

Химия и технология элементоорганических мономеров

Глухов Павел Александрович

pavglukhov@yandex.ru

vk.com/p.a.glukhov

+7-987-964-92-62

A-204, A-208, A-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

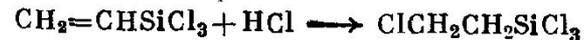
2. Галогенированные

органохлорсиланы

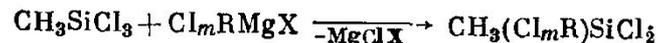
Лабораторные методы

получения

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

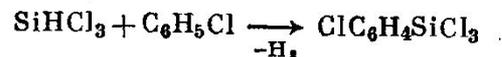


2) магниорганический синтез:

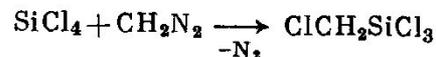


R – алкил или арил; m зависит от числа атомов водорода в радикале R

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

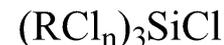
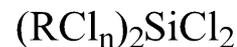
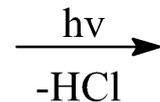
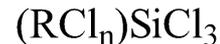


4) взаимодействие галогенидов кремния с диазометаном, протекающее в растворе диэтилового эфира при минус 45 — минус 55 °С:



Промышленный метод

получения



*Непосредственное
галогенирование*

Получение хлорированных метилхлорсиланов

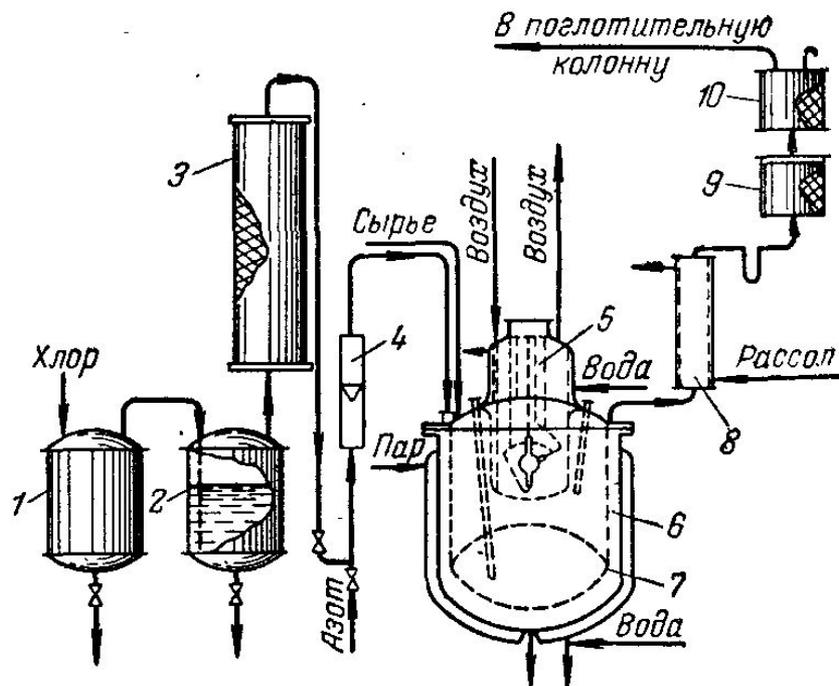
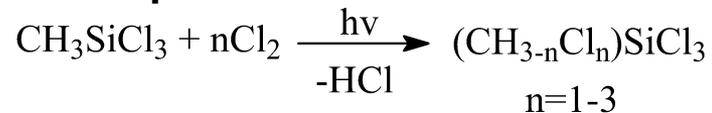
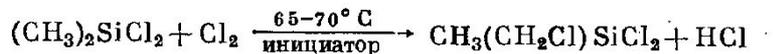


Рис. 34. Схема установки для фотохимического хлорирования метилхлорсиланов:

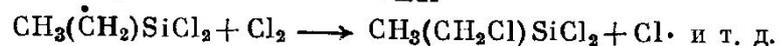
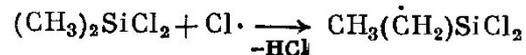
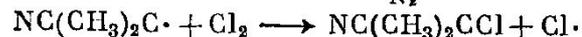
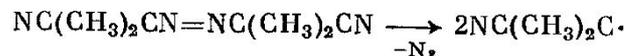
1, 2 — емкости; 3 — колонна, заполненная кольцами Рашига; 4 — ротаметр; 5 — световой тубус; 6 — реактор; 7 — барботер; 8 — обратный холодильник; 9 — огнепреградитель; 10 — колонна с CaCl_2 .

