

На правах рукописи

Салихов Тимур Ринатович

**СИНТЕЗ 1-АЗА-2-СИЛАЦИКЛОПЕНТАНОВ, АМИНОСИЛОКСАНОВ И
ПОЛИСИЛОКСАНМОЧЕВИН НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный

руководитель: доктор химических наук, профессор
Копылов Виктор Михайлович
ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии элементоорганических соединений ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

Официальные

оппоненты: доктор химических наук, профессор
Измайлов Борис Александрович
ведущий научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

доктор химических наук, профессор,
Неделькин Владимир Иванович
заведующий кафедрой «Неорганическая и аналитическая химия им. Клячко Ю.А.» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)»

Ведущая

организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится «30» сентября 2015 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.204.01

кандидат химических наук



Биличенко Ю. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Кремнийорганические соединения, содержащие одну или несколько аминоалкильных групп Si-R-NH_2 (КОА), где R углеводородный фрагмент, нашли широкое практическое применение. КОА сочетают в себе свойства органических аминов и кремнийорганических соединений. Высокая реакционная способность аминогрупп в многочисленных реакциях с другими классами органических соединений определила широкое распространение КОА в синтезе как органических, так и элементоорганических поликонденсационных полимеров. При наличии в КОА других кремнийфункциональных групп (алкокси, кремнийгидридные, аминосилильные и др.) или реакционноспособных связей у атома кремния (Si-O-Si , Si-N-Si и др.), синтетические возможности КОА существенно расширяются.

Так КОА успешно используют в синтезе MS – смол, мочевиносилоксановых и уретансилоксановых блок–сополимеров с рядом ценных свойств: высокая прочность, теплостойкость и адгезия к различным материалам, биологическая инертность, которые эффективно применяют в качестве клеев, модификаторов полимеров, газоразделительных мембран и компонентов медицинских материалов. Основными реагентами для синтеза полисилоксанмочевин и полисилоксануретанмочевин являются полиорганосилоксаны с концевыми аминоалкильными группами и диизоцианаты. Однако существенным препятствием для широкого использования этих полимеров является их ограниченная доступность и высокая стоимость.

В связи с перспективностью использования полисилоксанмочевин и полисилоксануретанмочевин, актуальной задачей является поиск новых методов синтеза олигоорганосилоксанов с концевыми аминоалкильными группами у атома кремния и гибридных полимерных продуктов различного состава и строения на их основе.

Цель настоящей диссертации: Разработка методов синтеза азотсодержащих кремнийорганических мономеров, олигодиметилсилоксанов с различным расположением 3-аминопропильных групп в силоксановой цепи и полисилоксанмочевин на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было:

- синтезировать триметилсилильные производные аллиламина в присутствии различных катализаторов триметилсилилирования;
- получение новых 1-аза-2-силациклопентанов с различными заместителями у асимметрического атома кремния, исследование их структуры и химических свойств;
- разработать методы синтеза олигомерных диметилсилоксанов с различными заместителями у концевой атома кремния, связанного с 3-аминопропильной группой;
- получение сегментированных полисилоксанмочевин и исследование зависимости их морфологии от структуры исходных олигомерных аминсилоксанов.

Научная новизна. Действием гексаметилдисилазана на (3-аминопропил)алкоксисиланы и (3-аминопропил)алкоксидисилоксаны в присутствии катализатора КУ-23 синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы новые 1-аза-2-силациклопентаны с метильными, метокси- и триметилсилокси-группами у атома кремния в гетероцикле. Обнаружено влияние асимметрического центра и природы заместителей у атома кремния на характер расщепления сигналов в спектрах ЯМР¹H геминальных протонов в цикле. Установлено, что 1-аза-2-силациклопентаны, содержащие OCH₃ – и OSi(CH₃)₃ – группы у асимметрического атома кремния, способны вступать в реакцию каталитической перегруппировки в присутствии нуклеофильных реагентов с выделением триметилметоксисилана и образованием ранее неопisanного 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана).

Установлена возможность использования сшитого сульфокатионита КУ-23 в качестве катализатора триметилсилилирования аллиламина гексаметилдисилазаном и диспропорционирования N-(триметилсилил)аллиламина.

Синтезированы и охарактеризованы ранее неописанные олигодиметилсилоксаны с триметилсилоксигруппами у атомов кремния, связанных с концевыми 3-аминопропильными группами, а также олигодиметилсилоксаны с концевыми 1-аза-2-силациклопентановыми группировками.

Реакцией 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата с (3-аминопропил)-метоксисиланами и низкомолекулярными (3-аминопропил)силоксанами с различным содержанием метокси- и триметилсилоксигрупп синтезирован ряд новых модельных

мочевин, для которых установлена независимость характера и степени водородного связывания между N-H и C=O группами от структуры кремнийорганического амина, а также увеличение температуры стеклования мочевины с увеличением числа триметилсилоксигрупп.

Синтезированы сегментированные полисилоксанмочевины с метильными, метокси- и триметилсилоксигруппами у концевых атомов кремния силоксановых блоков. Обнаружено, что в полисилоксанмочевины с триметилсилоксигруппами степень микрофазового разделения наибольшая, а их прочность при растяжении наименьшая.

Практическая значимость работы.

Предварительные испытания синтезированных полисилоксанмочевин, проведенные ООО «Пента Мед», показали возможность их использования в качестве компонентов жидкой аэрозольной повязки в регенеративной и реконструктивной медицине. Испытания, проведенные ООО «Пента-91» (г. Москва), показали перспективность использования полисилоксанмочевин в качестве клеев – расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях.

