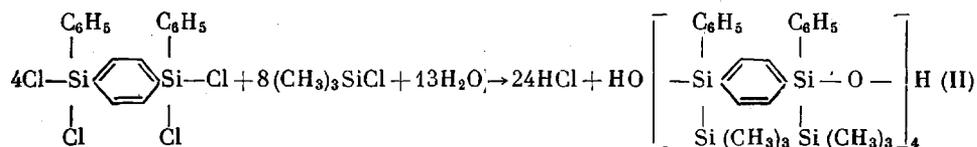
Данные ИК-спектроскопии показали частоты колебаний, соответствующие связям $\text{CH}_3 - \text{Si}$ (800, 1260, 2903 и 2965 см^{-1}); $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}$ (487, 700, 745, 1125, 1423 и 3069 см^{-1}). $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (518, 1140 и 3050 см^{-1}); $\text{HO}-\text{Si}$ (860—900, 3430 и 3660 см^{-1}). Частоты колебаний связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ лежат в области 1075 см^{-1} . Элементарный состав, молекулярный вес, содержание гидроксильных групп и ИК-спектры поглощения соответствуют соединению (I).

В пользу линейной структуры этого соединения можно привести также соображения. 1,4-*бис*-(фенилдихлорсилил)бензол при гидролизе в кислой среде образует циклическое соединение *бис*-[1,4-*бис*-(фенилоксисилил)бензол]циклодиоксид [6]. 1-Метилфенилхлорсилил-4-фенилдихлорсилилбензол, у которого один атом хлора заменен на метильную группу, при гидролизе в тех же условиях образует линейный фениленсилоксан [2]. 1,4-*бис*-(метилфенилхлорсилил)бензол, у которого два атома хлора заменены на метильные радикалы, при гидролизе должен также образовывать линейный фениленсилоксан.

Полученное соединение хорошо растворяется в серном эфире, ацетоне, бензоле, толуоле, диоксане, хлороформе, хлорбензоле, четыреххлористом

углероде, *симм*-тетрахлорэтано, циклогексаноне, циклогексане, анилине и 1,2-дибромэтано; не растворяется в петролейном эфире, октаметилциклотетрасилоксане, *n*-гексане, крезоле, метиловом и этиловом спиртах.

При согидролизе 1,4-*бис*-(фенилдиохлорсилил)бензола с триметилхлорсиланом образуется линейное соединение с выходом 98,5% со средним молекулярным весом, соответствующим наиболее вероятной формуле тетрамера

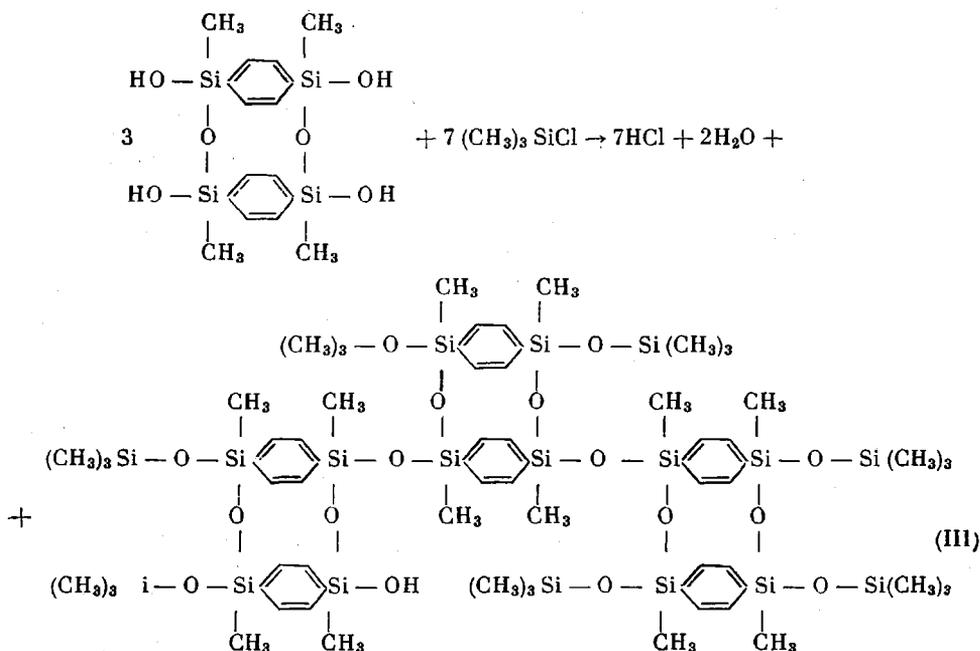


Исследование ИК-спектров этого соединения показывает частоты колебаний, соответствующие связям $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$ (487, 700, 745, 1125, 1423 и 3069 см^{-1}); $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (518, 1140 и 3050 см^{-1}); $\text{HO}-\text{Si}$ (3670 см^{-1}); $(\text{CH}_3)_3-\text{Si}$ (846 см^{-1}); $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1075 см^{-1}).