Получение метилхлорметилдихлорсилано

В



Процесс протекает по обычной схеме цепной реакции:



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

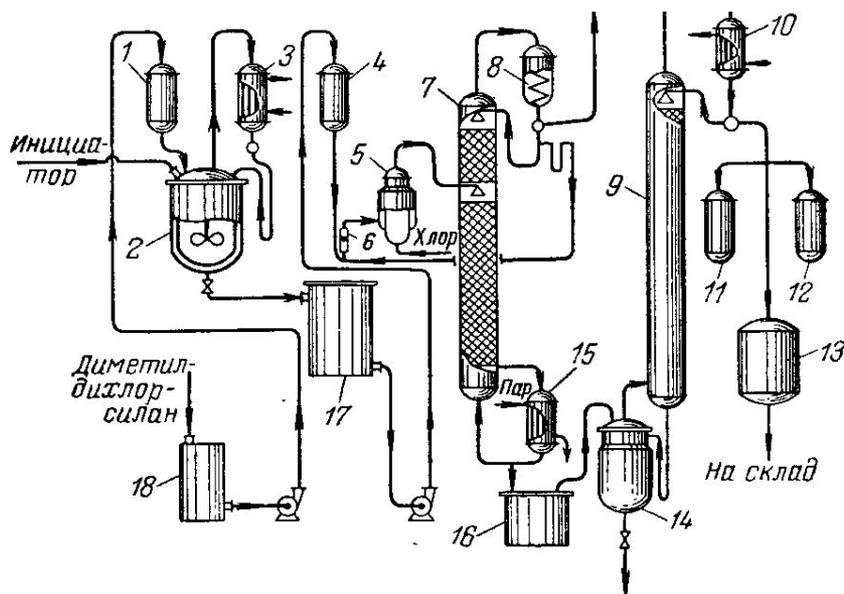
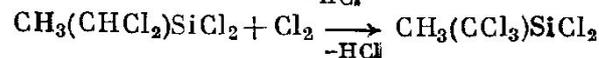
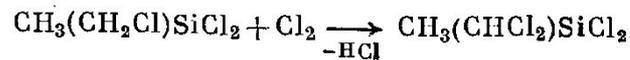
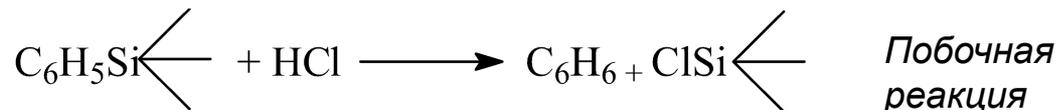
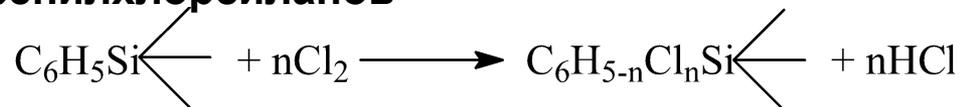


Рис. 35. Схема производства метилхлорметилдихлорсилана:

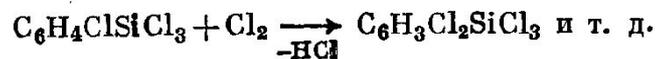
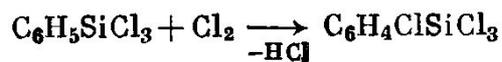
1, 4 — мерники; 2 — аппарат для приготовления раствора инициатора; 3 — обратный холодильник; 5 — хлоратор; 6 — ротаметр; 7, 9 — ректификационные колонны; 8, 10 — дефлегматоры; 11, 12, 13 — приемники; 14 — куб; 15 — кипятыльник; 16, 17, 18 — емкости.

