

УДК 547.324.1 : 547.441

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Л. В. Ноздрина, Я. И. Миндлин и К. А. Андреанов

В обзоре рассматриваются способы получения мономерных кремний-органических эпоксисоединений и некоторые их реакции.

— 8 —

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 кремнийгидридров к ненасыщенным эпоксисоединениям	1154
6. Окисление непредельных соединений кремния	1155
7. Реакции кремнийорганических эпоксисоединений	1156

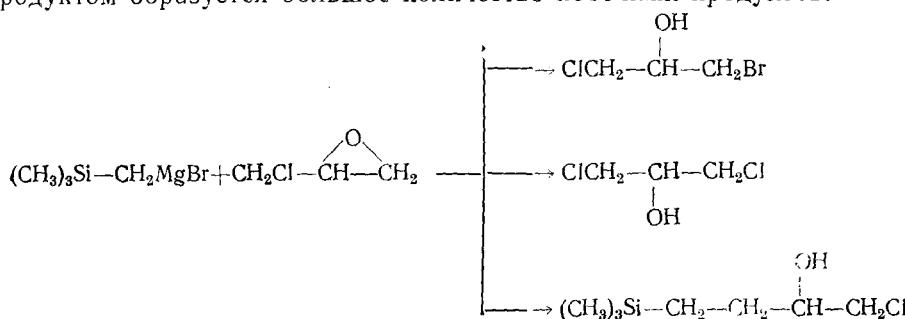
1. Введение

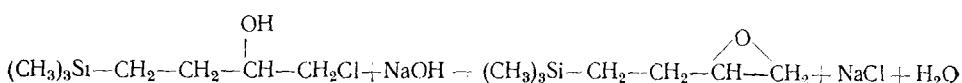
Высокая термостойкость и хорошие диэлектрические свойства обеспечили кремнийорганическим полимерам широкое применение в промышленности. Однако из-за низкой механической прочности и плохой адгезии к стеклу и металлам возможность их использования существенно ограничивается. Известно, что материалы, созданные 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 — де- гидрогалогенирование галогенгидринов в присутствии щелочных агентов.

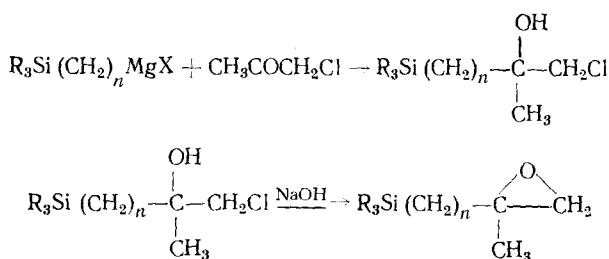
Первая окись кремнийолефинов была получена взаимодействием соответствующего реагента Гриньяра с эпихлоргидрином с последующим дегидрогалогенированием. В результате этой реакции наряду с целевым продуктом образуется большое количество побочных продуктов:





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

В работе² показана возможность получения галогенгидрина при взаимодействии реактива Гриньяра из галогенкарбосилана сmonoхлорацетоном. Однозначность этой реакции позволила получить окиси с высоким выходом по схеме:



Таким способом были получены α -окиси ацетиленового ряда^{3, 4}.

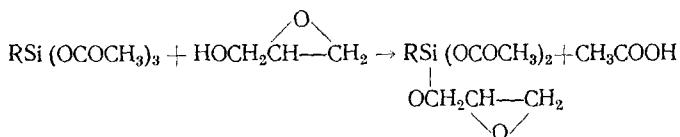
Попытка получить окись из $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ была неудачной². Едкий натр в этом случае вызывал гидролиз связи Si—C, а под действием гидрата окиси кальция исходное соединение не претерпевало никаких изменений.

Для синтеза кремнийорганических галогенгидринов был использован также способ присоединения кремнийгидридов к непредельным галогенгидринам. При взаимодействии триалкилсиланов с непредельными δ - ϵ -галогенгидринами в присутствии H_2PtCl_6 образуется как продукт присоединения по кратной связи, так и продукт дегидроконденсации. Реакция кремнийгидридов с γ - σ -непредельными галогенгидринами идет только в направлении дегидроконденсации^{5, 6}.

3. Реакции функциональных групп у атома кремния с эпоксисоединениями

Тетрааллоксисиланы (например, тетраэтоксисилан) или поликремниевые эфиры, содержащие низшие аллоксильные группы (метокси-, этокси-), переэтерифицируются полностью или частично глицидолом в вакууме при низкой температуре в присутствии катализаторов переэтерификации (алкоголятов)⁷. Полученные соединения легко отвечаются при нагревании с малениновым ангидридом, образуя полимеры с хорошими физико-механическими свойствами^{8, 9}.

