Химия и технология элементоорганических мономеров

Глухов Павел Александрович

pavglukhov@yandex.ru
vk.com/p.a.glukhov
+7-987-964-92-62
А-204, А-208, А-213

- Рекомендуемая литература

1. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров (учебник, формат djvu)
2. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие/ Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК“Наука/Интерпериодика”, 2002.-696 с.: ил.

Кремнийорганические мономеры:

1. **Органохлорсиланы**
2. Галогенированные органохлорсиланы
3. Эфиры и замещенные эфиры ортокремневой кислоты
4. Замещенные эфиры ортокремневой кислоты, содержащие аминогруппу в органическом радикале
5. Органоацетоксисиланы

2. Галогенированные органохлорсиланы

Лабораторные методы получения

1) присоединение хлористого водорода по двойной связи непредельных кремнийорганических соединений:

$$CH_2{=}CHSiCl_3 + HCl \longrightarrow ClCH_2CH_2SiCl_3$$

2) магнийорганический синтез:

$$CH_3SiCl_3 + Cl_mRMgX \xrightarrow[-MgClX]{} CH_3(Cl_mR)SiCl_2$$

R – алкил или арил; m зависит от числа атомов водорода в радикале R

3) каталитическая дегидроконденсация гидридгалогенсиланов с галогенпроизводными углеводородов, когда катализаторами служат кислоты Льюиса:

$$SiHCl_3 + C_6H_5Cl \xrightarrow[-H_2]{} ClC_6H_4SiCl_3$$

4) взаимодействие галогенидов кремния с диазометаном, протекающее в растворе диэтилового эфира при минус 45 — минус 55 °С:

$$SiCl_4 + CH_2N_2 \xrightarrow[-N_2]{} ClCH_2SiCl_3$$

Промышленный метод получения

$$\begin{matrix} RSiCl_3 \\ R_2SiCl_2 \\ R_3SiCl \end{matrix} \quad +Cl_2 \quad \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \quad \begin{matrix} (RCl_n)SiCl_3 \\ (RCl_n)_2SiCl_2 \\ (RCl_n)_3SiCl \end{matrix}$$

Непосредственное галогенирование

Получение хлорированных метилхлорсиланов

$$CH_3SiCl_3 + nCl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} (CH_{3-n}Cl_n)SiCl_3$$

$$n=1\text{-}3$$

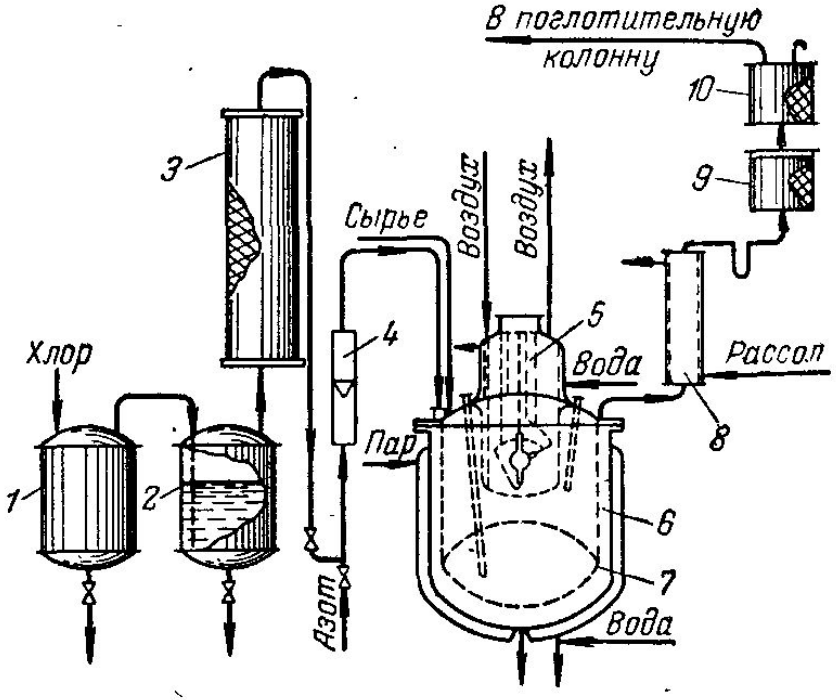

Рис. 34. Схема установки для фотохимического хлорирования метилхлорсиланов:

1, *2* — емкости; *3* — колонна, заполненная кольцами Рашига; *4* — ротаметр; *5* — световой тубус; *6* — реактор; *7* — барботер; *8* — обратный холодильник; *9* — огнепреградитель; *10* — колонна с $CaCl_2$.