Получение хлорированных фенилхлорсиланов



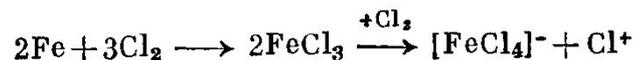
$\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_3$ Уменьшение активности в побочной реакции

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

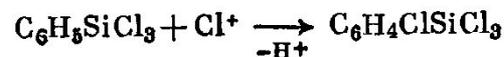


и протекает по механизму электрофильного замещения атома водорода в фенильном радикале на хлор.

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



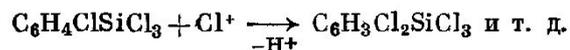
Образующийся при этом хлор-катион отщепляет от фенильного радикала в фенилтрихлорсилане протон и занимает его место:



Протон в свою очередь взаимодействует с анионом $[\text{FeCl}_4]^-$; при этом образуются хлористый водород и хлорное железо:

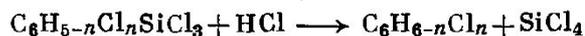


Хлорирование фенилтрихлорсилана может идти с образованием продуктов и более глубокого хлорирования:



Наряду с процессом хлорирования протекает и ряд побочных процессов.

1. Образующийся в ходе реакции хлористый водород в присутствии FeCl_3 расщепляет связь $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$, приводя к образованию хлорбензолов и четыреххлористого кремния:



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



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

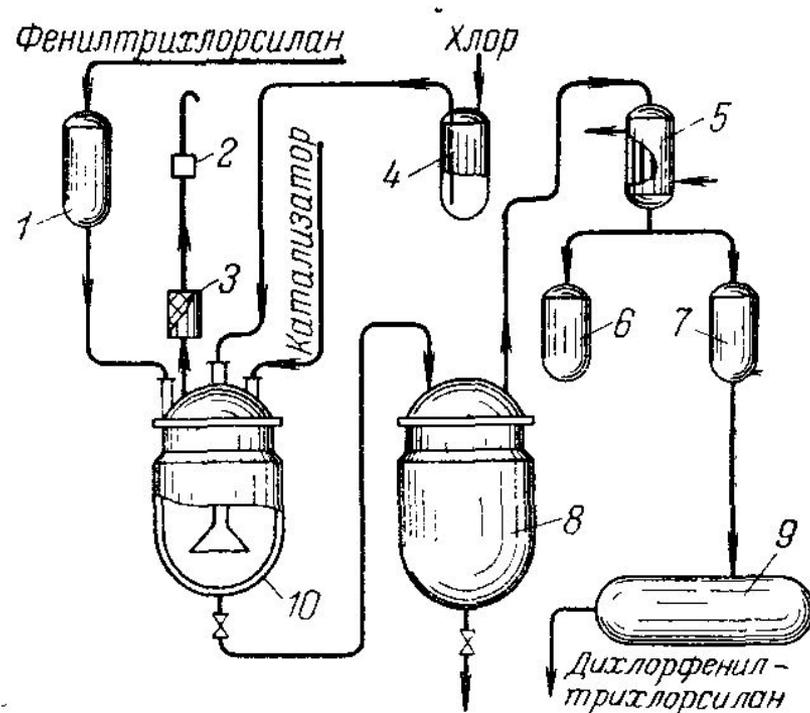
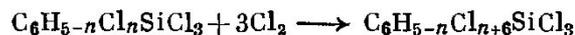


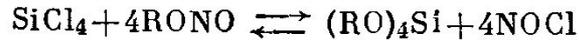
Рис. 36. Схема производства хлорированных фенилтрихлорсиланов:

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

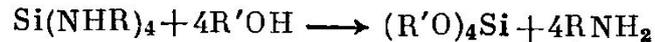
1) взаимодействие SiCl_4 с эфирами азотистой кислоты:



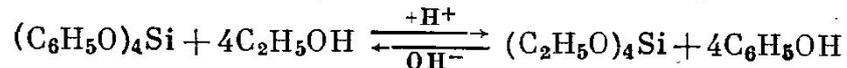
2) действие метилового спирта на тетраизоцианатсилан:



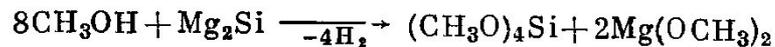
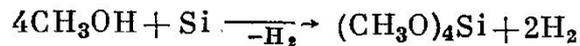
3) реакция тетрааминсиланов со спиртами:



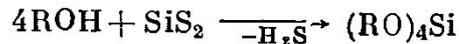
4) обменное взаимодействие тетраароксисиланов с алифатическими спиртами (или тетраалкоксисиланов с фенолами):



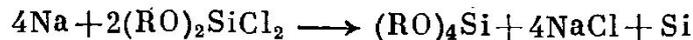
5) действие метилового спирта на свободный кремний или на силициды металлов в присутствии катализаторов:



6) взаимодействие спиртов с дисульфидом кремния:



7) действие металлического натрия на алкоксихлорсиланы:

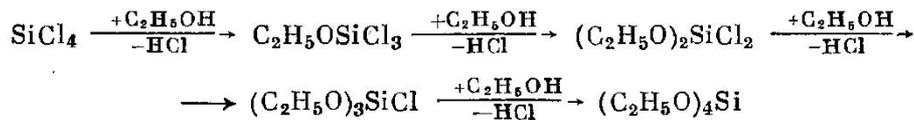


Промышленный метод

получения



Получение тетраэтоксисилана



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

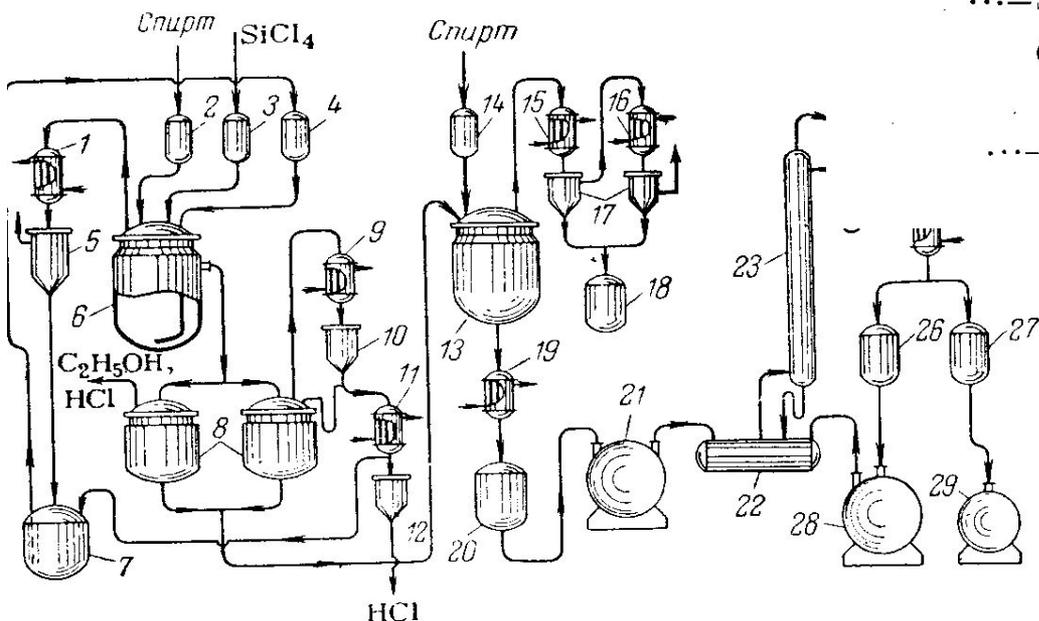
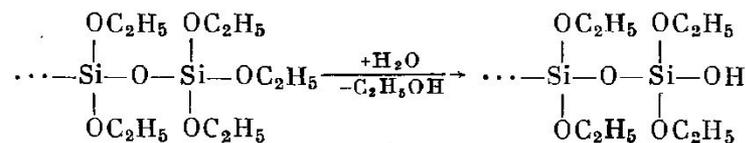
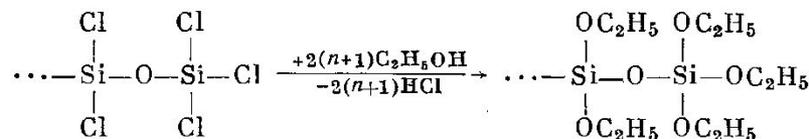
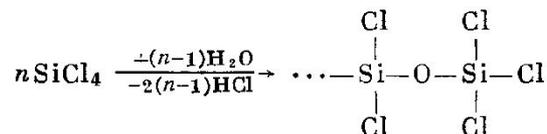
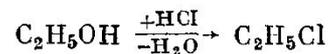


