

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 9

УДК 541.64:678.84

О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1,2-ОРГАНОХЛОРСИЛИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА *

*А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Г. П. Корнеева,
З. М. Купцова, А. П. Моисеенко, Л. З. Аснович*

Синтез полиорганосилоксанов, содержащих в главных цепях молекул наряду с силоксановыми связями также алкиленовые звенья между атомами кремния ($\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$), представляет значительный интерес, поскольку этим путем могут быть получены кремнийорганические полимеры с некоторыми улучшенными свойствами, в частности, обладающие повышенной стойкостью к действию агрессивных сред [1]. В связи с этим значительный интерес представляет исследование процесса гидролитической поликонденсации 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана, как первой стадии синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений, содержащих в главных цепях молекул наряду с силоксановыми связями также этиленовые звенья между атомами кремния.

Процессы гидролиза и сопровождающая его поликонденсация, состав и структура образующихся продуктов зависят в первую очередь от функциональности и состава исходных кремнийорганических соединений.

Гидролиз дифункциональных 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана [2] в зависимости от условий гидролиза (температура, наличие растворителя и его полярность, pH среды) приводит к преимущественному образованию циклических или линейных соединений с большим или меньшим средним молекулярным весом. Однако во всех случаях образуются растворимые продукты, поскольку в их составе нет полифункциональных звеньев, по которым возможны процессы структурирования. Термическая перегруппировка полученных этим методом соединений в присутствии сухой щелочи приводит к образованию с выходом до 70% циклических продуктов формулы $R_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(R_2)\text{O}$ [3], из которых путем полимеризации в присутствии оснований получены каучуки, а при совместной полимеризации с продуктами гидролиза алкил(арил)хлорсиланов — смолы [4—6]. Гидролитическая поликонденсация 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана с функциональностью выше 2 не изучена. В этом случае процесс протекает с образованием продуктов более сложной структуры, чем при гидролизе дифункциональных соединений. От функциональности исходных соединений, типа и количества органических радикалов, связанных с атомами кремния, а также условий проведения гидролиза зависит насколько глубоко и полно проходит поликонденсация образующихся продуктов и, следовательно, образование растворимых или нерастворимых полиорганосилоксанов.

В этой работе исследованы особенности гидролитической поликонденсации 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана различной функциональности, содержащих у атомов кремния метильные и фенильные радикалы.

* 1-е сообщение из серии «Полиорганосилоксаны с силалкиленовыми группировками в главных цепях молекул».

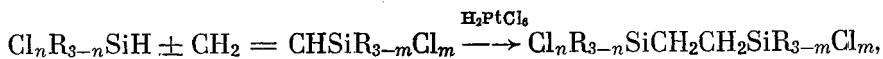
Таблица 1

1,2-Органохлорсилазамещенные этана

Название и химическая формула *	Т. кип., °C (мм)	Элементарный состав, %								Мол. вес	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD				
		С		Н		Si		Cl					найдено	вычис-лено			
		найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено				найдено	вычис-лено			
1,2-бис-(Диметилхлорсилил)этан $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	198,5—200,5 (740)	—	—	—	—	25,57 25,16	26,10 34,07	33,95 32,94	—	—	—	—	—	—			
1-(Диметилхлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	204 (740)	—	—	—	—	23,51 23,36	23,83 45,80	46,18 45,13	—	—	—	—	—	—			
1,2-бис-(Метилдихлорсилил)этан $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	123,5 (48)	19,57 19,42	18,76	4,43 4,67	3,94	22,94 22,60	21,93	55,35 55,37	—	—	—	—	—	—			
1-(Диметилхлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан * $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	202,5 (737)	18,94 19,50	18,76	3,94 4,05	3,94	21,73 21,55	21,93	55,81 55,50	55,37 255,9	256	1,4640	1,2542	56,8	56,2			
1-(Метилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	207,5 (736)	—	—	—	—	20,11 20,09	20,31	63,60 63,47	64,11 291,9	—	—	—	—	—			
1-(Фенилдихлорсилил)-2-(диметилхлорсилил)этан * $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	102—103 (~0,5)	40,55 40,51	40,34	4,63 4,85	5,08	18,00 18,11	18,87 36,12	36,20 35,72	291,9 297,2	1,5320	1,1621	77,76	77,14	—			
1-(Фенилдихлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан * $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	163(7) 171(10)	34,96 35,34	33,97	3,75 3,88	3,81	17,55 17,61	17,66 44,57	44,15 44,56	315,3 318,2	1,5270	1,2799	75,6	76,2	—			
1-(Фенилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	163(17)	—	—	—	—	16,50 16,40	16,59 51,97	52,24 52,35	—	—	—	—	—	—			

* Звездочкой обозначены не описанные ранее соединения.

