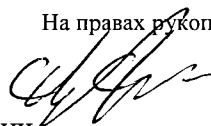


На правах рукописи



МИЛЕНИН СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ ФЕНИЛ- И БЕНЗИЛСОДЕРЖАЩИХ АЛКОКСИСИЛАНОВ И ИХ
КОНДЕНСАЦИЯ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

5 ДЕК 2013

Москва-2013



005541837

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт
синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» Российской
академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель: Музафаров Азиз Мансурович
доктор химических наук, акад. РАН.

Официальные оппоненты: Кузнецов Александр Алексеевич
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией термостойких
термопластов, ИСПМ РАН.
Завин Борис Григорьевич
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории кремнийорганических
соединений, ФГБУН «Институт
элементоорганических соединений
им. Н.А. Несмеянова» РАН

Ведущая организация: Московский государственный университет тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится 20 декабря 2013 года в ^{15:30} на заседании диссертационного
совета Д 002.085.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук
при ИСПМ РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН

Автореферат разослан 20 ноября 2013

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.085.01

кандидат химических наук



Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Тенденция перехода к бесхлорному производству силоксановых продуктов предполагает экологически обоснованное использование алкоксисиланов вместо хлорсиланов, причем как на стадии получения полимерных соединений, так и исходных мономеров. Известные подходы к синтезу орстаноалкоксисиланов с использованием магнийорганического синтеза могут оказаться универсальным способом получения большого количества уже широко используемых мономеров, а также соединений, полученных другими методами, выделение которых представляет значительные трудности. Метод гидролитической поликонденсации (ГПК) орстаноалкоксисиланов в активной среде, показавший свою перспективность для синтеза полиорганосилоксановых связующих и позволяющий легко направлять процесс на получение того или иного продукта, может оказаться эффективным способом синтеза разветвленных сополимерных структур из мономеров, содержащих ароматические и гидридные группы при атоме кремния.

Цель работы: Получение метилфенил-, фенилгидрид- и бензилалкоксисиланов магнийорганическим синтезом из алкоксисиланов и синтез на их основе полимеров линейного и разветвленного строения в условиях активной среды:

- изучение процессов получения метилфенил-, фенилгидрид-, метилбензилалкоксисиланов магнийорганическим синтезом.
- исследование конденсации орстаноалкоксисиланов с различными заместителями при атоме кремния в активной среде для получения силоксановых продуктов различной структуры.

Научная новизна полученных результатов. В процессе исследования были впервые синтезированы магнийорганическим методом в безэфирной среде метилбензилэтоксисиланы, а так же была разработана новая методика эффективного получения фенилгидридалкоксисиланов с использованием магнийорганических соединений. Впервые показано, что соконденсация в условиях активной среды мономеров различной функциональности, содержащих ароматические или алифатические заместители и активный водород при атоме кремния, является универсальным методом синтеза силоксановых продуктов, позволяющим управлять их конечной структурой.

Практическая значимость работы. Магнийорганический синтез оргоаноалкоксисиланов и их дальнейшая поликонденсация в активной среде могут рассматриваться в качестве реальной бесхлорной альтернативы на всех этапах получения полиорганосилоксанов как по универсальности метода, так и по уровню управления структурой синтезируемых соединений. На основе изученного процесса возможно создание бесхлорной технологии получения полиметилфенилсилоксанового сополимера – «сополимер-3», а так же его бензильного аналога. Впервые синтезированные фенилгидридсодержащие сополимеры перспективны в качестве компонентов композиций, отверждаемых по реакции гидросилилирования.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на 7-ом международном симпозиуме по кремнийорганическим полимерам ISPO (Польша, Лодзь, 27 - 30 июня 2010); Международном конгрессе по органической химии (Россия, Казань, 18-23 сентября 2011); XXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (23 сентября - 04 октября, 2011 Туапсе); Четвёртой Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, пансионат «Союз» 21 – 26 октября 2012)

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 1 статья в реферируемом отечественном журнале рекомендованном ВАК, и тезисы 5-ти докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 106 страницах печатного текста, включает 51 рисунок, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 101 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы и практическая значимость работы, сформулированы основные направления исследования.

Литературный обзор состоит из 2-х разделов. Первый посвящен анализу работ по исследованию возможностей получения метилфенил-, фенилгидрид- и бензилсиланов. Основное внимание уделено магнийорганическому синтезу

исследуемых органоалкоксисиланов. Во втором разделе рассмотрены литературные данные по полиорганосилоксанам, полученным на основе исследуемых мономеров.

В **Экспериментальной части** приведены методики магнийорганического синтеза арил- и алкилэтоксисиланов, а также проведения поликонденсации различных алкоксисиланов в уксусной кислоте. Описаны использованные физико-химические методы исследования.

Глава **Обсуждение результатов** состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен исследованию магнийорганического синтеза фенил- и бензилалкоксисиланов, как с использованием эфирного растворителя, так и в безэфирной среде, и оптимизации условий проведения данного процесса для увеличения выхода целевых продуктов. На примере фенилгидридэтоксисиланов было продемонстрировано влияние температуры процесса на образование конечных продуктов. Второй раздел посвящен исследованию конденсации полученных органоалкоксисиланов в активной среде для получения гомо- и сополимерных силоксановых продуктов. Показана возможность управления структурой продукта поликонденсации фенилдиэтоксисилана в активной среде за счет использования скрытой функциональности – гидридной группы при атоме кремния. На примере сополиконденсации метилфенилдиэтоксисилана в активной среде продемонстрированы перспективы данного метода для получения однородных сополимерных жидкостей заданного состава. В третьем разделе проводится оценка перспектив практического применения результатов проведенных исследований, а именно показана возможность использования метода поликонденсации алкоксисиланов в активной среде для получения бензильного аналога фенилсодержащей жидкости «Сополимер-3», а также использования фенилгидридсилоксанового олигомера для получения кремнийорганического компаунда.

