

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-55-62>

УДК 547.245

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ МЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛОКСАНОВ

Н. В. КЛИМОВА⁺, А. Г. ИВАНОВ, А. В. ЛЕБЕДЕВ, П. А. СТОРОЖЕНКО

Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ш. Энтузиастов, 38, 105118, г. Москва, Россия

Традиционные методы синтеза метил(фенил)силоксановых мономеров и олигомеров различного состава и строения в значительной степени устарели и не отвечают современным требованиям высоко технологичных производств, прежде всего по показателям многоотходности, низким выходам целевых продуктов, жёстким требованиям к коррозионной стойкости оборудования и его многочисленности. В этой связи разработка новых технологических подходов к рассматриваемому классу промышленно востребованных кремнийорганических соединений представляет собой актуальную задачу.

Цель работы — изучить управляемую ацидогидролитическую поликонденсацию метил(фенил)алкоксисиланов и силоксанов уксусной кислотой в присутствии серной кислоты и апробировать трис(пентафторфенил)боран в качестве катализатора дегидроконденсации дифенилметилгидридсилана с метилфенилалкоксисиланом и силоксаном.

Методами газожидкостной хроматографии, спектроскопии ЯМР и газовой хроматографии–масс-спектрометрии детально изучено направление гидролиза-конденсации метил(фенил)алкоксисиланов и силоксанов. Использование полученных результатов позволяет значительно упростить технологию синтеза, и повысить качество высоковакуумных жидкостей ФМ-1 и ФМ-2, применяемых для нужд микроэлектроники. В ходе проведённого исследования разработаны новые эффективные способы получения метил(фенил)олигосилоксанов линейной структуры с регулируемой длиной цепи. При применении ацидогидролитической поликонденсации выход метилфенилдиметоксисилана составляет 70% и является большим по величине, чем в известной ранее хлоридной технологии. Одновременно показана перспективность использования трис(пентафторфенил)борана для каталитического синтеза индивидуальных ди- и три-метил(фенил)силоксанов в одну стадию с выходами более 95%, а также вышших метил(фенил)силоксановых жидкостей заданного состава со значительным сокращением количества отходов.

Ключевые слова: метил(фенил)силоксаны, синтез, ацидогидролитическая поликонденсация, гидридсиланы, алкоксисиланы, трис(пентафторфенил)боран.

PERSPECTIVE TECHNOLOGIES FOR PRODUCING OLIGOMERIC METHYL(PHENYL)SILOXANES

N. V. KLIMOVA⁺, A. G. IVANOV, A. V. LEBEDEV, P. A. STOROZHENKO

State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Shosse Entuziastov, 38, 105118, Moscow, Russia

Conventional methods for the synthesis of methyl(phenyl)siloxane monomers and oligomers of variable composition and structure, have depreciatd and do not meet up-to-date requirements of high-tech industries, primarily in terms of high waste content, low productivity of target products, and stringent requirements for the corrosion resistance of equipment and its numerosity. In this regard, the development of new technological

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: nk20160412@gmail.com

approaches to the considered class of industrially demanded organosilicon compounds is an urgent problem.

The aim of the work is to study the controlled acidohydrolytic polycondensation of methyl(phenyl)alkoxysilanes and siloxanes with acetic acid in the composition of sulfuric acid and to test tris(pentafluorophenyl)borane as a catalyst for the dehydrocondensation of diphenylmethylgirdsilane with methylphenylalkoxysilane and siloxane.

The direction of hydrolysis-condensation of methyl(phenyl)alkoxysilanes and siloxanes was studied in detail by gas liquid chromatography (GLC), NMR spectroscopy, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The use of the results obtained makes it possible to significantly reduce the synthesis temperature, as well as to improve the quality of FM-1 and FM-2 high-vacuum liquids used for the needs of microelectronics requirements. In the course of the study, new methods were developed for the production of linear methyl(phenyl)oligosiloxanes with controlled fourth chain acidohydrolytic polycondensation of methylphenyldimethoxysilane under various conditions. The yield is 70% and is higher than the previous chloride technology. At the same time, the prospects of using tris(pentafluorophenyl)borane for the catalytic synthesis of individual di- and tri-methyl(phenyl)siloxanes in one stage with yields above 95%, as well as higher methyl(phenyl)siloxane liquids of a given composition with a significant reduction in the amount of waste are shown.