Исходные соединения, характеристики которых приведены в табл. 1, были синтезированы по реакции присоединения гидридхлорсиланов к винилсодержащим кремнийорганическим соединениям в присутствии платинохлористоводородной кислоты как катализатора:



где $n = 1$ или 2 , $m = 1-3$, $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_6H_5 .

Характеристики продуктов гидролитической поликонденсации 1,2-бис-оргanoхлорсилазамещенных этана в толуоле и в смеси толуол — серный эфир приведены соответственно в табл. 2 и 3. При гидролизе в среде толуола олигомеры с функциональностью 2,5 растворимы; при функциональности 3,0 процесс протекает с образованием как растворимых, так и нерастворимых олигомеров, причем в случае наличия в их составе тетрафункциональных звеньев реакция смещается исключительно в сторону образования структурированных полиорганосилоксанов. Замена метильных раикалов на фенильные практически не влияет на характер образующихся продуктов.

Гидролиз в более мягких условиях (в присутствии серного эфира) приводит к образованию растворимых органосилоксановых олигомеров с функциональностью до 3,0. При наличии фенильных радикалов частично растворимые олигомеры образуются при функциональности 3,5. По-видимому, присутствие эфира в сфере реакции облегчает переход образующихся в процессе гидролитической поликонденсации продуктов в раствор, где процессы структурирования за счет поликонденсации по остаточным гидроксильным группам затруднены. Этому способствует также наличие объемных фенильных радикалов в составе олигомеров, создающих стерические трудности для взаимодействия гидроксильных групп.

При высокой функциональности (3—3,5) даже нерастворимые олигомеры содержат, по-видимому, остаточные гидроксильные группы (одну на 3—4 атома кремния), как это следует из сопоставления расчетных и найденных данных.

Экспериментальная часть

Синтез 1,2-бис-оргanoхлорсилазамещенных этана. 1,2-бис-(диметилхлорсилил)этан. В колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором, термометром и обратным холодильником, помещали 41,95 г диметилвинилхлорсилана и 0,0209 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле и при температуре 40° по каплям подавали 32,8 г диметилхлорсилана (скорость подачи регулировали с таким расчетом, чтобы температура смеси не превышала 68°). По окончании совмещения реагентов (~2 часа) смесь нагревали 4 часа при 150° и охлаждали. Продукт реакции при стоянии закристаллизовался. При разгонке был получен 1,2-бис-(диметилхлорсилил)этан с т. кип. 198,5—200,5°/740 мм (литературные данные: 74—77°/18 мм [7] и 180—183° [8]); выход 73,2% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

1-(Диметилхлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан получали аналогично из 150,35 г метилвинилдихлорсилана, 100,73 г диметилхлорсилана и 0,0752 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле; т. кип. 204°/740 мм (литературные данные [9] 86—87°/9 мм); выход 86,6% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

1,2-бис-(метилдихлорсилил)этан получали аналогично из 150 г метилвинилдихлорсилана, 122,4 г метилдихлорсилана и 0,075 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле; т. кип. 123,5°/48 мм (литературные данные: 109—111°/30 мм [10] и 208—210° [11]); выход 76% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

1-(диметилхлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан получали аналогично из 150 г винилтрихлорсилана, 88,1 г диметилхлорсилана и 0,075 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле; т. кип. 202,5°/737 мм; выход 84,5% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

1-(Метилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан получали аналогично из 150 г винилтрихлорсилана, 107,5 г метилдихлорсилана и 0,075 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле, т. кип. 207,5°/736 мм (литературные данные [12] 199—203°); выход 57,5% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

1-(Фенилдихлорсилил)-2-(диметилхлорсилил)этан получали аналогично из 29,96 г фенилвинилдихлорсилана, 13,95 г диметилхлорсилана и 0,015 мл

Таблица 2

Гидролиз 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этанов в среде толуола