1. Синтез метилфенил-, диметилфенил- и бензилэтоксисиланов магнийорганическим методом

1.1. Синтез метилфенилэтоксисиланов

Дифункциональный метилфенилдиэтоксисилан (МФДЭС) и монофункциональный диметилфенилэтоксисилан (ДМФЭС) были синтезированы магнийорганическим методом, без участия эфирного растворителя, с

использованием избытка метилтриэтоксисилана (МТЭС) и диметилдиэтоксисилана (ДМДЭС) соответственно, которые выступают как в роли реагентов для образования магнийорганического соединения, так и в роли разбавителя реакционной смеси (рисунок 1).

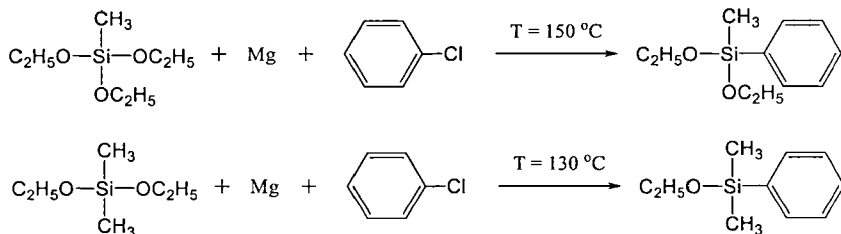


Рисунок 1 - Магнийорганический синтез метилфенилдиэтоксисилана и диметилфенилэтоксисилана

Метилдифенилэтоксисилан также был получен на основе метилтриэтоксисилана, но по двухстадийной схеме и с использованием эфирного растворителя, так как в этом случае для замещения двух этоксильных групп необходимо стехиометрическое количество метилтриэтоксисилана (рисунок 2). При проведении реакции по такой схеме выход метилдифенилэтоксисилана составляет 70 %.

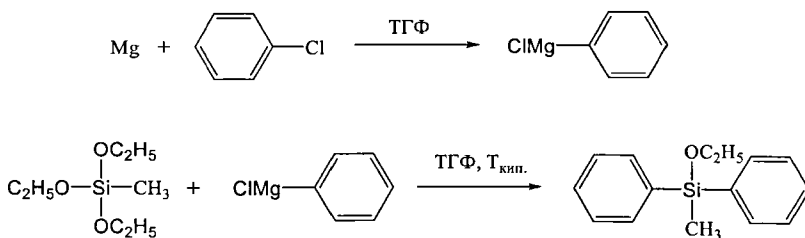


Рисунок 2 - Магнийорганический синтез метилдифенилэтоксисилана

1.2. Синтез метилбензилалкоксисиланов

Для синтеза бензилметилдиэтоксисилана (БМДЭС) из метилтриэтоксисилана была также использована реакция Гриньяра в безэфирной среде, где в качестве растворителя использовали избыток исходного органоалкоксисилана (рисунок 3).

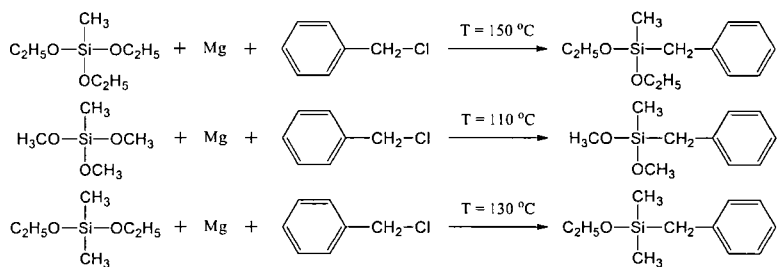


Рисунок 3 - Общая схема синтеза бензилметилдиэтоксисилана, бензилметилдиметоксисилана и диметилбензилэтоксисилана

Оптимизацию предложенного способа для преимущественного образования целевого продукта проводили на примере метилбензилдиэтоксисилана проводили варьированием соотношения исходных реагентов: метилтриэтоксисилана, бензилхлорида и магния. Результаты проведенного исследования приведены в таблице 1.

№ эксперимента	Соотношение реагентов, моль			Выход МБДЭ С, %
	МТЭС	Бензилхлорид	Магний	
1	2	1,25	1	16,1
2	2	1	1,5	46,5
3	2,5	1	1,5	70
4	3	1	1,1	37,2
5	3	1	2	71

Таблица 1. Выход метилбензилдиэтоксисилана при различном соотношении реагентов

При оптимальном соотношении бензилхлорида, метилтриэтоксисилана и магния, равном 1:2,5:1,5 соответственно (табл. 1, номер эксперимента 3), выход бензилметилдиэтоксисилана составил 70%. Полученные данные свидетельствуют об определяющем влиянии на выход целевого продукта как избытка магния, так и метилтриэтоксисилана.

Синтез бензилметилдиметоксисилана (БМДМС) и бензилдиметилэтоксисилана (БДМЭС) из метилтриметоксисилана и диметилдиэтоксисилана соответственно, проводился аналогично по методике, разработанной для получения метилбензил- и метилфенилдиэтоксисилана, магниорганическим синтезом в безэфирной среде.

Таким образом, в ходе исследования магнийорганического синтеза метилбензилалкоксисиланов и метилфенилэтоксисиланов были найдены условия проведения процесса, приводящие к образованию целевых метилбензилдиэтоксисилана, метилбензилдиметоксисилана и диметилбензилдиэтоксисилана с выходами 70, 67 и 65% соответственно. Следует отметить, что важным отличием магнийорганического синтеза с участием бензилхлорида от аналогичного с участием фенилхлорида, является отсутствие необходимости в предварительной активации реакционной массы.

