

УДК 541.64:547.1'28

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП α,ω -бис-[3-(4-ГИДРОКСИ-3- МЕТОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ]ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ¹

© 2005 г. М. В. Женева*, В. М. Копылов*, В. А. Ковязин*,
Т. Г. Ковязина*, 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 23.06.2004 г.
Принята в печать 26.01.2005 г.

Взаимодействием α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]-олигодиметилсилоксанов (I) с эпихлоргидрином или глицидилметакрилатом синтезированы олигомеры с концевыми глицидоксидными или метакрилокси-группами. Из олигомеров I со статистически распределенными по цепи группами $\equiv\text{Si-H}$ или $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$ реакцией гидридного присоединения получены олигосилоксаны, содержащие в качестве боковых радикалов 2-(метилдиметоксисилил)этильные (реакция $\equiv\text{SiCH=CH}_2$ с $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}$), глицидоксипропильные (реакция $\equiv\text{Si-H}$ с аллилглицидиловым эфиром) или октильные (реакция $\equiv\text{SiH}$ с октенем-1) заместители.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами получены α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксаны (I), в том числе содержащие статистически распределенные по цепи функциональные группы у атома кремния ($\equiv\text{Si-H}$, $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$) [1, 2]. Наличие реакционноспособных концевых гидроксифенильных групп и различных функциональных групп у атома кремния в цепи α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилорганосилоксанов открывает широкие возможности для синтеза новых соединений за счет реакций с участием этих групп.

В литературе описан ряд реакций кремнийорганических полимеров с участием функцио-

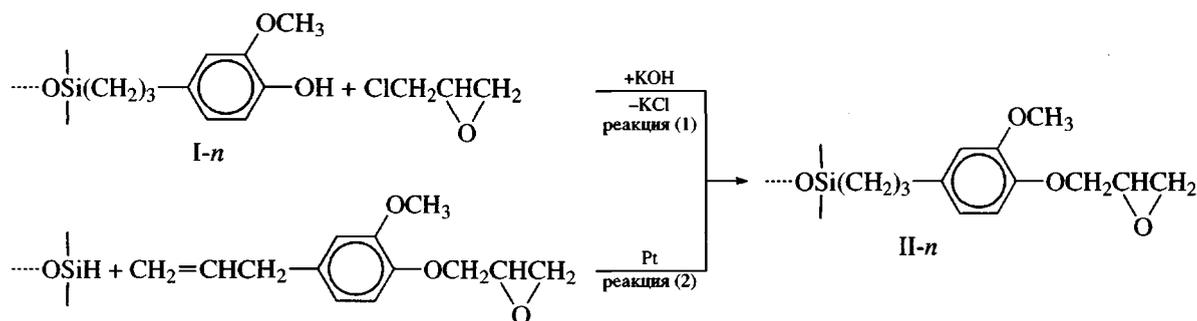
нальных групп, расположенных на концах макромолекулы или статистически распределенных по цепи. В работах [3–5] осуществлена соконденсация блок-сополимеров, содержащих концевые гидроксильные группы, и непредельных фенолов с фосгеном, в результате которой образуются блок-сополимеры с концевыми непредельными группами. Соконденсацией этих же блок-сополимеров с концевыми гидроксильными группами и непредельных изоцианатов также были получены блок-сополимеры с концевыми непредельными группами. Взаимодействием блок-сополимеров с винильными группами у атома кремния в цепи с метилдиметоксисиланом синтезированы блок-сополимеры, способные гидролизироваться за счет влаги воздуха в присутствии каталитических количеств соединений олова с образованием сетчатых структур [3–5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Университеты России" (проект 2894-05).