Апробация работы. Отдельные результаты диссертационной работы были доложены на XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013» (Ярославль, сентябрь 9–14, 2013), XII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва, Сентябрь 25–27, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ. Среди них 2 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК и тезисы докладов на научных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 32 рисунка, 11 таблиц. Список литературы включает 195 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре обобщены результаты по синтезу и исследованию свойств низкомолекулярных и высокомолекулярных кремнийорганических аминов на

основе различных кремний и азотсодержащих соединений. Особое внимание уделено полисилоксанмочевинам и их свойствам. В обсуждении представлены основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ. Описаны методики синтеза и методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

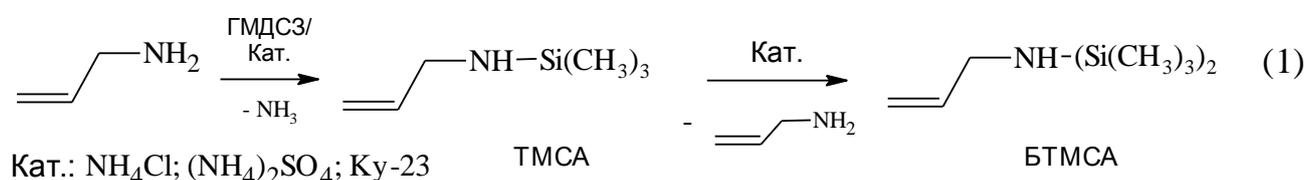
1 Синтез мономерных кремнийорганических аминов и 1-аза-2-силациклопентанов

Первая часть настоящего исследования посвящена синтезу аминосодержащих кремнийорганических мономеров, которые могут быть использованы для синтеза полидиметил(3-аминопропил)силоксанов заданного состава и строения с использованием различных синтетических схем. В качестве целевых мономеров нами были выбраны 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, продукты переэтерификации (3-аминопропил)три- и (3-аминопропил)диалкоксисиланов триметилсиланолом, а также 1-аза-2-силациклопентаны.

1.1 Синтез 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана

1,3-Бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан БАПДС является важнейшим реагентом для синтеза α,ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов. Классическая схема его синтеза включает в себя: 1) триметилсилилирование аллиламина, 2) гидросилилирование 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана N-(триметилсилил)аллиламином в присутствии Pt катализатора и 3) снятие триметилсилильной защиты путем обработки продуктов гидросилилирования спиртами. Поэтому актуальной задачей остается повышение эффективности Pt катализатора и выхода целевых продуктов гидросилилирования аллиламина тетраметилдисилоксаном.

Нами была исследована реакция триметилсилилирования аллиламина с гексаметилдисилазаном и диспропорционирования N-(триметилсилил)аллиламина (ТМСА) с образованием N,N-бис(триметилсилил)аллиламина (БТМСА) в присутствии различных катализаторов (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ку-23) по схеме 1.



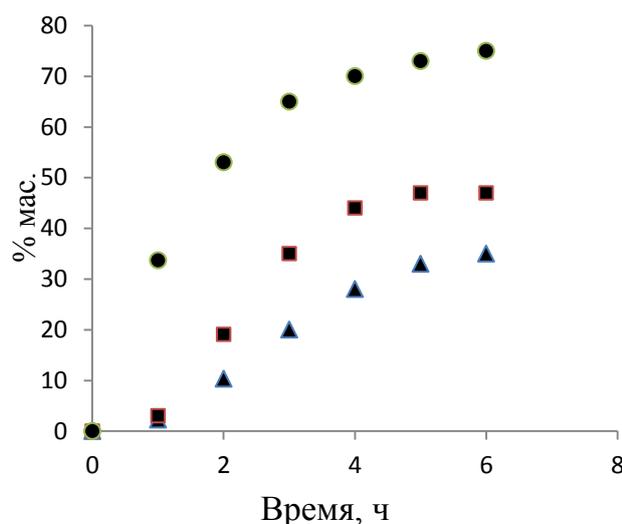


Рис. 1. Изменение концентрации N-(триметилсилил)аллиламина в реакционной массе в присутствии катализаторов: ● – 0,7 % NH₄Cl, ■ – 1,73 % (NH₄)₂SO₄, ▲ – 1,73 % КУ-23.

Чистота и состав ТМСА и БТМСА подтверждены методами ГЖХ и спектроскопии ЯМР ¹H и ²⁹Si. На рисунке 1 показано изменение концентрации ТМСА во времени в присутствии различных катализаторов триметилсилилирования. Выход БТМСА при дальнейшем кипячении (схема 1) ТМСА в присутствии NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ и КУ-23 составил 11, 78 и 69 %, соответственно.

На втором этапе гидросилилирования, полученных и очищенных двукратной дистилляцией, ТМСА и

БТМСА тетраметилдисилоксаном с последующей обработкой этиловым спиртом был синтезирован БАПДС. Его выход (таблица 1) достигает максимального значения при гидросилилировании ТМСА и БТМСА, синтезированных с использованием катализатора КУ-23, что вероятно, связано с исключением примесей летучих солей аммония в исходных ТМСА и БТМСА, дезактивирующих платиновый катализатор.

Таблица 1 - Выход БАПДС при гидросилилировании дважды перегнанных ТМСА и БТМСА, полученных с использованием NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ и КУ-23.