1.3. Синтез фенилгидридэтоксисиланов

Доступность новых типов оргоаноалкоксисиланов играет определяющую роль в дальнейшем развитии структурного многообразия полимеров на их основе. Наиболее сложной задачей является эффективное получение ценных с практической точки зрения гидрид-функциональных алкоксисиланов. Из имеющихся к настоящему времени способов получения оргоано(гидрид)диалкоксисиланов ни один не имеет препаративного значения. В связи с этим представлялось актуальным исследование и разработка наиболее эффективного пути получения гидридфункциональных фенилалкоксисиланов из триэтоксисилана, являющегося доступным товарным продуктом, с использованием реакции Гриньяра. Общая схема магнийорганического синтеза фенил(гидрид)диэтоксисилана (ФГДЭС) приведена на рисунке (рисунок 4).

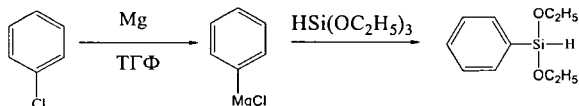


Рисунок 4 - Схема реакции получения фенил(гидрид)диэтоксисилана

Полученный на первой стадии фенилмагниихлорид прикапывали к триэтоксисилану при температуре не выше -30°C . Предполагалось, что такие условия приведут к преимущественному образованию монозамещенного гидридалкоксисилана, а так же позволят избежать его диспропорционирования. Однако при повышении температуры до комнатной в присутствии непрореагировавшего магния и этоксимагнийхлорида в реакционной смеси был обнаружен тетраэтоксисилан, образование которого свидетельствует о

диспропорционировании триэтоксисилана и появлении взрывоопасного продукта гидридсилана (Рисунок 5).

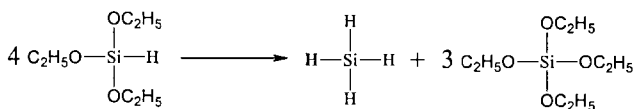


Рисунок 5 - Схема реакции диспропорционирования триэтоксисилана

Было найдено, что подавление нежелательных процессов может достигаться быстрым отделением продуктов реакции от осадка образовавшихся солей, после чего смесь становилась стабильной и выделения газообразных продуктов побочных реакций не наблюдалось.

В результате реакции, проведенной и обработанной в оптимальных условиях, была получена смесь гидрид-функциональных фенилалкоксисиланов, состав которой приведен в таблице (таблице 2).

Соединение	Температура кипения, °С/Торр	Содержание в реакционной смеси (%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	96-98/12	35-40
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HSiOCH}_3$	67/0,75	45-50

Таблица 2. Состав реакционной смеси после реакции магнийорганического синтеза

Оба выделенные из реакционной смеси соединения можно рассматривать как ценные продукты реакции, с двумя типами независимых функциональных групп, что делает их особенно перспективными для получения на их основе полимеров различного строения. Суммарный выход двух мономеров превышал 80%. Фенил(гидрид)диэтоксисилан - дифункциональный мономер в реакциях поликонденсации алкокси-групп, направленных на синтез олигомеров с латентной функциональной группой Si-H как линейного, так и циклического строения, а также разветвленного в смеси с другими алкоксисиланами. Дифенил(гидрид)этоксисилан является монофункциональным по алкокси-группам соединением, которое представляет интерес в качестве блокирующего агента, содержащего экранированную функциональную гидридсиланную группировку.

Таким образом, в ходе исследования была показана перспективность применения магнийорганического синтеза для получения фенил-, бензил- и гидрид-содержащих оргоалкоксисиланов на основе доступных метил- и

гидридалкокисиланов, в качестве альтернативы их синтеза на основе органохлорсиланов. Найдены условия проведения процесса, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов.

2. Получение олигомеров и полимеров на основе синтезированных арилсодержащих алкокисиланов

Возможность синтеза арил- и алкил-алкокисиланов с использованием реакции Гриньяра из промышленно доступных алкокисиланов открывает широкие перспективы для разработки бесхлорных технологий получения кремнийорганических полимеров различного состава и строения. Наиболее перспективным методом проведения поликонденсации алкокси-функциональных мономеров является метод поликонденсации в активной среде [1], который отличается простотой аппаратного оформления и обеспечивает гомогенность на всем протяжении процесса. Важным преимуществом процесса является достижение полной конверсии алкоксильных групп и высокие выходы продуктов реакции.

2.1. Исследование поликонденсации метилфенилэтокисиланов в активной среде для получения метилфенилсилоксановых олигомеров

Для иллюстрации комбинаторных возможностей использования полученных фенилэтокисиланов проводили их сополиконденсацию в уксусной кислоте с целью получения различных сополимерных олигосилоксанов, одинаковых по соотношению метилсилокси- и фенилсилокси- групп, но отличающиеся комбинацией мономерных звеньев (рисунок 6). В качестве модельного соединения для определения необходимого соотношения органических радикалов в сополимерах и набора мономерных звеньев был выбран промышленный кремнийорганический высокотемпературный теплоноситель сложного состава «Сополимер 3».

Во всех трех представленных схемах соотношение реагентов подбиралось таким образом, чтобы суммарное соотношение метилсилильных и фенилсилильных фрагментов равнялось 1: 4,3. Конкретные загрузки реагентов приведены в таблице 3.

[1] Е.В.Егорова, Н.Г.Василенко, Н.В.Демченко, Е.А.Татарина, А.М.Музафаров Поликонденсация алкокисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов.//ДАН, 2009 т. 424, №2, с.200.

Сокоонденсацию алкоксисиланов в избытке уксусной кислоты проводили в режиме кипячения. О завершении процесса судили по исчезновению сигналов протонов этоксисилильных групп на спектрах ^1H ЯМР проб реакционной смеси.