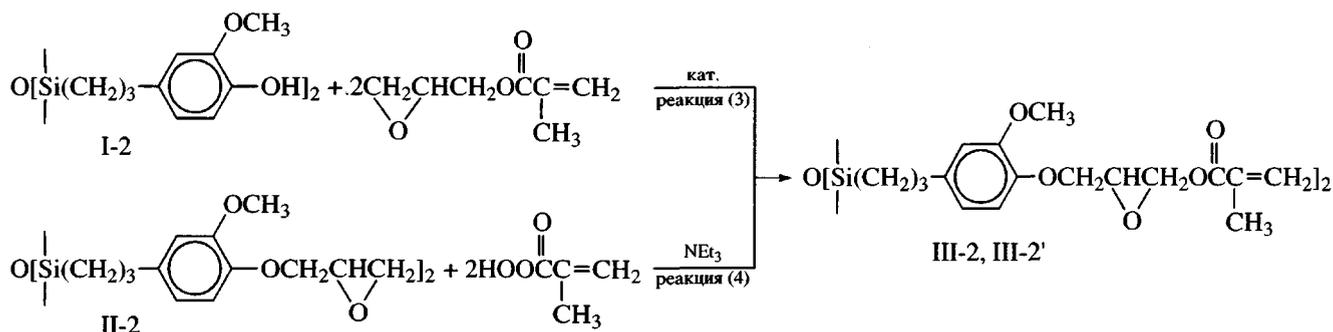
E-mail: Kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

В настоящей работе проведены реакции олигодиметилсилоксанов I и их производных с участием как концевых групп OH этих олигомеров, так и специально введенных в их состав групп $\equiv\text{SiH}$ - и $\equiv\text{SiCH}=\text{CH}_2$, статистически распределенных по силоксановой цепи.

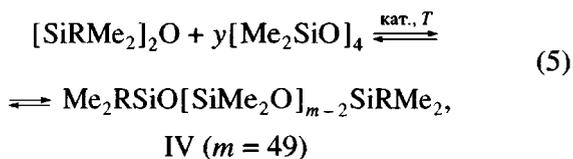
Ниже представлены схемы осуществленных в настоящей работе превращений. Олигосилоксаны типа с концевыми 3-(4-глицидокси-3-метоксифенил)пропильными группами (II) синтезированы по реакциям



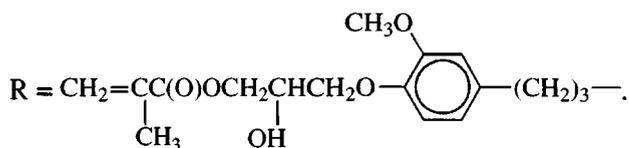
Дисилоксаны с концевыми 3-[4-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)]пропильными группами (III) получены по реакциям



Далее эти дисилоксаны подвергнуты каталитической перегруппировке с октаметилциклотетрасилоксаном (D_4). В результате были получены α,ω -бис-3-[4-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)]пропилолигосилоксаны IV:

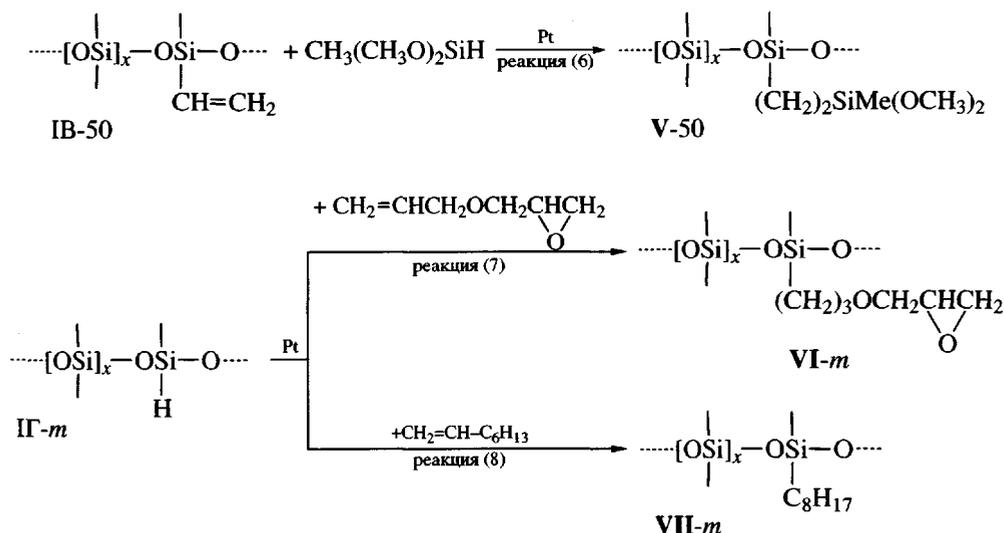


где



Введение функциональных групп в боковые цепи α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов осуществляли гидросилилированием по реакциям²

