

УДК 547.324.1 : 547.441

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯ

*Л. В. Ноздрина, Я. И. Миндлин и К. А. Андрианов*

В обзоре рассматриваются способы получения мономерных кремнийорганических эпоксисоединений и некоторые их реакции.

Показана возможность использования этих соединений для синтеза кремнийорганических полиэпоксидов и приведены некоторые их свойства.

Библиография — 46 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| 1. Введение  | 1151 |
| 2. Дегидрогалогенирование кремнийорганических хлоргидринов                                     | 1151 |
| 3. Реакции функциональных групп у атома кремния с эпоксисоединениями                           | 1152 |
| 4. Взаимодействие эпихлоргидрина с функциональными группами в боковом радикале у атома кремния | 1153 |
| 5. Присоединение кремнийгидридов к ненасыщенным эпоксисоединениям                              | 1154 |
| 6. Окисление непредельных соединений кремния   | 1155 |
| 7. Реакции кремнийорганических эпоксисоединений  | 1156 |

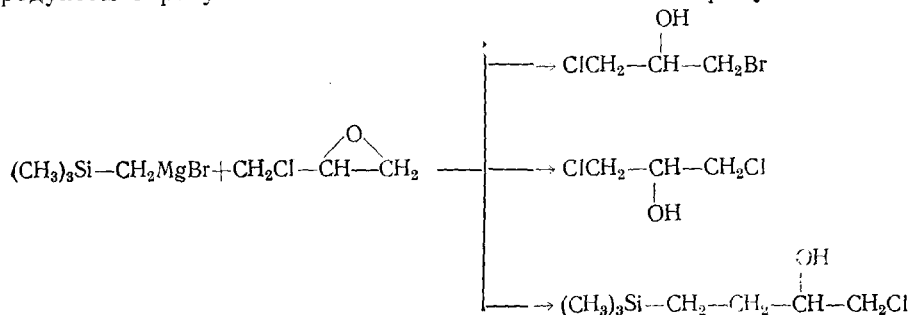
## 1. Введение

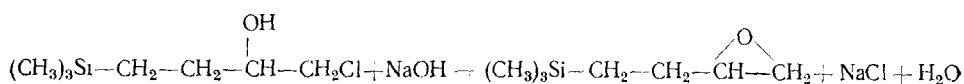
Высокая термостойкость и хорошие диэлектрические свойства обеспечили кремнийорганическим полимерам широкое применение в промышленности. Однако из-за низкой механической прочности и плохой адгезии к стеклу и металлам возможность их использования существенно ограничивается. Известно, что материалы, созданные на основе эпоксидных смол, обладают весьма высокими прочностными и адгезионными характеристиками. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется получению мономерных кремнийорганических соединений, содержащих гетерофункциональные, в частности эпоксидные группы, в боковом радикале у атома кремния. Из описанных способов синтеза кремнийорганических эпоксисоединений можно выделить несколько основных направлений.

## 2. Дегидрогалогенирование кремнийорганических хлоргидринов

Широко распространенный метод получения окисей олефинов — дегидрогалогенирование галогенгидринов в присутствии щелочных агентов.

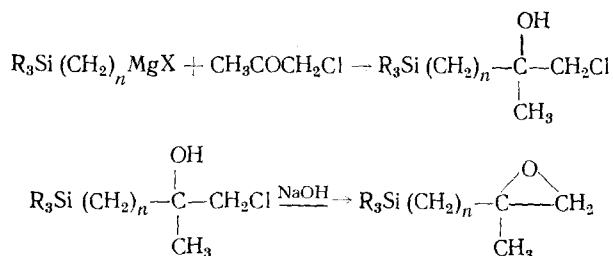
Первая окись кремнийолефинов была получена взаимодействием соответствующего реактива Гриньяра с эпихлоргидрином с последующим дегидрогалогенированием. В результате этой реакции наряду с целевым продуктом образуется большое количество побочных продуктов:





Выходы кремнийорганического хлоргидрина и соответствующей окиси не превышали 25—30%.