Получение метилхлорметилдихлорсилано в

$$(CH_3)_2SiCl_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{инициатор}]{65-70^\circ C} CH_3(CH_2Cl)SiCl_2 + HCl$$

Процесс протекает по обычной схеме цепной реакции:

$$NC(CH_3)_2CN{=}NC(CH_3)_2CN \xrightarrow[-N_2]{} 2NC(CH_3)_2C\cdot$$

$$NC(CH_3)_2C\cdot + Cl_2 \longrightarrow NC(CH_3)_2CCl + Cl\cdot$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + Cl\cdot \xrightarrow[-HCl]{} CH_3(\dot{C}H_2)SiCl_2$$

$$CH_3(\dot{C}H_2)SiCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3(CH_2Cl)SiCl_2 + Cl\cdot \text{ и т. д.}$$

Реакция хлорирования не останавливается на этой стадии, что приводит к образованию наряду с метилхлорметилдихлорсиланом продуктов более глубокого хлорирования — метилдихлорметилдихлорсилана и метилтрихлорметилдихлорсилана:

$$CH_3(CH_2Cl)SiCl_2 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_3(CHCl_2)SiCl_2$$

$$CH_3(CHCl_2)SiCl_2 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_3(CCl_3)SiCl_2$$

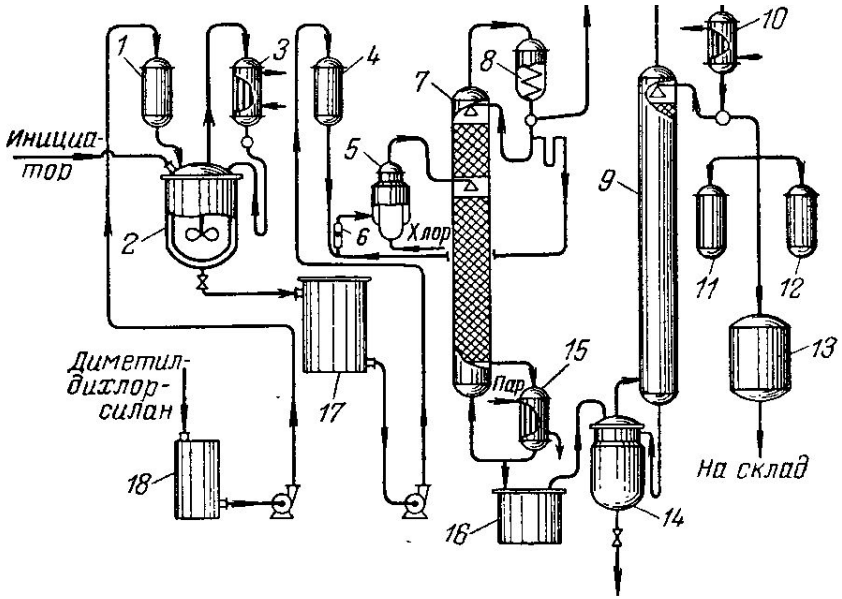

Рис. 35. Схема производства метилхлорметилдихлорсилана:

1, 4 — мерники; *2* — аппарат для приготовления раствора инициатора; *3* — обратный холодильник; *5* — хлоратор; *6* — ротаметр; *7, 9* — ректификационные колонны; *8, 10* — дефлегматоры; *11, 12, 13* — приемники; *14* — куб; *15* — кипятильник; *16, 17, 18* — емкости.

Получение хлорированных фенилхлорсиланов

$$C_6H_5Si\langle + nCl_2 \longrightarrow C_6H_{5-n}Cl_nSi\langle + nHCl$$

$$C_6H_5Si\langle + HCl \longrightarrow C_6H_6 + ClSi\langle$$

Побочная реакция

$AlCl_3 > FeCl_3 > SbCl_3$ Уменьшение активности в побочной реакции

Хлорирование фенилтрихлорсилана хлором при нагревании и в присутствии $SbCl_3$ или Fe происходит по уравнениям

$$C_6H_5SiCl_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} C_6H_4ClSiCl_3$$

$$C_6H_4ClSiCl_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} C_6H_3Cl_2SiCl_3 \text{ и т. д.}$$

и протекает по механизму электрофильного замещения атома водорода в фенильном радикале на хлор.

