

УДК 541.64:547.1'128

О ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ФЕНИЛ-(*m*-ХЛОРФЕНИЛ)СИЛОКСАНАХ*Разгонлева Г.А., Тихонов В.С., Чумаевский Н.А.*

Исследована гидролитическая соконденсация фенилтрихлорсилана и *m*-хлорфенилтрихлорсилана в различных условиях. Аналитическими, гель-хроматографическими методами, а также с помощью ИК-спектроскопии установлено, что продуктами соконденсации при низкой температуре в гомогенной среде являются гидроксилсодержащие полициклические фенил-(*m*-хлорфенил)силоановые олигомеры, содержащие в своем составе 4–30 силоановых звеньев. Показана возможность количественного определения соотношения фенил- и *m*-хлорфенилсилоановых звеньев в полученных полициклических гидроксилсодержащих фенил-(*m*-хлорфенил)силоанах на основе расчета интегральных интенсивностей полос поглощения в области 1430 и 1390 см⁻¹.

Гидроксилсодержащие поликлооргансилоановые олигомеры являются исходными соединениями для синтеза высокомолекулярных поликлооргансилоановых полимеров полициклического строения, в том числе «лестничных» [1]. Исследования гидролитической конденсации фенилтрихлорсилана [1, 2] и *m*-хлорфенилтрихлорсилана [3] показали, что структура и величина молекулярной массы синтезируемых соединений в сильной степени зависят от условия гидролитической конденсации, и в первую очередь от температуры, концентрации органохлорсилана и от степени гомогенности среды.

В настоящей работе исследована ранее не изучавшаяся реакция гидролитической соконденсации фенилтрихлорсилана и *m*-хлорфенилтрихлорсилана. Для синтеза низкомолекулярных гидроксилсодержащих фенил-(*m*-хлорфенил)силоанов циклического строения, представляющих наибольший интерес для получения высокомолекулярных поликлооргансилоанов полициклического строения, были выбраны соответствующие условия получения индивидуальных продуктов. Эти условия на основании имеющихся сведений из литературы [1–3], а также на основании наших экспериментальных данных по изучению этой реакции сводятся к строгому соблюдению температуры (0–2°), поддержанию низкой концентрации органохлорсиланов в растворе, а также низкой кислотности среды и ее гомогенности.

Так как исходные органохлорсиланы близки по своим свойствам и реакционной способности, можно было ожидать, что низкая температура и мягкие условия реакции не приведут к получению в заметных количествах продуктов раздельного гидролиза, как это наблюдается, например, при гидролитической соконденсации органохлорсиланов, сильно отличающихся реакционной способностью [1].

В работе использовали фенилтрихлорсилан с т.кип. 201°, чистый (ГЖХ); *m*-хлорфенилтрихлорсилан с т.кип. 222°, 97%-ной чистоты (ГЖХ); ацетон, бензол и толуол марки ч.д.а. (ГОСТ 2603-63, 5789-69 и 5955-68 соответственно).

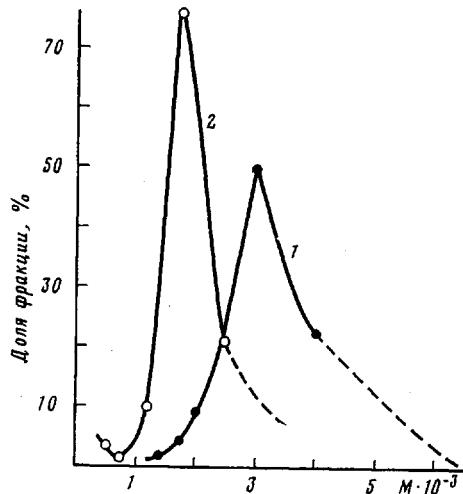
Низкотемпературную гидролитическую соконденсацию фенилтрихлорсилана и *m*-хлорфенилтрихлорсилана осуществляли при различном мольном соотношении

при 0–2° в водно-акетоновой среде [3, 4]. Аналитические и физико-химические исследования хлорфенилсилоксанов (ХФС) проводили по описанным методикам [5].

Анализ ХФС, полученных при различных мольных соотношениях фенил- и *m*-хлорфенилтрихлорсилана, показал, что продукты раздельной гидролитической конденсации в них отсутствуют, а соотношения фенил- и *m*-хлорфенилсилоксановых звеньев соответствуют исходным соотношениям фенил- и *m*-хлорфенилтрихлорсилана.

Содержание гидроксильных групп в ХФС уменьшается с увеличением мольной доли *m*-хлорфенилсилоксановых звеньев и составляет для опыта с мольной долей 0,25 – 7,7%; 0,50 – 3,9%; 0,75 – 3,0%. Это свидетельствует о большей реакционной способности гидроксильных групп, связанных

Молекулярно - массовое распределение фенил-(*m*-хлорфенил) силоксанового олигомера (1) и одной из его фракций (2). Исходный олигомер получен при эквимольном соотношении PhSiCl_3 и *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$



ных с *m*-хлорфенилсилильными группами, что может быть объяснено индуктивным влиянием атома хлора.