Исходный органохлорсилан и состав элементарного звена продукта гидролиза	Функциональность продукта гидролиза	Растворимость продукта гидролиза *	Выход, % от теоретич.	Элементарный состав, %								Мол. вес	
				С		Н		Si		ОН			
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1-(Диметилхлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}- \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{O}_{0,5} \end{array}$	2,5	р	33,9	38,92 38,92	39,16 8,47	8,36 8,74	8,56 8,56	35,97 36,18	36,63	—	—	388,1	
			65,1	39,96 39,96	39,16 8,74	8,74 8,74	8,56 8,56	36,00 36,26	36,63	—	—	—	
		ир	46,8	31,70 31,70	31,85 6,78	6,68 6,69	7,03 6,90	34,93 35,17	37,25	—	5,64 ***	—	
			21,6	32,15 32,01	32,83 6,80	6,69 6,80	6,90 37,23	38,40	—	—	—	—	
1,2-бис-(Метилдихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}- \\ & \\ \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	3,0	р **	90,6	31,37 31,34	32,83 6,84	6,92 6,84	6,90 37,93	38,40 38,04	—	—	—	—	
			87,9	24,27 24,39	25,87 5,16	5,11 5,08	5,08 39,96	40,34 40,08	—	—	—	—	
		ир	87,9	24,27 24,39	25,87 5,16	5,11 5,08	5,08 39,96	40,34 40,08	—	—	—	—	
			87,9	24,27 24,39	25,87 5,16	5,11 5,08	5,08 39,96	40,34 40,08	—	—	—	—	

Таблица 2 (продолжение)

Исходный органохлорсилан и состав элементарного звена продукта гидролиза	Функциональность продукта гидролиза	Растворимость продукта гидролиза *	Выход, % от теоретич.	Элементарный состав, %								Мол. вес	
				C		H		Si		OH			
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1-(Диметилхлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан 	2,5	p	82,7	55,11 55,18	54,9	6,96 7,04	7,07	26,18 26,29	25,58	3,17 3,27	3,88 ***	1365	
1-(Метилдихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан 	3,0	p	77,4	50,33 50,67	50,77	6,11 6,16	5,93	25,82 25,75	26,39	3,37 3,33	3,99 ***	1734	
1-(Фенилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан 	3,5	ир	92,6	49,80 49,79	47,72	4,27 4,14	4,51	26,90 27,12	27,90	—	—	—	

* Растворимый — p; нерастворимый — ир. ** При стоянии полиорганосилоксан теряет растворимость. *** При вычислении принято: 1 группа OH на 4 атома Si

Таблица 3

Гидролиз 1,2-оргanoхлорсилилзамещенных этана в среде толуол — серный эфир

Исходный органохлорсилан и состав элементарного звена продукта гидролиза	Функциональность продукта гидролиза	Растворимость продукта гидролиза*	Выход, % от теоретич.	Элементарный состав, %								Мол. вес	
				C		H		Si		OH			
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1-(Диметилхлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан <chem>CH3[Si]([O]C)CH2CH2[Si](C)2</chem>	2,5	p	29,7	39,82 39,98	39,16	8,73 8,84	8,56	35,01 35,08	36,63	1,98 1,83	—	472,2	
1,2-бис-(Метилдихлорсилил)-этан <chem>CH3[Si]([O]C)CH2CH2[Si](C)2[O]C</chem>	3,0	p **	82,3	32,57 32,71	32,83	6,82	6,90	36,62 36,76	38,40	—	—	1181	
1-(Диметилхлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан <chem>CH3[Si]([O]C)CH2CH2[Si](Cl)(Cl)[Cl]</chem>	3,0	p **	6,6 69,3	32,32 32,22 31,26 31,34	31,54 6,91 6,96 31,85 6,48 6,54	7,07 7,03	36,69 36,85 36,91 36,83	36,88 37,25	6,28 5,64 ****	7,44 *** 6,38	—	—	
1-(Метилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан <chem>CH3[Si]([O]C)CH2CH2[Si](Cl)(Cl)[Cl]</chem>	3,5	ир	79,9	24,26 24,28	24,80	5,18 5,24	5,33	37,85	38,67 37,78	—	7,81 ***	—	

Таблица 3 (продолжение)

Исходный органохлорсилан и состав элементарного звена продукта гидролиза	Функциональность продукта гидролиза	Растворимость продукта гидролиза *	Выход, % от теоретич.	Элементарный состав, %								Мол. вес	
				С		Н		Si		ОН			
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1-(Диметилхлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан	2,5	p	80,6	54,22 54,09	54,9	7,17 7,19	7,07	24,98 25,19	25,58	3,15 3,11	3,88 ****	1083	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}- \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O}_{0,5} \end{array} $													
1-(Метилдихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан	3,0	p	75,5	48,63 48,48	50,42	6,18 6,08	5,97	26,62 26,71	26,20	6,04 5,94	5,28 ***	1238	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}- \\ \qquad \\ \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array} $													
1-(Трихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан	3,5	p	30,8	46,25 46,31	46,4	4,31 4,29	4,67	26,83 26,61	27,0	5,06 5,14	5,48 ***	1356	
$ \begin{array}{c} \text{O}_{0,5} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}- \\ \qquad \\ \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array} $		нр	57,6	45,98 46,18	46,7	4,08 4,13	4,62	26,36 26,53	27,2	—	4,14 ****	—	

* Растворимый — p; нерастворимый — нр. ** При стоянии полимер теряет растворимость. *** При вычислении принято: 1 группа OH за 3 атома Si. **** При вычислении принято: 1 группа OH на 4 атома Si.