Строение соединения (II) подтверждено элементарным составом, молекулярным весом, содержанием гидроксильных групп, а также данными ИК-спектроскопии.

Это соединение растворяется во всех растворителях, в которых растворяется соединение (I), и кроме того, в петролейном эфире и *n*-гексане; не растворяется в октаметилциклотетрасилоксане, крезоле, метиловом и этиловом спиртах.

При взаимодействии растворенного в эфире циклического кристаллического *бис*-[1,4-*бис*-(метилоксисилил) бензол]циклодиоксида с триметилхлорсиланом образуется смолообразное линейноциклическое соединение с выходом 95,3% со средним молекулярным весом 1728



При исследовании ИК-спектров этого соединения обнаружены полосы поглощения, соответствующие связям CH_3-Si (800, 1260, 2903 и 2965 см^{-1}); $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (518, 1140 и 3050 см^{-1}); $\text{HO}-\text{Si}$ (860–900, 3430 и 3660 см^{-1});

$(\text{CH}_3)_2 - \text{Si}$ (646 см^{-1}); частоты колебаний связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ лежат в области 1075 см^{-1} .

Соединение (III) растворяется и не растворяется в тех же растворителях, что и соединение (I). Содержание гидроксильных групп, молекулярный вес, элементарный состав, а также ИК-спектры поглощения подтверждают, что соединение (III) имеет линейноциклическую структуру.

Полученное нами линейноциклическое соединение в противоположность соединениям, описанным в работе Андрианова и Асновича [5], имеет т. размягч. $41-44^\circ$. Оно термопластично, хорошо растворяется во многих растворителях и по своим свойствам не отличается от описанных выше линейных соединений. Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что линейноциклические соединения не являются промежуточным классом и не представляют новый класс соединений, отличных от трехмерных и линейных, а представляют собой лишь разновидность линейных соединений.

Экспериментальная часть

Получение соединения I. К эфирному раствору фенилмагнийбромида, полученному из $48,6 \text{ г}$ (2 г-атома) магния, 314 г (2 моля) бромбензола и 400 мл эфира, добавлено при перемешивании $387,5 \text{ г}$ (1 моль) 1,4-бис-(метилфенилхлорсилил)бензола. После кипячения при $39-41^\circ$ в течение 13 час. реакционную смесь разлагали 5%-ной соляной кислотой. Эфирный слой промыли водой до нейтральной реакции, профильтровали и отогнали эфир, бензол и дифенил. Получено 255 г (выход $75,9\%$) смолообразного вещества с т. размягч. $42-45^\circ$, соответствующего соединению I.

Найдено, %: С 71,33; 71,56; Н 6,02; 6,10; Si 16,53; 16,20; ОН 1,53; 1,30.
 $\text{C}_{100}\text{H}_{102}\text{Si}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 71,45; Н 6,12; Si 16,72; ОН 2,02.
 Найдено: мол. вес 1600; 1509. Вычислено: мол. вес 1680,7.

Кроме того, были выделены бензол и дифенил, выход которых рассчитывали на взятый в реакцию бромбензол. Получено 125 г (выход $80,6\%$) бензола с т. кип. $80,1^\circ$ и $19,4 \text{ г}$ (выход $12,6\%$) дифенила с т. пл. $69,5-70^\circ$ (из абсолютного спирта). Смешанная проба с чистым дифенилом не показала депрессии температуры плавления.

Найдено, %: С 92,10; 92,07; Н 7,58; 7,52; C_6H_6 .
 Вычислено, %: С 92,26; Н 7,74.
 Найдено, %: С 93,30; 93,23; Н 6,57; 6,30. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.
 Вычислено, %: С 93,46; Н 6,54.

