

УДК 541.64:547.1'128

КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОДИМИТСИЛОКСАНЫ С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2004 г. М. В. Женева*, В. М. Копылов*, В. А. Ковязин*, И. Б. Сокольская*,
В. В. Киреев**, И. М. Райгородский***

*Государственный научный центр Российской Федерации

Федеральное государственное унитарное предприятие

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

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

***Государственный научно-исследовательский институт медицинских полимеров
113247 Москва, Научный пр., 10

Поступила в редакцию 27.11.2003 г.
Принята в печать 03.03.2004 г.

α,ω -Бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксаны получены гидросилилированием 2-метокси-4-аллилфенола α,ω -дигидридогидометилсилоксанами в присутствии платинового катализатора и каталитической соолигомеризацией короткоцепных α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов с октаметилциклотрасилоксаном в присутствии серной кислоты или органических сульфокислот. Исследование кинетики соолигомеризации 1,3-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксана с октаметилциклотрасилоксаном в присутствии серной кислоты показало, что скорость расходования цикла подчиняется уравнению первого порядка для обратимой реакции. Полученные данные указывают на то, что изменение соотношения дисилоксан : цикл в реакционной смеси слабо влияет на константу скорости реакции.

Линейные олигодиметилсилоксаны с концевыми спиртовыми и фенольными группами [1, 2] представляют значительный интерес как исходные реагенты для синтеза различного типа полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров.

Основным методом синтеза карбофункциональных олигоорганосилоксанов с концевыми фенольными или спиртовыми группами является гидросилилирование непредельных фенолов или их сильильных производных α,ω -дигидридогидогидосилоксантами [3, 4]. При гидросилилировании фенолов и спиртов процесс, как правило, осложняется побочной реакцией дегидроконденсации. Чтобы исключить ее, проводят гидросилилирование триметилсильильных производных непредельных фенолов или спиртов α,ω -дигидридогидогидосилоксантами с последующим омылением защитной сильильной группы [5]. В работах [4, 6] предложен метод синтеза органодисилоксандиолов и бисфенолов внутримолекулярным гидросилилировани-

ем $\text{HR}_2\text{SiOR}_1\text{CH}=\text{CH}_2$ с последующим гидролизом образующихся циклических соединений.

Олигомерные органосилоксандиолы предложено получать сополимеризацией 2,2-диметил-1-окса-2-силациклогексана с диметилциклюсилоксантами или их смесью с метилвинилциклюсилоксантами при 180°C, катализируемой гидроксидом калия, с последующим гидролизом продуктов реакции в присутствии уксусной кислоты [3, 4, 7, 8].

Цель настоящей работы – разработка метода синтеза полиорганосилоксанов, содержащих концевые 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропильные группы, с различным числом атомов кремния в цепи. В литературе имеется только одна работа, в которой синтез короткоцепных органосилоксанов с 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропильными группами осуществлен гидросилилированием 2-метокси-4-аллилфенола органогидридосилоксантами [9].

Промышленное производство 2-метокси-4-аллилфенола для парфюмерии открывает большие возможности синтеза различных полиорганоси-

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

локсанов с концевыми фенольными группами при использовании его в качестве исходного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

2-Метокси-4-аллилфенол: $T_{\text{кип}} = 252\text{--}254^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 10.3^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1.066\text{--}1.068$, $n_D^{20} = 1.5400\text{--}1.5420$.

1,3-Дигидридтетраметилдисилоксан: $T_{\text{кип}} = 70.5\text{--}71^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0.7572$, $d_4^{25} = 0.7940$, $n_D^{20} = 1.3700$, $n_D^{25} = 1.3669$.

Октаатициклотетрасилоксан (**D₄**): $T_{\text{кип}} = 175.8^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 17.5^{\circ}\text{C}$, $d_{20}^{25} = 0.9508$, $n_D^{20} = 1.3968$.

Методы исследования

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-80 (модель 2) колонка 3000×4 мм, насадка хромосорб W, подвижная фаза 5 мас. % SE-30, газ-носитель гелий.

