

УДК 541.64 : 547.4'128

© 1990 г. Н. А. Курашева, Л. И. Кутейникова, Т. В. Стрелкова,
А. А. Жданов

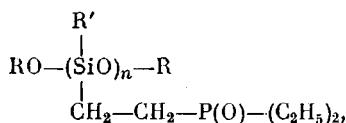
СИНТЕЗ ОЛИГОМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР В ОРГАНИЧЕСКОМ РАДИКАЛЕ

Описаны пути синтеза и исследованы свойства фосфорсодержащих олигометилсилооксанов с алcoxильными и гидроксильными концевыми группами. Установлено, что олигомеры с концевыми алcoxильными и гидроксильными группами хорошо растворяются в нейтральной воде, тогда как концевые trimетилсилооксигруппы в этих условиях отрываются с образованием гексаметилдисилюксана.

Известно [1], что при гидролизе диалкил(арил)диалкооксисилианов расчетным количеством воды получаются линейные полидиалкилсилооксаны с алcoxигруппами на концах.

Представляло интерес исследовать поведение синтезированных нами ранее [2] алкил(арил)[2(диэтилфосфорил)этил]диалкооксисилианов в условиях частичного гидролиза и исследовать свойства полученных соединений.

Частичный гидролиз алкил(арил)[2(диэтилфосфорил)этил]диалкооксисилианов проводили расчетным количеством подкисленной воды при 90° в течение 25 ч в присутствии небольшого количества соответствующего спирта. В результате были получены соединения следующей формулы:



где R=OC₂H₅, R'=CH₃, n=4, 5, 6, 10, 11, 20; R=OCH₃, R'=CH₃, n=10, 27; R=OC₂H₅, R'=C₆H₅, n=12; R=OCH₃, R'=C₆H₅, n=12.

Свойства этих соединений приведены в табл. 1.

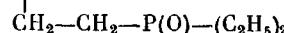
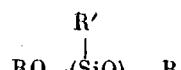
Следует отметить, что на спектрах ПМР полученных олигомеров наряду с сигналами алcoxигрупп иногда проявляются сигналы OH-групп. Это особенно ярко выражено в тех случаях, когда частичный гидролиз мономера проводили без добавки соответствующего спирта. Можно предположить, что в процессе частичного гидролиза образуются олигомеры как с алcoxильными, так и с гидроксильными концевыми группами, а продолжительное нагревание в присутствии спирта способствует этерификации образующихся концевых гидроксильных групп.

Полученные олигомеры представляют собой прозрачные вязкие жидкости. Вязкость их тем больше, чем выше длина цепи олигомера. Все они хорошо растворимы в спирте, ацетоне, толуоле, ТГФ, хлороформе и воде. Среднее число атомов в цепи образующегося олигомера *n* в основном совпало с расчетным, как видно из табл. 1.

Было обнаружено, что при длительном хранении полученные олигомеры в некоторых случаях начинают кристаллизоваться. Кристаллическая часть (~25%) была отделена от основной массы олигомера с последующей ее перекристаллизацией из смеси гептан — бензол. Исходя из данных ПМР-спектра (соотношение вычисленного и найденного *H*_{Si-C₁}, 1,5 : 1,43)