Полученные фенил-(*m*-хлорфенил) силоксановые олигомеры – реакционноспособные продукты. Они могут быть превращены в высокомолекулярные соединения термической поликонденсацией или катализитической полимеризацией.

Синтезированные ХФС были подвергнуты фракционированию методом дробного осаждения (система толуол – гексан). Состав фракций по соотношению фенил- и *m*-хлорфенилсилоксановых звеньев совпадает с составом исходного олигомера, но фракции имеют различные молекулярные массы, что свидетельствует о полидисперсности продуктов гидролитической конденсации.

ММР фенил-(*m*-хлорфенил) силоксанов, полученных в различных условиях, исследовали методом ГПХ по методике [6].

На рисунке представлены данные ММР для ХФС, синтезированного при эквимольном соотношении исходных фенил- и *m*-хлорфенилтрихлорсилана и одной из фракций этого олигомера. Как видно, кривые ММР носят унимодальный характер. Молекулярные массы данного ХФС составляют ~ 600 – 4000 , что соответствует олигомерам с 4–30 силоксановыми звеньями в составе молекул. Данные ММР для ХФС другого состава имеют аналогичный характер.

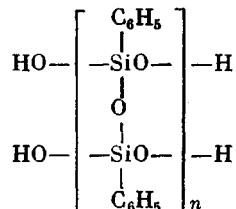
Для полученных ХФС проведено исследование ИК-спектров в сравнении с синтезированными модельными гидроксилсодержащими соединениями – арилтригидроксисиланами $\text{ArSi}(\text{OH})_3$ ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (I) и ClC_6H_4 (IV)), циклическими тетролами $[\text{ArSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (II) и *m*- ClC_6H_4 (V)) и

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах гидроксилсодержащих производных кремния

Соединение	Полосы поглощения *, см ⁻¹				
	ν_{SiOSi}	$\delta_{\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5}$	$\delta_{\text{SiOH}}, \nu_{\text{SiO}}$	ν_{OH}	δ, ν для $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)$
I	—	1135	848	3240	1430
	—	—	887	—	1588
	—	—	910	—	—
II	1064	1133	891	3260	1432
	1091	—	939	—	1591
III	1050–1100	—	901	3350	1433
	—	—	—	—	1595
IV	—	—	860	3210	(1390)
	—	—	893	—	(1468)
	—	—	909	—	(1553)
	—	—	—	—	(1580)
V	1100	—	910	3250	(1395)
	—	—	—	—	(1482)
	—	—	—	—	(1563)
	—	—	—	—	(1585)
Продукт согидролиза	1050–1100	1145	898	3350	(1392)
	—	—	—	—	1431
	—	—	—	—	(1470)
	—	—	—	—	(1561)
	—	—	—	—	1590

* ν — валентные, δ — деформационные колебания.

гидрокси(фенил) силоксановым олигомером



Соединение I получали гидролизом фенилтрихлорсилана [7], а II и III — гидролитической конденсацией фенилтрихлорсилана [2, 4]. Из *m*-хлорфенилтрихлорсилана получены соединения IV (гидролизом) [8] и V (гидролитической конденсацией) [3].

В таблице представлены частоты некоторых полос поглощения на ИК-спектрах как модельных, так и полученных в результате гидролитической соконденсации гидроксилсодержащих производных кремния.

Не приводя самих ИК-спектров поглощения, нам хотелось бы обратить внимание на практически одинаковые частоты колебаний таких пар соединений, как I, II и IV, V (таблица). В то же время эти полосы присутствуют одновременно в ИК-спектре продукта соконденсации соединений II и V. Это наиболее заметно на полосах колебаний ν и δ ($\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$) (таблица).

Хорошо видно, например, что изолированные в спектрах полосы с частотами 1430 и 1390 см⁻¹, присутствуя раздельно в спектрах соответствен-но соединений I, II и IV, V, имеются и в спектре продукта согидролиза равномольных количеств исходных силанов. Это обстоятельство дало нам возможность использовать метод ИК-спектроскопии для количественного

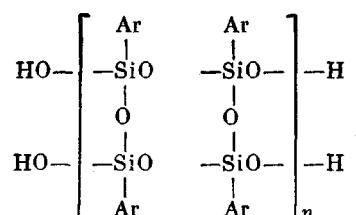
определения соотношения фенил- и *m*-хлорфенилсилоксановых звеньев, входящих в синтезированные фенил-(*m*-хлорфенил) силоксаны.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10W с использованием различных методик (в виде паст в вазелиновом масле, прессованием веществ в виде таблеток с KBr, в растворах).