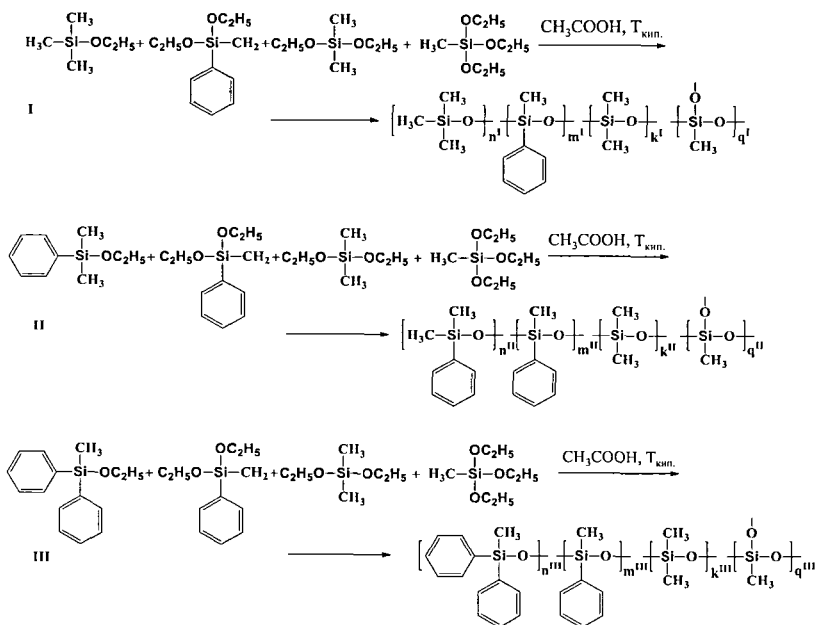


Рисунок 6 - Схемы синтезов метилфенилсилоксановых жидкостей

По окончании реакции удаляли избыток уксусной кислоты, полученные продукты анализировали совокупностью методов ГПХ, ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии. Выход силоксановых олигомеров во всех случаях был количественный. Полученные продукты представляли собой вязкие бесцветные жидкости, соотношение метил- и фенилсилоксановых звеньев соответствовало заданному.

Полученные метилфенилсилоксаны характеризовались бимодальным распределением ММ (Рисунок 7) с молекулярной массой пика высокомолекулярной фракции равной 1500 а. е. м..

Для детального анализа состава низкомолекулярной части полученных олигомеров блокировали остаточные ОН-групп триметилхлорсиланом во избежание

изменения молекулярно-массового распределения (ММР) (рисунок 8). Далее проводили их дистилляцию в вакууме до температуры 260°C.

Таблица 3. Соотношения исходных алкоксисиланов

№	Количество исходного мономера, моль						MeSiO-/ PhSiO- моль	
	MePhSi(OEt) ₂	Me ₂ Si(OEt) ₂	MeSi(OEt) ₃	Me ₃ SiOEt	Me ₂ PhSiOEt	MePh ₂ SiOEt	В смеси мономеров	В полимере
I	1	1.33	0.09	0.19	-	-	4,3:1	4,1:1
II	1	1.88	0.01	-	0.23	-	4,3:1	4,05:1
III	1	2.77	0.15	-	-	0.31	4,3:1	4,08:1

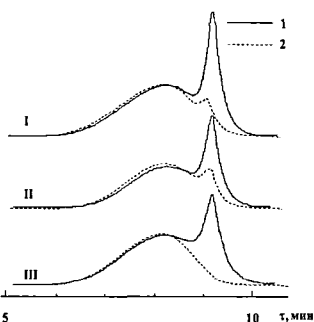


Рисунок 7 - ГПХ продуктов конденсации до(1) и после (2) отгона легколетучих компонентов

Анализ низкомолекулярных фракций методом ГЖХ с использованием соответствующих стандартов показал наличие смешанных циклов различных размеров. Незначительные количества продуктов гомоконденсации - чисто метилфенильных и диметилсилоксановых циклов (менее 5%) и свидетельствует об однородности продуктов поликонденсации по составу.

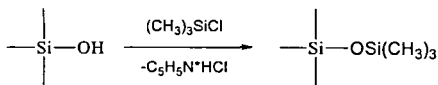


Рисунок 8 - Общая схема блокирования гидроксильной группы при атоме кремния триметилхлорсиланом

Как видно из приведенных кривых ГПХ (рисунок 7(I,II,III)) высокомолекулярные фракции всех сополимеров обладают одинаковым молекулярно - массовым распределением и молекулярной массой.

Для характеристики полученных сополимерных жидкостей были выбраны такие технологические параметры, как вязкость, температура вспышки, температура

замерзания и термическая устойчивость. Полученные результаты приведены в таблице (Таблица 4).

Приведенные данные свидетельствуют о зависимости свойств жидкостей от состава и структуры мономерных звеньев. Таким образом, доступность различных фенилсодержащих мономеров, полученных методом магнийорганического синтеза, и их использование в процессах сополиконденсации в активной среде позволяет проводить направленную оптимизацию свойств метилфенилсилоксановых жидкостей различного назначения.

Таблица 4. Физические свойства полученных сополимеров

Концевая группа	Содержание низкомолекулярных продуктов, %	Вязкость, сСт	$T_{\text{вспышки}}, C^{\circ}$	$T_{\text{замерзания}}, C^{\circ}$ (ДСК)	Температура 5% массовых потерь (ТГА)
Me ₃ SiO-	16	170	267	-65	213
Me ₂ PhSiO-	20	30	297	-79	211
MePh ₂ SiO-	0	89	279	-81	262
Сопол. 3 (промышл.)	-	-	282	-60	-

2.2. Исследования поликонденсации фенилгидридэтоксисиланов в активной среде

2.2.1. Поликонденсация фенил(гидрид)диэтоксисилана в активной среде

Основной проблемой в случае поликонденсации фенил(гидрид)диэтоксисилана в активной среде является достаточно высокая лабильность гидридсилильной группировки, что в предлагаемых условиях может привести к протеканию нежелательных побочных реакций разрыва этой связи и, следовательно, к появлению дефектных разветвляющих звеньев.