При использовании в качестве катализатора Fe хлор вначале взаимодействует с катализатором:

$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3 \xrightarrow{+Cl_2} [FeCl_4]^- + Cl^+$$

Образующийся при этом хлор-катион отщепляет от фенильного радикала в фенилтрихлорсилане протон и занимает его место:

$$C_6H_5SiCl_3 + Cl^+ \xrightarrow[-H^+]{} C_6H_4ClSiCl_3$$

Протон в свою очередь взаимодействует с анионом $[FeCl_4]^-$; при этом образуются хлористый водород и хлорное железо:

$$H^+ + [FeCl_4]^- \longrightarrow HCl + FeCl_3$$

Хлорирование фенилтрихлорсилана может идти с образованием продуктов и более глубокого хлорирования:

$$C_6H_4ClSiCl_3 + Cl^+ \xrightarrow[-H^+]{} C_6H_3Cl_2SiCl_3 \text{ и т. д.}$$

Наряду с процессом хлорирования протекает и ряд побочных процессов.

1. Образующийся в ходе реакции хлористый водород в присутствии $FeCl_3$ расщепляет связь $Si—C_{ар}$, приводя к образованию хлорбензолов и четыреххлористого кремния:

$$C_6H_{5-n}Cl_nSiCl_3 + HCl \longrightarrow C_6H_{6-n}Cl_n + SiCl_4$$

2. Хлорбензолы в присутствии хлорного железа в свою очередь подвергаются дальнейшему хлорированию:

$$C_6H_{6-n}Cl_n + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{FeCl_3} C_6H_{5-n}Cl_{n+1}$$

3. При недостаточной концентрации катализатора происходит присоединение хлора с образованием полихлорциклогексилтрихлорсиланов:

$$C_6H_{5-n}Cl_nSiCl_3 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_{5-n}Cl_{n+6}SiCl_3$$

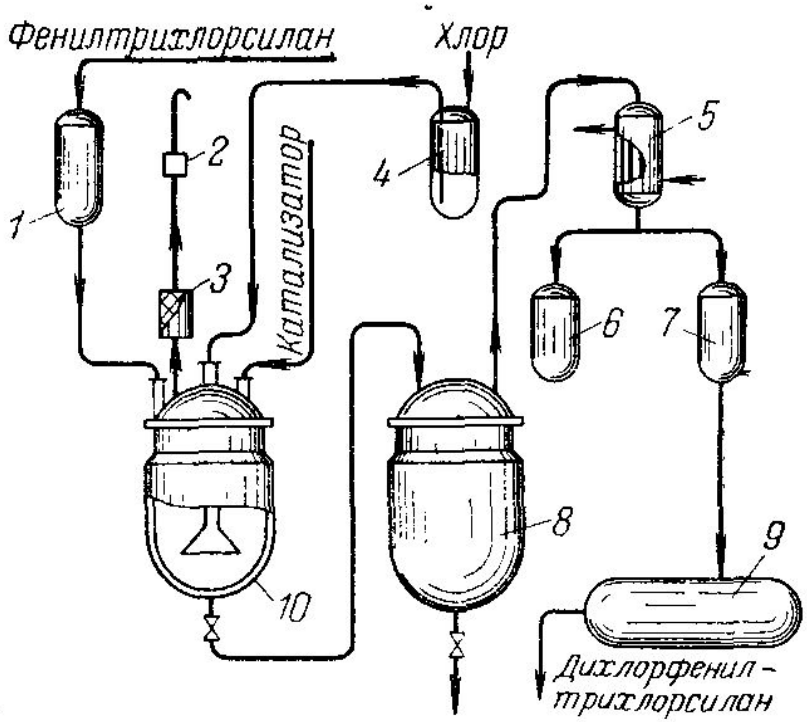

Рис. 36. Схема производства хлорированных фенилтрихлорсиланов:

1 — мерник; *2* — огнепреградитель; *3* — колонна с $CaCl_2$; *4* — ресивер; *5* — холодильник; *6*, *7* — сборники; *8* — отгонный куб; *9* — емкость дихлорфенилтрихлорсилана; *10* — хлоратор.