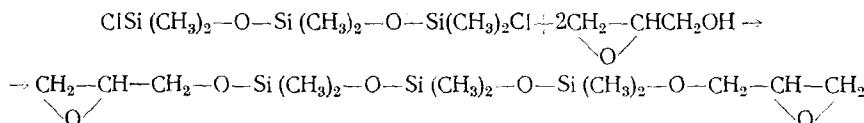
Алкилацетоксисиланы также реагируют с глицидолом¹⁰, образуя глицидные производные силанов по схеме:



С уменьшением в алкилацетоксисиланах числа ацетильных групп их замена на остатки глицидного спирта затрудняется. Так, в метилтрацетоксисилане и винилтрацетоксисилане ацетоксигруппы полностью замещаются на глицидил, а в диметилдикацетокси- и метилдикацетоксисиланах

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

Ямамото Косукэ¹¹ и Мартин¹² выделили глицидилсиланы в результате реакции хлорсилоксанов с глицидолом в присутствии третичных аминов как катализаторов:



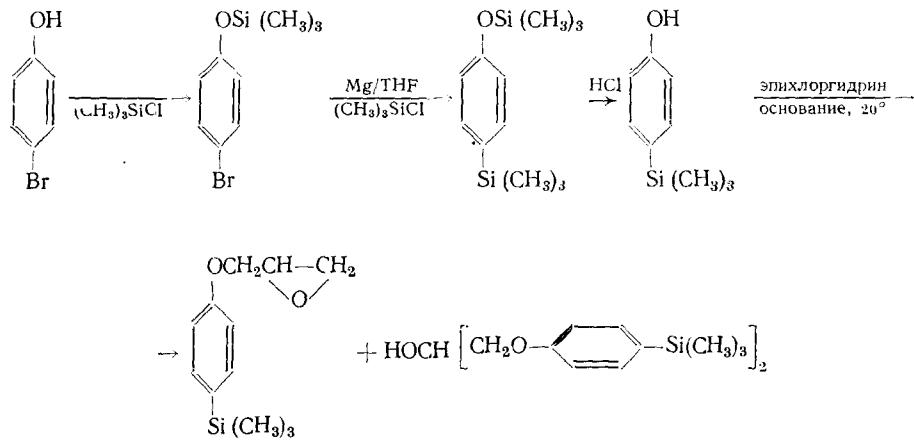
Доу и Даниель¹³ расширили возможность получения подобных соединений кремния. Они предложили получать глицидилсиланы взаимодействием глицидного спирта или эпихлоргидрина с кремнийорганическими соединениями, содержащими при атоме кремния не только галоген, алcoxи- и ацилоксигруппы, но амино-, арилокси-, гидроксильные группы. Реакция катализируется щелочью и проводится при повышенных температурах. Получаемые кремнийорганические эпокси-производные 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

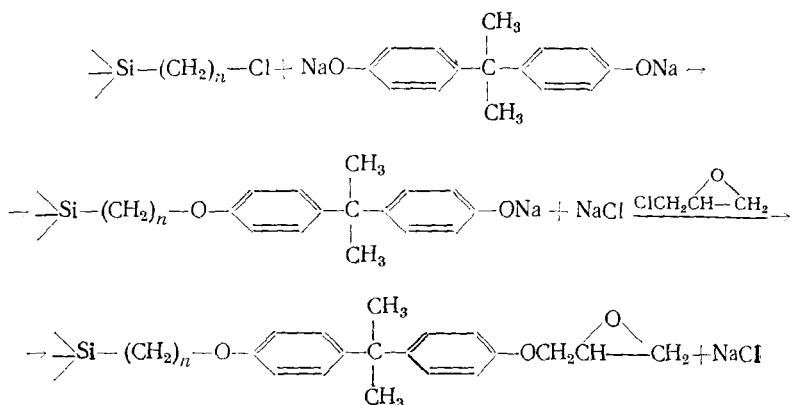
Ариловые эфиры глицидола, являющиеся продуктами взаимодействия эпихлоргидрина, оксисоединений ароматического ряда и щелочи, стали основными продуктами для получения элоксидных смол. Было интересно получить кремнийорганические аналоги таких смол.

