

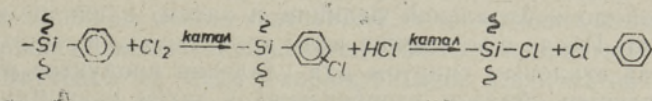
Я. ВИИРА

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА СУЛЬФУРИЛХЛОРИДОМ

(Представил Э. Липпмаа)

В лабораторных условиях часто целесообразнее химически модифицировать полимер вместо того, чтобы синтезировать модифицированный полимер из соответствующих мономеров. Реакции с участием высокомолекулярных соединений в ряде случаев, например, при нестабильности модифицированных мономеров даже необходимы. Однако при этом всегда надо учитывать влияние реакционной среды на стабильность полимера.

В настоящей работе были исследованы возможности хлорирования фенильной группы в полифенилметилсилоксане (ПФМС-4). Проведение названной реакции усложняется из-за расщепления связи Si—C_{аром} под действием хлористого водорода в присутствии катализаторов галогенирования ароматического ядра:



До сих пор для хлорирования фенильных групп, связанных с силоксановой цепью, использовали только элементарный хлор [1-3]. Катализаторами служили 0,1% FeCl₃ [1], PCl₅ [2] и до 1% I₂ [3]. Автор данной статьи использовал в качестве хлорирующего агента более мягко действующий и хорошо дозируемый хлористый сульфурил, который, по данным литературы, нашел применение для хлорирования органохлорсиланов [4]. Катализаторами служили I₂, PCl₅, Fe и SbCl₃, выбранные по аналогии с реакцией хлорирования фенилтрихлорсилана [4-6] и дифенилдихлорсилана [7]. Наряду с катализаторами электрофильного замещения в ароматическом ядре в данной работе применяли каталитическое действие УФ-облучения реакционной смеси. При этом возможные побочные реакции, такие как радикальное замещение в молекулах растворителя и в метильных группах полимера, инициируемые УФ-облучением, ингибируются присутствием кислот Люиса в реакционной среде [4]. В качестве растворителей были опробованы четыреххлористый углерод, хлороформ и хлористый метилен, из которых более перспективным представляется последний, не позволяющий реакционной смеси нагреваться выше 40 °С. Основной целью работы было определение катализатора с минимальным дезариллирующим действием и выбор таких условий проведения реакции, при которых расщепление связи Si—C_{аром} оказалось бы минимальным.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: 1) кремнийорганическая жидкость ПФМС-4, МРТУ 6-02-275-63; 2) растворители CH_2Cl_2 (ч.), CHCl_3 (мед.), CCl_4 (х. ч.), абсолютизированные P_2O_5 ; 3) сульфурил хлористый SO_2Cl_2 , синтезирован по методике [8]; 4) катализаторы I_2 (субл.), PCl_5 (ч. д. а.), SbCl_3 (о. ч.), Fe (восстановленное, реактивное).

Аппаратура

Все фотохимические реакции проводились в 0,15-литровой кварцевой колбе, снабженной эффективным обратным холодильником, соединенным с U-образной трубкой, наполненной хлористым кальцием, и склянкой Тищенко, наполненной концентрированной серной кислотой, для определения выхода газов. Колба освещалась ртутно-кварцевой лампой ПРК-8, которую приближали по мере замедления реакции с расстояния 20 см от колбы до 5 см. В случае хлорирования без освещения использовали стеклянную колбу, которую защищали от прямых солнечных лучей.

