

СИНТЕЗ  $\alpha, \omega$ -ДИ(АЦИЛОКСИ)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

М. О. МЕЛИКЯН, Д. А. ТЕРГАЗАРОВА и М. М. ВАРТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 29 IV 1969

С помощью реакции теломеризации из полиорганосилоксанов и ангидридов одноосновных органических кислот в присутствии катализаторов ( $ZnCl_2$  или  $HClO_4$ ) и в их отсутствии синтезированы и охарактеризованы  $\alpha, \omega$ -ди(ацилокси)гексатриилтрисилоксаны,  $\alpha, \omega$ -ди(ацетокси)триметилтриэтил- и  $\alpha, \omega$ -ди(ацетокси)триэтилтрипропилтрисилоксаны.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Среди способов получения полиорганосилоксановых полимеров за последние годы особое значение приобретает метод гетерогенной поликонденсации.

Этот способ дает широкие возможности, сочетая в полимерной цепи различные силоксановые звенья, получать полиорганосилоксановые полимеры с заданной структурой и, кроме того, сочетая полиорганосилоксановые цепи с чисто органическими, т. е. углеродными цепями, получать смешанные кремнийорганические—органические полимеры, к которым в последнее время со стороны исследователей проявляется все больший интерес, поскольку они сочетают в себе свойства кремнийорганических и органических полимеров: высокую теплостойкость, свойственную кремнийорганическим полимерам, хорошие пластичные, адгезионные и механические свойства, присущие органическим полимерам.

В виду того, что для гетерогенной поликонденсации важное значение приобретает синтез полиорганосилоксанов с концевыми функциональными группами, способными вызвать реакции конденсации, нам представлялись интересными исследования в области синтеза таких полиорганосилоксанов [1].

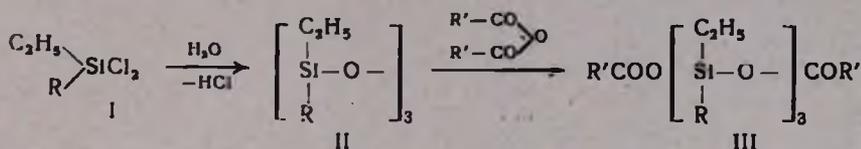
Настоящая работа посвящена получению полиорганосилоксанов с концевыми ацетокси- и другими ацилокси-группами.

Хотя первый ацетоксисилан—тетраацетоксисилан получен еще в 1881 г. Ладебургом из четыреххлористого кремния и уксусной кислоты, только в 1947 г. начинают разрабатываться различные методы получения мономерных ацетоксисиланов, из которых наиболее удобными являются методы, основанные на взаимодействии галлоидпроизводных силанов с кислотами, их солями или ангидридами [2]. Что касается получения ацетоксиполиорганосилоксанов, то такие работы начинают появляться в виде отдельных патентных описаний примерно с 1960 г. [3]. Согласно этим описаниям, ацетоксиполиорганосилоксаны выделены не в чистом виде, а в виде смесей, полученных путем конденсации различных смесей полиорганосилоксанов с концевыми гидроксильными группами с мономерными ацетоксисиланами.

Из известных способов, относящихся к получению  $\alpha, \omega$ -диацетоксиполиорганосилоксанов из циклосилоксанов и ангидридов кислот имелись только две работы [4, 5],

в которых описывается получение  $\alpha, \omega$ -диацилоксиполиметилсилоксанов взаимодействием октаметилциклотетрасилоксана с избытком уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты [4] или хлорного железа [5] в качестве катализатора. В обоих случаях с небольшими выходами образуются смеси олигомеров.

• Нами предложены способы получения  $\alpha, \omega$ -ди(ацилокси)полиорганосилоксанов теломеризацией полиорганоциклосилоксанов с ангидридами одноосновных органических кислот (молярное соотношение 1 : 1) как в присутствии катализатора ( $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{HClO}_4$ ), так и в его отсутствие, согласно следующей схеме:



1.  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ;    2.  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ;    3.  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ;
4.  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ;    5.  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7$ ;    6.  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$ ;
7.  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;     $\text{R}'=\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

В отсутствие катализатора (способ А) реакция велась при  $250^\circ$  в запаянных стеклянных ампулах. В присутствии  $\text{ZnCl}_2$  (способ Б)—при  $100^\circ$ , а в присутствии  $\text{HClO}_4$  (способ В)—при комнатной температуре.

В 1966 г. по предложенному нами методу были получены и охарактеризованы  $\alpha, \omega$ -ди(ацилокси)полиорганосилоксаны. Полученные данные не публиковались, так как нами были представлены заявки на авторские свидетельства. Вопрос об авторских свидетельствах находился в процессе разрешения, когда в литературе появилось сообщение [6] о получении олигомеров полиметилацетоксилоксанов взаимодействием октаметилциклотетрасилоксана с уксусным ангидридом в отсутствие катализатора и в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ .

### Экспериментальная часть

Исходные полиорганоциклосилоксаны II получены гидролизом соответствующих диалкилдихлорсиланов I по описанной в литературе методике [7, 8]. Этилметил- и этилпропилдихлорсиланы получены с помощью реакции Гриньяра из этилтрихлорсилана.