В работе<sup>2</sup> показана возможность получения галогенгидрина при взаимодействии реактива Гриньяра из галогенкарбосилана с монохлорацетоном. Однозначность этой реакции позволила получить окиси с высоким выходом по схеме:



Таким способом были получены  $\alpha$ -окиси ацетиленового ряда<sup>3, 4</sup>.

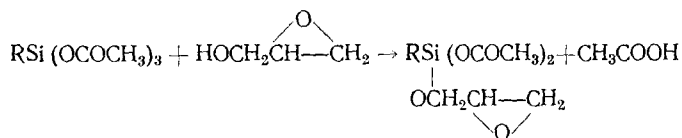
Попытка получить окись из  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_3$  была неудачной<sup>2</sup>. Едкий натр в этом случае вызывал гидролиз связи Si—C, а под действием гидрата окиси кальция исходное соединение не претерпевало никаких изменений.

Для синтеза кремнийорганических галогенгидринов был использован также способ присоединения кремнийгидридов к непредельным галогенгидринам. При взаимодействии триалкилсиланов с непредельными  $\delta$ - $\epsilon$ -галогенгидринами в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  образуется как продукт присоединения по кратной связи, так и продукт дегидроконденсации. Реакция кремнийгидридов с  $\gamma$ - $\sigma$ -непредельными галогенгидринами идет только в направлении дегидроконденсации<sup>5, 6</sup>.

### 3. Реакции функциональных групп у атома кремния с эпоксисоединениями

Тетраалкоксисиланы (например, тетраэтоксисилан) или поликремниевые эфиры, содержащие низшие алкоксильные группы (метокси-, этокси-), переэтерифицируются полностью или частично глицидом в вакууме при низкой температуре в присутствии катализаторов переэтерификации (алкоголятов)<sup>7</sup>. Полученные соединения легко отверждаются при нагревании с маленновым ангидридом, образуя полимеры с хорошими физико-механическими свойствами<sup>8, 9</sup>.

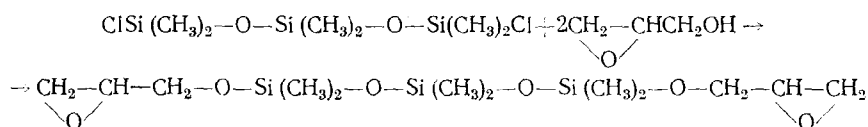
Алкилацетоксисиланы также реагируют с глицидом<sup>10</sup>, образуя глицидные производные силанов по схеме:



С уменьшением в алкилацетоксисиланах числа ацетильных групп их замена на остатки глицидного спирта затрудняется. Так, в метилтриацетоксисилане и винилтриацетоксисилане ацетоксигруппы полностью замещаются на глицидил, а в диметилдиацетокси- и метилдиацетоксисила-

не — лишь на 70—75%; в триметилтриацетоксисилане вообще не замещаются.

Ямамото Косукэ<sup>11</sup> и Мартин<sup>12</sup> выделили глицидилсиланы в результате реакции хлорсилоксанов с глицидолом в присутствии третичных аминов как катализаторов:



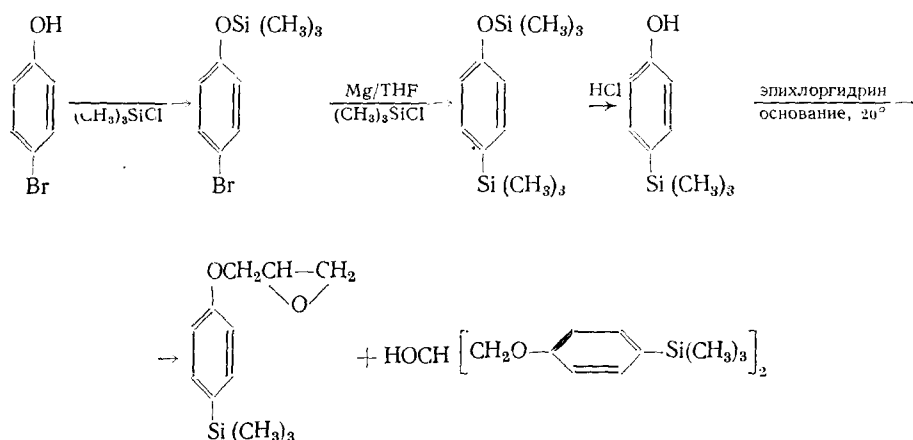
Доу и Даниель<sup>13</sup> расширили возможность получения подобных соединений кремния. Они предложили получать глицидилсиланы взаимодействием глицидного спирта или эпихлоргидрина с кремнийорганическими соединениями, содержащими при атоме кремния не только галоген, алкокси- и ацилоксигруппы, но амино-, арилокси-, гидроксильные группы. Реакция катализируется щелочью и проводится при повышенных температурах. Получаемые кремнийорганические оксипроизводные могут быть применены в качестве смол для литья или изготовления слоистых пластиков.