ГПХ осуществляли на приборе фирмы "Knauf" с рефрактометрическим детектором, стирогелевой колонкой и толуолом в качестве элюента.

ЯМР-спектры записывали на ЯМР-спектрометре АТ-360 фирмы "Bruker".

Гидросилирование

Гидросилирование 2-метокси-4-аллилфенола короткоцепными α,ω -дигидридолигометилсилоксанами с числом атомов кремния 2 и 6 проводили в колбе, снабженной мешалкой, обратным ходильником, термометром и капельной воронкой. В колбу загружали 2-метокси-4-аллилфенол, катализатор, после чего прикалывали α,ω -дигидридодиметилдисилоксан, поддерживая температуру реакционной массы в интервале 70–90°C.

В качестве катализаторов гидросилирования использовали комплексы Pt⁰ с $\text{ViSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и Pt⁰ с $\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$ (катализатор Карстеда), полученные по методике [10].

Контроль за ходом реакции осуществляли, определяя содержание активного водорода на приборе Церевитинова. После окончания реакции

продукт вакуумировали при 130°C/133Па для удаления избыточного 2-метокси-4-аллилфенола.

Соолигомеризация

Соолигомеризацию короткоцепных α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов с D₄ проводили в присутствии серной кислоты (или органических сульфокислот) при термостатировании (90°C) и перемешивании реакционной массы в течение 8–10 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ по изменению содержания октаметилциклотетрасилоксана. Реакционную массу нейтрализовали водным аммиаком до pH 7, фильтровали через бумажный фильтр и вакуумировали при 120°C/133Па в течение 3 ч для удаления летучих продуктов.

Кинетика соолигомеризации 1,3-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном

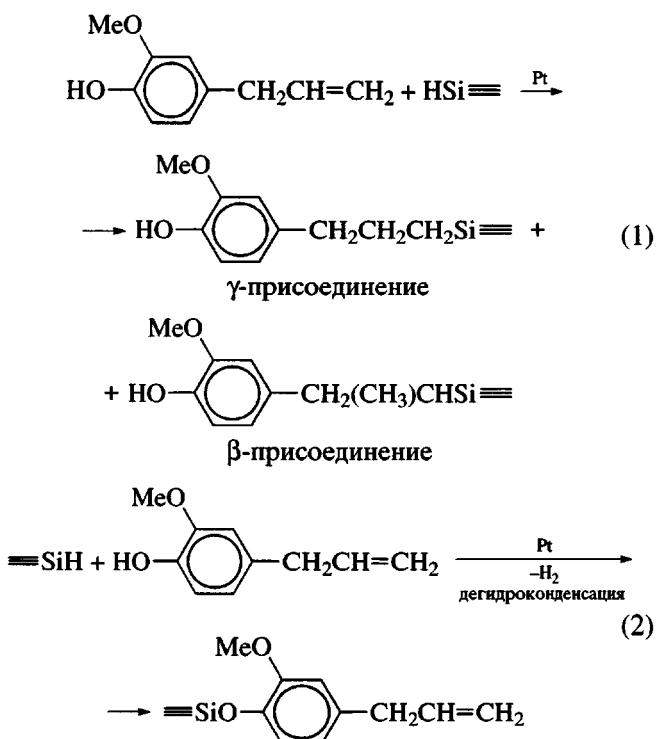
Соолигомеризацию 1,3-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксана (**I-2**) и октаметилциклотетрасилоксана проводили при различных мольных соотношениях исходных реагентов, катализатор – серная кислота (0.25 мас. %), температура 90°C. Контроль за изменением содержания D₄ в реакционной массе в ходе процесса осуществляли методом ГЖХ. Для мольного соотношения I-2 : D₄ = 1 : 50 в ходе реакции определяли удельную вязкость 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле при 20°C в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.06 мм и проводили анализ промежуточных продуктов реакции методом ГПХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидросилирование

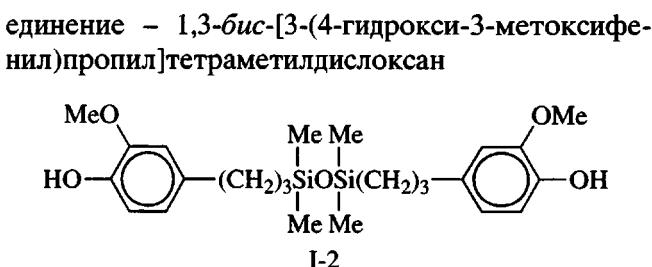
На начальном этапе была исследована возможность синтеза короткоцепных α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]-олигодиметилсилоксанов (**I**) гидросилированием 2-метокси-4-аллилфенола α,ω -дигидридодиметилсилоксантами с числом атомов кремния 2 и 6.