Keywords: methyl(phenyl)siloxanes, synthesis, acidohydrolytic polycondensation, hydrosilanes, alkoxy silanes, tris(pentafluorophenyl)borane.

Поступила в редакцию 13.06.2023

© Н. В. Климова, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко, 2023

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Климова Н. В., Иванов А. Г., Лебедев А. В., Стороженко П. А. Перспективные технологии получения олигомерных метил(фенил)силоксанов // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, № 3. С. 55–62. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-55-62>

Citation sample:

Klimova N. V., Ivanov A. G., Lebedev A. V., Storozhenko P. A. Perspektivnye tekhnologii polucheniya oligomernykh metil(fenil)siloksanov [Perspective technologies for producing oligomeric methyl(phenyl)siloxanes]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 3, pp. 55–62. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-55-62>

Литература

1. Hyde J. F., Johansson O. K., Daudt W. H., Fleming R. F., Laudenslager H. B., Roche M. P. Sodium and Potassium of Triorganosilanols // J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, no. 22, pp. 5615–5618. doi: 10.1021/ja01118a042
2. Patent 2890234 US, IPC C07F7/08, C09K3/00. Phenylmethyltrisiloxanes / Fletcher H. J., Constan G. L. Publ. 09.06.1959. 3 p.
3. Хананашвили Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998. 528 с.
4. Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Школьник О. В., Иванов А. Г. Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1995. Т. 37, № 3. С. 394–416.
5. Patent 3523131 US, IPC C07F7/0874. Process for the Production of methyl phenyl trisiloxanes / S. Sliwinski. Publ. 04.08.1970. 4 p.
6. Patent 4289891 US, IPC C07F7/08. Silicone Diffusion Pump Fluids / Brown E. D., Jr. Publ. 15.09.1981. 11 p.
7. Patent 4309557 US, IPC C07F7/08. Process for the preparation of alkyl and aryl substituted oligosiloxanes suitable for use as diffusion pump oils /

- Compton R. A., Petraitis D. J. Publ. 05.01.1982. 7 p.
8. Жунь В. И., Жунь А. Б., Шелудяков В. Д., Клейновская М. А., Поташова Г. А., Соколов Н. М. Получение метилфенилтрисилоксана // Химическая промышленность. 1987. № 7. С. 404–406.
 9. Иванов А. Г., Копылов В. М., Иванова В. Л., Ковязин В. А., Сокольская И. Б., Хазанов И. И. Получение органоалкоксисилоксанов частичным ацидолизом органоалкоксисиланов // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, № 1. С. 69–75.
 10. Иванов А. Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси(орган)-силанов и силоксанов : дис. канд. хим. Наук : 02.00.08. М., 2013. 141 с.
 11. Патент 2524342 RU, МПК C08G77/06, C08G77/18, C08G77/16. Способ получения поли(орган)(алкокси)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации / Иванов А. Г., Стороженко П. А., Поливанов А. Н., Иванова В. Л., Федотова Т. И., Кожевников Б. Е. N 2013113140/04; заявл. 26.03.2013; опубл. 27.07.2014, Бюл. N 21. 10 с.
 12. Chojnowski J., Rubinsztajn S., Cella J. A., Fortuniak W., Cypriak M., Kurjata J., Kaźmierski K. Mechanism of the $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxyxilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies // *Organometallics*, 2005, vol. 24, no. 25, pp. 6077–6084. doi:10.1021/om050563p
 13. Ahn H. W., Clarson S. J. Synthesis and Characterization of *Cis*- and *Trans*-Trimethyltriphenylcyclotrisiloxane // *J. Inorg. Organometall. Polymers*, 2001, vol. 11, no. 4, pp. 203–216. doi: 10.1023/A:1020573010257
 14. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (дата обращения: 30.05.2023).
 15. Климова Н. В., Иванов А. Г., Лебедев А. В., Грачев А. А., Кузнецова М. Г., Стороженко П. А. Дегидроконденсация арил(алкил)гидросиланов с метанолом // Химия и технология органических веществ. 2020. № 4 (16). С. 4–14. doi: 10.54468/25876724_2020_4_4