3. Эфиры и замещенные эфиры ортокремневой кислоты

Лабораторные методы получения

1) взаимодействие $SiCl_4$ с эфирами азотистой кислоты:

$$SiCl_4 + 4RONO \rightleftarrows (RO)_4Si + 4NOCl$$

2) действие метилового спирта на тетраизоцианатсилан:

$$4CH_3OH + Si(NCO)_4 \longrightarrow (CH_3O)_4Si + 4HNCO$$

3) реакция тетрааминосиланов со спиртами:

$$Si(NHR)_4 + 4R'OH \longrightarrow (R'O)_4Si + 4RNH_2$$

4) обменное взаимодействие тетраароксисиланов с алифатическими спиртами (или тетраалкоксисиланов с фенолами):

$$(C_6H_5O)_4Si + 4C_2H_5OH \underset{OH^-}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} (C_2H_5O)_4Si + 4C_6H_5OH$$

5) действие метилового спирта на свободный кремний или на силициды металлов в присутствии катализаторов:

$$4CH_3OH + Si \xrightarrow[-H_2]{} (CH_3O)_4Si + 2H_2$$

$$8CH_3OH + Mg_2Si \xrightarrow[-4H_2]{} (CH_3O)_4Si + 2Mg(OCH_3)_2$$

6) взаимодействие спиртов с дисульфидом кремния:

$$4ROH + SiS_2 \xrightarrow[-H_2S]{} (RO)_4Si$$

7) действие металлического натрия на алкоксихлорсиланы:

$$4Na + 2(RO)_2SiCl_2 \longrightarrow (RO)_4Si + 4NaCl + Si$$

Промышленный метод получения

$$SiCl_4 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} ROSiCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} (RO)_2SiCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} (RO)_3SiCl \xrightarrow[-HCl]{+ROH} (RO)_4Si$$

Получение тетраэтоксисилана

$$SiCl_4 \xrightarrow[-HCl]{+C_2H_5OH} C_2H_5OSiCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+C_2H_5OH} (C_2H_5O)_2SiCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+C_2H_5OH}$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_3SiCl \xrightarrow[-HCl]{+C_2H_5OH} (C_2H_5O)_4Si$$

При этом протекают и побочные процессы, приводящие в конечном счете к образованию этилсиликата:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{+HCl} C_2H_5Cl$$

$$nSiCl_4 \xrightarrow[-2(n-1)HCl]{+(n-1)H_2O} \cdots - \underset{Cl}{\overset{Cl}{Si}} - O - \underset{Cl}{\overset{Cl}{Si}} - Cl$$

$$\cdots - \underset{Cl}{\overset{Cl}{Si}} - O - \underset{Cl}{\overset{Cl}{Si}} - Cl \xrightarrow[-2(n+1)HCl]{+2(n+1)C_2H_5OH} \cdots - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - O - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - OC_2H_5$$

$$\cdots - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - O - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - OC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{+H_2O} \cdots - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - O - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - OH$$

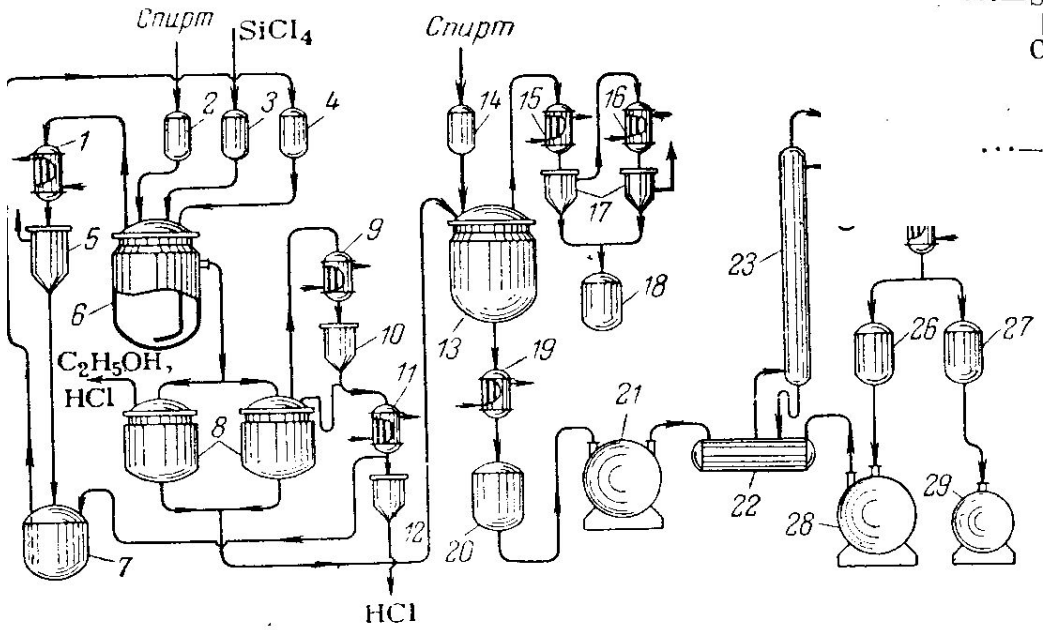

Рис. 43. Схема производства этилсиликата-32 и тетраэтоксисилана:

1, 9, 11, 15, 16, 19, 25 — холодильники; *2, 3, 4, 14* — мерники-дозаторы; *5, 10, 12, 17* — фазоразделители; *6* — эфиризатор; *7, 18* — сборники; *8* — отгонные кубы; *13* — вакуум-отгонный куб; *20* — отстойник; *21, 28, 29* — хранилища; *22* — куб; *23* — ректификационная колонна; *24* — дефлегматор; *26, 27* — приемники.

Таблица 22. **Физико-химические свойства важнейших тетраалкоксисиланов и алкилалкоксисиланов**

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3O)_4Si$	121—122	1,0232	1,3683
$(C_2H_5O)_4Si$	166,5	0,8330 (при 17 °С)	1,3852
$(C_3H_7O)_4Si$	225—227	0,9180	1,4019
$(н\text{-}C_4H_9O)_4Si$	173 (при 20 *мм рт. ст.*)	0,9130 (при 25 °С)	1,1431
$(изо\text{-}C_4H_9O)_4Si$	256—260	0,9530 (при 15 °С)	—
$(CH_2{=}CHCH_2O)_4Si$	115—116 (при 12 *мм рт. ст.*)	0,9842 (при 17 °С)	1,4329
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	151	0,9380	1,3869
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	111	0,8900	1,3839
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	75	0,7573	1,3741
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	159	0,9407	1,3853
$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	155	0,8752 (при 0 °С)	—
$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$	153	0,8414	—

Получение тетрафеноксисилана и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола

Синтез тетрафеноксисилана осуществляется реакцией четыреххлористого кремния с фенолом:

$$SiCl_4 + 4C_6H_5OH \xrightarrow[-4HCl]{} (C_6H_5O)_4Si$$

Реакцию целесообразно проводить в среде растворителя — толуола и с небольшим количеством (0,2—0,5 вес. %) катализатора — диметилформамида, что позволяет снизить температуру до 120 °С и сократить время синтеза в 6 раз.

1,3-Бис-(трифеноксисилокси)-бензол можно получить путем переэтерификации тетрафеноксисилана резорцином при 220—300 °С:

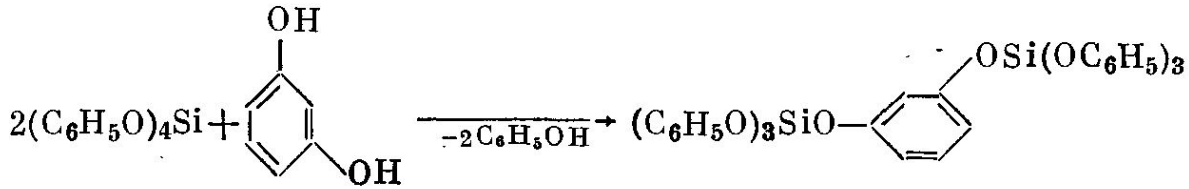

Таблица 23. **Физико-химические свойства некоторых тетраароксисиланов и их производных**

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С
$(C_6H_5O)_4Si$	415—420	48—49
$(1\text{-}CH_3C_6H_4O)_4Si$	338—342 (при 0,2 *мм рт. ст.*)	140
$(2\text{-}CH_3C_6H_4O)_4Si$	347—351 (при 0,2 *мм рт. ст.*)	83
$C_6H_5Si(OC_6H_5)_3$	248 (при 13 *мм рт. ст.*)	40
$(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2$	—	70—71
$[(C_6H_5O)_3Si]_2C_6H_4$	240 (при 10 *мм рт. ст.*)	—