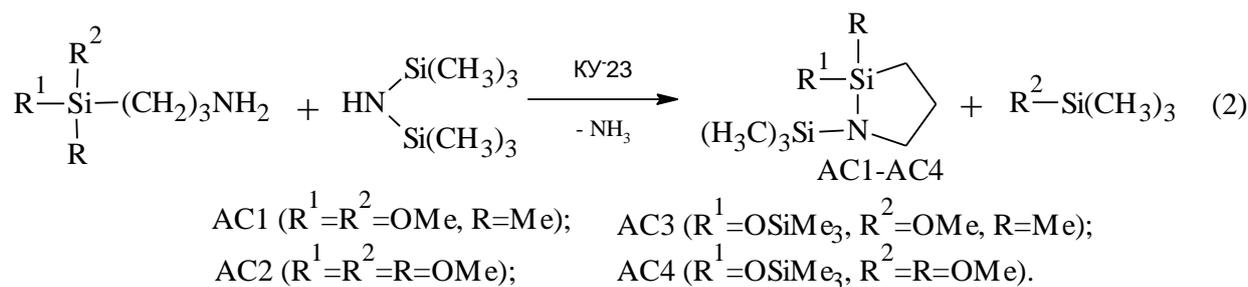
Катализатор	Выход БАПДС, %	
	ТМСА	БТМСА
NH ₄ Cl	70	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	78	77
КУ-23	86	87

Таким образом, показано, что использование КУ-23 в процессе триметилсилилирования аллиламина является хорошей альтернативой традиционно используемым солям аммония. КУ-23 позволяет существенно упростить процесс удаления катализатора, снизить количество побочных продуктов – гидрохлорида и гидросульфата аллиламина, а также исключить загрязнение продуктов реакции и

оборудования летучими солями аммония (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и тем самым повысить эффективность использования платинового катализатора в реакциях гидросилилирования ТМСА и БТМСА тетраметилдисулоксаном.

1.2 Синтез и исследование свойств N-триметилсилилированных производных циклических 1-аза-2-силациклопентанов

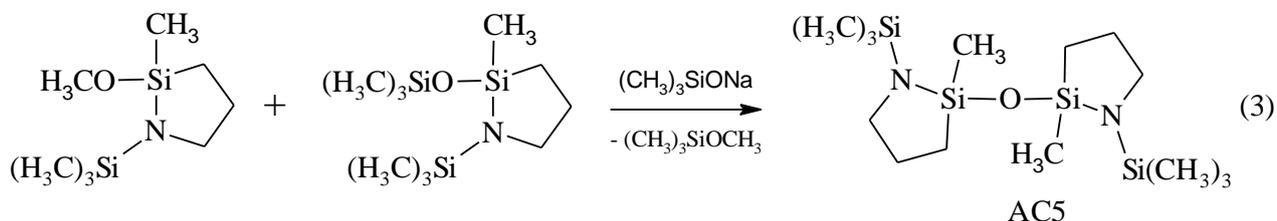
В настоящее время основным методом синтеза полидиметилсилоксанов с концевыми аминоалкильными группами остается соолигомеризация органоцикло-силоксанов и дорогостоящих симметричных бис(аминоалкил)дисулоксанов. Поэтому актуальной задачей является поиск новых подходов к синтезу олигодиметилсилоксанов с заданным расположением аминоалкильных групп на основе доступных недорогих исходных реагентов. Поэтому в настоящей работе проведен синтез ряда новых 1-аза-2-силациклопентанов (АС) взаимодействием 3-аминопропилалкоксисиланов различного состава с гексаметилдисулоксаном в присутствии сульфокатионита КУ-23:



Циклическая структура AC1 (схема 2) доказана результатами 2D ЯМР НМВС экспериментов ^1H - ^{29}Si и ^1H - ^{15}N . Протоны метиленовых групп C^3H_2 и C^5H_2 в AC1 и AC3 магнитно неэквивалентны, поэтому в его ЯМР ^1H спектре присутствуют по две группы сигналов равной интегральной интенсивности от C^3H , $\text{C}^3\text{H}'$ с $\Delta_3 = (\delta_3 - \delta_3') = 0,32$ м.д. и C^5H , $\text{C}^5\text{H}'$ с $\Delta_5 = (\delta_5 - \delta_5') = 0,18$ м.д. и мультиплет, соответствующий C^4H_2 . Магнитная неэквивалентность геминальных протонов метиленовых групп обусловлена асимметричностью атома кремния и циклической структурой. Это подтверждается спектроскопией ЯМР ^1H AC2 (схема 2), не содержащего асимметричного атома кремния, и у которого не наблюдается расщепление сигналов протонов CH_2 -групп, обусловленное наличием конформеров, а также результатами квантово-химических расчетов. В спектре ЯМР ^1H AC4 (схема 2) сигналы протонов C^5H_2 имеют форму триплета, а C^3H и $\text{C}^3\text{H}'$ присутствуют в виде пары групп сигналов протонов с $\Delta_3 = (\delta_3 - \delta_3') = 0,19$ м.д. Полученные данные свидетельствуют о том, что

наличие двух различных заместителей у атома кремния в гетероцикле оказывает влияние только на протоны группы C^3H_2 .

Взаимодействием АС1 и АС3 впервые синтезирован 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентан) АС5 с выходом 24 % (схема 3).