² Здесь и далее x – число диметилсилоксановых звеньев; $m = x +$ число концевых атомов кремния + число функционализированных силоксановых звеньев. Для удобства приняты следующие обозначения олигосилоксанов. Римская цифра обозначает тип олигомеров – исходных (I), (II) или образующихся по реакциям (1)–(8) – олигомеры II, IV–VII. При наличии в цепях олигомеров боковых гидридных или винильных групп вводится соответствующая буква (II, IV и т.д.). Арабская цифра после дефиса – среднее число атомов кремния в цепи (например, II-50). И наконец, строчная буква после арабской цифры обозначает органические радикалы у функционализированных атомов кремния (м – метильные, э – этильные). Штрих у арабской цифры обозначает другой путь синтеза того же соединения.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В работе использовали следующие реактивы [6, 7]: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ (D₄), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_4$, $[\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}]_4$, $[\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_4$, $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiH}$ [6]; 2-метокси-4-аллилфенол, 2,3-эпокси-1-хлорпропан (эпихлоргидрин, ЭХГ), октен-1, метакриловую кислоту (МАК), аллил-

глицидиловый эфир и глицидилметакрилат [7]. Исходные вещества имели чистоту 98–99% и характеристики, совпадающие с литературными данными.

α,ω -Дигидридолигодиметилсилоксан (Г-30) со средним числом атомов кремния в цепи, равным 30, синтезировали по методике [1, 2]; он имел $\eta^{20} = 37.3 \text{ мм}^2/\text{с}$ и содержал 0.09 % H_{Si} .

Таблица 1. Характеристики исходных α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов

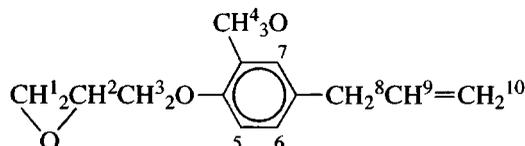
Обозначение олигомера	Число атомов Si в цепи, n или m	η^{20} , мм ² /с	n_D^{20}	Функциональные группы		
				содержание концевых OH-групп, %	группы в основной цепи	
					формула*	содержание групп, %
I-2	2/2	736	1.5377	7.36/7.10	–	–
I-30	30/27	110	1.4256	1.34/1.20	–	–
IB-50	51/49	123	1.4199	0.83/0.70	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} (1/1)$	0.64/0.60
IG-50м	51/50	161	1.4185	0.81/0.75	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{Si}-\text{H} \end{array} (1/0.8)$	0.02/0.02
IG-50э	55/53	181	1.4200	0.75/0.73	$\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{Si}-\text{H} \end{array} (5/5)$	0.11/0.11
IG-100э	105/103	375	1.4126	0.41/0.36	$\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{Si}-\text{H} \end{array} (5/5)$	0.06/0.06

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 в числителе – вычисленное значение, в знаменателе – найденное.
* В скобках указано вычисленное и найденное среднее число функциональных групп на молекулу олигомера.

1,3-Бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксан (I-2) и α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксаны I-30, IV-50, IV-50м, IV-50э, IV-100э получали по методике [1, 2]; их физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

1-Метокси-3-аллил-6-глицидоксибензол (МАГБ) синтезировали взаимодействием 2-метокси-4-аллилфенола с ЭХГ в присутствии NaOH. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой загружали эквимольные количества ЭХГ, 2-метокси-4-аллилфенола и несколько капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. Затем при 20°C к содержимому колбы прикапывали 25%-ный водный раствор NaOH с такой скоростью, чтобы pH реакционной смеси был равен