Опубликовано сообщение¹⁴ о синтезе 4-триметилсилилфенилглицидилового эфира по следующей схеме:



Таким же способом синтезирован¹⁵ 4-трифенилсилилфенилглицидиловый эфир.

Даниэль¹⁶ предложил удобный и простой метод получения интересных кремнийорганических производных глицидола:



Исходные кремнийорганические галогениды могут быть линейными, циклическими или разветвленными.

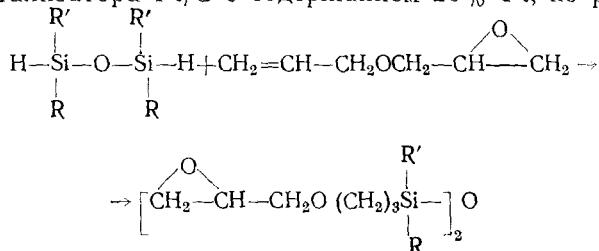
Полученные из этих мономеров полимеры, отверженные аминами, обладают высокой стойкостью к воздействию химических веществ, отличными адгезионными свойствами, теплостойкостью. В технике они используются как изоляционные материалы. К сожалению, авторы этой работы не приводят количественных оценок свойств 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 изменений¹⁷.

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

Попытка выделить¹⁸ α , ω -бис-окиси при взаимодействии аллилглицидилового эфира с $\text{HRR}'\text{SiOSiR}'\text{RH}$ в присутствии 0,1 N раствора H_2PtCl_6 привела к получению полимерных продуктов, по-видимому, вследствие разрыва окисного кольца. Получить такую бис-окись удалось, применяя в качестве катализатора Pt/C с содержанием 20% Pt, по реакции:



Использование различных эпоксиолефинов позволяет получать разнообразные эпоксикремнийорганические соединения. В частности, Плюдеман¹⁷ получил такие соединения взаимодействием кремнийгидридов с бутадиеноэпоксидом, аллилглицидиловым эфиром, лимоненоэпоксидом, винилциклогексеноэпоксидом и 2-аллилфенилглицидиловым эфиром. Другие авторы синтезировали эпоксиаминоорганосилоксаны¹⁸⁻²⁰, хлорсодержащие кремнийорганические α -окиси²¹, непредельные эпокси производные кремния²². Полимерные продукты последних могут быть получены не только за счет раскрытия окисного кольца, но и за счет кратной связи.

Плюддеман²³ 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. Термостойкость 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 kleевых эпоксидных смол, в частности эпоксиноволачных²⁴, как составляющее фенольных²⁵, алкидных и полиэфирных смол²⁶ 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 эпоксисоединений²⁶.

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 возрастает²⁷.

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

Венде и Гезерих²⁸ 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 (надуксусной¹⁷, надбензойной²⁸) гораздо медленнее аллилпроизводного.

В кремнийорганических соединениях, где двойная связь удалена более чем на два углеродных атома от кремния, не оказывается влияние атома кремния на окисление ненасыщенной группы¹⁷.

Кремнийорганические соединения, содержащие две непредельные группы²⁸, окисляются быстрее, чем содержащие одну непредельную группу.

В процессе изучения эпоксидирования надбензойной кислотой диметилдивинилсилана установлено²⁹, 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 реакционноспособность винильной группы у атома кремния; аналогично влияет объемная trimethylsilyльная группа. При наличии же электронодонорного метильного радикала малого объема скорость реакции эпоксидирования увеличивается³⁰.

Скорость реакции окисления надбензойной кислотой силанов, содержащих одну непредельную группу, уменьшается в ряду: trimethyl->трипропил->триэтил->трибензил->трифенилалкиленсилан²⁸.

В результате многочисленных исследований установлено³¹, 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 кремнийолефинах³⁰ следует, что и для кремнийорганических соединений указанная реакция имеет второй порядок и выражается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{dx}{dt} = k (C_6H_5CO_3H) \text{ (кремнеолефин)}$$

Константа скорости реакции зависит от количества и характера заместителей у реагирующей молекулы и от силы кислоты, окисляющей олефин³².

Эпоксидирование непредельных соединений кремния надбензойной³³⁻³⁶, надфталевой³⁷, 40%-ной надуксусной¹⁷ и перокситрифтруксусной³⁸ кислотами показало, что лучшим эпоксидирующими агентом является перокситрифтруксусная кислота.

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

Эпоксидирование винилсилоксанов 40%-ной надуксусной кислотой в уксусной кислоте протекает очень медленно и дает совсем небольшой выход эпоксидных производных (менее 20%). Важную роль играют температура и время. При повышении температуры и увеличении времени реакции растут побочные реакции разложения и значительно снижается выход эпоксидированного продукта³⁸. 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.

