

УДК 541.64:547.128':543.422.5

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2004 г. В. А. Ковязин, Ю. В. Исаев, В. М. Копылов, И. М. Чурилова,
Е. Ю. Грэшилова, А. В. Царева, И. Б. Сокольская

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 16.10.03 г.
Принята в печать 17.02.04 г.

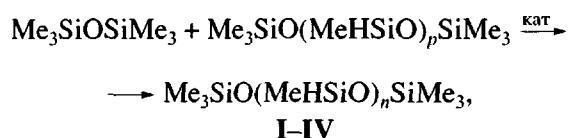
Исследовано влияние положения различных звеньев в олигодиметилметилгидридсилоксанах на химический сдвиг ядер кремния в спектрах ЯМР²⁹Si, а также сопоставлены данные газожидкостной хроматографии и ЯМР²⁹Si продуктов синтеза указанных олигомеров на различных стадиях катализитической перегруппировки октаметилциклотрасилоксана и олигометилгидридсилоксанов $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$.

Олигометилгидридсилоксаны (ОМГС) используют в качестве компонентов гидрофобизирующих составов, сшивающих агентов в композициях аддитивного сшивания, а также в качестве полупродуктов при получении привитых сополимеров реакцией гидросилилирования [1]. Наиболее широко применяют ОМГС формулы $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ (сокращенная формула MD_n^HM , где $\text{M} = \text{Me}_3\text{SiO}$, $\text{D}^H = \text{MeHSiO}$) или их сополимеры с диметилциклоксилоксантами $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{SiMe}_3$ (сокращенная формула $\text{MD}_n^H\text{D}_m\text{M}$, где $\text{D} = \text{Me}_2\text{SiO}$). Свойства продуктов, синтезированных на основе ОМГС, в значительной степени определяются длиной силоксановой цепи, соотношением диметильных и метилгидридных звеньев, а также их распределением в молекуле олигомера. В литературе [2–4] описано использование метода ЯМР²⁹Si для определения хим. сдвигов ядер кремния концевых звеньев M и серединных групп D^H в олигомерах MD_n^HM , содержащих от 3 до 9 атомов кремния. В частности, было показано, что хим. сдвиг ядра кремния триметилсилильных групп очень чувствителен к природе силоксановой цепи, присоедин-

ненной к группе D^H . В случае MD_n^HM было обнаружено, что вследствие асимметрии группы D^H форма сигнала ядра кремния этой группы существенно зависит от ее положения в силоксановой цепи [4].

В настоящей работе исследовано влияние положения различных звеньев в олигометилгидридсилоксанах общей формулы $\text{MD}_n^H\text{D}_m\text{M}$ на хим. сдвиг ядер ²⁹Si, а также сопоставлены данные ГЖХ и ЯМР²⁹Si в процессе синтеза олигометилгидридсилоксанов каталитической перегруппировкой октаметилциклотрасилоксана D_4 и MD_n^HM .

Для детального отнесения сигналов ядер кремния в спектрах диметилметилгидридных олигомеров перегруппировкой гексаметилдисилоксана (ГМДС) с $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_p\text{SiMe}_3$ (BS-94, “Dow Corning Corp.”) в присутствии сульфокатионита были синтезированы и выделены более короткоцепные, чем исходный BS-94, соединения I–IV, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.



где $p = 50$; $n = 1$ (I), 2 (II), 3 (III), 4 (IV).

E-mail: vikov@aport.ru (Ковязин Владимир Александрович).

Таблица 1. Физико-химические характеристики соединений I–IV

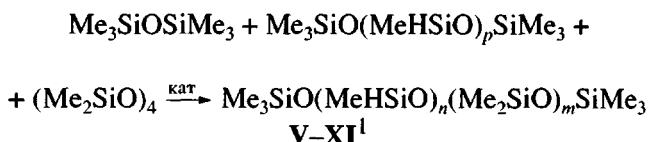
Соединение	Температура кипения, °C/кПа	Содержание основного вещества по данным ГЖХ, %	n_D^{20}
I	35/2.4	96.5	1.3802*
II	72–73/2.7	98.5	1.3829
III	104–106/3.7	97.1	1.3852
IV	105–118/2.7	82.4	—

* По данным [5] $n_D^{20} = 1.3800$.