~7. Реакционную смесь выдерживали при 65°C в течение 2 ч, охлаждали, добавляли толуол, отмывали органический слой водой до pH 7, отгоняли воду и толуол, после чего выделяли МАГБ методом высокотемпературной вакуумной разгонки. Физико-химические характеристики МАГБ: $T_{\text{кип}} = 150\text{--}155^\circ\text{C}/266 \text{ Па}$, $d_4^{20} = 0.768 \text{ г/см}^3$, содержание эпоксигрупп: найдено 19.14%, вычислено 19.55%. Ниже приведены обозначения протонов в формуле МАГБ и их хим. сдвиги:



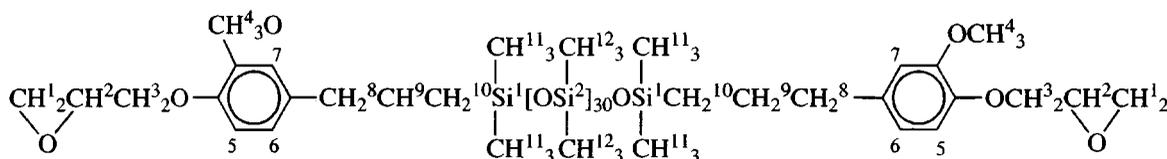
Атом, №	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6, 7	H-8	H-9	H-10
Хим. сдвиг ^1H , м.д.	4.12 (д)	3.31 (м)	2.77 (д)	3.83 (с)	6.68 (д)	6.89–6.91 (м)	3.35 (д)	5.96 (м)	5.07 (м)

(м – мультиплетный сигнал, с – синглет, д – дублет).

Реакцию ЭХГ с α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксаном I-30 проводили в присутствии KOH при 65°C. После многократного промывания органического слоя до pH 7 и отгонки воды с последующим вакуумированием при 90°C/133Па получили олигоорганосилоксан II-30, содержащий концевые глицидокси группы.

Гидросилилирование 1-метокси-3-аллил-6-глицидоксибензола с α,ω -дигидридсилоксанами (реакция (2)) проводили при 60°C в присутствии катализатора Карстеда по методике [1, 2]; в результате получили олигоорганосилоксаны II-2 и II-30' с концевыми глицидокси группами.

Атомы водорода и кремния в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C олигодиметилсилоксанов II-2, II-30, II-30' имеют следующие хим. сдвиги:



Атом, №	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6, 7	H-8	H-9	H-10	H-11, 12
Хим. сдвиг ^1H , м.д.	4.11 (д)	3.31 (м)	2.77 (д)	3.87 (с)	6.73 (д)	6.89–6.91 (м)	2.62 (д)	1.65 (м)	0.65 (д)	0.065–0.28 (м)

Атом, №	Si-1	Si-2
Хим. сдвиг ^{29}Si , м.д.	7.29 (с)	22.04 (м)

Реакцию дисилоксана I-2 с ГМА при избытке последнего 10% проводили в колбе, снабженной

мешалкой, обратным холодильником и термометром в присутствии катализатора (NaOH, KOH,

Таблица 2. Выход и некоторые характеристики олигосилоксанов, синтезированных по реакциям (1)–(5)

Олигомер	Реакция	Выход, %	η^{20} , мм ² /с	n_D^{20}	Содержание функциональных групп, %
II-2	(2)	98	–	–	14.93/14.71*
II-30	(1)	80	135	1.4262	3.25/3.08*
II-30'	(2)	99	125	1.4275	3.25/3.08*
III-2	(3)	95	–	1.5195	22.79/22.51**
III-2'	(4)	95	–	1.5197	22.79/22.54**
IV	(5)	89	836	1.4211	4.89/4.75**

* Концевые эпокси группы.

