

УДК 678.84:678.64

В.В. СУКАЧЕВ,

Н.М. ШЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, ДГАУ, г. Днепропетровск

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ α -СПИРТОВ

В статті на прикладі синтезу 1,5-ді(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-діфенілтрисилоксану пропонується новий спосіб синтезу кремнійорганічних карбофункціональних α -спиртів, котрі можуть бути застосовані як вихідні речовини для одержання поліуретанів з підвищеною термічною та хімічною стійкістю, а також добавок для модифікації різних полімерних матеріалів, наприклад, гум з метою покращання експлуатаційних характеристик в умовах підвищених температур.

In the article on base synthesis of 1,5-di(hydroxymethyl)-1,1,5,5-tetramethyl-3,3-diphenyltrisiloxane a new method of the synthesis organosilicon carbofunctional α -spirits was suggested. There are going to use as a starting material for the production of polyurethane resin with higher thermal and chemical stability than before, a synthesis modifying agent for different polymeric materials, e.g. rubbers, for a higher performance in operating conditions with high temperatures.

Кремнийорганические карбофункциональные α -спирты (далее в тексте – α -спирты) по своим химическим свойствам подобны типичным алифатиче-

ским спиртам. Использование α -спиртов в реакции с ди(поли)изоцианатами позволяет получать полимеры, сочетающие специфические свойства, присущие как полиуретанам, так и кремнийорганическим полимерам: высокая прочность, эластичность, термо-, морозо-, атмосферостойкость и т.д. [1]. Особый интерес представляют α -спирты с фенильными обрамляющими радикалами у атомов кремния, однако существующие методы их получения зачастую базируются на реакциях технологически сложных для промышленного освоения, например, металлоорганический синтез [2].

Авторы работ [3 – 4] предложили более простой способ получения многоатомных α -спиртов общей формулы:



где: $k = 0,7 \div 1,5$; $m = 0 \div 1,0$; $n = 2,7 \div 4,6$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$; $R' = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$; включающий две основные стадии:

- синтез промежуточных продуктов – ацетоксиметилсилоксанов (олиго–органосилоксанов, содержащих ацетоксиметильные группы) реакцией согидролиза смеси органотриацетоксисилана, диорганодиацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана (АМДМАС) с последующей конденсацией олигомерных продуктов реакции;
- синтез многоатомных α -спиртов реакцией метанолиза ацетоксиметилсилоксанов в присутствии кислотного катализатора.

Недостатками вышеуказанного способа являются:

1. Ограниченный ассортимент получаемых соединений, обусловленный тем, что при синтезе ацетоксиметилсилоксанов в реакции согидролиза могут быть использованы только органоацетоксисиланы с близкими скоростями гидролиза. Например, при использовании дифенилдиацетоксисилана, скорость гидролиза которого существенно ниже, чем у остальных мономеров, идет отдельный гидролиз вместо согидролиза.

2. При реакции согидролиза органоацетоксисиланов получают только статистические сополимеры. Блок-сополимеры, имеющие преимущества по ряду характеристик в сравнении со статистическими сополимерами, не могут быть получены данным способом.

3. Наличие ОН-групп у кремния в α -спиртах (до 2 масс. %) вследствие неполной конденсации продуктов гидролиза (на стадии получения ацетокси–

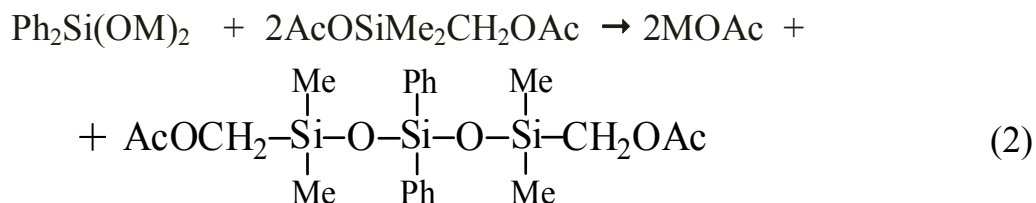
метилсилоксанов) из-за пространственных затруднений, что снижает термическую и химическую стойкость полимеров, получаемых в дальнейшем.