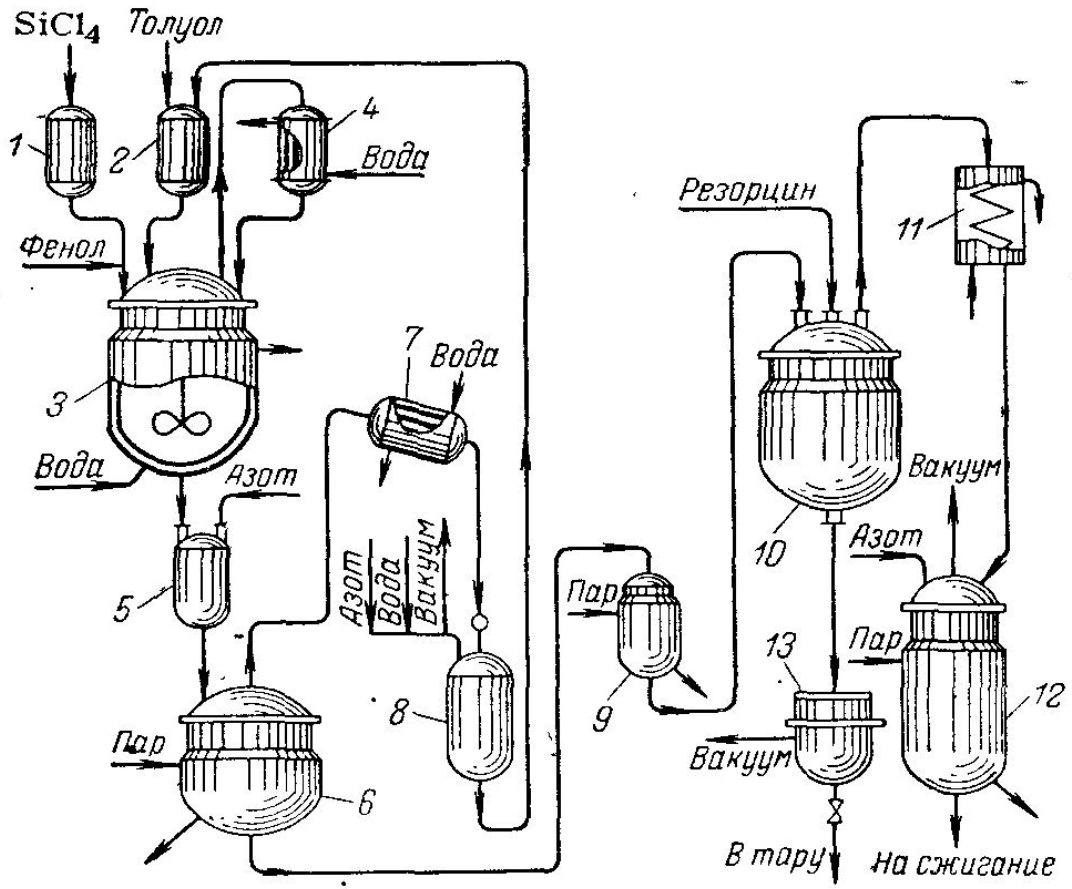

Рис. 47. Схема производства тетрафеноксисилана и 1,3-бис-(трифеноксисилокси)-бензола:

1, 2 — мерники; *3* — эфиризатор; *4, 11* — обратные холодильники; *5, 8, 9* — сборники; *6* — отгонный куб; *7* — прямой холодильник; *10* — аппарат для переэтерификации; *12* — приемник; *13* — нутч-фильтр.

4. Эфиры и замещенные эфиры ортокремневой

$$CH_3(ClCH_2)SiCl_2 + 2C_2H_5OH \xrightarrow[-2HCl]{} CH_3(ClCH_2)Si(OC_2H_5)_2$$

Хлор в хлоралкильном радикале можно заместить лишь в том случае, если действовать алкоголятами металлов. Тогда замещаются как атомы хлора, находящиеся у кремния, так и атомы хлора в хлоралкильном радикале:

$$CH_3(ClCH_2)SiCl_2 + 3RONa \xrightarrow[-3NaCl]{} CH_3(ROCH_2)Si(OR)_2$$

На второй стадии — при взаимодействии метилхлорметилдиэтоксисилана с анилином атомы хлора в хлорметильном радикале замещаются на фениламинную группу и образуется метилфениламинометилдиэтоксисилан:

$$CH_3(ClCH_2)Si(OC_2H_5)_2 + 2C_6H_5NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3(C_6H_5NHCH_2)Si(OC_2H_5)_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

Таблица 24. **Физико-химические свойства замещенных эфиров ортокремневой кислоты, содержащих аминогруппу в органическом радикале**