Таблица 2. Значения химических сдвигов основных сигналов ядер кремния в соединениях I–IV и BS-94

Соединение	Хим. сдвиг ядер кремния δ_{Si} (м.д.) в группах		
	$M-D^H$	$M-\underline{D}^H-D^H$	$D^H-\underline{D}^H-D^H$
I	9.04	–36.69	—
II	9.60	–36.25, –36.29	—
III	9.68	–35.98, –36.03	–35.85 –35.91
IV	9.85	–35.76, –35.81	–35.39
BS-94	9.70	–35.95	–34.95

Кроме того, каталитической перегруппировкой BS-94, D₄ и ГМДС были получены соединения V–XI с различным содержанием звеньев D^H и D, блокированные концевыми trimetilsilyльными группами



Здесь $n = 9$, $m = 1$ (V), $n = 3$, $m = 22$ (VI), $n = 1$, $m = 9$ (VII), $n = 4$, $m = 30$ (VIII), $n = 20$, $m = 20$ (IX), $n = 0$, $m = 4$ (X), $n = 0$, $m = 20$ (XI).

Данные спектров ЯМР²⁹Si синтезированных соединений приведены в табл. 2 и 3.

Анализ спектров ЯМР²⁹Si соединений I–IV позволил определить положение сигналов атомов кремния концевых M-групп, связанных со

¹ Здесь и ниже значения коэффициентов n и m отражают только содержание соответствующих звеньев, но отнюдь не блочную структуру.

звеном D^H, звеньев D^H, а также влияние удлинения олигомерной цепи на положение этих сигналов. Так, из табл. 2 видно, что по мере удаления друг от друга электронодонорных M-групп их сигнал сдвигается в более слабое поле на 0.64 м.д. Такая же закономерность наблюдается для сигналов звеньев D^H, связанных со звеном M (M–D^H).

При увеличении длины цепи в соединениях I–III характер сигналов звеньев D^H изменяется. Соединение II содержит два асимметричных атома кремния и существует в виде смеси диастереомеров, которые проявляются в спектре ЯМР²⁹Si двумя сигналами (рис. 1а). Одноковая интенсивность этих сигналов указывает на статистическое распределение R- и S-конфигураций. Соединение III имеет три асимметричных центра и может содержать четыре диастереомера. При статистическом распределении R- и S-конфигураций сигнал центрального ядра кремния должен регистрироваться в виде трех сигналов с соотношением пиков 1:2:1, а соседние с ним ядра кремния – в виде дублета с соотношением пиков 1:1 (рис. 1б). В гексасилоксане IV присутствуют дублет (M–D^H) и тройчатый (M–D^H–D^H) одинаковой интенсивности, что также свидетельствует о статистическом распределении R- и S-конфигураций в смеси возможных 10 изомеров.

Олигомеры V–IX и XI статистически должны состоять из различных сочетаний звеньев, однако мы будем рассматривать трехзвенные участки силоксановой цепи (триады), так как в спектрах ЯМР²⁹Si на положение сигнала среднего ядра кремния в триаде наибольшее влияние оказывают его органические заместители и два соседних атома кремния. Исходя из этого, в олигомерах MD_n^HD_mM статистически должны присутствовать следующие триады: M–D–D, M–D–D^H, M–D^H–D^H, M–D^H–D, D–D^H–D, D^H–D^H–D, D^H–D–D^H, D–D–D, D^H–D–D, D^H–D–D^H. Анализ спектров ЯМР²⁹Si олигомеров V–IX и XI показал, что для среднего ядра кремния каждой из этих триад существует свое положение сигнала, по которому его можно идентифицировать. Наряду с основным сильным сигналом имеется несколько более слабых сигналов. Это обусловлено влиянием дальнего окружения конкретной триады, в том числе порядком расположения в цепи последующих звеньев. Так, с помощью соединения IV было установлено, что ядру кремния для группы D в звене D^H–D–D^H от-

Таблица 3. Значения химических сдвигов основных сигналов ядер кремния в соединениях V–XI