Рис. 43. Схема производства этилсиликата-32 и тетраэтоксисилана:

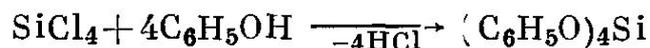
1, 9, 11, 15, 16, 19, 25 — холодильники; 2, 3, 4, 14 — мерники-дозаторы; 5, 10, 12, 17 — фазоразделители; 6 — эфиризатор; 7, 18 — сборники; 8 — отгонные кубы; 13 — вакуум-отгонный куб; 20 — отстойник; 21, 28, 29 — хранилища; 22 — куб; 23 — ректификационная колонна; 24 — дефлегматор; 26, 27 — приемники.

Таблица 22. Физико-химические свойства важнейших тетраалкоксисиланов и алкилалкоксисиланов

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	121—122	1,0232	1,3683
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	166,5	0,8330	1,3852
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$	225—227	(при -17 °С) 0,9180	1,4019
$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	173 (при 20 мм рт. ст.)	0,9130	1,1431
$(\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	256—260	(при 25 °С) 0,9530	—
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_4\text{Si}$	115—116 (при 12 мм рт. ст.)	(при 15 °С) 0,9842	1,4329
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	151	(при 17 °С) 0,9380	1,3869
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	111	0,8900	1,3839
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	75	0,7573	1,3741
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	159	0,9407	1,3853
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	155	0,8752	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	153	(при 0 °С) 0,8414	—

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

Синтез тетрафеноксисилана осуществляется реакцией четыреххлористого кремния с фенолом:



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:

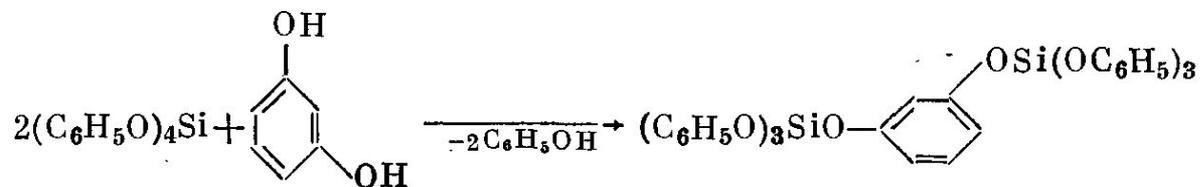


Таблица 23. Физико-химические свойства некоторых тетраароксисиланов и их производных

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	415—420	48—49
$(1\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Si}$	338—342 (при 0,2 мм рт. ст.)	140
$(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Si}$	347—351 (при 0,2 мм рт. ст.)	83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	248 (при 13 мм рт. ст.)	40
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	—	70—71
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$	240 (при 10 мм рт. ст.)	—