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$NH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	93 (при 26 *мм рт. ст.*)	0,9550 (при 25 °С)	1,4080 (при 25 °С)
$NH_2-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	68 (при 3 *мм рт. ст.*)	0,9506	1,4225
$NH_2-(CH_2)_4-Si(OC_2H_5)_3$	123—124 (при 15 *мм рт. ст.*)	0,9340 (при 25 °С)	1,4222 (при 25 °С)
$CH_3NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	95 (при 20 *мм рт. ст.*)	0,9560	1,4082
$(C_2H_5)_2NCH_2Si(OC_2H_5)_3$	196—198	0,9100	1,4167
$[C_2H_5(C_6H_5)NCH_2]CH_3Si(OCH_3)_2$	151—154 (при 23 *мм рт. ст.*)	1,0240	1,5131
$(CH_3)(NH_2CH_2)Si(OC_2H_5)_2$	65,7 (при 24 *мм рт. ст.*)	0,9140—0,9160 (при 25 °С)	1,4120—1,4126 (при 25 °С)
$CH_3[NH_2-(CH_2)_3-]Si(OC_2H_5)_2$	85—88 (при 8 *мм рт. ст.*)	0,9162	1,4272
$CH_3[NH_2-(CH_2)_4-]Si(OC_2H_5)_2$	115—116 (при 29 *мм рт. ст.*)	0,9125 (при 25 °С)	1,4320
$CH_3(C_2H_5NHCH_2)Si(OC_2H_5)_2$	180—181 (при 757 *мм рт. ст.*)	0,8870	1,4120
$CH_3(C_6H_5NHCH_2)Si(OC_2H_5)_2$	152—153 (при 16 *мм рт. ст.*)	1,0020	1,4975

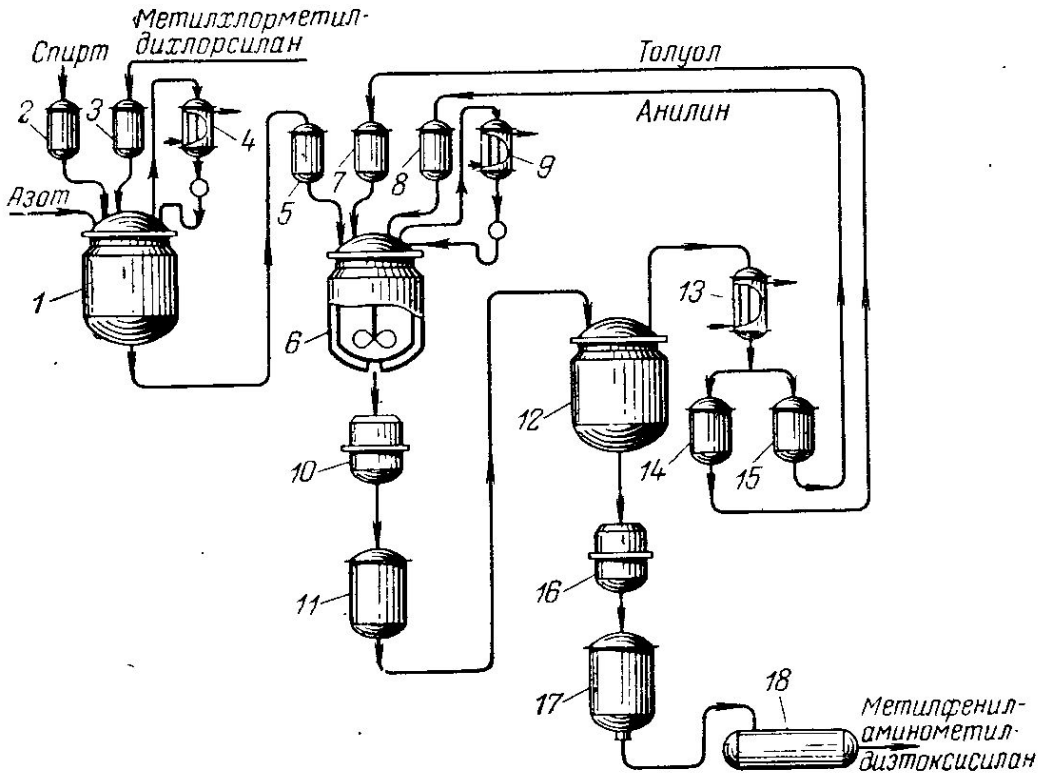

Рис. 48. Схема производства метилфениламинометилдиэтоксисилана:

1 — эфиризатор; *2*, *3*, *5*, *7*, *8* — мерники; *4*, *9*, *13* — холодильники; *6* — реактор; *10*, *16* — нутч-фильтры; *11*, *17* — сборники-отстойники; *12* — отгонный куб; *14*, *15* — приемники; *18* — хранилище.