Глицидилсиланы — гидролитически и термически неустойчивые вещества.

#### 4. Взаимодействие эпихлоргидрина с функциональными группами в боковом радикале у атома кремния

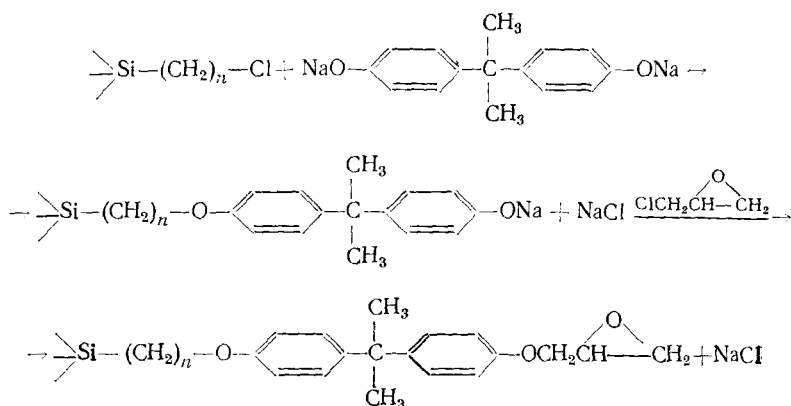
Ариловые эфиры глицидола, являющиеся продуктами взаимодействия эпихлоргидрина, оксисоединений ароматического ряда и щелочи, стали основными продуктами для получения оксидных смол. Было интересно получить кремнийорганические аналоги таких смол.

Опубликовано сообщение<sup>14</sup> о синтезе 4-триметилсилилфенилглицидилового эфира по следующей схеме:



Таким же способом синтезирован<sup>15</sup> 4-трифенилсилилфенилглицидиловый эфир.

Даниель<sup>16</sup> предложил удобный и простой метод получения интересных кремнийорганических производных глицидола:



Исходные кремнийорганические галогениды могут быть линейными, циклическими или разветвленными.

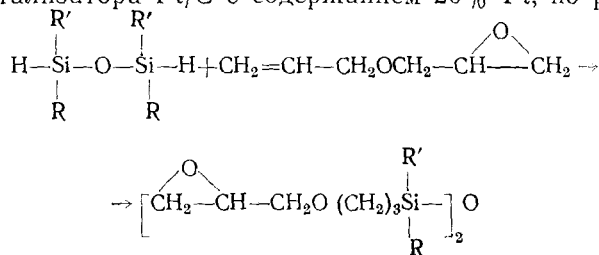
Полученные из этих мономеров полимеры, отвержденные аминами, обладают высокой стойкостью к воздействию химических веществ, отличными адгезионными свойствами, теплостойкостью. В технике они используются как изоляционные материалы. К сожалению, авторы этой работы не приводят количественных оценок свойств полимеров.

#### 5. Присоединение кремнийгидридов к ненасыщенным эпокси соединениям

Кремнийгидриды присоединяются к двойным связям эпоксиолефинов так же, как и к другим непредельным соединениям, в присутствии перекисных или платиновых катализаторов. Присоединение происходит в относительно мягких условиях и эпоксидная группа остается без изменений<sup>17</sup>.