Таблица 1

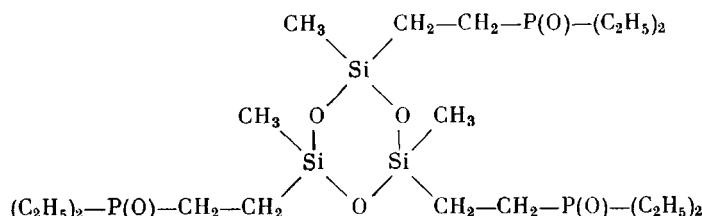
Свойства олигомеров формулы



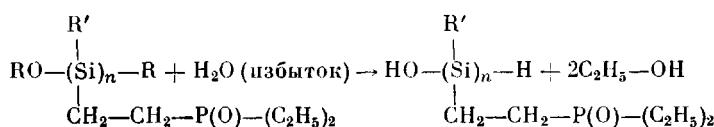
R	R'	<i>n</i> в олигомере		Содержание групп OR, % (по данным ПМР)		ММ, определенная по содер- жанию групп OR		Соотношение HSi-R:HSi-OR		Элементный анализ *			
		вычисле- но	найдено	вычисле- но	найдено	вычисле- но	найдено	вычисле- но	найдено	Si	P	C	H
OC ₂ H ₅	CH ₃	4	5	8,7	10	1030	900	3,75	3,9	13,30 13,01	14,72 14,66	45,8 44,34	9,26 9,41
OC ₂ H ₅	CH ₃	4	4	10,68	11,93	842	754 730 (эбуллиоскопия)	3,0	3,0	13,30 13,23	13,88 13,88	45,6 46,02	9,26 9,26
OC ₂ H ₅	CH ₃	4	6	7,34	6,75	1226	1333 1620 (эбуллиоскопия)	4,5	4,75	13,70 13,31	15,17 14,47	41,1 41,99	8,32 9,30
OC ₂ H ₅	CH ₃	10	11	4,12	4,06	2186	2216	8,25	8,27	14,09 13,21	15,59 14,28	44,46 44,61	9,01 9,29
OC ₂ H ₅	CH ₃	10	10	4,51	4,56	1994	1973 (M̄ _z =2100)	7,5	7,52	14,04 13,21	15,55 15,18	44,53 44,61	9,03 9,29
OC ₂ H ₅	CH ₃	20	20	2,3	2,78	3914	3237 (M̄ _z =3950)	15,0	15,25	14,30 14,02	15,84 15,11	44,15 42,91	8,92 9,02
OCH ₃	CH ₃	10	10	2,36	3,0	1966	2066	5,0	5,6	—	—	—	—
OCH ₃	CH ₃	20	27	1,18	1,28	5230	4843	13,5	14,8	14,45 14,81	16,00 15,99	43,40 42,3	8,87 8,84
OCH ₃	C ₆ H ₅	10	12	2,0	2,01	3094	3084	9,16	10,0	10,08 9,87	11,96 12,17	56,48 56,89	7,79 8,43
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	10	12	—	—	—	—	14,62	15,0	10,76 10,65	11,92 10,81	56,0 54,70	7,62 7,32

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

и ММ (вычислено 576, найдено 580 эбуллиоскопическим методом) мы предположили, что образующийся кристаллический продукт, вероятно, представляет собой циклическое соединение следующей структуры:

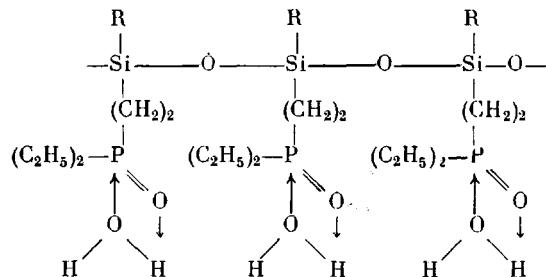


С целью получения диоксиолигометилсилоксанов, содержащих фосфор в органическом радикале, описанные выше диалкоxiолигометилсилоксаны были подвергнуты полному гидролизу избытком подкисленной воды; реакция протекает по схеме

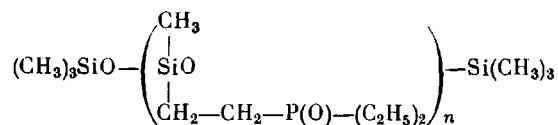


Однако при анализе спектров ПМР этих соединений было установлено, что количество гидроксильных групп сильно завышено (в 10 раз) и даже длительное вакуумирование при 45° не позволяет избавиться от избытка воды.

Вероятно, это можно объяснить координационным связыванием воды фосфиноксидной группировкой подобно тому, как это было показано нами в работе [3]



С целью получения олигометилсилоксанов, содержащих фосфор в органическом радикале, с концевыми trimetilsiloxigruppами формулы



был изучен согидролиз диметоксиолигометилсилоксанов, содержащих

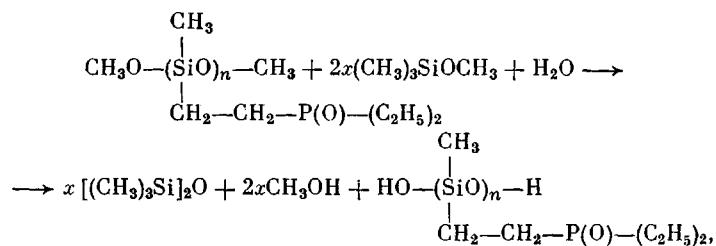
Таблица 2

Условия реакции согидролиза trimetilmetsoksisilana и фосфорсодержащих диметоксиолигометилсилоксанов при 20°

Соотношение олигомер : ТММС	Выход гексаметилдисилоксана, %	<i>n</i> конечного диола
1 : 2	95,4	1,5
1 : 4	98,3	1,5
1 : 6	67,5	2,0

фосфор в органическом радикале, с избытком триметилметоксисилана (ТММС) в подкисленной воде; условия согидролиза приведены в табл. 2.

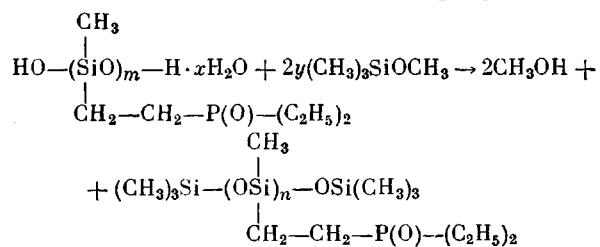
При различных соотношениях исходных соединений и разных температурах протекает лишь раздельный гидролиз исходных соединений по схеме



где $x=1, 2, 3$.