5. Органоацетоксисиланы

1) Взаимодействие хлорсиланов с уксусным ангидридом

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)(CH_3CO)_2O \longrightarrow R_nSi(OCOCH_3)_{4-n} + (4-n)CH_3COCl$$

2) Взаимодействие хлорсиланов с ацетатами металлов

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)CH_3COOK \longrightarrow R_nSi(OCOCH_3)_{4-n} + KCl$$

Получение метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида

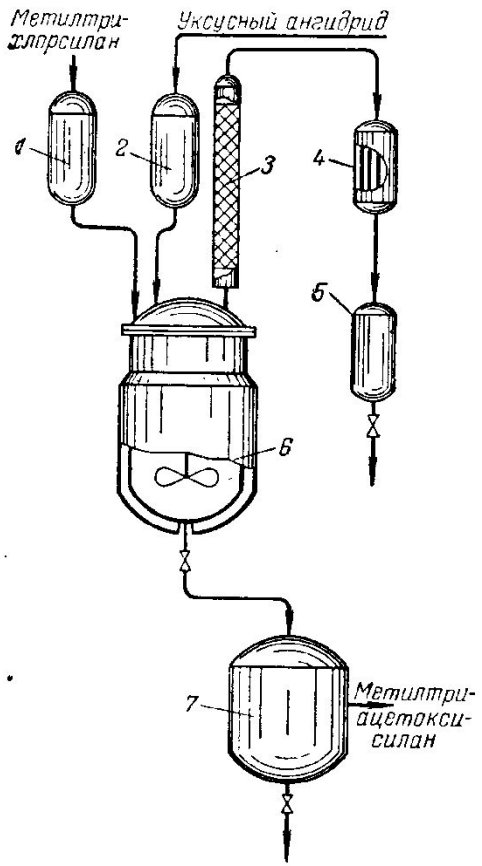

Рис. 50. Схема установки по получению метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида:
1, 2 — мерники; *3* — ректификационная колонна; *4* — холодильник; *5* — приемник; *6* — реактор; *7* — сборник.

Получение метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия

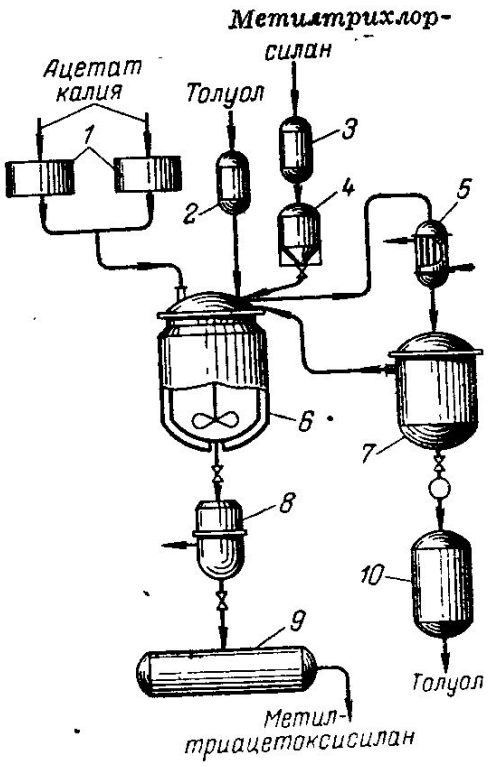

Рис. 51. Схема производства метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия:
1 — вакуум-сушильные шкафы; *2, 3, 4* — мерники; *5* — холодильник; *6* — реактор; *7, 9, 10* — сборники; *8* — нутч-фильтр.

Таблица 25. **Физико-химические свойства ацил- и орга**

Соединение	Т. кип., °С
$Si(OCOCH_3)_4$	148 (при 5—6 *мм рт. ст.*)
$CH_3Si(OCOCH_3)_3$	84—90 (при 10 *мм рт. ст.*)
$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	165 (при 750 *мм рт. ст.*)
$(CH_3)_3SiOCOCH_3$	102,5—103 (при 740 *мм рт. ст.*)
$Si(OCOC_2H_5)_4$	—
$C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$	107,5—108,5 (при 8 *мм рт. ст.*)
$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	192—193
$(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$	173,4
$(C_6H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	176—178 (при 3 *мм рт. ст.*)
$(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$	—