В настоящей статье предлагается новый способ синтеза α -спиртов, который также включает две основные стадии: синтез ацетоксиметилсилоксанов и последующий метанолиз их в присутствии кислотного катализатора, однако в отличие от прототипа [3 – 4], синтез ацетоксиметилсилоксанов осуществляется с использованием реакции гетерофункциональной конденсации по схеме:



где: М – щелочной металл (Na или K); AcO – ацетоксигруппа; Me – метил.

Конкретным примером применения реакции (1) является синтез 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана путем взаимодействия дифенилсиландиолята натрия или калия с АМДМАС по схеме:



Данная реакция протекает с выходом более 90 масс. % в гетерогенных условиях в среде осушенного инертного растворителя (толуол, диоксан и др.) при температуре $0 \div +110$ °С в течение 3 – 5 часов.

Следует отметить, что при указанных условиях проведения реакции (2) АМДМАС выступает как монофункциональное соединение, поскольку во взаимодействии участвует только ацетоксигруппа у атома кремния, ацетоксиметильная группа при этом не затрагивается, что подтверждается результатами анализа, приведенными в экспериментальной части, а также ИК-спектрами 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, в которых отсутствуют полосы поглощения в области $3200 - 3600$ cm^{-1} , соответствующей ОН-группам у кремния или углерода.

В результате реакции метанолиза 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана в присутствии кислотного катализатора – HCl согласно схеме:



получен 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан.

Экспериментальная часть

1. Синтез дифенилсиландиолята натрия или калия осуществляют по следующей реакции:



при этом используют дифенилсиландиол – технический продукт, щелочи – квалификации ЧДА.

1.1. Синтез $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$.

В 1,0 л четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, помещают 16,00 г (0,4 г/моль) предварительно измельченного и высушенного NaOH и 250 мл абсолютированного этанола и перемешивают при нагревании до полного растворения щелочи, после чего колбу охлаждают на ледяной бане и при интенсивном перемешивании добавляют раствор 43,26 г (0,2 г/моль) дифенилсиландиоля в 200 мл абсолютированного этанола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в интервале $0 \div +5$ °С. Далее реакционную смесь нагревают до кипения и отгоняют этанол (~ 90 % от введенного количества), а затем в колбу заливают 600 мл толуола и при перемешивании реакционную смесь вновь нагревают до кипения и отгоняют с помощью насадки Дина–Старка сначала остаток этанола вместе с толуолом, а затем воду азеотропной отгонкой с толуолом. Расчетный выход дифенилсиландиолята натрия – 52,06 г (0,2 г/моль).

1.2. Синтез $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OK})_2$.

По аналогичной методике при взаимодействии 22,44 г (0,4 г/моль) КОН и 43,26 г (0,2 г/моль) дифенилсиландиоля получают 58,50 г (0,2 г/моль) дифенилсиландиолята калия.

2. Синтез 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана.

АМДМАС синтезируют по известной методике, описанной в статье [5].

Характеристики АМДМАС: d_4^{20} 1,0419; d_D^{20} 1,4216; $t_{\text{кип.}}$ = 76 – 78 °С/9 мм; содержание, (масс. %) АсО: найд. 61,9; выч. 62,06.

После прекращения отгонки воды в опыте 1.1 суспензию 52,06 г (0,2 г/моль) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$ в 500 мл толуола охлаждают на ледяной бане до 0°C и к суспензии при интенсивном перемешивании медленно добавляют 83,72 г (0,44 г/моль) АМДМАС, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале $0 \div +5^\circ\text{C}$. По завершению введения АМДМАС реакционную смесь нагревают до кипения (110°C) и перемешивают в течение 5 часов, после чего охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на стеклянном фильтре Шотта, (выход ацетата натрия – количественный), а толуольный раствор промывают водой и сушат над безводным CaCl_2 . Толуол отгоняют сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме до $t_{\text{куба}} = 160^\circ\text{C}/5 \text{ мм}$. Получают 88,68 г (выход 94 масс. %) 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, представляющего собой подвижную прозрачную жидкость светло-желтого цвета, $d_4^{20} 1,0820$; $d_D^{20} 1,4980$;

содержание (масс. %) AcO : найд. 24,40; выч. 24,75;

молекулярная масса: найд. 500; выч. 476,75.