Соеди- нение	Хим. сдвиг ядер кремния δ_{Si} (м.д.) в группах								
	<u>M</u> –D ^H	<u>M</u> –D	M– <u>D^H</u> –D ^H	D ^H – <u>D^H</u> –D ^H	D ^H – <u>D^H</u> –D	D– <u>D^H</u> –D	D– <u>D^H</u> –D ^H	D– <u>D</u> –D ^H	D– <u>D</u> –D
V	9.84	–	–35.83	–34.88	–36.02	–	–18.66	–	–
VI	–	6.91	–	–	–	–37.83	–18.11	–20.90	–22.26
VII	–	6.97	–	–	–	–37.78	–	–20.82	–22.19
VIII	–	7.05	–	–	–	–37.71	–	–20.74	–22.11
IX	9.23–9.64	7.0–7.43	–	–35.22	–36.36	–37.24	–19.04	–20.43	–21.81
X	–	7.17	–21.48*	–	–	–	–	–	–22.03, –22.16
XI	–	7.10	–21.56*	–	–	–	–	–	–22.09, –22.22

* Триады M–D–D.

вечает сигнал с $\delta = -18.66$ м.д., поскольку он является основным в группе сигналов, соответствующих звеньям D в рассматриваемых олигомерах. Что касается других сигналов звена D в группе D^H–D–D^H, то их отнесение мы определяли, исходя из следующих соображений. В слабое поле от основного сигнала смещаются сигналы ядер кремния, у которых в дальнем окружении (начиная со второго атома кремния) преобладают звенья D^H, а в сильное поле – имеющие в окружении звенья D, которые обладают более сильным электроно-донорным эффектом. Таким же образом были сделаны отнесения по всем остальным группам синтезированных олигомеров. Существенное влияние дальнего окружения на хим. сдвиг распространяется, по-видимому, на пять – шесть силикансовых звеньев. Для концевых групп и отдельных триад существуют некоторые интервалы хим. сдвигов для соединений I–XI (табл. 2 и 3).

Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов соединений V–VIII и X показало, что распределение звеньев по цепи является статистическим. В качестве характерного примера можно привести часть спектра соединения VIII для звеньев D (рис. 1в). Как видно, сигнал $\delta = -20.43$ м.д. (триада D–D–D^H) по интенсивности в 2 раза сильнее сигналов с $\delta = -21.81$ м.д. (D–D–D) и $\delta = -19.05$ м.д. (D^H–D–D^H); так и должно быть при статистическом распределении звеньев D в олигомере данного состава.

С учетом возможности идентификации различных звеньев в диметилметилгидридосиликансовых олигомерах нами проведено сравнение полученных методом ГЖХ и методом спектроско-

пии ЯМР²⁹Si кинетических данных процесса перегруппировки при получении олигомера состава Me₃SiO(MeHSiO)₄(Me₂SiO)₃₀SiMe₃ (VIII). Реакцию проводили при 90°C в присутствии 3% катализатора – ионообменной смолы "Purolight CT 175/2429". В ходе реакции из реакционной смеси отбирали пробы объемом 5 мл и проводили их нейтрализацию CaCO₃.

Методом ГЖХ можно оценить изменение содержания только исходных D₄ и ГМДС в реакционной смеси. Методом ЯМР²⁹Si мы смогли оценить расход D₄, а также зафиксировать образование различных групп звеньев: D–D–D ($\delta = -20.30 \dots -20.93$ м.д.), D^H–D–D ($\delta = -21.37 \dots -22.44$ м.д.) и низкомолекулярных циклических продуктов, которые могут быть удалены при вакуумировании. При расчете содержания разных групп мы исходили из того, что содержание звеньев D в реакционной смеси остается постоянным. Результаты обсчета спектров ЯМР²⁹Si и хроматограмм для процесса образования олигомера VIII приведены на рис. 2.

Что касается звеньев D^H, то количественно определить соотношение отдельных сигналов внутри группы и их изменение не представляется возможным из-за плохого соотношения сигнал – шум. Однако можно качественно описать изменения в этой области спектра в процессе перегруппировки. Так, в пробе, взятой через 30 мин после начала реакции, присутствуют два сигнала групп D^H: $\delta = -34.86$ м.д., который относится к триаде D^H–D^H–D^H, и $\delta = -37.77$ м.д., соответствующий триаде D–D^H–D. Через 45 мин после начала реакции в части спектра, относящейся к триаде D–D^H–