При гидросилировании 2-метокси-4-аллилфенола α,ω -дигидридодиметилсилоксантами в присутствии платинового катализатора возможно прохождение реакции по трем направлениям:

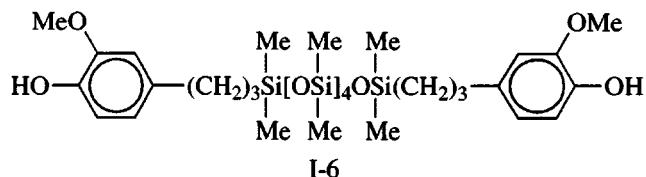


Согласно литературным данным [9], при катализируемом платинохлористоводородной кислотой гидросилилировании 2-метокси-4-аллилфенола короткоцепными органогидриддисилоксантами, протекают реакции γ - и β -присоединения.

В нашей работе гидросилирование сначала было изучено на примере реакции 2-метокси-4-аллилфенола с 1,3-дигидридтетраметилдисилоксаном при использовании в качестве катализатора раствора комплекса Pt^0 с $\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$ в этаноле, концентрация катализатора – 1×10^{-5} моль Pt/l ; температура реакционной массы $70\text{--}90^\circ\text{C}$. Методом ЯМР-спектроскопии было установлено, что при выбранных условиях и катализаторе дегидроконденсация не протекает, а присоединение кремния идет селективно в γ -положение аллильной группы; в результате образуется индивидуальное со-



В случае гидросилирирования 2-метокси-4-аллилфенола короткоцепными α,ω -дигидридтетраметилдисилоксантами со средним числом атомов кремния 6 реакция также имеет селективный характер, при этом был получен олигомер



Катализатор Карстеда продемонстрировал более высокую катализическую активность и минимальную склонность к дезактивации в сравнении с толуольным раствором комплекса Pt^0 с винилтриэтилсиланом.

Таким образом, оптимальными условиями гидросилирирования являются температура 70°C и концентрация катализатора Карстеда 1×10^{-5} моль Pt/l .

Соолигомеризация

Длинноцепные α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксиифенил)пропил]-олигодиметилдисилоксаны (II) были получены катализитической соолигомеризацией короткоцепных олигомеров I-2 или I-6 с октаметилциклотетрасилоксаном. В качестве катализатора соолигомеризации использовали серную кислоту или органосульфокислоты (бензолсульфокислота, толуолсульфокислота, 2,4-динитробензолсульфокислота).

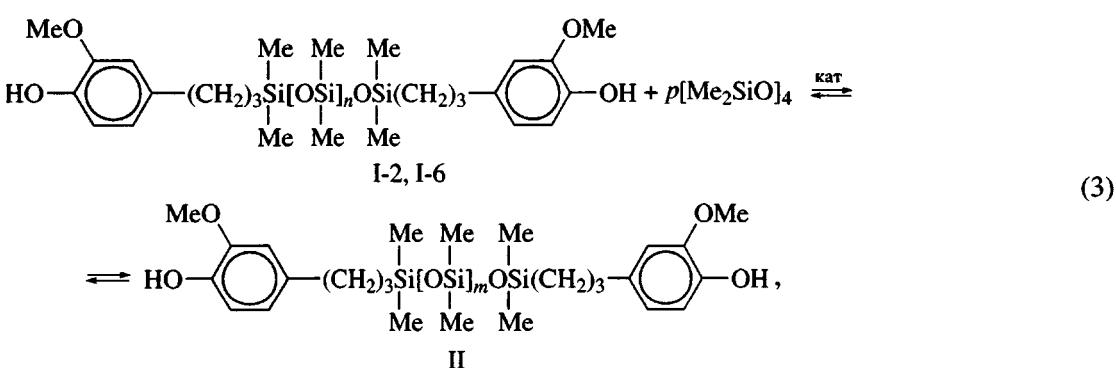
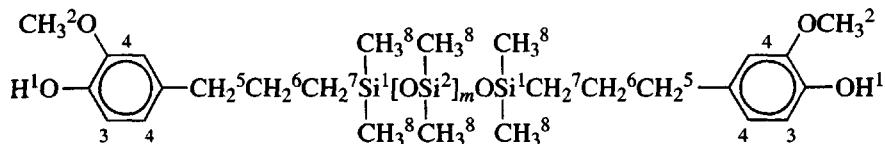