Мониторинг реакции поликонденсации осуществляли по изменению интенсивности сигналов протонов этоксисилильных групп в спектре ¹H ЯМР проб реакционной смеси. При достижении полной конверсии этоксисилильных групп для оценки количества остаточных гидроксисилильных групп и получения стабильного продукта проводили блокирование синтезированных олигомеров триметилхлорсиланом (рисунок 8) в условиях, не нарушающих строение продуктов

реакции, затем продукт реакции анализировали методами ГПХ, ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. При этом по соотношению интенсивностей сигналов протонов метильных и фенильных групп в спектрах блокированных образцов возможно количественное определение гидроксисилильных групп в синтезированных соединениях.

Анализ продукта поликонденсации фенил(гидрид)диэтоксисилана (таблица 5, опыт 1) показал, что полученный олигофенил(гидрид)силоксан представляет собой смесь олигомеров с мономодальным распределением (от 40000 до 500 а.е.м.) (рисунок 9, кривая 1), и молекулярной массой пика в области 1000 а.е.м.. Содержание гидроксильных групп в полученном продукте составило $\sim 0,5\%$ масс., (таблица 5, опыт 1). При проведении процесса конденсации было отмечено значительное снижение содержания гидридсилильных групп. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии потеря гидридсилильных группировок в результате побочных реакций составила $\sim 30\%$.

Таблица 5. Характеристика продуктов конденсации фенил(гидрид)диэтоксисилана в активной среде

№ п/п	Условия проведения конденсации		Характеристика продукта		
	Состав реакционной смеси, моль	Температура конденсации (°C)	Потеря гидридсилильных групп (%)	Количество концевых OH-групп (%)	n_D^{20d}
1	$\text{PhHSi}(\text{OEt})_2:\text{CH}_3\text{COOH}$ = 1 : 10	120	30	0,5	1.5732
2	$\text{PhHSi}(\text{OEt})_2:$ $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1:3:0,5	120	50	0,5	1.5670
3	$\text{PhHSi}(\text{OEt})_2:$ $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ = 1:10:5	25	0	0,14	1.5682

Дополнительное введение в реакционную смесь абсолютного этанола при кипячении фенил(гидрид)диэтоксисилана в уксусной кислоте (таблица 5, опыт 2) привело к увеличению конверсии гидридсилильных групп до 50%. Полученный олигофенил(гидрид)силоксан характеризовался более широким молекулярно-массовым распределением (от 75000 до 500 а.е.м.) (рисунок 9, кривая 2) и содержал те же $0,5\%$ масс. OH – групп (рисунок 8).

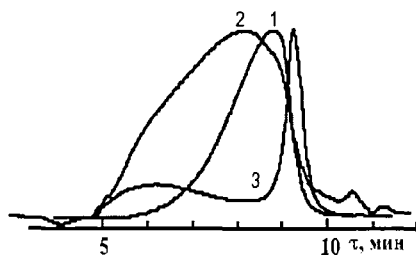


Рисунок 9 - ГПХ-кривые олигофенил(гидрид)силоксанов, полученного по примеру 1,2,3 (табл. 5)

В этих условиях, как это видно из данных таблицы 5, гидридсилильная группировка вступает в реакцию конденсации с выделением водорода, превращая дифункциональный реагент в трифункциональный. Средняя функциональность системы для первых двух примеров таким образом достигает 2,3 и 2,5 соответственно. Сопоставление молекулярной массы полученных продуктов, степени конверсии гидридсилильных группировок и остаточных гидроксильных групп позволяет прийти к заключению о формировании разветвленной циклолинейной структуры полученного полимера (Рисунок 10).

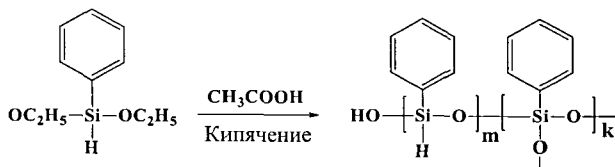


Рисунок 10 - Общая схема поликонденсации фенилдиэтоксисилана в уксусной кислоте

Ранее было показано, что именно стадия этерификации, генерирующая воду, определяет необходимость использования повышенных температур при проведении поликонденсации органоалкоксисиланов в активной среде. Введение воды в качестве реагента позволяет проводить процесс при комнатной температуре. (Рисунок 11).

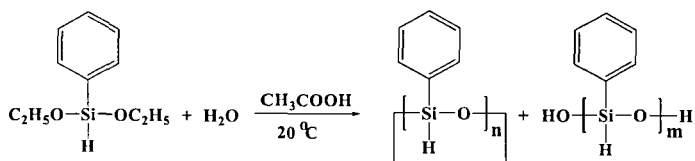


Рисунок 11 - Схема поликонденсации фенилдиэтоксисилана в уксусной кислоте в присутствии воды

Анализ продукта конденсации с соотношением исходных реагентов фенил(гидрид)диэтоксисилан/уксусная кислота/вода, равном 1/10/5, методом ^1H ЯМР-спектроскопии показал, что соотношение значений интенсивностей сигналов протонов гидридсилильной и фенильной группы полученного продукта соответствовало исходному, что свидетельствует о стабильности гидридной группы у атома кремния в данных условиях.

Полученный в таких условиях продукт реакции обладал по данным ГПХ бимодальным ММР (рисунок 9, кривая 3). Низкомолекулярная фракция составляла ~60% от массы всего продукта, и характеризовалась узкодисперсным распределением с молекулярной массой пика равной 600 а.е.м.. Методом ГЖХ и ЯМР спектроскопии было установлено, что эта фракция представляет собой смесь цис- и транс-изомеров гидридсодержащих фенилциклотри- и тетрасилоксанов. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии в данном случае побочных реакций с потерей гидридсилильных групп и о смешанном составе полученного продукта – высокомолекулярной линейной фракции и достаточно высоком, более половины, содержании фенилгидридсилоксановых циклических продуктов, представляющих собой ценные исходные соединения для последующих превращений.