Эта реакция применима к силанам, алкоксисиланам, ацилоксисиланам и силоксанам, но не к хлорсиланам.

Попытка выделить<sup>18</sup>  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-окиси при взаимодействии аллилглицидилового эфира с  $\text{HRR'SiOSiR'RH}$  в присутствии 0,1 *N* раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  привела к получению полимерных продуктов, по-видимому, вследствие разрыва окисного кольца. Получить такую бис-окись удалось, применяя в качестве катализатора  $\text{Pt/C}$  с содержанием 20% Pt, по реакции:



Использование различных эпоксиолефинов позволяет получать разнообразные эпоксикремнийорганические соединения. В частности, Плюддеман<sup>17</sup> получил такие соединения взаимодействием кремнийгидридов с бутадиеномоэпоксидом, аллилглицидиловым эфиром, лимоненмоноэпоксидом, винилциклогексенмоноэпоксидом и 2-аллилфенилглицидиловым эфиром. Другие авторы синтезировали эпоксиаминоорганосилоксаны<sup>18-20</sup>, хлорсодержащие кремнийорганические  $\alpha$ -окиси<sup>21</sup>, непредельные эпоксипроизводные кремния<sup>22</sup>. Полимерные продукты последних могут быть получены не только за счет раскрытия окисного кольца, но и за счет кратной связи.

Плюддеман<sup>23</sup> выделил индивидуальные циклические, разветвленные и линейные глицидилпропилсилоксаны с числом звеньев менее 6. При отверждении этих силоксанов найдено, что наибольшей твердостью, термостабильностью и ударопрочностью обладают циклические полиэпоксисиланы. Теплостойкость по Мартенсу полимеров низших эпоксисиланов ниже, чем обычных эпоксидных смол, а высших эпоксисиланов — выше.

Эпоксисилоксаны, синтезированные путем гидридного присоединения, рекомендованы в качестве активных растворителей заливочных и клеевых эпоксидных смол, в частности эпоксисиловолачных<sup>24</sup>, как составляющее фенольных<sup>25</sup>, алкидных и полиэфирных смол<sup>26</sup> для придания им большей термостойкости, в качестве модифицирующих агентов силиконовых смол для улучшения их адгезионных и механических свойств и для других целей.

В 1958 г. во Франции был освоен промышленный выпуск таких оксисоединений<sup>26</sup>.

### 6. Окисление непредельных соединений кремния

Путем окисления непредельной связи можно получать эпоксидные кремнийорганические соединения с предельно малым органическим радикалом.

В литературе описано эпоксидирование кремнийолефинов надкислотами по Прилежаеву.

Органические надкислоты являются, как известно, электрофильными реагентами, и по мере того, как усиливается нуклеофильная природа олефина при замещении атомов водорода, находящихся при двойной связи, на электронодонорные заместители, скорость реакции с органическими надкислотами значительно возрастает<sup>27</sup>.

Атом кремния, связанный с непредельной алифатической группой, должен облегчать ее окисление надкислотами.

Венде и Гезерих<sup>28</sup> на примере аллилтрифенилсилана и его аналога, 1,1,1-трифенилбутена-3, показали, что аллилтрифенилсилан взаимодействует с надбензойной кислотой с большей скоростью, чем аналогичное углеродное соединение. Повышение скорости реакции авторы объясняют появлением отрицательного заряда на двойной связи, индуцируемого атомом кремния.

В одних и тех же условиях винильное производное кремния реагирует с надкислотой (надуксусной<sup>17</sup>, надбензойной<sup>28</sup>) гораздо медленнее аллилпроизводного.

В кремнийорганических соединениях, где двойная связь удалена более чем на два углеродных атома от кремния, не сказывается влияние атома кремния на окисление ненасыщенной группы<sup>17</sup>.

Кремнийорганические соединения, содержащие две непредельные группы<sup>28</sup>, окисляются быстрее, чем содержащие одну непредельную группу.

В процессе изучения эпоксидирования надбензойной кислотой диметилдивинилсилана установлено<sup>29</sup>, что окисление первой винильной группы происходит значительно быстрее; моноокиси образуется в 5—6 раз больше, чем диокиси.