** Группы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-$.

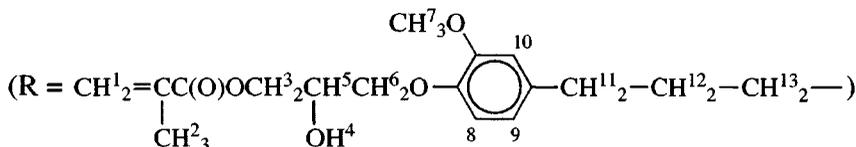
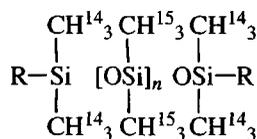
K_2CO_3) при 70°C. Контроль за ходом реакции осуществляли, определяя содержание эпоксидных групп по методике [8]. Катализатор удаляли промыванием реакционной смеси водой, а избыток ГМА – путем добавления к реакционной смеси сульфокатионита с последующим перемешиванием в течение 5 ч при 60°C и фильтрацией через бумагу. При использовании в качестве катализатора NaOH получили 1,3-бис-(3-[3-метокси-4-(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)-фенил]пропил)тетраметил-дисилоксан III-2.

Реакцию 1,3-бис-(4-глицидокси-3-метоксифенилпропил)тетраметилдисилоксана II-2 с МАК проводили в колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром: в колбу загружали силоксан II-2, МАК (в 10%-ном избытке), в реакционную смесь при 70°C вводили ката-

лизатор (триэтиламин) и выдерживали при той же температуре 5 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли, определяя содержание эпоксидных групп по методике [8]. Затем реакционную смесь вакуумировали при 60°C/266 Па для удаления катализатора и избытка метакриловой кислоты. В результате был получен тетраметилдисилоксан III-2'.

Соолигомеризацию силоксана III-2 с D_4 проводили по методике [1, 2] при мольном соотношении III-2: D_4 = 1:12.5 (катализатор серная кислота, 0.25 мас. %; температура 90°C); таким образом получили олигоорганосилоксан IV с характеристиками, приведенными в табл. 2.

Атомы водорода в спектрах ЯМР ¹H органосилоксанов III-2, III-2', IV общей формулы



имеют следующие хим. сдвиги:

Атом, №	H-1	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7
Хим. сдвиг ¹ H, м.д.	5.60–6.15 (д)	2.00 (с)	3.80–4.65 (м)	3.80–4.65 (м)	3.80–4.65 (м)	3.88–3.92 (с)
Атом, №	H-8	H-9, 10	H-11	H-12	H-13	H-14, 15
Хим. сдвиг ¹ H, м.д.	7.00–6.90 (д)	6.60–6.75 (м)	2.64–2.65 (д)	1.66–1.74 (м)	0.60–0.67 (д)	0.065–0.28 (м)

Гидросилилирование α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилметилвинилсилоксана ИВ-50, содержащего в среднем одну метилвинилсилоксигруппу в молекуле, метилдиметоксисланом $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}$ проводили при 40°C в присутствии катализатора Карстеда по методике [1, 2]. В результате получили олигомер V с концевыми гидроксифенильными радикалами, содержащий в среднем по одной 2-(метилдиметоксисилил)этильной группе в боковом обрамлении.

Гидросилилирование октена-1 и аллилглицидилового эфира α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилорганогидридсилоксанами (IG-50м, IG-50э, IG-100э) осуществляли при 90°C в присутствии катализатора Карстеда по методике [1, 2]. Синтезированные олигомеры VI-т содержат глицидоксипропильные заместители, олигомеры VII-т – октильные заместители у атома Si в силоксановой цепи.

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 “Кнауер” с рефрактометрическим детектором, стирогелевой колонкой и толуолом в качестве элюента. ЯМР-спектры записывали на ЯМР-спектрометре AT 360 MHz фирмы “Bruker”. Кинематическую вязкость при 20°C определяли в капиллярном стеклянном вискозиметре типа ВПЖ-2 с диаметром капилляра 2.37 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции с участием концевых гидроксифенильных групп α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов, приводящие к образованию концевых глицидокси- и метакрилоксигрупп

Взаимодействием ЭХГ с α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксаном I-30 при 65°C в присутствии KOH (реакция (1)) получен олигосилоксан II-30 с концевыми эпоксидными группами. Содержание эпоксигрупп в синтезированном продукте II-30 по данным спектров ЯМР составляет 2.68% вместо расчетного

3.25%; это соответствует конверсии по гидроксифенильным группам 82.5%.