Примечание: молекулярную массу синтезированных соединений определяют методом эбуллиометрии в бензоле с точностью $\pm 10\%$.

Аналогичным образом протекает реакция $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OK})_2$ и АМДМАС с выходом целевого продукта 93 масс. %.

3. Синтез 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана.

В 1,0 л колбу Вюрца, снабженную термометром и капилляром, помещают 180,0 г 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, полученного в опыте 2, и растворяют его в 500 мл осушенного метанола, содержащего 0,5 масс. % хлористого водорода, после чего реакционную смесь выдерживают при температуре $+10 \div +25^\circ\text{C}$ в течение 3 – 4 часов. Затем отгоняют ~ 200 мл смеси метилацетата с метанолом в вакууме при остаточном давлении 0,1 – 0,2 Ваг и температуре куба $+10 \div +25^\circ\text{C}$ и доводят до прежнего объема чистым метанолом. Операцию повторяют до исчезновения полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектре целевого продукта (обычно 4 – 5 раз), после чего метанол отгоняют при вышеуказанных условиях, продукт растворяют в бензоле и нейтрализуют HCl водным раствором $\text{NH}_3 + \text{NaCl}$. Затем бензол отгоняют в вакууме водоструйного насоса, а продукт вакуумируют при $t_{\text{куба}} = 70 - 80^\circ\text{C}/3 \text{ мм}$ до постоянной массы. Получают 135,0 г (выход 91 масс. %) 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, представляющего собой вязкую прозрачную жидкость

желтого цвета, d_D^{20} 1,5280, молекулярная масса: найд. 430; выч. 392,68.

Найдено, масс. %: Si = 21,16; C = 55,48; H = 6,84; OH = 7,92.

Вычислено, масс. %: Si = 21,46; C = 55,06; H = 7,19; OH = 8,66.

Выводы.

На примере синтеза 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенил-трисилоксана предложен новый метод синтеза α -спиртов с использованием реакции гетерофункциональной конденсации, обеспечивающей возможность введения дифенилсилоксизвеньев в их структуру, чего не удавалось достичь ранее использованным методом, основанном на согидролизе [3 – 4]. Аналогичным образом возможно введение других силоксановых фрагментов, в том числе блок-сополимеров различного строения, достигая таким образом существенного расширения ассортимента α -спиртов.

Полученные α -спирты могут быть использованы как исходные соединения для синтеза полиуретанов с повышенной термической и химической стойкостью, а также модифицирующих добавок в различные полимерные материалы, например, резины с целью улучшения эксплуатационных характеристик в условиях повышенных температур.

Список литературы: 1. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. – Киев: Наукова думка, 1984. – 224 с. 2. Сметанкина Н.П., Карбовская Л.Е. Карбофункциональные кремнийорганические соединения. 1. Дифункциональные бис(алкилметилфенил)дисилоксаны // Журн.общ. химии. – 1967. – Т.37, Вып. 1. – С. 271 – 274. 3. А.с. № 904308 СССР, МКИ³ С 08 С 77/14. Олигоорганосилоксаны, содержащие оксиметильные группы, – исходные вещества для синтеза быстроотверждающихся полиуретанов с повышенной термической и химической стойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами и способ их получения / В.В.Сукачев, Н.Я. Кузьменко, Ю.В.Светкин (СССР). – № 2869774/23-05; заяв. 15.01.1980. 4. Кузьменко Н.Я. Синтез и применение реакционноспособных олигомеров с термостойким кремнийорганическим блоком: Дисс. ... докт. хим. наук / Укр. гос. хим.-технол. ун-т. – Днепропетровск, 1995. – С. 128 – 136; 203 – 204. 5. Согидролиз фенилтриацетоксисилана с ацетоксиметилдиметилацетоксисиланом / Кузьменко Н.Я., Сукачев В.В., Снигирь А.В. и др.; Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – Черкассы, 1982. – 12 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ № 800хп-Д81.

Поступила в редколлегию 12.11.08