Методика синтеза

Для проведения фотохимического хлорирования ПФМС-4 (10 г), средней молекулярной массой 1390, растворяли в хлористом метиле (50 мл), добавляя катализатор и хлористый сульфурил. ПФМС-4 и SO_2Cl_2 были использованы в мольных соотношениях 1:3. Катализаторы PCl_5 и SbCl_3 перед добавлением в реакционную смесь растворяли в хлористом сульфуриле. Колбу нагревали, обеспечивая умеренное кипение в течение 14 ч. Освещали УФ-светом, как указано выше. После прекращения выделения газов (HCl и SO_2) полученный продукт промывали водой до нейтральной реакции и затем вливали в горячую воду (150 мл). После охлаждения воду декантировали, остаток промывали два раза этиловым спиртом для удаления продуктов разложения ПФМС-4 (главным образом хлорбензена) и затем вакуумировали под давлением 20 мм рт. ст. до температуры 150° .

При хлорировании без УФ-облучения ПФМС-4 и хлористый сульфурил были использованы в мольных соотношениях 1:10,5. Молекулярную массу полученных продуктов определяли криоскопически из бензольного раствора, а содержание хлора — по методу [9].

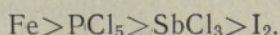
Данные хлорирования ПФМС-4 хлористым сульфурилом при УФ-облучении

Катализатор		Выход, %	Средняя молекуляр- ная масса *	Содержание хлора	Степень хло- рирования (атомов Cl в молекуле)
наимено- вание	кол-во к ПФМС-4, %				
I_2	1,1	63	1260	1,21	0,43
PCl_5	1,4	61	2070	1,52	0,89
Fe	0,12	60	2690	2,38	1,80
SbCl_3	0,28	61	1740	0,72	0,35

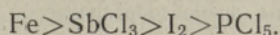
* Теоретическая молекулярная масса и количество хлора рассчитаны на монозамещение в трех фенильных группах из девяти, содержащихся в среднем в молекуле ПФМС-4, и составляют соответственно 1490 и 7,1%.

Обсуждение результатов

Фотохимическое хлорирование ПФМС-4 хлористым сульфуримом сопровождается в основном повышением степени полимеризации жидкости, что можно объяснить конденсацией связей $\text{Si}-\text{Cl}$, образовавшихся при разрыве связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{аром}}$, в процессе промывки и вакуумирования полученного продукта. Исключение составляет катализ йодом, где средняя молекулярная масса уменьшается за счет разрыва силоксанового скелета полимера. Как видно из данных таблицы, использованные катализаторы по своей активности довольно значительно отличаются друг от друга. По ослаблению дезарилирующего действия они образуют следующий ряд:



Эти данные отличаются от полученных в [5, 7, 10–12], относящихся к хлорированию фенилхлорсиланов газообразным хлором, где соответствующий ряд имеет следующий вид:



Как видно, при хлорировании ПФМС-4 дезарилирующее действие PCl_5 несколько большее. Самый активный из опробованных катализаторов — Fe , обладающий в то же время сильным дезарилирующим действием. Заслуживает внимания меньшая стабильность исследованного полимера к действию реакционной среды, чем фенилхлорсиланов. Так происходит хлорирование дифенилдихлорсилана хлором в присутствии I_2 и PCl_5 даже при температуре $100-140^\circ$ без заметного разложения [7], в то время как ПФМС-4 претерпевает заметное разложение уже при сравнительно мягких условиях хлорирования (таблица). Видимо, разрыв связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{аром}}$ в молекуле ПФМС-4 происходит легче из-за большей полярности связи. Хлорирование ПФМС-4 хлористым сульфуримом без УФ-облучения не дало положительных результатов из-за значительного разрыва силоксановой цепи.

Выводы

1. ПФМС-4 может быть хлорируем хлористым сульфуримом при подавлении побочных реакций.
2. Хлорирование ПФМС-4 хлористым сульфуримом без УФ-облучения сопровождается значительным разрывом силоксановой цепи.
3. Из опробованных катализаторов при фотохимическом хлорировании наименьшим дезарилирующим действием обладает йод, вызывающий в то же время самый значительный разрыв силоксанового скелета.
4. Самый активный катализатор, но с сильным дезарилирующим действием — железо.
5. Стабильность ПФМС-4 под действием реакционной среды ниже, чем стабильность фенилхлорсиланов.