**$\alpha, \omega$ -ди(Ацилокси)полиорганосилоксаны (III). Метод А.** Смесь 0,1 моля гексаалкилциклотрисилоксана II и 0,1 моля ангидрида одноосновной карбоновой кислоты нагревалась в запаянной стеклянной ампуле при  $250^\circ$  5 часов. После отгонки не вступивших в реакцию гексаалкилциклотрисилоксана и ангидрида кислоты продукт перегонялся в вакууме.

**Метод Б.** Перемешиваемая смесь 0,1 моля гексаалкилциклотрисилоксана II, 0,1 моля ангидрида одноосновной карбоновой кислоты и 0,74 г обезвоженного  $\text{ZnCl}_2$  нагревалась с обратным холодильником при  $100^\circ$  6 часов. После отгонки не вступивших в реакцию гексаалкилциклотрисилоксана и ангидрида кислоты продукт перегоняется в вакууме.

Вещества III		Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>	
R	R'					найдено	вычислено
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	114/1	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4270	0,9920	105,78	106,12
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	87—90/0,5	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4145	0,9881	92,80	92,23
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	138—139/0,5	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4311	0,9706	120,23	120,01
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	127/0,1	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4300	0,9812	114,99	115,38
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	177—180/2	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4318	0,9698	124,27	124,64
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	161/0,5	C <sub>22</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4339	0,9603	133,60	133,90
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	190—192/1	C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	1,4362	0,9531	142,99	143,16

Таблица

Выход, %			А н а л и з, %							
способ А	способ Б	способ В	С		Н		Si		R'-COO-	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
33,0	63,5	30,1	46,78	47,02	8,81	8,88	20,53	20,62	28,71	28,89
—	28,0	—	42,38	42,59	8,72	8,27	22,98	22,98	—	—
16,8	42,0	—	50,59	50,62	9,41	9,39	18,25	18,69	25,83	26,19
22,4	44,8	21,5	49,63	49,49	9,29	9,23	19,38	19,29	33,73	33,45
14,0	45,4	—	51,62	51,68	9,61	9,54	18,01	18,13	—	—
29,2	41,0	—	53,14	53,61	9,75	9,82	16,55	17,10	—	—
20,6	46,8	—	55,30	55,33	10,21	10,06	15,70	16,18	—	—

*Метод В.* К смеси 0,1 моля гексаалкилциклотрисилоксана II и 0,1 моля ангидрида одноосновной кислоты при комнатной температуре прикапывалось 0,1 мл хлорной кислоты. При этом происходило моментальное исчезновение слоев и разогревание смеси. После удаления хлорной кислоты продувкой сухого азота и отгонки не вошедших в реакцию ангидрида и гексаалкилциклотрисилоксана продукт перегонялся в вакууме.

Выходы, некоторые физические константы и данные элементарного анализа  $\alpha, \omega$ -ди(ацилокси)полиорганосилоксанов приведены в таблице.

$\alpha, \omega$ -ԴԻ(ԱՑԻԼՕՔՍԻ)ՊՈԼԻՕՐԳԱՆԱՍԻԼՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Դ. Ա. ՏԵՐԿԱԶԱՐՈՎԱ և Մ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Նկարագրված է պոլիօրգանացիկլոսիլօքսաններից և միահիմն օրգանական թթուների անհիդրիդներից տեղումերիզացիայի ռեակցիայով  $\alpha, \omega$ -դի(ացիլօքսի)պոլիօրգանասիլօքսանների ստացումը:

Այս մեթոդով ստացել և նկարագրել ենք  $\alpha, \omega$ -դի(ացետօքսի)-,  $\alpha, \omega$ -դի(պրոպիոնիլօքսի)-,  $\alpha, \omega$ -դի(բուտիրիլօքսի)-,  $\alpha, \omega$ -դի(վալերիլօքսի)-,  $\alpha, \omega$ -դի(կապրոիլօքսի) հեքսաէթիլտրիսիլօքսանները,  $\alpha, \omega$ -դի(ացետօքսի)արիմեթիլտրիէթիլ- և  $\alpha, \omega$ -դի(ացետօքսի)տրիէթիլտրիպրոպիլտրիսիլօքսանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов, ЖОХ, 35, 2020 (1965); 36, 1850 (1966); Арм. хим. ж., 21, 317 (1968).
2. Э. В. Белякова, Усп. хим., 29, 809 (1960).
3. Пат. США, 3,032,532 [С. А., 57, 11236a (1962)]; 3,035,016 [С. А. 59, 15464g (1963)]; 3,077,465 [С. А., 58, 14275d (1963)]; 3,061,575 [С. А., 58, 11559b (1963)]; 3,105,061 [С. А., 60, 689c (1964)]; Франц. пат. 1,370,884 [С. А., 62, 720b (1965)].
4. Пат. США 2,910,496 (1959); [С. А., 54, 7561a (1960)].
5. Авт. свид. СССР 176, 893 (1966); [С. А., 64, 12723a (1966)].
6. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, J. Organometal. Chem. II (I), 27 (1968) [С. А., 68, 29773v (1968)].
7. К. А. Андрианов, „Кремнийорганические соединения“, Москва, Госхимиздат, 1955, стр. 345.
8. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Т. А. Угарова, ЖОХ, 29, 4061 (1959).