Фосфорсодержащие олигометилсилоксаны с концевыми триметилсилигрупами удалось получить при взаимодействии соответствующих диолов с избытком ТМСС. Реакцию проводили при 70° в течение 20 ч при различном соотношении исходных компонентов (табл. 3).

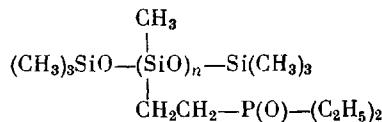
Так как в исходных фосфорсодержащих диоксиолигометилсилоксанах имеется координационно связанная вода, то наряду с основной реакцией



возможен также гидролиз ТМСС и конденсация триметилсиланола с образованием гексаметилдисилоксана. Все эти соединения были выделены в ходе реакции и идентифицированы хроматографически. Быстрее и без образования побочных продуктов реакция протекает с избытком гексаметил-

Таблица 3

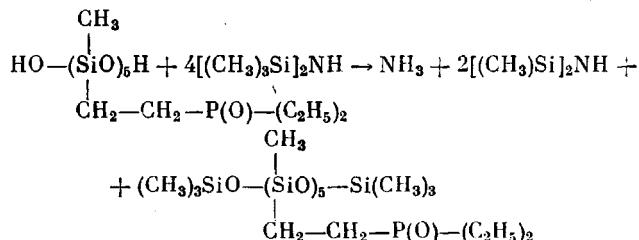
Условия синтеза и свойства олигомеров формулы



Соотношение диол : ТММС	T°	Соотношение $\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_3:$ $\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_3$		n	\bar{M}_z		n_{D}^{25}	T_c°	Элементный анализ *			
		вычис- лено	найдено		вычис- лено	найдено			Si	P	C	H
1 : 4	70	3,0	2,85	6	—	—	1,4720	-50	—	—	—	—
1 : 4	70	2,5	2,74	9	1890	2160	1,4830	—	16,29	14,76	43,80	8,57
1 : 6	70	2,4	2,71	10	—	—	—	—	15,30	14,44	43,34	9,18
1 : 8	55	2,4	2,23	10	—	—	1,4850	—	—	—	—	—
1 : 13	70	2,7	2,52	20	4002	4150	1,4875	-50	15,39	15,49	43,78	8,95
Избыток гексаметил- дисилазана	90	3,3	3,18	5	—	—	—	—	16,0	14,18	42,60	8,93
									17,46	13,81	43,85	9,18
									16,06	14,00	44,03	9,91

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

дисилазана (6 ч при 90°) по схеме



Диол, использованный в этой реакции, был получен частичным гидролизом в отсутствие спирта и не содержал координационной воды.

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось получить целый ряд фосфорсодержащих олигометиликсилоксанов с различными концевыми группами и установить, что олигомеры с концевыми алкосильными и гидроксильными группами хорошо растворяются в нейтральной воде.

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре «Bruker WP-200SY» с фурье-преобразованием на частоте 200,14 МГц. Использованы растворы в CDCl₃.

Степень гидролиза *n* определена по соотношению интегральных интенсивностей протонных групп у концевых и средних атомов кремния. Процентное содержание аллоксигрупп вычислено из отношений интегральных интенсивностей протонных групп OCH₃ и OCH₂ этоксирадикала у атома кремния к суммарной интегральной интенсивности протонных групп у атома кремния.

Алкил(арил)[2(диэтилфосфорил)этил]диалкоксисиланы (RO)₂R'SiCH₂CH₂-P(O)-(C₂H₅)₂ получены по методике работы [2]. Ниже приведены их *T*_{кип}.

R'	Me	Me	Ph	Ph
R	Et	Me	Et	Me
<i>T</i> _{кип}	131–132	126	187	192
давление, мм рт. ст	1	1	1,5	6

Гексаметилдисилазан: *T*_{кип}=122°; триметилметоксисилан: *T*_{кип}=56° получены по методике [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М., 1955. С. 214.
2. Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И., Ле Нгог Кхань. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 183.
3. Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И., Папков В. С., Свистунов В. С., Стрелкова Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 387.
4. Anderson H. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 12. S. 5802.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
14.11.88

N. A. Kurasheva, L. I. Kuteinikova, T. V. Strelkova, A. A. Zhdanov

SYNTHESIS OF OLIGOMETHYLSILOXANES CONTAINING PHOSPHORUS IN THE ORGANIC RESIDUE

Summary

Methods of synthesis of phosphorus-containing oligomethylsiloxanes having alkoxyl and hydroxyl end groups have been described and their properties have been studied. Oligomers with alkoxyl and hydroxyl end groups are well soluble in neutral water, while the end trimethylsiloxy groups in these conditions are splitted with formation of hexamethyldisiloxane.