Автор выражает благодарность В. Арро за полезные критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США № 2 599 984, 1952.
2. Авилова Т. и др. Синтез хлорпроизводного полититанофенилсилоксана. — Высокмолекулярные соед., 1965, т. 7, № 12, с. 2168—2170.
3. Андрианов К. и др. Синтез и структура молекул хлорированных лестничных полифенилсилесквиоксанов. — Высокмолекулярные соед., 1978, сер. А, т. 20, № 6, с. 1277—1281.
4. Воронков М., Давыдова В. Фотохимическое хлорирование органохлорсиланов хлористым сульфурлом. — Докл. АН СССР. Хим., 1959, т. 125, № 3, с. 553—556.
5. Якубович А., Моцарев Г. Галоидирование ароматических силанов. I. Получение и свойства хлорпроизводных фенилтрихлорсилана. — Ж. общ. хим., 1956, т. 26, вып. 2, с. 568—576.
6. Моцарев Г. и др. К вопросу заместительного хлорирования фенилтрихлорсилана. — Ж. общ. хим., 1965, т. 35, вып. 12, с. 2167—2176.
7. Якубович А., Моцарев Г. Галоидирование ароматических силанов. II. Получение и свойства хлорпроизводных дифенилдихлорсилана. — Ж. общ. хим., 1956, т. 26, вып. 5, с. 1413—1425.
8. Препаративная органическая химия. М., 1959, с. 169.
9. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1958, вып. 3, с. 25.
10. Петров А., Миронов В. и др. Синтез кремнийорганических мономеров. М., 1961, с. 344—345.
11. Андрианов К. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., 1968, с. 285—287, 298.
12. Noll, W. Chemistry and Technology of Silicones. New York — London, 1968.

*Институт термодинамики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
8/IX 1981

J. VIIRA

POLÜFENUÜLMETUÜLSILOKSAANI FOTOKEEMILINE KLOORIMINE SULFURÜÜLKLOORIDIGA

Uurimuses on näidatud, et parimaid tulemusi annab polüfenüülsiloksaani aromaatses tuuma kloorimine juhul, kui klooriva agendi, katalüsaatori ja solventi valik tagab sideme Si—Carom. minimaalse katkemise. Sobivaimaks katalüsaatoriks osutus kirjeldatud katsetes jood, mis aga põhjustas kasutatuist kõige suuremal määral siloksaanahela lagunemist. Tugevaima desarüüliiva toimega ja ühtlasi kõige aktiivsem oli raud. Leiti, et polüfenüülmētuülsiloksaani stabiilsus on kloorimisreaktsiooni tingimustes tunduvalt madalam kui fenüülklorosilaanidel.

J. VIIRA

PHOTOCHEMISCHE CHLORIERUNG DES POLYPHENYLMETHYLSILOXANES MIT DEM SULPHURYLCHLORID

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der photochemischen Chlorierung des Polyphenylmethylsiloxanes mit dem Sulphurylchlorid erforscht. Als Hauptziel diente das Richten des Reaktionsprozesses auf das Dominieren der Chlorierung des aromatischen Kerns. Zu diesem Zweck wurden die Nebenreaktionen (Ersetzung der Phenylgruppe mit Chlor und radikale Ersetzungsreaktionen) mit passender Auswahl der Reaktionsbedingungen und des Katalysators unterdrückt.

Die minimale Spaltung der Bindung Si—Carom. wurde beobachtet bei der Katalyse mit Jod, das aber die maximale Destruktion der Siloxankette im Vergleich zu anderen verwendeten Katalysatoren bedingte. Die größte desarülierende Wirkung besaß das Eisen. Es wurde festgestellt, daß die Stabilität des Polyphenylmethylsiloxanes unter der Wirkung des Reaktionsmediums bedeutend niedriger ist als die Stabilität der Phenylchlorosilane.