0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле; т. кип. $102-103^\circ/0,5 \text{ мм}$; выход 67,8% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

1 - (Фенилдихлорсилил) - 2 - (метилдихлорсилил) этан получали аналогично из 125 г метилвинилдихлорсилана, 157 г фенилдихлорсилана и 0,0625 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле; т. кип. $163^\circ/7 \text{ мм}$ и $171^\circ/10 \text{ мм}$; выход 59,5 и 61,4% от теоретич. (в двух опытах). Результаты анализа приведены в табл. 1.

1 - (Фенилдихлорсилил) - 2 - (трихлорсилил) этан получали аналогично из 150 г винилтрихлорсилана, 163,5 г фенилдихлорсилана и 0,075 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле; т. кип. $163^\circ/17 \text{ мм}$ (лит. данные [10]: $118,5^\circ/4,5 \text{ мм}$); выход 65,5% от теоретич. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Гидролиз 1,2-оргanoхлорсilyлзамещенных этана. Гидролиз в среде толуола проводили в гидролизере, снабженном рубашкой для охлаждения водой, мешалкой и термометром. 1 вес. ч. 1,2-оргanoхлорсilyлзамещенного этана растворяли в 1,5 вес. ч. толуола и раствор по каплям подавали в гидролизер, содержащий 4 вес. ч. воды и 1,5 вес. ч. толуола (скорость подачи раствора и интенсивность охлаждения гидролизера регулировали с таким расчетом, чтобы температура реакционной смеси находилась на уровне $20-25^\circ$). После полного совмещения компонентов смесь перемешивали 1 час. Вытавший в осадок полимер отфильтровывали, промывали толуолом в воронке Бюхнера и экстракт добавляли в гидролизер. Затем осадок промывали водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Органический слой в гидролизере отделяли от водного, многократно промывали водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору, после чего избыток растворителя отгоняли (в виде азеотропной смеси с толуолом; при этом удалялась остаточная влага). Для получения олигомера концентрированный раствор сушили в вакууме при $60-70^\circ$. Нерастворимый полимер сушили от остаточной влаги при той же температуре.

Гидролиз в смеси толуола и серного эфира проводили аналогично по рецептуре: 1 вес. ч. 1,2-оргanoхлорсilyлзамещенного этана, 1,5 вес. ч. толуола в смеси с 1,2-оргanoхлорсilyлзамещенным этана, 4 вес. ч. воды, 1,5 вес. ч. толуола в смеси с водой и 1,5 вес. ч. эфира в смеси с водой.

Выводы

1. По реакции присоединения гидридхлорсиланов к винилхлорсиланам в присутствии платинохлористоводородной кислоты синтезированы 1,2-оргanoхлорсilyлзамещенные этана, в том числе не описанные ранее 1-(диметилхлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан, 1-(фенилдихлорсилил)-2-(диметилхлорсилил)этан и 1-(фенилдихлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан.

2. Исследована гидролитическая поликонденсация 1,2-оргanoхлорсilyлзамещенных этана в зависимости от их состава, функциональности и условий проведения реакции.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3 X 1966

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. George, H. Prober, I. R. Elliott, Chem. Revs, **56**, 1065, 1956.
2. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1139.
3. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1883, 1906.
4. R. L. Merker, Пат. США 3041362, 1962; Chem. Abstrs, **58**, 1158, 1963.
5. R. L. Merker, W. A. Piccoli, Пат. США 3041363, 1962; Chem. Abstrs, **57**, 15362, 1962.
6. Англ. пат. 911818, 1962; Chem. Abstrs, **58**, 5847, 1963.
7. D. Seyferth, E. G. Rochow, J. Organ. Chem., **20**, 250, 1955.
8. В. М. Вдовин, К. С. Пущевская, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 281.
9. Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 237.
10. В. М. Вдовина, А. Д. Петров, Ж. общей химии, **30**, 838, 1960.
11. А. М. Полякова, М. Д. Сушкина, В. М. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2257.
12. Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 848.

TO HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF 1,2-ORGANOCHLOROSILYLDERIVATIVES OF ETHANE

A. I. Petrashko, K. A. Andrianov, G. P. Korneeva,
Z. M. Kuptsova, A. P. Moiseenko, L. Z. Asnovich

Summary

Hydrolytic polycondensation of polyfunctional 1,2-organochlorosilylderivatives of ethane has been studied under different conditions. The data on the behaviour and composition of the oligomers formed are given.