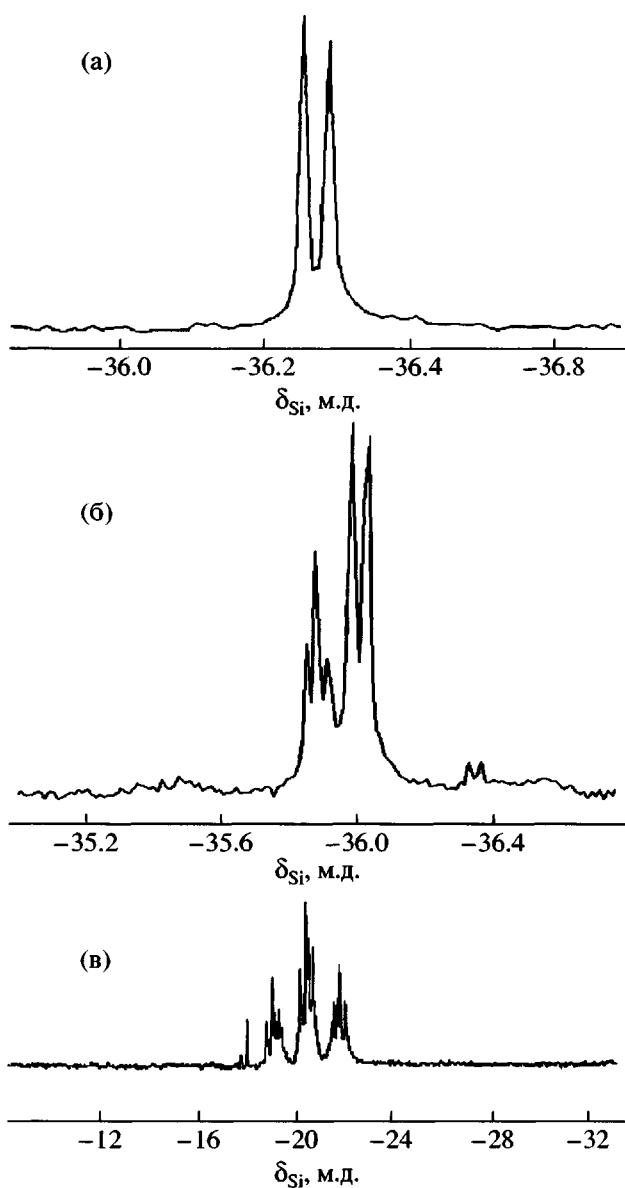


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ^{29}Si : а – для звеньев D^{H} в соединении $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_2\text{SiMe}_3$ (II); б – для звеньев D^{H} в соединении $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_3\text{SiMe}_3$ (III); в – для звеньев D в соединении $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{20}(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}\text{OSiMe}_3$.

D , наряду с сигналом $\delta = -37.76$ появляются новые сигналы $\delta = -37.51$ и -37.23 . Кроме того, в спектре по-прежнему наблюдается сигнал $\delta = -34.88$ м.д. ($\text{D}^{\text{H}}-\text{D}^{\text{H}}-\text{D}^{\text{H}}$) и появляется новый сигнал $\delta = -36.65$ м.д. ($\text{M}-\text{D}^{\text{H}}-\text{D}$). Через 90 мин после начала реакции в спектре практически исчезает сигнал с $\delta = -34.88$ ($\text{D}^{\text{H}}-\text{D}^{\text{H}}-\text{D}^{\text{H}}$). В пробе, взятой через 2 ч, для триады $\text{D}-\text{D}^{\text{H}}-\text{D}$ остается тот же набор сигналов и появляется сигнал со сдвигом $\delta = -35.04$ м.д., который можно отнести к цикличес-

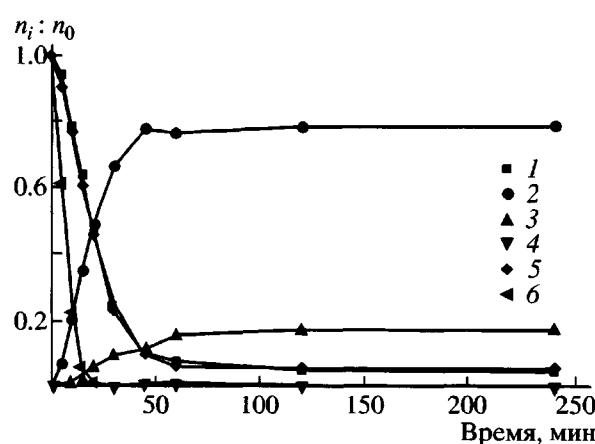


Рис. 2. Зависимость $n_i : n_0$ от времени при получении продукта VIII (n_i – текущая мольная доля звеньев D , n_0 – общая мольная доля звеньев D) для D_4 по данным ЯМР ^{29}Si (1) и хроматографии (5) и звеньев $\text{D}-\text{D}-\text{D}$ (2), $\text{D}^{\text{H}}-\text{D}-\text{D}$ (3) и других продуктов реакции, имеющих звено D (4) по данным ЯМР ^{29}Si . Кривая 6 представляет изменение содержания ГМДС по данным хроматографии.

