

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-52-61>

УДК 547.2

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛЭТОКСИСИЛАНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ

И. А. ФЕДОСОВ, А. Г. ИВАНОВ, А. В. ЛЕБЕДЕВ<sup>+</sup>, П. А. СТОРОЖЕНКО

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

*Известные методы синтеза метилфенилсилоксановых жидкостей, широко востребованных современной химической и электронной промышленностью, в значительной степени не отвечают требованиям высоко технологичных производств, прежде всего в силу их многостадийности. Для них характерны: низкий выход целевых продуктов, жёсткие требования к коррозионной стойкости оборудования, сложность и многообразию технологических этапов. В этой связи разработка новых технологий метилфенилсилоксановых жидкостей представляет собой актуальную задачу.*

*Цель работы — изучить возможность получения метилфенилсилоксановых жидкостей методом управляемой ацидогидролитической поликонденсации метилфенилэтоксисиланов уксусной кислотой при использовании в качестве катализаторов неорганических кислот, апробировать разработанный способ в опытно-промышленных условиях.*

*Методами газожидкостной хроматографии, спектроскопии ЯМР и газовой хроматографии–масс-спектрометрии детально изучено направление ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана, а также его сополиконденсации с трифенилсиланолом, метилдифенилсиланом, метилдифенилэтоксисиланом и симметричным тетрафенилдиметилдисилоксаном. Использование полученных результатов позволяет значительно упростить технологию синтеза и повысить качество высоко востребованных жидкостей ФМ-1, ФМ-2, ПФМС-6, продукта ТМФТ (тетраakis-олигометилфенилсилокси-титана) и олигометилфенилциклосилоксанов. В ходе проведённого исследования в спектрах <sup>1</sup>H-ЯМР обнаружен эффект значительного слабopольного сдвига сигналов резонансов протонов при увеличении концентрации олигометилфенилсилоксанов.*

**Ключевые слова:** метилфенилэтоксисиланы, трифенилсиланол, метилдифенилсилан, ацидогидролитическая поликонденсация, метилфенилсилоксановые жидкости.

## THE USE OF METHYL PHENYL ETHOXY SILANES FOR THE PRODUCTION OF METHYLPHENYLSILOXANE LIQUIDS

I. A. FEDOSOV, A. G. IVANOV, A. V. LEBEDEV<sup>+</sup>, P. A. STOROZHENKO

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

*Known methods for the synthesis of methyl(phenyl)siloxane liquids, widely used by the modern chemical and electronic industries, largely do not meet the requirements of high-tech industries, primarily due to their multistage nature. They are characterized by: low yield of target products, strict requirements for corrosion resistance of equipment, complexity and variety of technological stages. In this regard, the development of new methyl(phenyl)siloxane liquids are an urgent task.*

*The aim of the work is to study the possibility of obtaining methylphenylsiloxane liquids by controlled acidhydrolytic polycondensation of methyl(phenyl)ethoxysilanes with acetic acid when using inorganic acids as catalysts, to test the developed method in experimental industrial conditions.*

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: leanvik@yandex.ru

*The direction of acidohydrolytic polycondensation of methyl(phenyl)diethoxysilane has been studied in detail using gas-liquid chromatography, NMR spectroscopy and gas chromatography–mass spectrometry, as well as its copolycondensation with triphenyl silanol, methyldiphenylsilane, methyldiphenylethoxysilane and symmetric tetraphenyldimethyldisiloxane. The use of the obtained results makes it possible to significantly simplify the synthesis technology and improve the quality of highly demanded liquids FM-1, FM-2, PFMS-6, TMFT product and oligomethylphenylcyclosiloxanes. In the course of the study, the effect of a significant weak-field shift of proton resonance signals in the <sup>1</sup>H-NMR spectra was detected with an increase in the concentration of oligomethylphenylsiloxanes.*

**Keywords:** methyl(phenyl)ethoxysilanes, triphenylsilanol, methyldiphenylsilane, acidohydrolytic polycondensation, methylphenylsiloxane liquids.