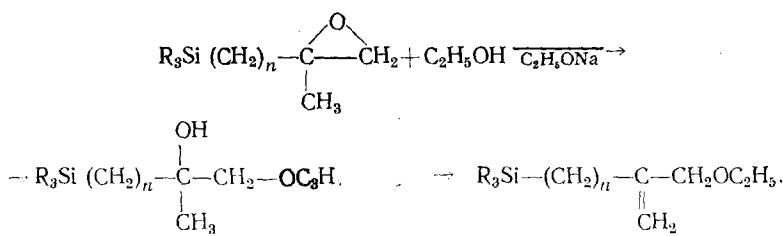
Эпоксиорганосилоксаны, полученные окислением винильной группы, имеют в ИК-спектре полосы поглощения в области частот 758, 815 и 1138 cm^{-1} , характерной для эпоксидной группы³⁹.

Соединения этого класса могут быть использованы в качестве пластикаторов, покрытий, адгезивов, литых смол³⁹. Они также пригодны для придания повышенной устойчивости к истиранию покрытиям на основе силоксанов⁴⁰.

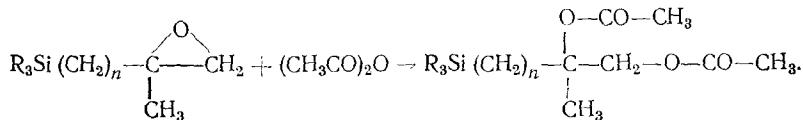
7. Реакции кремнийорганических эпоксиоединений

Эпоксидная группа в кремнийорганических соединениях вступает в характерные для нее реакции со спиртами, фенолами, кислотами, аминами и другими соединениями в присутствии соответствующих катализаторов^{18, 26, 41}.

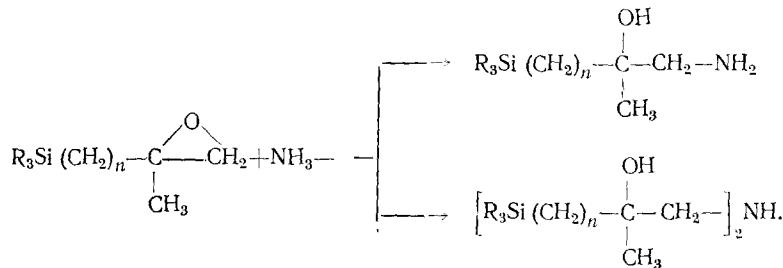
Кремнийорганические эпоксиоединения при действии спиртов в присутствии алкоголятов натрия образуют эфироспирты, которые при нагревании в присутствии $KHSO_4$ претерпевают дегидратацию с образованием непредельных кремнийорганических эфиров⁴²:



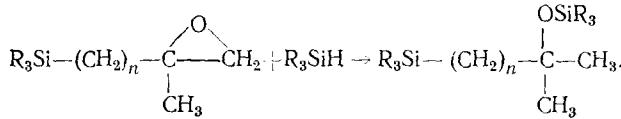
Легко протекает реакция эпоксисиланов с уксусным ангидридом с образованием кремнийорганических диацетатов:



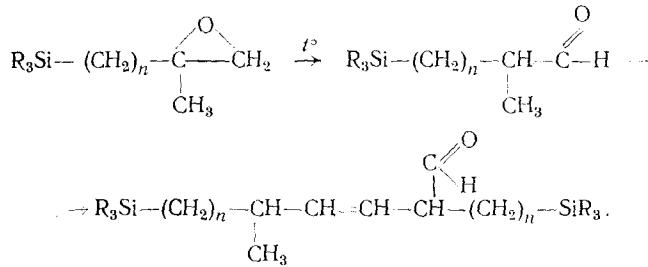
При длительном кипячении кремнийорганические окисей с аммиаком образуются кремнийорганические моно- и диаминоспирты:



Кремнийорганические эпоксиоединения легко присоединяют кремнийгидриды с образованием простого эфира, а не спирта²:



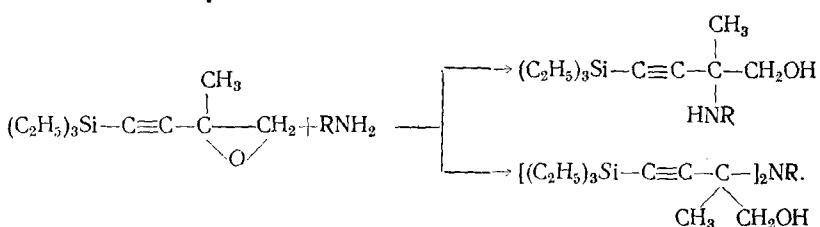
При длительном нагревании до температуры кипения (при атмосферном давлении) кремнийорганические окиси изомеризуются в альдегиды, которые затем частично претерпевают кротоновую конденсацию⁴²:



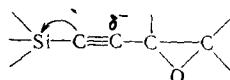
Для оценки электронного влияния атома кремния на характер призывающей к нему эпоксидной группы исследовалось восстановление алюмогидридом лития ряда эпоксиэтилсиланов⁴³. В монозамещенных эпоксидах обычно подвергается гидридной атаке стерически более доступный углеродный атом; при этом образуется вторичный 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 аномальное поведение эпоксиэтилсиланов объясняется электронным влиянием атома кремния на эпоксидную группу.

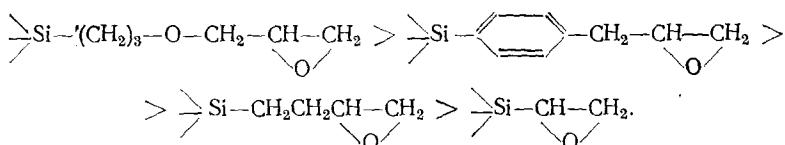
В случае кремнийорганических ацетиленовых α -окисей³, где кремний находится непосредственно у тройной связи, раскрытие окисного цикла под действием алифатических аминов происходит у углеродного атома, стоящего непосредственно у тройной связи (вопреки правилу Красусского):



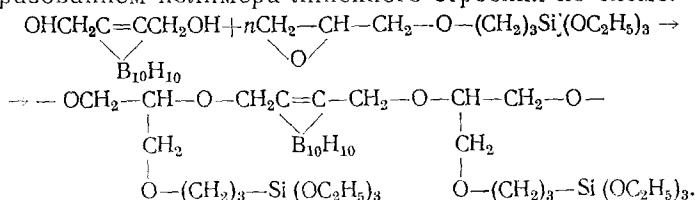
Это явление можно объяснить специфическим внутримолекулярным взаимодействием π -электронов тройной связи со свободной d -орбитой атома кремния, приводящим к повышению поляризуемости связи C—O со стороны более замещенного углеродного атома:



Близость атома кремния снижает активность эпоксидной группы по отношению к ароматическому амину⁴⁴. По реакционной способности в присутствии ароматического амина $H_2N-\text{C}_6H_4-\text{OSi}$ при 100° кремнийорганические эпоксиоединения можно расположить в следующий ряд:



Эпоксиорганосилоксаны образуют оптически активные полимеры⁴⁵ в присутствии катализитической системы — металлоганическое соединение и комплексообразователь. При изучении реакции миграционной полимеризации глицидилипропилтриоксисилана в присутствии бисгидроксиметилкарборана было показано⁴⁶, 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 эпоксиорганосилоксанов может быть подвергнута перегруппировке, катализируемой щелочью, без раскрытия оксиранового кольца¹⁷. Аллоксисилановые группы могут быть также гидролизованы в мягких условиях, не затрагивая эпоксидную часть молекулы^{17, 26}.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Grupel, Acta Chem. Scand., **10**, 883 (1956).
2. С. И. Садых-заде, Л. В. Ноздрина, А. Д. Петров, ДАН, **118**, 723 (1958).
3. Ф. Я. Первоеев, Р. А. Богаткин, ЖХХ, **35**, 801 (1965).
4. Ф. Я. Первоеев, 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**, 14П1191.
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. Rueudde mapп, 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. Худайаров, Э. М. Халилова, С. И. Садых-заде, Азерб. хим. ж., **1969**, № 6, 97.
22. С. И. Садых-заде, Р. Б. Бабаева, А. Салимов, ЖХХ, **36**, 695 (1966).
23. E. P. Rueudde mapп, 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. Моисеев, 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. Senechal, 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 Abstsrs, **4**, N 38, 1, 8 (1964).
40. Ам. пат. 3120546 (1964); РЖХим., **1965**, 19Н83П.
41. E. P. Rueudde mapп, 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. P. H. Khanh, Н. Коопман, Makromol. Chem., **134**, 253 (1970).
46. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, К. П. Гриневич, С. С. Беюл, Пласт. массы, **1966**, № 4, 19—21.