При окислении тетравинилдисилоксана легко окисляются первые две винильные группы. Гораздо медленнее окисляется третья и особенно четвертая винильная группа. При накоплении окисных циклов в молекуле устойчивость соединения понижается.

Для непредельных производных силоксанов сохраняются общие положения реакции эпоксидирования. Введение в молекулу силана элек-

трофильного фенильного радикала уменьшает реакционную способность винильной группы у атома кремния; аналогично влияет объемная триметилсилильная группа. При наличии же электронодонорного метильного радикала малого объема скорость реакции эпексидирования увеличивается<sup>30</sup>.

Скорость реакции окисления надбензойной кислотой силанов, содержащих одну непредельную группу, уменьшается в ряду: триметил- > трипропил- > триэтил- > трибензил- > трифенилалкиленсилан<sup>28</sup>.

В результате многочисленных исследований установлено<sup>31</sup>, что скорость реакции надкислот с олефинами подчиняется уравнению второго порядка (первый порядок по каждому компоненту). Из данных о кинетике реакции окисления надбензойной кислотой винильной группы в кремнийолефинах<sup>30</sup> следует, что и для кремнийорганических соединений указанная реакция имеет второй порядок и выражается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{dx}{dt} = k(C_3H_5CO_2H) \text{ (кремнеолефин)}$$

Константа скорости реакции зависит от количества и характера заместителей у реагирующей молекулы и от силы кислоты, окисляющей олефин<sup>32</sup>.

Эпексидирование непредельных соединений кремния надбензойной<sup>33-36</sup>, надфталевой<sup>37</sup>, 40%-ной надуксусной<sup>17</sup> и перокситрифторуксусной<sup>38</sup> кислотами показало, что лучшим эпексидирующим агентом является перокситрифторуксусная кислота.

Окисление надбензойной кислотой, как правило, проводят при 0—20° в течение нескольких суток.

Эпексидирование винилсилоксанов 40%-ной надуксусной кислотой в уксусной кислоте протекает очень медленно и дает совсем небольшой выход эпексидных производных (менее 20%). Важную роль играют температура и время. При повышении температуры и увеличении времени реакции растут побочные реакции разложения и значительно снижается выход эпексидированного продукта<sup>38</sup>. Поэтому следует применять наиболее активную надкислоту и определять оптимальные условия реакции.

Реакция непредельных соединений кремния с надбензойной кислотой протекает в хлороформе и  $CCl_4$  значительно быстрее, чем в других растворителях, однако применяя менее активный растворитель (эфир, тетрагидрофуран) можно исключить побочные реакции.

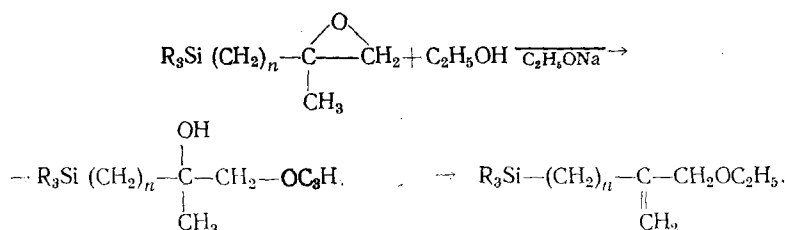
Эпексидорганосилоксаны, полученные окислением винильной группы, имеют в ИК-спектре полосы поглощения в области частот 758, 815 и 1138  $cm^{-1}$ , характерной для эпексидной группы<sup>39</sup>.

Соединения этого класса могут быть использованы в качестве пластификаторов, покрытий, адгезивов, литых смол<sup>39</sup>. Они также пригодны для придания повышенной устойчивости к истиранию покрытиям на основе силоксанов<sup>40</sup>.