Поступила в редакцию 19.12.2023

© И. А. Федосов, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко, 2024

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](mailto:polmattex@gmail.com)  
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

### Образец цитирования:

Федосов И. А., Иванов А. Г., Лебедев А. В., Стороженко П. А. Применение метилфенилэтоксисиланов для получения метилфенилсилоксановых жидкостей // Полимерные материалы и технологии. 2024. Т. 10, № 1. С. 52–61. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-52-61>

### Citation sample:

Fedosov I. A., Ivanov A. G., Lebedev A. V., Storozhenko P. A. Primenenie metilfeniletoksisilanov dlya polucheniya metilfenilsiloksanovykh zhidkostey [The use of methyl phenyl ethoxy silanes for the production of methylphenylsiloxane liquids]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2024, vol. 10, no. 1, pp. 52–61. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-52-61>

### Литература

- 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
- Patent 2890234 US, IPC C07F7/08, C09K3/00. Phenylmethyltrisiloxanes / Fletcher H. J., Constan G. L. Publ. 09.06.1959. 3 p.
- Хананашвили Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М. : Химия. 1998. 528 с.
- 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.
- Patent 3523131 US, IPC C07F7/0874. Process for the Production of methyl phenyl trisiloxanes / S. Sliwinski. Publ. 04.08.1970. 4 p.
- Patent 4289891 US, IPC C07F7/08. Silicone Diffusion Pump Fluids / Brown E. D., Jr. Publ. 15.09.1981. 11 p.
- 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.
- Жуль В. И., Жуль А. Б., Шелудяков В. Д., Клейновская М. А., Поташова Г. А., Соколов Н. М. Получение метилфенилтрисилоксана // Химическая промышленность. 1987, № 7, С. 404–406.
- 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, вып. 1. С. 69–75.
- Иванов А. Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси- (органосиланов и силоксанов) : автореф. дис.... канд. хим. наук. Москва, 2013. 25 с.
- Patent 2524342 RU, МПК C08G77/06, C08G77/18, C08G77/16. Способ получения поли(органосилоксанов) 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.
- 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. doi: 10.32864/polymmattech-2023-9-

3-55-62

13. Федосов И. А., Лебедев А. В., Иванов А. Г., Сторозенко П. А., Филиппов А. М. Синтез олигомерных метилфенилспироциклоксанолов // *Химия и технология органических веществ*. 2020. № 1. С. 4–12. doi: 10.54468/25876724-2020-1-4
14. Федосов И. А., Лебедев А. В., Иванов А. Г., Сторозенко П. А. Применение метилтриэтоксисилана – отхода производства метилсилана – для производства антиадгезионных смазок // *Химическая промышленность сегодня*. 2020. Т. 1, вып. 1. С. 36–41.
15. Грачев А. А., Ширяев В. И., Филатов М. Ю., Веселов А. В., Лебедев А. В., Федосов И. А., Лебедева А. Б., Шулятьева Т. И., Филиппов А. М., Сторозенко П. А. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана // *Химия и технология органических веществ*. 2017. № 2. С. 58–64. doi:10.54468/25876724-2017-2-58
16. Marsmann H. *29Si-NMR Spectroscopic Results // Oxygen-17 and Silicon-29*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 1981, pp. 65–235. (NMR Basic Principles and Progress, vol. 17). doi: 10.1007/978-3-642-87762-9\_2
17. Ahn H. W., Clarson S. J. Synthesis and Characterization of Cis- and Trans-Trimethyltri-phenylcyclotrisiloxane // *J. Inorg. Organometall. Polymers*, 2001, vol. 11, no. 4, pp. 203–216. doi: 10.1023/A:1020573010257
18. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (дата обращения: 20.10.2023).
19. Соболевский М. В., Скороходов И. В., Гриневиц К. П. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М. : Химия, 1985. С. 100–108.
20. Сторозенко П. А., Лебедев А. В., Иванов А. Г., Лебедева А. Б., Филиппов А. М., Шулятьева Т. И., Шестакова А. К., Грачев А. А., Веселов А. В. Использование ацидогидролитической поликонденсации метилфенилалкоксисиланов в синтезе олигометилфенилсилоксанов // *Химия и технология органических веществ*. 2017. № 3. С. 4–13.