Таблица 1. Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов общей формулы:



Номер атома	Хим. сдвиг атомов ^1H и ^{29}Si , м.д.
H-1	5.47–5.73 (с)
H-2	3.88–3.92 (с)
H-3	7.00–6.90 (д)
H-4	6.60–6.75 (м)
H-5	2.64–2.65 (м)
H-6	1.66–1.74 (м)
H-7	0.60–0.67 (м)
H-8	0.30–(–0.02) (м)
Si-1	7.08–7.40 (м)
Si-2	(–22.6)–(–19.0) (м)

Примечание. м – мультиплетный сигнал, с – синглетный, д – дублетный.

Таблица 2. Характеристики α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов

Обозначение соединения	n_D^{20}	Вязкость кинематическая η^{20} , мм 2 /с	Число звеньев (Me ₂ SiO) n^*	Содержание ОН-групп*, %
I-2	1.5375	730	2/2	7.36/7.00
I-6	1.4740	133	6.0/6.5	4.28/4.00
II-30	1.4256	110	30/27	1.34/1.20
II-50	1.4200	123	50/48	0.85/0.75
II-100	1.4130	283	100/92	0.44/0.39
II-200	1.4085	850	200/190	0.24/0.21
II-400	1.4060	2998	400/370	0.12/0.10

* В числителе задано соотношением исходных веществ, в знаменателе – найдено.

где $m = 27$ (II-30), 48 (II-50), 92 (II-100), 190 (II-200), 370 (II-400).

Мольное соотношение I : D₄ при соолигомеризации изменяли от 1 : 2 до 1 : 100, температура 90°C, количество катализатора 0.25–1.00 мас. %. Контроль за ходом процесса методом ГЖХ по изменению содержания D₄ показал, что реакция является равновесной. Конверсия D₄ составляла 92–94%. После нейтрализации катализатора низкомолекулярные диметилцикlosилоксаны удаляли в вакууме. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si подтверждают строение синтезированных олигомеров (табл. 1).

Состав продуктов, установленный на основании данных элементного и функционального анализов, а

также из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов групп $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ ПДМС-блока, сигналов протонов концевых гидроксиарильных групп $-(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OH}$ и интегральных интенсивностей сигналов кремния на концах и в середине цепи, является близким к заданному. Характеристики синтезированных олигомеров приведены в табл. 2.

Кинетика соолигомеризации 1,3-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном

При изучении кинетики соолигомеризации I-2 и D₄ мольное соотношение I-2 : D₄ изменяли от

Таблица 3. Значения констант скоростей реакции при различных мольных соотношениях I-2 и D₄

Мольное соотношение I-2 : D ₄	Константа скорости $k^* \times 10^{-5}$, с ⁻¹	Коэффициент корреляции r
1 : 2.0	11.61	0.971
1 : 6.25	9.88	0.993
1 : 12.5	10.27	0.996
1 : 50	13.15	0.990

* При 90°C.