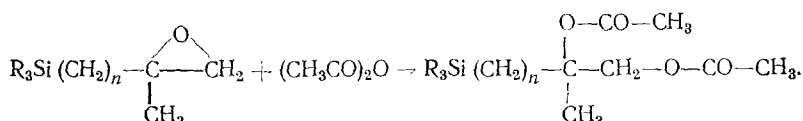
## 7. Реакции кремнийорганических эпексисоединений

Эпексидная группа в кремнийорганических соединениях вступает в характерные для нее реакции со спиртами, фенолами, кислотами, аминами и другими соединениями в присутствии соответствующих катализаторов<sup>18, 26, 41</sup>.

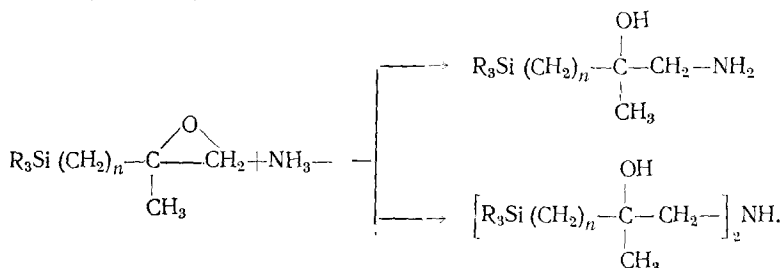
Кремнийорганические эпексисоединения при действии спиртов в присутствии алкоголятов натрия образуют эфироспирты, которые при нагревании в присутствии  $KHSO_4$  претерпевают дегидратацию с образованием непредельных кремнийорганических эфиров<sup>42</sup>.



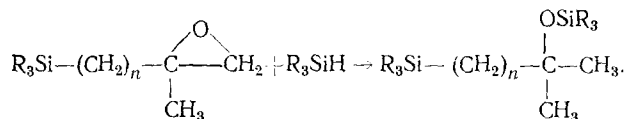
Легко протекает реакция эпоксисиланов с уксусным ангидридом с образованием кремнийорганических диацетатов:



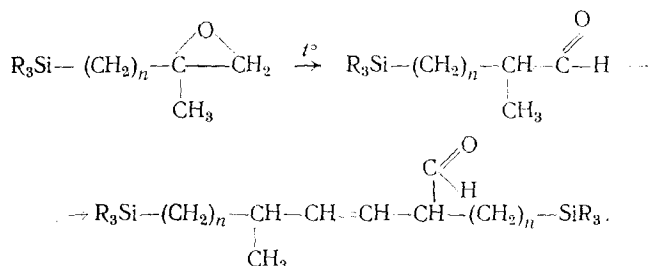
При длительном кипячении кремнийорганических оксидов с аммиаком образуются кремнийорганические моно- и диаминоспирты:



Кремнийорганические эпоксисоединения легко присоединяют кремнийгидриды с образованием простого эфира, а не спирта<sup>2</sup>:



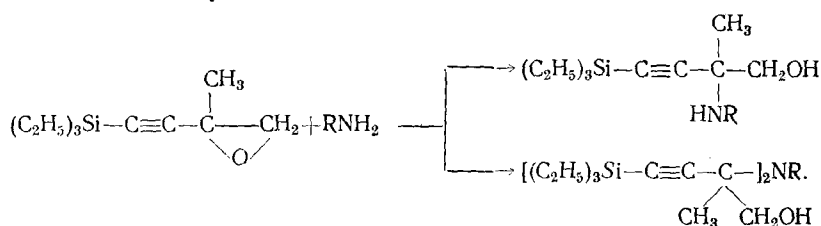
При длительном нагревании до температуры кипения (при атмосферном давлении) кремнийорганические окиси изомеризуются в альдегиды, которые затем частично претерпевают кротоновую конденсацию<sup>42</sup>:



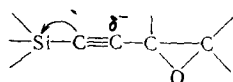
Для оценки электронного влияния атома кремния на характер примыкающей к нему эпоксидной группы исследовалось восстановление алюмогидридом лития ряда эпоксиэтилсиланов<sup>43</sup>. В монозамещенных эпоксидах обычно подвергается гидридной атаке стерически более доступный углеродный атом; при этом образуется вторичный спирт. При восстановлении эпоксиэтилсиланов однозначно с высоким выходом об-

разуется первичный спирт,  $R_3SiCH_2CH_2OH$ . Казалось, что стерические факторы должны благоприятствовать атаке на первичный атом углерода в эпоксиэтилсиланах, однако при восстановлении алюмодейтеридом лития установлено, что первичный спирт образуется при прямой атаке гидридного иона на углеродный атом, связанный с Si; такое anomальное поведение эпоксиэтилсиланов объясняется электронным влиянием атома кремния на эпоксидную группу.