ским продуктам реакции (сигнал исчезает после вакуумирования реакционной смеси). В последующих пробах набор сигналов групп D^{H} и характер их распределения не изменяется.

По данным хроматографии, ГМДС в реакции расходуется практически полностью за 20 мин. Однако в спектрах ЯМР ^{29}Si данный процесс не отражается: изменения положения сдвига не происходит. Это может быть обусловлено тем, что ГМДС в первую очередь вступает в сополимеризацию с D_4 , и сигналы концевых M -групп ($\delta = 7.05$ м.д.) находятся в той же области, что и сигнал исходного ГМДС ($\delta = 7.03$ м.д.). Сигнал групп $\text{M}-\text{D}^{\text{H}}$ ($\delta = 9.78$ м.д.) исходного BS-94 (очень слабый) исчезает через 15 мин после начала реакции. Через 45 мин в спектре появляется сигнал группы $\text{M}-\text{D}^{\text{H}}-\text{D}$ со сдвигом $\delta = 9.18$ м.д. и три сигнала группы $\text{M}-\text{D}-\text{D}$ со сдвигами $\delta = 6.97$, 7.10 и 7.40 м.д. Изменения в этой области заканчиваются через 2 ч.

На основании спектров ЯМР ^{29}Si невакуумированных и вакуумированных образцов после 6 ч перегруппировки также можно выделить сигналы атомов кремния, соответствующих циклическим продуктам. В частности, к таковым можно отнести сигналы с $\delta = -35.07$, -36.06 м.д. для звеньев D^{H} и $\delta = -17.96$ и -19.01 м.д. для звеньев D .

По-видимому, они относятся к смешанным циклам $[Me_2SiO]_n[MeHSiO]_m$.

Из рис. 2 видно, что содержание D_4 в реакционной смеси выходит на равновесие за 2 ч, и кривые расходования D_4 , полученные обоими методами, практически совпадают: по данным ЯМР ^{29}Si , структурное равновесие в олигомере достигается также через 2 ч.

Таким образом, из приведенных данных следует, что методы ГЖХ и ЯМР ^{29}Si позволяют оценить протекание реакции перегруппировки D_4 , олигометилгидридсилоxана и ГМДС во времени с высокой степенью достоверности. При этом каждый из указанных методов имеет свои достоинства и недостатки, а именно: метод ГЖХ, в отличие от ЯМР ^{29}Si , позволяет оценить содержание ГМДС в реакционной смеси, а метод ЯМР ^{29}Si – проследить за изменением содержания различных групп звеньев в образующемся продукте пе-

регруппировки и более надежно определить момент достижения равновесия не только по составу, но и по структуре олигомера.

Авторы благодарны А.В. Кисину за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998.
2. Harris R.K., Kimber B.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. № 14. P. 559.
3. Harris R.K., Kimber B.J. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 70. № 1. P. 43.
4. Harris R.K., Kimber B.J. // Appl. Spectroscopy Rew. 1975. V. 10. № 1. P. 117.
5. Musolf M.S., Spaier J.L. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2549.

Catalytic Rearrangement of Hydride-Containing Siloxane Oligomers: Study by Gas-Liquid Chromatography and NMR Spectroscopy

V. A. Kovayzin, Yu. V. Isaev, V. M. Kopylov, I. M. Churilova, E. Yu. Greshilova,
A. V. Tsareva, and I. B. Sokol'skaya

Federal State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

Abstract—The effect of positions of various units in oligodimethylmethylhydridosiloxanes on the chemical shift of silicon nuclei in ^{29}Si NMR spectra was investigated, and the GLC and ^{29}Si NMR data for products arising in the course of synthesis of the said oligomers at various stages of catalytic rearrangement of octamethylcyclotetrasiloxane and oligomethylhydridosiloxanes $Me_3SiO(MeHSiO)_nSiMe_3$ were compared.