С целью получения полностью эпоксидированного продукта II-30' было проведено гидросилилирование 1-метокси-3-аллил-6-глицидоксибензола α,ω -дигидридолигодиметилсилоксаном Г-30 при 70°C в присутствии катализатора Карстеда (концентрация катализатора 1×10^{-5} моль Pt/л) – реакция (2). Конверсия по H_{Si} -группам 98.5%. Состав синтезированного продукта II-30' подтвержден данными ЯМР-спектроскопии.

Далее мы исследовали реакцию 1,3-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксана I-2 с глицидилметакрилатом при $60-70^\circ\text{C}$ с использованием в качестве катализаторов NaOH, KOH, K_2CO_3 . В результате получен 1,3-бис-[3-[3-метокси-4-(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)фенил]пропил]тетраметилдисилоксан III-2 – реакция (3). Наиболее эффективным катализатором оказался NaOH.

Ниже приведены значения конверсии эпоксигрупп в реакции 1,3-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]тетраметилдисилоксана I-2 с ГМА при использовании NaOH в качестве катализатора при мольном соотношении ГМА : I-2: катализатор = 2.2:1:0.25.

Время реакции, ч	1	2	3	4	5	6
Конверсия эпоксигрупп, %	39	68	85	92	96	98

Катализатор удаляли промыванием реакционной смеси водой, а избыток глицидилметакрилата (в реакцию брали ГМА с избытком 10%) – добавлением к реакционной смеси сульфокатионита. Исследование продукта реакции III-2 (катализатор NaOH, время реакции 6 ч) методом ЯМР-спектроскопии показало, что эпоксигруппы в продукте отсутствуют, а содержание акрилатных групп соответствует предполагаемой формуле.

Соединение III-2' аналогичного строения синтезировано взаимодействием 1,3-бис-[3-(4-глицидокси-3-метоксифенил)пропил]диметилдисилоксана II-2 с метакриловой кислотой в присутствии триэтиламина (реакция (4)). Исследование продукта III-2' методом ЯМР-спектроскопии показало, что III-2 и III-2' идентичны по строению и составу. Исходный дисилоксан II-2 синтезирован взаимодействием тетраметилдисилоксана с 1-метокси-3-аллил-6-глицидоксибензолом (реакция (2)).

Таблица 3. Выход и некоторые характеристики олигосилоксанов, синтезированных по реакциям (6)–(8)

Олигомер	Реакция	Выход, %	η^{20} , мм ² /с	n_D^{20}	Содержание концевых групп OH, %
V-50	(6)	95	307	1.4222	0.77/0.76
VI-50	(7)	98	305	1.4300	0.74/0.71*
VI-100	(7)	96	779	1.4202	0.40/0.36**
VII-50	(8)	97	180	1.4208	0.82/0.86
VII-100	(8)	98	578	1.4191	0.37/0.40

* Найдено 4.28% эпоксигрупп в боковых цепях, вычислено 4.34%.
 ** Найдено 2.45% эпоксигрупп в боковых цепях, вычислено 2.53%.

Вновь образующаяся концевая метакрилокси-группа в соединении III-2 не препятствует его со-олигомеризации с октаметилциклотетрасилоксаном: в результате образуется олигомер IV (табл. 2).

Как видно, гидроксифенильная группа α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилсилоксанов обладает высокой реакционной способностью. Следовательно, реакции с ее участием могут быть использованы для синтеза органосилоксанов с различными функциональными группами на концах силоксановой цепи.

Реакции с участием функциональных групп у атома кремния в цепи α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигоорганосилоксанов

Взаимодействием α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилметилвинилсилоксана IV-50 (табл. 1), содержащего в среднем на молекулу одну метилвинилсилоксигруппу, с $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}$ в присутствии катализатора Карстеда получен олигомер V (реакция (5)). Этот олигомер содержит в среднем одну 1-(метилдиметоксисил)этильную группу в боковой цепи. При концентрации катализатора 1×10^{-5} моль Pt/л и температуре 40°C данная реакция протекает до полного исчезновения сигналов протонов винильных групп в спектрах ПМР.