Таким образом, поликонденсация фенилгидриддиэтоксисилана в активной среде позволяет получить олигомерные полифенилгидридсилоксаны, при этом в зависимости от условий проведения поликонденсации процесс может протекать с сохранением латентных функциональных гидридсилильных групп и образованием циклических и линейных олигомеров, или их регулируемым участием, что приводит к образованию циклолинейных макромолекул. При поликонденсации смеси фенилгидридалкоксисиланов, полученной при взаимодействии триалкоксисилана и бензилхлорида по реакции Гриньяра, без предварительного разделения реакционной смеси на отдельные компоненты, возможно технологически упрощенное получение гидрид-содержащих фенильных кремнийорганических жидкостей.

2.2.2. Поликонденсация в активной среде продуктов синтеза фенилгидриддиэтоксисиланов без выделения индивидуальных соединений.

В качестве технологически перспективного способа получения фенилгидридсилоксановых жидкостей нами был предложен подход, при котором поликонденсацию в активной среде смеси продуктов реакции магнийорганического синтеза фенилгидридэтоксисиланов осуществляют без их выделения в чистом виде. В качестве исходных смесей для поликонденсации использовали продукты взаимодействия триэтоксисилана и хлорбензола по реакции Гриньяра, состав которых приведен в таблице 6.

Продукт	Массовая доля, %	
	1	2
$\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	5,77	13,3
$\text{HPhSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	50,32	43,95
$\text{HPh}_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	22,62	19,89
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	8,13	7,95

Таблица 6. Процентное содержание основных компонентов смеси 1 и 2 по данным ГЖХ

Поликонденсацию в уксусной кислоте проводили в условиях, гарантирующих сохранение гидридсилильных групп, то есть при комнатной температуре с добавлением воды.

Контроль завершенности процесса поликонденсации проводили с помощью метода ЯМР H^1 по исчезновению сигнала протонов этоксильных групп. В результате были получены с количественным выходом полифенилгидридсилоксаны разветвленного строения с показателем преломления равным $n_d^{20}=1,5574$. Потеря гидридсилильных групп по данным ЯМР не наблюдалась. Полученные жидкости обладают широким молекулярно-массовым распределением с Мпика 1000 а.е.м. (рисунок 12).

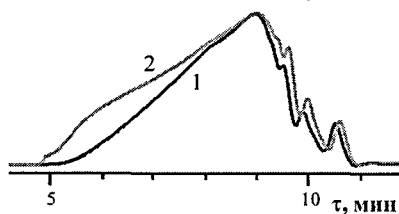


Рисунок 12 - ГПХ полифенилгидридсилоксанов, полученных конденсацией смесей мономеров, приведенных в таблице 6

Таким образом, была показана возможность получения фенилгидридсилоксановых жидких олигомеров непосредственно из смеси продуктов магнийорганического синтеза фенилгидридэтоксисиланов, что значительно облегчает и удешевляет процесс получения продукта. Полученные

сополимеры могут быть использованы в качестве компонентов фенилсилоксановых компаундов с высоким показателем преломления.

2.3. Исследования конденсации метилбензилэтоксисиланов в активной среде

2.3.1. Получение линейных полиметилбензилсилоксанов

Бензил-замещенные кремнийорганические соединения были получены на самых ранних этапах развития кремнийорганической химии. Но появившиеся в последствии фенилзамещенные аналоги полностью вытеснили их из промышленного применения в силу более высокой стойкости к термоокислению. Между тем, в целом ряде практических применений они могли бы успешно конкурировать с фенил-содержащими силоксанами. Прежде всего, к таким областям можно отнести использование силоксановых жидкостей в качестве теплоносителей, смазывающих жидкостей. Доступность мономеров для магнийорганического синтеза бензилалкоксисиланов, а так же высокая активность бензилхлорида в условиях этого синтеза, позволяют говорить о более простом и дешевом получении бензилсодержащих алкоксисиланов, а следовательно и полисилоксанов на их основе. В этой части диссертационной работы синтезированные нами ранее бензилсодержащие мономеры были превращены в олигомеры различного строения, как с целью исследования процессов поликонденсации с их участием, так и изучения ряда свойств и поиска возможных путей их применения.

Был изучен процесс поликонденсации БМДЭС в активной среде в двух вариантах: в режиме кипячения одновременно смешанных реагентов, которое традиционно способствует образованию смеси линейных и циклических продуктов (рисунок 13); а также в режиме медленного введения мономера в кипящую уксусную кислоту, которое приводит к увеличению выхода линейных олигосилоксанов по сравнению с предыдущим способом.

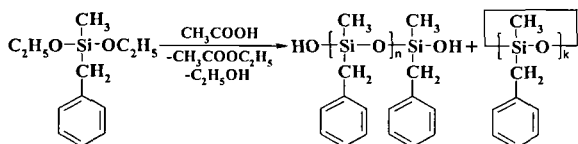


Рисунок 13 - Общая схема конденсации БМДЭС в избытке уксусной кислоты

О завершенности процесса поликонденсации судили по отсутствию сигналов протонов этоксисилильных групп на спектрах ^1H ЯМР проб реакционной смеси. По завершению процесса продукты реакции были охарактеризованы методами ГПХ, ИК- и ^1H ЯМР – спектроскопии. Определение количества остаточных концевых гидроксильных групп продуктов проводили на блокированных образцах, аналогично вышеописанным случаям .

Из данных ГПХ полученных продуктов видно, что способ проведения процесса в случае метилбензилдиэтоксисилана практически не оказывает влияния на соотношение линейных и циклических продуктов, в отличие от исследованных ранее мономеров. (рисунок 14).