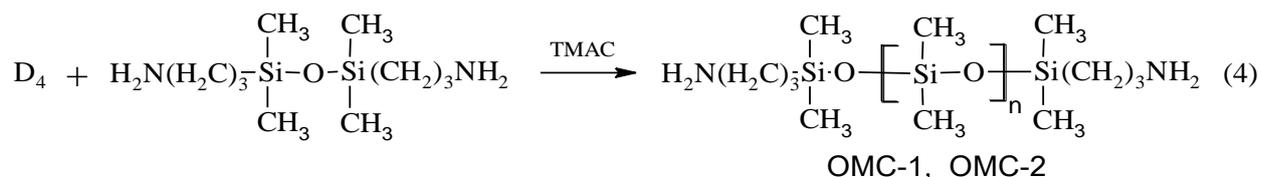
Присутствие двух асимметрических центров в АС5 приводит к расщеплению сигналов атомов кремния циклических фрагментов молекулы в спектре ЯМР ^{29}Si , а в спектре ЯМР ^1H , как и в АС1, присутствуют по две группы сигналов протонов.

Таким образом, под действием нуклеофильных агентов связи Si-O в АС1 – АС5 расщепляются, а исходная гетероциклическая структура сохраняется, что открывает новый подход к синтезу кремнийорганических мономеров и олигомеров. Наличие асимметрического центра у атома кремния в АС1, АС3, АС5 обуславливает появление пар мультиплетных сигналов геминальных протонов метиленовых групп в спектрах ЯМР ^1H характерное исключительно для циклической структуры, что играет важную роль в идентификации структуры новых соединений.

2. Синтез олигодиметилсилоксанов, содержащих 3-аминопропильные группы

2.1 Синтез α,ω – бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов

Классической соолигомеризацией БАПДС и октаметилциклотетрасилоксана (D_4) в присутствии инициатора тетраметиламмонияполидиметилсилоксан- α,ω -ди-олята (ТМАС) (схема 4) синтезированы олигодиметилсилоксаны с концевыми 3-аминопропильными группами (ОМС). Свойства ОМС-1 и ОМС-2 приведены в таблице 2.



Данный метод позволяет получать ОМС заданного строения и состава с выходом более 80% при $n \geq 30$. При уменьшении длины силоксановой цепи до $n = 8$ наблюдается снижение выхода олигомеров до 74 %.

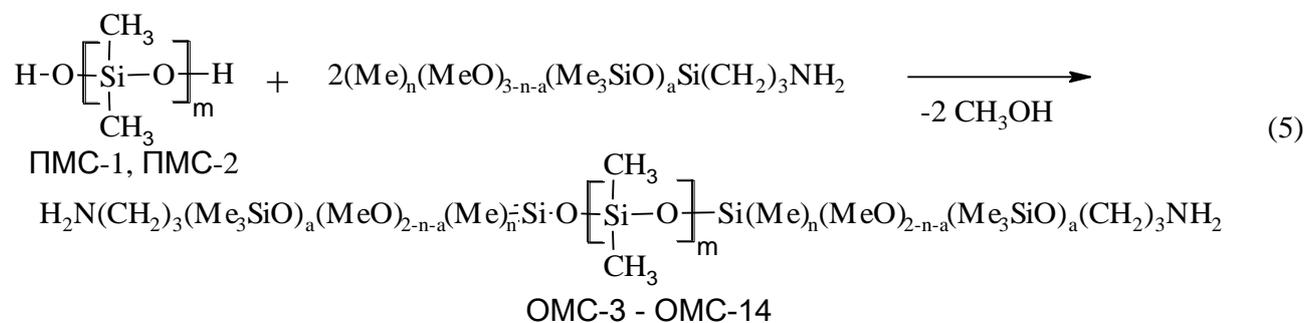
Таблица 2 – Свойства и выход ОМС-1 и ОМС-2.

Шифр продукта	Значение n			η , сСт (20°C)	Выход, %
	расчетное	по данным титрования	По данным ЯМР ¹ H		
ОМС-1	3,3	8,9	8,7	15,8	74,4
ОМС-2	33,8	32,5	31,2	62,3	87,4

2.2 Синтез аминифункциональных олигодиметилсилоксанов силанолизом силанов и дисилоксанов, содержащих метокси и 3-аминопропильную группы

Известно, что алкоксисиланы вступают во взаимодействие с силанольными группами (Si-OH) с образованием новой силоксановой связи Si-O-Si. Аналогичный синтетический подход может быть применен в синтезе олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами на основе (3-аминопропил)алкоксисиланов и α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов.

Взаимодействием α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов, содержащих 5,6 % (ПМС-1) и 1,2 % (ПМС-2) OH-групп, с различными алкоксисиланами и дисилоксанами получен ряд ОМС по общей схеме 5, свойства которых представлены в таблице 3.