Строение олигомера V подтверждено спектрами ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si и ГПХ. Судя по этим данным, гидроксильная группа не вступает в реакцию с метоксигруппами или эта реакция проходит в незначительной степени.

Взаимодействием α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилметилгидридсилоксанов IG-50м, IG-50э, IG-100э (табл. 1) с аллилглицидиловым эфиром (реакция (6)) или

октеном-1 (реакция (7)) и в присутствии катализатора Карстеда получены олигомеры, содержащие у атома Si в силоксановой цепи глицидоксипропильные (VI-*m*) или октильные заместители (VII-*m*). При взаимодействии олигомеров IG-50м и IG-100э с октеном-1 (концентрация катализатора 1×10^{-5} моль Pt/л, температура 90°C) конверсия по группам $\equiv\text{SiH}$ составила 87 и 94%, а в случае реакции олигомеров IG-50э и IG-100э с аллилглицидиловым эфиром (те же условия) – 91 и 90% соответственно (табл. 3). Анализ спектров ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si показывает, что гидросилилирование проходит селективно: кремний присоединяется к крайнему атому углерода аллилглицидилового эфира и октена-1: побочный процесс дегидроконденсации не идет. Данные ГПХ для синтезированных соединений (табл. 4) свидетельствуют о том, что присоединение октена-1 и аллилглицидилового эфира к олигомерам IG-50м, IG-50э, IG-100э не сопровождается побочными реакциями с участием групп $\equiv\text{SiH}$; об этом свидетельствуют значения M_n , близкие к расчетным, и отношения M_w/M_n , соответствующие аналогичным показателям исходных α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигодиметилметилгидридсилоксанов.

Таблица 4. Данные ГПХ для олигомеров с глицидоксипропильными (VI-*m*) или октильными заместителями (VII-*m*) у атомов кремния в боковой цепи

Олигомер	Содержание высокомолекулярной фракции, %	M_n	M_w	M_w/M_n
VI-50	92	4589/4400	9800	2.23
VI-100	97	8511/8300	20000	2.41
VII-50	96	3960/3700	9000	2.43
VII-100	95	8426/8200	35000	4.26

Приведенные выше данные также демонстрируют высокую активность боковых гидридных и винильных групп α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигоорганосилоксанов. Эти превращения представляют интерес для синтеза привитых и блок-сополимеров на основе указанных олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылов В.М., Женева М.В., Райгородский И.М., Ковязин В.А. Пат. 2001135483 / 04(038274) Россия. 2001.
2. Женева М.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Киреев В.В., Райгородский И.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1140.
3. Bayer A.G. Pat. 3819744, C08g 47/02 USA. 1974.
4. Ratzel G. Pat. 1694306 Germany. 1971.
5. Vaughn H.A. Pat. 3419634, Cl.528-29 USA. 1968.
6. Bazant V., Chvalovsky V., Rathousky J. Register of Organosilicon Compounds. Prague, 1965. V2(2).
7. Химический энциклопедический словарь / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1983.
8. ГОСТ 12497-78.

Reactions Involving Functional Groups of α,ω -bis[3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propyl]oligodimethylsiloxanes

M. V. Zheneva*, V. M. Kopylov*, V. A. Kovyazin*, T. G. Kovyazina*,
I. B. Sokol'skaya*, V. V. Kireev**, and I. M. Raigorodskii***

*State Scientific Center of the Russian Federation, 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—Oligomers with terminal glycidoxy or methacryloxy groups were synthesized through the interaction between α,ω -bis[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propyl]oligodimethylsiloxanes (I) and epichlorohydrin or glycidyl methacrylate. On the basis of oligomers I with a random distribution of $\equiv\text{Si-H}$ or $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$ groups over macromolecular chains, organosiloxanes containing side 2-(methyldimethoxysilyl)ethyl (interaction between $\equiv\text{SiCH=CH}_2$ and $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}$), glycidoxypropyl (interaction between $\equiv\text{Si-H}$ and allyl glycidyl ether), or octyl (interaction between $\equiv\text{SiH}$ and 1-octene) substituents were obtained via hydride addition reactions.