## References

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, 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 organokhlorosilanov (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., Kovyazin V. A., Sokol'skaya I. B., Khazanov I. I. Poluchenie organoalkoksisiloksanov chasticnym atsidolizom organoalkoksisilanolov [Preparation of organoalkoxysiloxanes by partial acidolysis of organoalkoxysilanes]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2012, vol. 82, no. 1, pp. 69–75.
10. Ivanov A. G. Upravlyayemaya atsidogidroliticheskaya polikondensatsiya alkoksi(organo)-silanolov i siloksanov. Diss. kand. khim. nauk [Controlled acidohydrolytic polycondensation of alkoxy(organo)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(organo)(alkoksi)(gidroksi)siloksanov s zadannoy stepen'yu polikondensatsii [Method for producing poly(organo)(alkoxy)(hydroxy)siloxanes with a given degree of polycondensation]. Patent RF, no. 2524342, 2014.
12. Klimova N. V., Ivanov A. G., Lebedev A. V., Storozhenko P. A. Perspektivnyye tekhnologii polucheniya oligomernykh metil(fenil)siloksanov [Perspective technologies for producing oligomeric methyl(phenyl)siloxanes]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 3, pp. 55–62. doi: 10.32864/polymmattech-2023-9-3-55-62
13. Fedosov I. A., Lebedev A. V., Ivanov A. G., Storozhenko P. A., Filippov A. M. Sintez oligomernykh metilfenilspirociklosiloksanolov [Synthesis of oligomeric methylphenylspirocyclosiloxanols]. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Chemistry and technology of organic substances], 2020, no. 1, pp. 4–12. doi: 10.54468/25876724-2020-1-4
14. Fedosov I. A., Lebedev A. V., Ivanov A. G., Storozhenko P. A. Primenenie metiltriethoksisilana – otkhoda proizvodstva metilsilana – dlya proizvodstva antiadgезionnykh smazok [Application of methyltriethoxysilane – methylsilane production waste – for the production of anti-adhesive lubricants]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chem. industry today], 2020, vol. 1, is. 1, pp. 36–41.
15. Grachev A. A., Shiryaev V. I., Filatov M. Yu., Veselov A. V., Lebedev A. V., Fedosov I. A., Lebedeva A. B., Shulyat'eva T. I., Filippov A. M., Storozhenko P. A. Ispol'zovanie reaktiva Grin'yara dlya utilizatsii otkhodov proizvodstva metilsilana [The use of Grignard reagent for the disposal of methylsilane production waste]. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Chemistry and technology of organic substances], 2017, no. 2, pp. 58–64. doi:10.54468/25876724-2017-2-58
16. Marsmann H. *29Si-NMR Spectroscopic Results. Oxygen-17 and Silicon-29*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 1981, pp. 65–235. (NMR Basic Principles and Progress, vol. 17). doi: 10.1007/978-3-642-87762-9\_2
17. Ahn H. W., Clarson S. J. Synthesis and Characterization of Cis- and Trans-Trimethyltri-phenylcyclotrisiloxane. *J. Inorg. Organometall. Polymers*, 2001, vol. 11, no. 4, pp. 203–216. doi: 10.1023/A:1020573010257
18. NIST Chemistry WebBook. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (accessed 20.10.2023).
19. Soboлевский М. В., Скороходов И. В., Гриневиц К. П. *Oligoorganosiloksanyy. Svoystva, poluchenie, primenenie* [Olygoorganosiloxanes. Properties, production, application]. Moscow : Khimia Publ., 1985, pp. 100–108.
20. Storozhenko P. A., Lebedev A. V., Ivanov A. G., Lebedeva A. B., Filippov A. M., Shulyat'eva T. I., Shestakova A. K., Grachev A. A., Veselov A. V. Ispol'zovanie atsidogidroliticheskoy polikondensatsii metilfenilalkoksisilanolov v sinteze oligometilfenilsiloksanov [The use of acidohydrolytic polycondensation of methylphenylalkoxysilanes in synthesis oligomethylphenylsiloxanes]. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Chemistry and technology of organic substances], 2017, no. 3, pp. 4–13.