**Таблица 3** – Свойства ОМС с общей формулой:

Шифр продукта*	Значение m			η , сСт (20°C)	M_w/M_n
	задано	из титрования	из ЯМР ¹ H		
ОМС-3 (n=1, a=0)	8	9,2	8,1	13,7	1,3
ОМС-4 (n=0, a=0)	8	9,4	8,3	15,8	1,3
ОМС-5 (n=1, a=1)	8	9,5	8,5	12,2	1,3

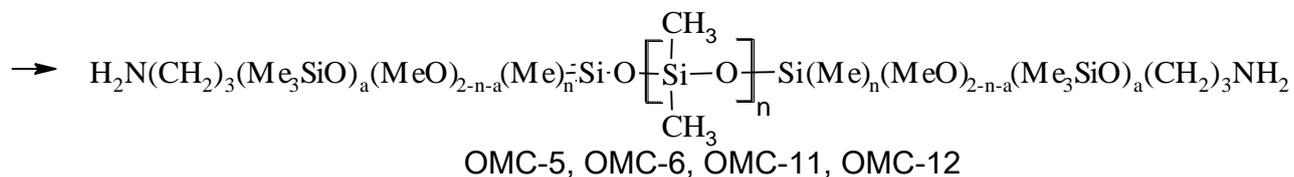
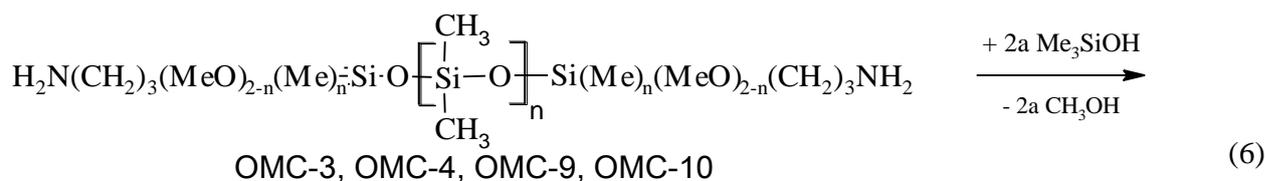
продолжение таблицы 3

ОМС-6 (n=0, a=1)	8	9,7	8,5	13,6	-
ОМС-7 (n=1, a=1)	8	8,8	7,2	12,8	-
ОМС-8 (n=0, a=1)	8	8,6	7,6	13,5	-
ОМС-9 (n=1, a=0)	38	36,8	38,5	58,7	2,4
ОМС-10 (n=0, a=0)	38	37,8	37,5	60,2	2,4
ОМС-11 (n=1, a=1)	38	36,1	38,0	56,3	2,4
ОМС-12 (n=0, a=1)	38	37,5	37,1	57,8	-
ОМС-13 (n=1, a=1)	38	36,4	37,6	55,7	-
ОМС-14 (n=0, a=1)	38	36,8	37,4	58,4	-

* - ОМС-3 – ОМС-8 получены на основе ПМС-1, ОМС-9 – ОМС-14 – на основе ПМС-2.

Состав и структуру олигомеров исследовали методами спектроскопии ЯМР ^1H . Соотношение интегральных интенсивностей протонов CH_2 и OCH_3 близко к 1:1,5 в ОМС-3, ОМС-9 и 1:3 в ОМС-4, ОМС-10, что свидетельствует о присоединении исходных силанов к ПМС и в основном с участием одной OCH_3 -группы. Информативными, с точки зрения положения 3-аминопропильной группы в силоксановой цепи, являются спектры ЯМР ^{29}Si . На примере ОМС-3 и ОМС-4 хорошо видно присутствие в структуре олигомеров концевых атомов кремния, связанных с 3-аминопропильной группой и одной ($\delta = -12,04$ м.д.) или двумя ($\delta = -50,36$ м.д.) метоксигруппами, соответственно. Атомы кремния концевых диметилсилоксановых звеньев в ОМС-3 и ОМС-4 обладают специфическим химическим окружением и в спектрах ЯМР ^{29}Si имеют сигнал с $\delta = -21,66$ м.д. и $\delta = -21,22$ м.д., соответственно. Широкий сигнал в области $-22,03$ м.д. соответствует диметилсилоксановым звеньям в полимерной цепи.

На основе олигомеров ОМС-3, ОМС-4, ОМС-9 и ОМС-10 путем замещения остаточных OCH_3 -групп на триметилсилоксигруппы по реакции силанолиза триметилсиланолом при 95°C (схема 6) синтезированы олигомеры ОМС-5, ОМС-6, ОМС-11 и ОМС-12, соответственно (таблица 3).



В спектрах ЯМР ^{29}Si последних сигналы атомов кремния, связанных с 3-аминопропильной группой сместились в область более сильного поля: для ОМС-5 и ОМС-11 $\delta = -22,05$ м.д. ($\Delta\delta = 10,01$ м.д.) и накладываются на сигналы атомов кремния диметилсилоксановых звеньев, а для ОМС-6 и ОМС-12 $\delta = -58,46$ м.д. ($\Delta\delta = 8,10$ м.д.), при этом появился сигнал атома кремния триметилсилоксигруппы с $\delta = 6,88$ м.д. Олигомеры ОМС-7, ОМС-8, ОМС-13 и ОМС-14 (таблица 3) были синтезированы по реакции силанолиза избытка соответствующих дисилоксанов (схема 5) с ПМС-1 и ПМС-2. Кроме триметилсиланола в качестве триметилсилилирующего агента использовали N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид и гексаметилдисилазан. Замещение метоксигрупп на триметилсилоксигруппы проводили в две стадии. Вначале осуществляли гидролиз олигомера ОМС-5 при этом происходило увеличение длины полимерной цепи в результате частичной конденсации образовавшихся силанольных групп с образованием ОМС, где строго чередуются диметилсилоксановый блок фиксированной длины и пара 3-аминопропилсилоксановых звеньев, а затем по остаточным силанольным группам проводили триметилсилилирование.