Количественное соотношение между фенилсилоксановыми и *m*-хлорфенилсилоксановыми звеньями в ХФС и во фракциях определяли по отношению интегральных интенсивностей A полос поглощения 1390 и 1430 cm^{-1} , для которых в данных конкретных условиях нужно было знать лишь половинные ширины $\Delta\nu_{1/2}$ (ширина в половине высоты полосы) и оптические плотности. Это ясно из того, что для сходных по форме полос 1390 и 1430 cm^{-1} , величины N (коэффициент учета формы полосы), c (концентрация), l (толщина слоя), входящие в формулу $A = N \frac{1}{cl} D \Delta\nu_{1/2}$, определяющую интегральную интенсивность, будут одинаковы.

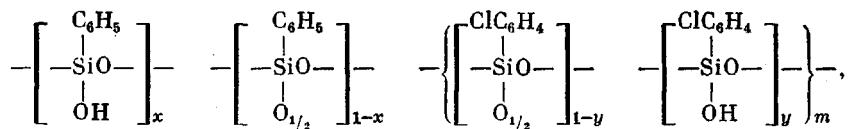
Таким образом, из графика зависимости отношения A_{1390}/A_{1430} от мольного содержания *m*-хлорфенилсилоксана в исходной смеси можно было определить соотношение фенилсилоксановых и *m*-хлорфенилсилоксановых звеньев в полученных продуктах согидролиза. В частности, таким путем удалось установить соотношение *m*-хлорфенилсилоксановых и фенилсилоксановых звеньев в разных фракциях продукта согидролиза.

Совместное рассмотрение полученных нами аналитических, спектральных и хроматографических данных, а также имеющиеся литературные данные о продуктах гидролитической конденсации отдельных органотрихлорсиленов [1] позволяют считать, что продуктами низкотемпературной гидролитической соконденсации фенилтрихлорсилина и *m*-хлорфенилтрихлорсилина в выбранном диапазоне условий являются гидроксилсодержащие циклические и полициклические фенил-(*m*-хлорфенил) силоксановые олигомеры



где Ar — фенил- или *m*-хлорфенил, $n \approx 1-8$.

Состав ХФС может быть отражен в общем виде следующей формулой:



где m — число молей исходного $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ на 1 моль фенилтрихлорсилина. Относительная доля гидрокси-(*m*-хлорфенил) силоксановых звеньев y , как указывалось выше, ввиду большей реакционной способности OH-групп в этих группировках меньше, чем относительная доля гидрокси(фенил) силоксановых звеньев x .

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968, гл. 7, 18.
2. Brown J. F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4317.

3. *Андранинов К. А., Тихонов В. С., Фан Минь Нгок, Воронина Е. И.* О гидролитической поликонденсации *m*-хлорфенилтрихлорсилана.— ВИНИТИ, Деп. № 4138-77, 1977; РЖХим, 1978, 4C330.
4. *Андранинов К. А., Тихонов В. С., Клементьев И. Ю.* О циклических триметилфенилсиликсановых олигомерах.— ВИНИТИ, Деп. № 4139-77, 1977; Библиогр. указ. ВИНИТИ «Депонированные рукописи», 1978, № 5.
5. *Крешков А. П., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Мышилева Л. В., Савицко С. В., Шемяченко В. Т.* Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М., Госхимиздат, 1962, с. 343.
6. *Клыгина Р. В., Антипин Л. М., Борисенко А. И., Клещевникова С. И., Абрамова Э. А.* Количественный анализ некоторых силоксановых олигомеров.— Изв. АН СССР. Серия неорг. матер., 1977, т. 13, № 10, с. 1924.
7. *Takiguchi T.* Preparation of Some Organosilanediols and Phenylsilanetriol by Direct Hydrolysis Using Aniline as Hydrogen Chloride Acceptor.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 2359.
8. *Андранинов К. А., Фан Минь Нгок, Воронина Е. И., Тихонов В. С.* О реакциях *m*-хлорфенилтрихлорсилана.— Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1542.

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8.VII.1980

ON POLYCYCLIC PHENYL(*m*-CHLOROPHENYL)SILOXANES

Razgonyaeva G. A., Tikhonov V. S., Tchumaevskii N. A.

S u m m a r y

The hydrolytic cocondensation of phenyltrichlorosilane and *m*-chlorophenyltrichlorosilane in various conditions has been studied. It was found by analytical, gel-chromatographic and IR-spectroscopic methods that the products of this reaction at low temperature in homogeneous medium are the hydroxyl-containing polycyclic phenyl(*m*-chlorophenyl)siloxane oligomers containing 4-30 siloxane units. The possibility of the quantitative determination of the ratio of phenyl- and *m*-chlorophenylsiloxane units in products was shown basing on the calculation of integral intensities of absorption bands in 1430 and 1390 cm⁻¹ region.