References

1. Hyde J. F., Johansson O. K., Daudt W. H., Fleming R. F., Laudenslager H. B., Roche M. P. Sodium and Potassium of Triorganosilanol. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 22, p. 5615–5618. doi: 10.1021/ja01118a042
2. Fletcher H. J., Constan G. L. Phenylmethyltrisiloxanes. Patent US, no. 2890234, 1959.
3. Khananashvili L. M. *Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerov* [Chemistry and technology of organoelement monomers and polymers]. Moscow : Khimiya Publ., 1998. 528 p.
4. Kopylov V. M., Khananashvili L. M., Shkol'nik O. V., Ivanov A. G. Gidroliticheskaya polikondensatsiya organokhlorsilanov (obzor) [Hydrolytic polycondensation of organochlorosilanes (review)]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science. Series A], 1995, vol. 37, no. 3, pp. 394–416.
5. Sliwinski S. Process for the Production of methyl phenyl trisiloxanes. Patent US, no. 3523131, 1970.
6. Brown E. D., Jr. Silicone Diffusion Pump Fluids. Patent US, no. 4289891, 1981.
7. Compton R. A., Petraitis D. J. Process for the preparation of alkyl and aryl substituted oligosiloxanes suitable for use as diffusion pump oils. Patent US, no. 4309557, 1982.
8. Zhun' V.I., Zhun' A.B., Sheludyakov V.D., Kleynovskaya M.A., Potashova G.A., Sokolov N.M. Poluchenie metilfeniltrisiloksana [Obtaining methylphenyltrisiloxane]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Industry & Chemistry], 1987, no. 7, pp. 404–406.
9. Ivanov A. G., Kopylov V. M., Ivanova V. L., Kovязин V. A., Sokol'skaya I. B., Khazanov I. I. Poluchenie organoalkoksisiloksanov chas-tichnym atsidolizom organoalkoksisilanol [Preparation of organoalkoxysiloxanes by partial acidolysis of organoalkoxysilanes]. *Zhurnal ob-shchey khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2012, vol. 82, no. 1, pp. 69–75.
10. Ivanov A. G. Upravlyayemaya atsidogidroliticheskaya polikondensatsiya alkoksi(organ)-silanol i siloksanov. Diss. kand. khim. nauk [Controlled acidohydrolytic polycondensation of alkoxy(organ)silanes and siloxanes. PhD. chem. sci. diss.]. Moscow, 2013. 141 p.
11. Ivanov A. G., Storozhenko P. A., Polivanov A. N., Ivanova V. L., Fedotova T. I., Kozhevnikov B. E. Sposob polucheniya poli(organ)(alkoksi)(gidroksi)siloksanov s zadannoy stepen'yu polikondensatsii [Method for producing poly(organ)(alkoxy)(hydroxy)siloxanes with a given degree of polycondensation]. Patent RF, no. 2524342, 2014.
12. Chojnowski J., Rubinsztajn S., Cella J. A., Fortuniak W., Cypriak M., Kurjata J., Kaźmierski K. Mechanism of the $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxyxilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies. *Organometallics*, 2005, vol. 24, no. 25, pp. 6077–6084. doi:10.1021/om050563p
13. Ahn H. W., Clarson S. J. Synthesis and Characterization of *Cis*- and *Trans*-Trimethyltriphenylcyclotrisiloxane. *J. Inorg. Organometall. Polymers*, 2001, vol. 11, no. 4, pp. 203–216. doi: 10.1023/A:1020573010257
14. NIST Chemistry WebBook. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (accessed 30 May 2023).
15. Klimova N. V., Ivanov A. G., Lebedev A. V., Grachev A. A., Kuznetsova M. G., Storozhenko P. A. Degidrokondensatsiya aril(alkil)gidrosilanol s metanolom [Dehydrocondensation of aryl(alkyl)hydrosilanes with methanol]. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Chemistry and Technology of Organic Substances], 2020, no. 4 (16), pp. 4–14. doi: 10.54468/25876724_2020_4_4