2.3 Синтез олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами на основе производных 1-аза-2-силациклопентанов

В настоящей работе впервые исследовали реакцию соолигомеризации D_4 с 1-аза-2-силациклопентанами АС1, АС3 или АС5 по схеме 7. Ход реакции контролировали по изменению содержания в реакционной массе исходных соединений АС1, АС3, АС5 и D_4 относительно «свидетеля» - толуола с помощью ГЖХ. В течение 40 мин содержание D_4 в реакционной массе не превышало 30 % мас. от его исходного количества, в то время как содержание XII, XVIII и XIX снизилось на 6, 4 и 2 % мас. соответственно, а после 32 ч реакции содержание последних составляло 21, 19 и 30 % мас. от их исходного количества, соответственно. Свойства

синтезированных олигомеров представлены в таблице 4.

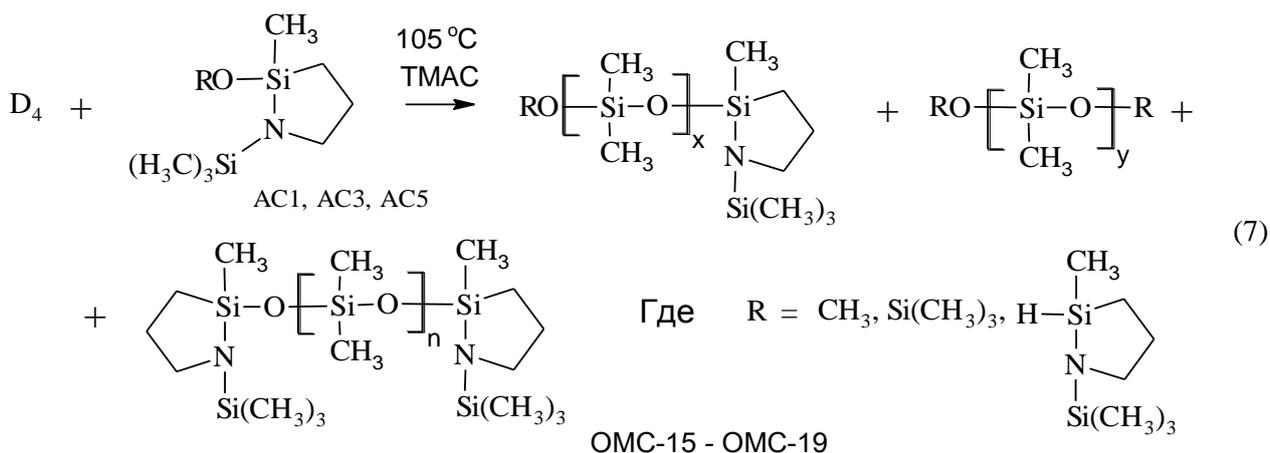
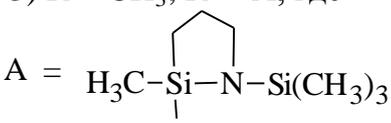


Таблица 4 – Свойства OMC-15 – OMC-19 с общей формулой: $\text{RO}[\text{SiMe}_2\text{O}]_n\text{R}'$.

Шифр продукта	Концевые группы R, R'	Значение n			η , сСт (20°C)
		рассчитано	из титрования	из ЯМР ^1H	
OMC-15	Смесь: 1) R = R' = CH ₃ 2) R = R' = A 3) R = CH ₃ ; R' = A, где A = 	24,8	-	30,7	56,8
OMC-16	R = R' = A	24,8	-	35,5	60,2
OMC-17	Смесь: 1) R = R' = Si(CH ₃) ₃ 2) R = R' = A 3) R = Si(CH ₃) ₃ ; R' = A	24,8	-	31,5	57,7
OMC-18	R = R' = =Si(OMe)Me(CH ₂) ₃ NH ₂	24,8	35,6	36,7	61,6
OMC-19	R = R' = =Si(OSiMe ₃)Me(CH ₂) ₃ NH ₂	24,8	36,2	37,0	60,8

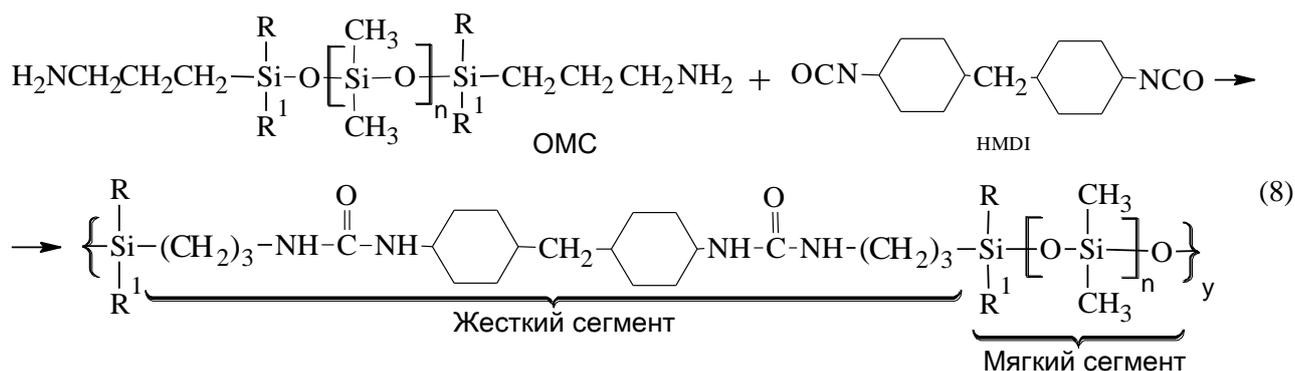
Соолигомеризация D₄ с AC1, AC3, AC5, содержащими связь Si-O, протекает с сохранением циклической структуры. Однако, вследствие пониженной электрофильности атома кремния в силоксановой группировке N-Si-O в результате +M –эффекта атома азота на атом кремния за счет p_π – d_π взаимодействия AC1, AC3, AC5 с трудом вступают в реакцию каталитической перегруппировки под действием нуклеофильного ТМАС. В результате

увеличивается время достижения равновесного статистического состава олигомеров. Соолигомеризацией D₄ с AC5 получен ОМС-16 с концевыми 2-метил-1-аза-2-силациклопентановыми группировками.