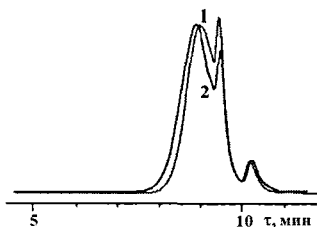


Рисунок 14 - ГПХ-кривые продуктов конденсации БМДЭС в уксусной кислоте в условиях одновременного смешения реагентов (1) и медленного введения алкоксисилана в уксусную кислоту (2)

Для получения более высокомолекулярных продуктов синтезированные метилбензилсилоксановые олигомеры конденсировали по концевым гидроксильным группам (таблица 7).

Таблица 7. Условия конденсации олигометилбензилсилоксанов в вакууме и характеристика продуктов.

№	Условия конденсации		Характеристика продукта			
	Катализатор	Температура T , °С	до конденсации		после конденсации	
			$M_{\text{пика}}$ (ГПХ)	Содержание линейн., %	$M_{\text{пика}}$ (ГПХ)	Содержание линейн., %
1	-	-	900	66	-	-
2	-	50	900	66	900	65
3	-	100	900	65	900	67
4	-	160	900	67	900	72
5	АсК	160	900	72	6000	72

Было обнаружено, что гомофункциональная конденсация концевых гидроксисилильных групп метилбензилсилоксановых олигомеров в отсутствие каталитических добавок в вакууме при повышенной температуре не приводит заметному росту молекулярной массы олигомеров (таблица 7, пример № 2,3,4), и

только введение каталитических количеств (1 масс. %) ацетата калия позволило значительно увеличить молекулярную массу полиметилбензилсилоксана (таблица 7, пример № 5), (рисунок 15).

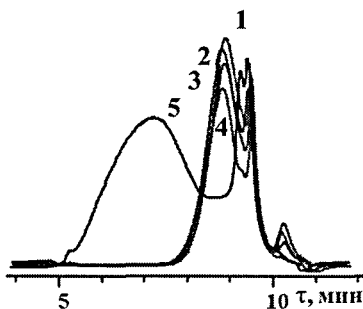


Рисунок 15 - ГПХ-кривые 1- исходного полиметилбензилсилоксана, 2,3,4 – продукта конденсации полиметилфенилсилоксана при 50, 10, 160 °С соответственно, 5 – продукта конденсации полиметилбензилсилоксана в присутствии ацетата калия

Таким образом, был разработан способ получения линейного полиметилбензилсилоксана с молекулярной массой 6000 а.е.м.

2.3.2. Получение сополимерных метилбензилсилоксановых олигомеров

Как уже отмечалось выше, интерес к бензил-замещенным силоксановым жидкостям определяется перспективами их использования в качестве альтернативы фенилсилоксановым полимерам, поскольку их синтез, начиная с исходных мономеров, может быть осуществлен с меньшими экономическими затратами и меньшей экологической нагрузкой на окружающую среду. Кроме того, метилбензилсилоксановые жидкости могут оказаться более устойчивыми к действию агрессивных сред и обладать некоторыми аналогичными характеристиками в сравнении с фенилсодержащими аналогами. В связи с этим, были получены сополимерные жидкости на основе метилбензилдиэтоксисилана и диметилбензилэтоксисилана. Было синтезировано два сополимера при соотношении МБДЭС/ДМБЭС как 5/1 (Рисунок 16 а), МБДЭС/ ДМБЭС/МТЭС = 5/1/1 (Рисунок 16 б).

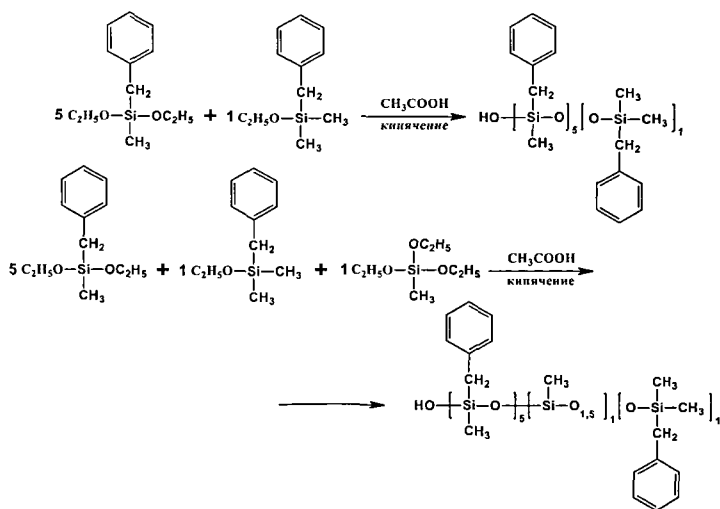


Рисунок 16. Схема реакции сополиконденсации МБДЭС и ДМБЭС (а) и МБДЭС, ДМБЭС и МТЭС (б)

В результате реакции были получены две жидкости, отличающиеся наличием или отсутствием разветвляющих звеньев в строении макромолекул (рисунок 17).

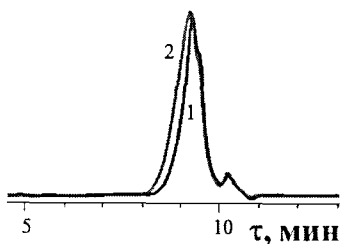


Рисунок 17 - ГПХ-кривые продуктов конденсации МБДЭС и ДМБЭС (1) и МБДЭС, ДМБЭС и МТЭС (2)

Остаточные гидроксисилильные группы продуктов конденсации блокировались диметилбензилхлорсиланом.

На следующей стадии исследования был синтезирован бензильный аналог промышленной метилфенильной жидкости, с сохранением соотношения метильных и фенил-содержащих звеньев (таблица 8).

Реакцию проводили путем медленного введения раствора мономеров в уксусной кислоте в кипящую уксусную кислоту, для снижения вероятности образования циклических легколетучих продуктов.