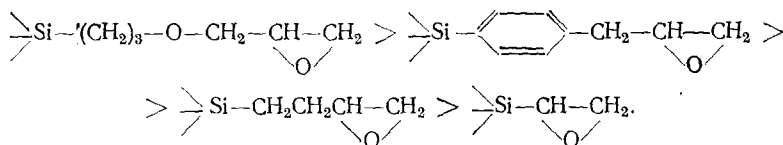
В случае кремнийорганических ацетиленовых  $\alpha$ -окисей<sup>3</sup>, где кремний находится непосредственно у тройной связи, раскрытие окисного цикла под действием алифатических аминов происходит у углеродного атома, стоящего непосредственно у тройной связи (вопреки правилу Красусского):



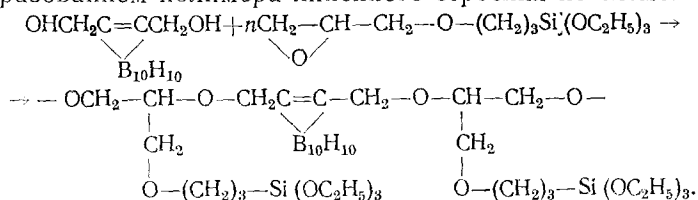
Это явление можно объяснить специфическим внутримолекулярным взаимодействием  $\pi$ -электронов тройной связи со свободной  $d$ -орбитой атома кремния, приводящим к повышению поляризуемости связи C—O со стороны более замещенного углеродного атома:



Близость атома кремния снижает активность эпоксидной группы по отношению к ароматическому амину<sup>44</sup>. По реакционной способности в присутствии ароматического амина  $H_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSi}$  при 100° кремнийорганические эпоксисоединения можно расположить в следующий ряд:



Эпоксиорганосилоксаны образуют оптически активные полимеры<sup>45</sup> в присутствии каталитической системы — металлоорганическое соединение и комплексообразователь. При изучении реакции миграционной полимеризации глицидилпропилтриэтоксисилана в присутствии бисгидроксиметилкарборана было показано<sup>46</sup>, что в первой стадии полимеризации эпоксигруппы взаимодействуют с гидроксильными группами карборана с образованием полимера линейного строения по схеме:





Во второй стадии полимеризации, когда содержание эпоксигрупп достигает минимального значения, алкоголизу подвергаются этоксигруппы; при этом продукт из вязко-жидкого становится эластичным.