Действием метанола или триметилсиланола на ОМС-16, получены ОМС-18 и ОМС-19 (таблица 4) с 3-аминопропильными группами в сочетании с метокси- или триметилсилоксигруппами у концевого атома кремния.

3 Синтез и исследование свойств полисилоксанмочевин

В настоящей работе были синтезированы сегментированные полисилоксанмочевины (ПСМ) (таблица 5) на основе 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и полученных ОМС с различными заместителями R и R¹ (Me, OMe, OSiMe₃) у атома кремния, связанного с 3-аминопропильными группами. Реакцию проводили при комнатной температуре в среде растворителя – хлороформа по схеме 8.



Для оценки влияния типа заместителей R и R¹, содержания силоксана, наличия поперечных химических связей на образование водородных связей между жесткими мочевинными сегментами и на степень микрофазового разделения были получены ИК (НПВО) спектры образцов ПСМ. Оказалось в полисилоксанмочевинах, как и в низкомолекулярных мочевинах, моделирующих жесткий сегмент, все протоны NH-групп связаны с карбонильным кислородом, однако число водородных связей с большей энергией выше в эластомерах. Полосы поглощения C=O в ИК спектрах ПСМ-1, ПСМ-4 и ПСМ-33 с коротковолновой стороны имеют плечо, что обусловлено присутствием водородных связей с меньшей энергией по причине несовершенства взаимной ориентации жестких сегментов.

Полосы C=O в ПСМ-3 и ПСМ-33 имеют слабовыраженное плечо, а максимумы

Таблица 5 – Состав и свойства ПСМ при растяжении со скоростью 500 мм/мин.

Шифр ПСМ	ОМС			HMDI	Содержание жесткого сегмента, %	σ_B , МПа	ϵ , %	[η], мл/г в i-Pr (25°C)
	шифр	R, (R ¹)	m, г	m, г				
ПСМ-1 сшитый	ОМС-3 n=9,2	Me (OMe)	20,0	5,45	28,3	15,9	30	-
ПСМ-2 сшитый	ОМС-4 n=9,4	OMe (OMe)	20,0	5,20	27,3	18,3	20	-
ПСМ-3	ОМС-5 n=9,5	Me (OSiMe ₃)	20,0	4,77	25,4	4,8	25	15,1
ПСМ-4	ОМС-1 n=8,9	Me (Me)	20,0	5,78	29,6	7,4	26 5	22,9
ПСМ-11 сшитый	ОМС-9 n=36,8	Me (OMe)	20,0	1,74	10,6	5,5	37 0	-
ПСМ-33	ОМС-11 n=36,1	Me (OSiMe ₃)	20,0	1,71	10,4	1,7	25 0	-
ПСМ-44	ОМС-2 n=32,5	Me (Me)	20,0	1,98	11,9	4,0	80 0	-

несколько сдвинуты в длинноволновую область. Это может в определенной степени указывать на образование прочных водородных связей и на более совершенную надмолекулярную структуру в ПСМ-3 в сравнении с остальными эластомерами. Результаты исследований ПСМ методами ТМА и ДСК приведены в таблице 6.

Приведенные в таблице 6 данные свидетельствуют о гетерогенной морфологии всех образцов ПСМ, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, при этом степень микрофазового разделения мочевиновых и силоксановых блоков снижается в ряду ПСМ-3 > ПСМ-1 > ПСМ-4 > ПСМ-11. Также стоит отметить, что наличие поперечных химических связей незначительно сказывается на изменении степени сегрегации жестких доменов, а с увеличением содержания силоксановой составляющей степень сегрегации также возрастает с уменьшением размеров доменов.

Различия во внутренней морфологии образцов ПСМ и наличие поперечных химических связей обуславливают различные механизмы разрушения и резкие изменения в механических свойствах аналогичных по составу образцов ПСМ.

Стоит отметить, что пленки ПСМ-1, ПСМ-3 и ПСМ-11, на основе ОМС, полученные силанолизом ПМС и (3-аминопропил)метилдиметоксисилана, обладают более высоким пропусканием электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и

видимой области спектра, чем ПСМ-4.

Таблица 6 – Результаты анализа кривых ТМА и ДСК образцов ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4 и ПСМ-11.