Алкоксисилан	количество, моль
Me_3SiOMe	0,2
MeSi(OEt)_3	0,1
$\text{Me}_2\text{Si(OEt)}_2$	1,45
MeBzSi(OEt)_2	1

Таблица 8. Соотношение реагентов в смеси при синтезе бензильного аналога сополимера-3

По данным ГПХ анализа продукт конденсации характеризовался бимодальным распределением по молекулярной массе. Соотношение олигомерной и циклической части составляло 70% и 30%. $M_{\text{плка}}$ для олигомерной части приходится на 900 а.е.м. После отгонки уксусной кислоты по данным ИК-спектроскопии в продукте остаточные гидроксильные группы отсутствовали, при этом вид кривой ГПХ практически не изменился (рисунок 18).

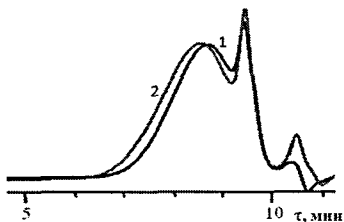


Рисунок 18 - ГПХ-кривые бензильного аналога сополимера-3 после реакции (1), и после отгонки уксусной кислоты (2)

Для увеличения молекулярной массы полученного продукта была проведена каталитическая перегруппировка полученных олигомеров в присутствии серной кислоты, в результате которой был получен полимер с $M_{\text{плка}}$ 3700 а.е.м. и достаточно высоким содержанием высокомолекулярной компоненты, ~ 80 % (рисунок 19 (1)).

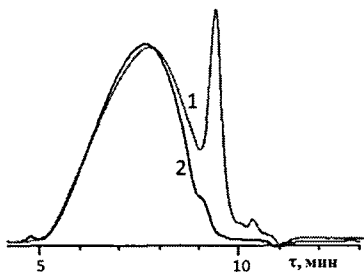


Рисунок 19 - ГПХ-кривые бензильного Аналога сополимера-3 после каталитической перегруппировки (1) и отгонки низкомолекулярных продуктов (2)

После удаления низкомолекулярных продуктов был получен мономодальный метилбензильный сополимер, соответствующий по составу метилфенильной жидкости «сополимер 3». (рисунок 19 (2)). По данным ТГА анализа, полученная жидкость может использоваться в качестве эффективного теплоносителя, не уступающего по свойствам фенильному аналогу.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия получения метилфенилэтоксисиланов магниорганическим синтезом, на основе промышленных метилэтоксисиланов. Разработанный способ позволяет получать метилфенилдиэтоксисилан, метилдифенил- и диметилфенилэтоксисилан, с выходами до 55 %, 70 % и 50 % соответственно.
2. Впервые методом магниорганического синтеза были синтезированы фенил(гидрид)алкоксисиланы и бензилалкоксисиланы различной функциональности с высокими выходами. Определены оптимальные условия проведения процесса, позволяющие получать целевые продукты фенилдиэтоксисилан и дифенилэтоксисилан с выходами 45 % и 40 % соответственно и бензилметилдиметоксисилан, бензилметилдиэтоксисилан и диметилбензилэтоксисилан с выходами 70 %, 67 % и 65 % соответственно.
3. Показано, что поликонденсацией фенилгидриддиэтоксисилана в активной среде возможно осуществить получение полифенилгидридсилоксанов. Найдено, что в зависимости от условий проведения поликонденсации процесс может протекать с сохранением латентных функциональных гидридсилильных групп и образованием циклических и линейных олигомеров, или их регулируемым участием, что приводит к образованию разветвленных полимеров.
4. Показано, что фенилгидридсодержащие полимеры регулируемого строения могут быть получены поликонденсацией смеси продуктов магниорганического синтеза без предварительного разделения реакционной смеси на отдельные компоненты.
5. Впервые поликонденсацией метилбензилэтоксисиланов в активной среде получен ряд метилбензилсилоксановых олигомеров. В зависимости от состава исходной смеси полученные олигомеры обладали линейным или разветвленным строением. Синтезированные продукты перспективны в качестве теплоносителей и по ряду характеристик не уступают и даже превосходят фенильные аналоги.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. С. А. Миленин, А. А. Калинина, Н. В. Демченко, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров. Синтез фенил(гидрид)диэтоксисилана и его конденсация в уксусной кислоте. Известия АН, Серия химическая, 2013, №3, с. 705-709.
2. S.A. Milenin, N.A. Sheremetyeva, A.M. Muzafarov. *Poster presentation*: "Synthesis of phenyl-, or allyl- methyl(ethoxy)silanes". *7th International Workshop of Silicone-Based Polymers*, Lodz, Poland, 27th-30th June 2010. P-10
3. S.A.Milenin, N.A.Sheremetyeva, A.M.Muzafarov. *Poster presentation*: "Synthesis of Methylphenylethoxysilanes and Their Copolycondensation". *XI Andrianov conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications."* Moscow, September 26-30. 2010. P67
4. S.A. Milenin, N.A. Sheremetyeva, A.M. Musafarov. *Poster presentation*: "Synthesis of alkyl-, aryl- alkoxy silanes in ether medium and without ether". International congress on organic chemistry. September 18-23, 2011. Kazan Russia. P-61
5. Миленин С.А., Шереметьева Н.А., Музафаров А.М. **Стендовый доклад**: «Магнийорганический синтез фенилдиэтоксисилана и получение полимеров на его основе». XXIII Симпозиум «Современная химическая физика». 23сентября-04октября, 2011 Туапсе.
6. S.A.Milenin, V. V. Gorodov, A. M. Muzafarov, **Стендовый доклад**: «The synthesis of benzylmethylsiloxane liquids», Четвёртая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», МО, пансионат «Союз» 21 – 26 октября 2012 г., С-11

Миленин Сергей Александрович
Синтез фенил- и бензилсодержащих алкоксисиланов и их конденсация в активной
среде

Формат 60×90/16 Тираж 130 экз.

Подписано в печать 19.11.2013 Заказ № 137
Типография ООО «Генезис» 8 (495) 434-83-55
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86