В отсутствие соединений с активным водородом (амин, спирт и др.) силоксановая часть эпоксирганосилоксанов может быть подвергнута перегруппировке, катализируемой щелочью, без раскрытия оксиранового кольца<sup>17</sup>. Алкоксисилановые группы могут быть также гидролизованы в мягких условиях, не затрагивая эпоксидную часть молекулы<sup>17, 26</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bygnolf, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 883 (1956).
2. С. И. Садых-заде, Л. В. Ноздрина, А. Д. Петров, *ДАН*, **118**, 723 (1958).
3. Ф. Я. Первеев, Р. А. Богаткин, *ЖОХ*, **35**, 801 (1965).
4. Ф. Я. Первеев, Р. А. Богаткин, Там же, **40**, 1875 (1970).
5. С. И. Садых-заде, М. Мамедов, Ф. А. Гасанова, *Азерб. хим. ж.*, **1963**, № 4, 85.
6. Ф. А. Гасанова, Р. Султанов, С. И. Садых-заде, Там же, **1964**, № 4, 47.
7. Чехосл. пат. 91827 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 16П172.
8. Пат. ГДР 28737 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 21С394П.
9. В. И. Пахомов, Т. С. Баженова, Авт. свид. СССР 172496 (1965); *Бюлл. изобр.* **1965**, № 13; *РЖХим.*, **1967**, 9С281П.
10. К. А. Андрианов, В. Г. Дубровина, *ДАН*, **108**, 83 (1965).
11. Японск. пат. 3498 (1961); *РЖХим.*, **1963**, 14Т51П.
12. Ам. пат. 2730532 (1956); *РЖХим.*, **1962**, 7Л485.
13. Ам. пат. 2883395 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 14П191.
14. R. G. Neville, *J. Org. Chem.*, **25**, 1063 (1960).
15. R. G. Neville, Там же, **26**, 3031 (1961).
16. Ам. пат. 2997458 (1961); *РЖХим.*, **1963**, 13Т124П.
17. E. P. Plueddemann, G. Fanger, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2632 (1959).
18. С. И. Садых-заде, Р. Султанов, Ф. А. Гасанова, *ДАН Азерб. ССР*, **1963**, № 12, 25.
19. С. И. Садых-заде, Р. Султанов, Ф. А. Гасанова, Там же, **1964**, 6, 25.
20. С. И. Садых-заде, Р. Б. Бабаева, *Азерб. хим. ж.*, **1970**, № 5—6, 64.
21. Р. А. Султанов, И. А. Худаяров, Э. М. Халилова, С. И. Садых-заде, *Азерб. хим. ж.*, **1969**, № 6, 97.
22. С. И. Садых-заде, Р. Б. Бабаева, А. Салимов, *ЖОХ*, **36**, 695 (1966).
23. E. P. Plueddemann, *J. Chem. Engng Data*, **5**, 59 (1960).
24. Ам. пат. 3160675 (1961); *РЖХим.*, **1967**, 1661509.
25. Ам. пат. 3215648 (1962); *РЖХим.*, **1967**, 8С423П.
26. J. Rémond, *Rev. prod. chim.*, **61**, 551, 553, 555 (1958).
27. М. С. Малиновский, *Окиси олефинов и их производные*, Госхимиздат, М., 1961.
28. A. Wende, A. Gesierich, *Plaste und Kautschuk*, **8**, 399 (1961).
29. В. Ф. Мартынов, Чжоу-Цин-ли, Хуасюэ сюэбао, **26**, 14 (1960).
30. Л. В. Ноздрина, Я. И. Миндлин, К. А. Андрианов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 2100.
31. Я. К. Сыркин, И. И. Монсеев, *Усп. химии*, **39**, 423 (1960).
32. Д. Хавкинс, *Органические перекиси*, «Химия», М.—Л., 1964.
33. В. Ф. Мартынов, Чжоу-Цин-ли, Хуасюэ сюэбао, **24**, 428 (1958).
34. Ам. пат. 3057901 (1961); *РЖХим.*, **1965**, 4С241П.
35. A. E. Seneor, J. Wirth, R. G. Neville, *J. Org. Chem.*, **25**, 807 (1960).
36. A. Wende, A. Gesierich, *Plaste und Kautschuk*, **8**, 301 (1961).
37. V. Bazant, V. Matoušek, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **24**, 3758 (1959).
38. J. J. Eisch, J. T. Trainor, *J. Org. Chem.*, **28**, 487 (1963).
39. Англ. пат. 968204 (1961); *Brit. Pat Abstrs.*, **4**, N 38, 1, 8 (1964).
40. Ам. пат. 3120546 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 19Н83П.
41. E. P. Plueddemann, *J. Chem. Engng Data*, **4**, 59 (1959).
42. С. И. Садых-заде, А. Д. Петров, *Азерб. хим. ж.*, **5**, 105, (1962).
43. J. J. Eisch, J. T. Trainor, *J. Org. Chem.*, **28**, 2870 (1963).
44. W. J. Patterson, N. Bilow, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **7**, 1089 (1969).
45. Р. Н. Кханл, Н. Коинута, *Makromol. Chem.*, **134**, 253 (1970).
46. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигац, И. Г. Сарисвили, К. П. Гриневич, С. С. Беюл, *Пласт. массы*, **1966**, № 4, 19—21.