Таблица 4. Данные гель-хроматографии для реакционной смеси при мольном соотношении I-2 : D₄ = 1 : 50

Время, мин	Фракция*	Содержание фракции, %	M_n^{**}	M_w	M_w/M_n
30	A	51	450	530	1.18
	B	49	12600	37000	2.90
90	A	33	460	540	1.46
	B	67	13100	38300	2.92
150	A	24	460	540	1.17
	B	76	13700	39200	2.86
210	A	19	460	540	1.17
	B	81	13200	38700	2.93
270	A	17	460	540	1.17
	B	83	13500	39000	2.89
600	A	14***	470	550	1.17
	B	86	15500	39400	2.86

* А – низкомолекулярная фракция, В – высокомолекулярная.

** Расчетное значение $M_n = 15260$ при полной конверсии D₄ и I-2.

*** Содержание D₄ составляет 8%, остальное – высшие циклы.

1 : 2 до 1 : 50, температура 90°C. Анализ кинетических данных показал, что скорость расходования D₄ подчиняется уравнению первого порядка для обратимой реакции. Значения констант скорости реакции, приведенные в табл. 3, показывают, что изменение соотношения I-2 : D₄ в реакционной смеси оказывает слабое влияние на константу скорости реакции. Постепенное возрастание вязкости реакционной массы до выхода на равновесное состояние позволяет предположить, что активность I-2 не ниже активности D₄.

Исследование молекулярно-массового распределения продуктов соолигомеризации при мольном соотношении I-2 : D₄ = 1 : 50 (табл. 4) показало, что в реакционной смеси имеются две фракции – низкомолекулярные вещества (в основном исходные реагенты) и высокомолекулярные продукты соолигомеризации.

Характеристики ММР показывают, что высокомолекулярный продукт образуется уже при низких степенях конверсии D₄, причем в ходе реакции ММ этого продукта остается практически постоянной, а происходит только увеличение его относительной доли. Следует отметить, что высокомолекулярная фракция имеет отношение M_w/M_n близкое к двум, что характерно для статистического ММР при равновесной ионной полимеризации. Проведенные исследования показали, что оптимальная продолжительность процесса составляет 10–12 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Школьник М.И., Копылов В.М., Федотов А.Ф., Шелудяков В.Д., Гуров А.А., Царевская М.А., Синдюков А.В. А.с. 1512982 СССР // Б.И. 1989. № 37.

2. Копылов В.М., Женева М.В., Райгородский И.М., Ковязин В.А. Пат. 2001135483/04(038274) Россия. 2001.
3. Bayer A.G. Pat. 3819744 USA. 1974.
4. Ratzel G. Pat. 1694306 Germany. 1969.
5. Greber G. // J. Prakt. Chem. 1971. B. 313. H. 3. S. 461.
6. Миронов В.Ф., Козликов В.Л., Козюков В.П., Федотов Н.С., Хатунцев Г.Г., Шелудяков В.Д. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 6110. С. 2470.
7. Kantor S.W., Juliano P.C. Pat. 3781378 USA. 1973.
8. Vaughn H.A. Pat. 3419634 USA. 1968.
9. Пат. 1387338 Франция. 1965.
10. Karstedt B.P. Pat. 3 775 452 USA. 1973.

Carbofunctional Oligo(dimethylsiloxanes) with Terminal Hydroxyphenyl Groups

**M. V. Zheneva*, V. M. Kopylov*, V. A. Kovayzin*, I. B. Sokol'skaya*,
V. V. Kireev**, and I. M. Raigorodskii*****

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

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

***State Research Institute of Medical Polymers,
Nauchnyi pr. 10, Moscow, 113247 Russia

Abstract— α,ω -bis[3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propyl]oligodimethylsiloxanes were prepared by the hydrosilylation of 2-methoxy-4-allylphenol with α,ω -dihydrogenoligodimethylsiloxanes in the presence of a platinum catalyst and by the catalytic cooligomerization of short-chain α,ω -bis[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propyl]oligodimethylsiloxanes and octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of sulfuric acid or organic sulfonic acids. The kinetic study of the cooligomerization of 1,3-bis[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propyl]tetramethyldisiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of sulfuric acid demonstrated that the rate of cycle consumption obeys the first-order reversible reaction equation. The experimental evidence of this work testify that a variation in a disiloxane : cycle ratio in the reaction mixture slightly affects the reaction rate constant.