Шифр ПСМ	Температуры переходов, °С			
	переход 1 стеклование фазы ПДМС	переход 2 стеклование смешанной фазы	переход 3 стеклование жестких доменов	вязкого течения/ (термодеструкции)
ПСМ-3	-113 ÷ -68 $T_c = -87$	20 ÷ 35 максимум 34	начало при 40	начало при 58
	-102 ÷ -73 $T_c = -87^*$	не обнаружен*	51 ÷ 71 $T_c = 64^*$	-
ПСМ-4	-114 ÷ -78 $T_c = -95$	-10 ÷ 35 максимум 24	начало при 50	начало при 70
	-111 ÷ -74 $T_c = -92^*$	10 ÷ 40 $T_c = 25^*$	50 ÷ 75 $T_c = 63^*$	-
ПСМ-1 сшитая	-116 ÷ -82 $T_c = -96$	не обнаружен	69 ÷ 83 $T_c = 76$	(начало при 190)
	-119 ÷ -64 $T_c = -92^*$	22 ÷ 62 $T_c = 42^*$	78 ÷ 89 $T_c = 84^*$	-
ПСМ-11 сшитая	-132 ÷ -118 $T_c = -127$	не обнаружен	67 ÷ 95 $T_c = 83$	(начало при 190)
	-123 ÷ -117 $T_c = -120^*$	22 ÷ 61 $T_c = 41^*$	не обнаружен*	-

* - данные получены методом ДСК.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием (3-аминопропил)алкоксисиланов и (3-аминопропил)алкоксидисилоксанов с гексаметилдисилазаном синтезирован и охарактеризован ряд новых 1-аза-2-силациклопентанов с метильной, метокси- и триметилсилоксигруппами у атома кремния.

2. Методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si , 2D (НМВС) экспериментов и кванто-

во – химического расчета впервые показано влияние асимметрических центров у атома кремния на характер спектров ЯМР 1-аза-2-силациклопентанов.

3. Впервые показано, что соолигомеризация 1-аза-2-силациклопентанов, содержащих метокси- и триметилсилоксигруппы у атома кремния, а также 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана) с органоциclosилоксанами в присутствии нуклеофильных реагентов проходит с сохранением циклической структуры исходного азасилана.

4. Показана возможность использования сшитого сульфокатионита КУ-23 в качестве катализатора триметилсилилирования аллиламина гексаметилдисилазаном и диспропорционирования N-(триметилсилил)аллиламина, взамен традиционно используемых хлоридов и сульфатов аммония, что позволяет снизить потери продуктов при очистке, исключить присутствие летучих солей аммония в продуктах реакции и повысить эффективность платинового катализатора в реакции гидросилилирования с тетраметилдисилоксаном.

5. Показана возможность получения олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными, алкокси- или триметилсилоксигруппами у концевом атома кремния реакцией олигодиметилсилоксанов, содержащих концевые 1-аза-2-силациклопентановые группировки, со спиртами или триметилсиланолом.

6. Силанолизом (3-аминопропил)алкоксисиланов и (3-аминопропил)алкоксидисилоксанов α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанами синтезированы олигоаминосилоксаны с 3-аминопропильными и метоксигруппами у концевом атома кремния. Впервые в полученных олигомерах метоксигруппы замещены на триметилсилоксигруппы по реакции силанолиза триметилсиланолом.

7. Обнаружено, что в процессе гидролиза метоксигрупп у атома кремния, связанного с 3-аминопропильной группой, образуются силанольные группы, которые частично конденсируются с удлинением силоксановой цепи, а частично могут быть замещены на триметилсилоксигруппы действием 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана или N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида.

8. Взаимодействием 3-аминопропилсиланов с метильными, метокси- и триметилсилоксигруппами у атома кремния и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата синтезирован ряд новых модельных мочевины, показано отсутствие влияния природы и разме-

ра указанных заместителей на характер водородных связей между N-H и C=O группами.

9. Поликонденсацией 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и олигодиметилсилоксанов с метильными, метокси- и триметилсилоксигруппами у концевых атомов кремния, связанного с 3-аминопропильной группой, синтезирован ряд полисилоксанмочевин различного строения. Обнаружено, что прочность при растяжении полисилоксанмочевин с триметилсилоксигруппами, обладающей наибольшей степенью микрофазового разделения, ниже, чем прочность линейной полисилоксанмочевины, содержащей только метильные заместители, и имеющей менее выраженное разделение фаз.

10. Предварительные испытания синтезированных ПСМ показали перспективность их использования для регенеративной и реконструктивной медицины, а также в качестве клеев – расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Салихов Т.Р., Копылов В.М., Шрагин Д.И. // Силилированные производные азасилациклопентанов. Журнал общей химии, 2014, том 84, № 5, с. 782–788. (Salikhov T.R., Kopylov V.M., Shragin D.I. Silylated derivatives of azasilacyclopentanes // Russian Journal of General Chemistry. 2014. V. 84. № 5. P. 875–882).
2. Копылов В.М., Андрианова К.С., Салихов Т.Р., Шрагин Д.И. // Синтез аминоксодержащих олигодиметилсилоксанов. Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 4, с. 103–107.
3. Салихов Т.Р., Шрагин Д.И., Копылов В.М. // Олигомеризация циклических азасиланов. Олигомеры – 2013: Тез. докл. XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Ярославль, 2013, с. 70.
4. Салихов Т.Р., Копылов В.М., Гордеев Е.Г., Шрагин Д.И. // Исследование особенностей спектров ЯМР силилированных производных азасилациклопентанов методами квантовой химии. Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение: Тез. докл. XII Андриановской конференции. – Москва, 2013, с. 59.
5. Салихов Т.Р., Копылов В.М., Шрагин Д.И. // Силилированные производные азасилациклопентанов. Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение: Тез. докл. XII Андриановской конференции. – Москва, 2013, с. 109.