Получение соединения II. Согидролиз 1,4-бис-(фенилдихлорсилил)бензола с триметилхлорсиланом проводили в гидролизере. Смесь $42,8 \text{ г}$ ($0,1 \text{ моля}$) 1,4-бис-(фенилдихлорсилил)бензола и $30,4 \text{ г}$ ($0,28 \text{ моля}$) триметилхлорсилана с содержанием хлора $32,64\%$ (вычислено хлора $32,63\%$) в 260 мл эфира вводили в охлаждаемую льдом воду при $17-23^\circ$. Продолжительность согидролиза 1 час. Эфирный слой промыли водой до нейтральной реакции, профильтровали и отогнали эфир и гексаметилдисилоксан при температуре бани $60-170^\circ$. Получено $47,8 \text{ г}$ (выход $98,5\%$) линейного смолообразного вещества с т. размягч. $40-41^\circ$, соответствующего соединению II, и $5,8 \text{ г}$ вещества (выход $89,2\%$) с т. кип. $98-100^\circ/742 \text{ мм.}$, соответствующего гексаметилдисилоксану.

Найдено, %: С 59,37; 59,52; Н 6,56; 6,63; Si 23,10; 23,13; ОН 1,02; 1,06
 $\text{C}_{96}\text{H}_{130}\text{Si}_{18}\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 59,39; Н 6,75; Si 23,15; ОН 1,75
 Найдено: мол. вес 1951; 1925. Вычислено: мол. вес. 1941,4.

Найдено, %: С 44,55; 44,63; Н 11,11; 11,38; Si 34,75; 34,22.
 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 44,38; Н 11,17; Si 34,60.
 Найдено: мол. вес 163. Вычислено: мол. вес 162,4.

Получение соединения III. К $5,5 \text{ г}$ ($0,013 \text{ моля}$) бис-[1,4-бис-(метилоксисилил)-бензол]циклодиоксида, кристаллического соединения, растворенного в 95 мл эфира, добавлено $6,7 \text{ г}$ ($0,062 \text{ моля}$) триметилхлорсилана с содержанием хлора $32,64\%$ (вычислено хлора $32,63\%$). Смесь нагревали 6 час. при $35-55^\circ$, затем из полученного жидкого вещества в вакууме (2 мм) отогнали избыток триметилхлорсилана и гексаметилдисилоксан. Получено $7,2 \text{ г}$ (выход $95,3\%$) линейноциклического смолообразного вещества с т. размягч. $41-44^\circ$, соответствующего соединению III.

Положение гидроксильной группы в этом соединении нами не установлено.

Найдено, %: С 48,20; 48,57; Н 7,25; 7,42; Si 30,00; 30,20; ОН 0,80; 0,69.
 $C_{60}H_{124}Si_{19}O_{16}$. Вычислено, %: С 47,53; Н 7,17; Si 30,61; ОН 0,96.
 Найдено: мол. вес 1700; 1755. Вычислено: мол. вес 1743,4.

В работе принимали участие Л. И. Сохранова и О. Е. Силантьева.

Выводы

1. Синтезированы смолообразные линейные и линейноциклические полимеры с феноленсилоксанными цепями молекул.

2. Исследована реакция арирования 1,4-бис-(метилфенилхлорсил)бензола. Показано, что эта реакция приводит к отрицательным результатам.

3. Исследована реакция взаимодействия циклического, низкомолекулярного, кристаллического бис-[1,4-бис-(метилоксисил)бензол]циклодиоксида с триметилхлорсиланом. В результате реакции получен линейноциклический полимер.

4. Реакция согидролиза 1,4-бис-(фенилдихлорсил)бензола с триметилхлорсиланом приводит к образованию линейного полимера.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Л. А. Кухарчук, Н. Н. Соколов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1004.
2. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 2, 158, 1960.
3. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1224.
4. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Высокомолек. соед., 2, 1099, 1960.
5. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 2, 136, 1960.
6. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 441.

SYNTHESIS OF LINEAR AND CYCLO-LINEAR ORGANOSILOXANS WITH PHENYLENESILOXANE CHAINS IN THE MOLECULES

V. E. Nikitenkov

Summary

Resinous linear and cyclo-linear low molecular organosilicon polymers with phenylenesiloxane chains in the molecules were synthesized. The reaction between cyclic low molecular crystalline bis-(1,4-bis-(methylhydroxysilane) benzene) cyclodioxide and trimethylchlorosilane was investigated. The reaction yielded a cycloliner polymer. The cohydrolysis of 1,4-bis-(phenyldichlorosilane) benzene with trimethylchlorosilane leads to linear polymers. Attempts to carry out the arylation of 1,4-bis-(methylphenylchlorosilane) benzene were unsuccessful.