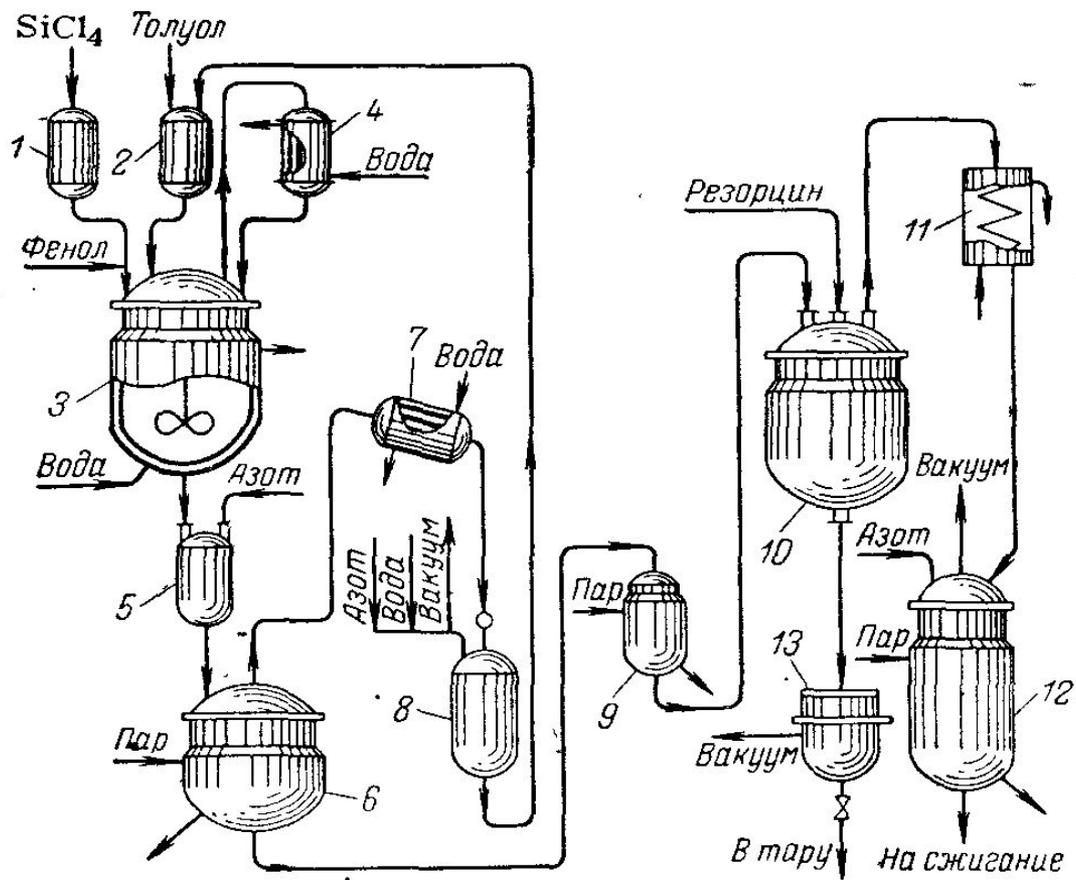
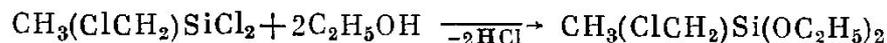


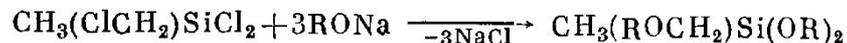
Рис. 47. Схема производства тетрафторосилана и 1,3-бис-(трифтороксилокси)-бензола:

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



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



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

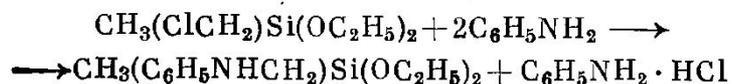


Таблица 24. Физико-химические свойства замещенных эфиров ортокремневой кислоты, содержащих аминогруппу в органическом радикале

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	93 (при 26 мм рт. ст.)	0,9550 (при 25 °С)	1,4080 (при 25 °С)
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	68 (при 3 мм рт. ст.)	0,9506	1,4225
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	123—124 (при 15 мм рт. ст.)	0,9340 (при 25 °С)	1,4222 (при 25 °С)
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	95 (при 20 мм рт. ст.)	0,9560	1,4082
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	196—198	0,9100	1,4167
$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_2]\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	151—154 (при 23 мм рт. ст.)	1,0240	1,5131
$(\text{CH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	65,7 (при 24 мм рт. ст.)	0,9140— 0,9160 (при 25 °С)	1,4120— 1,4126 (при 25 °С)
$\text{CH}_3[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	85—88 (при 8 мм рт. ст.)	0,9162	1,4272
$\text{CH}_3[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	115—116 (при 29 мм рт. ст.)	0,9125 (при 25 °С)	1,4320
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	180—181 (при 757 мм рт. ст.)	0,8870	1,4120
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	152—153 (при 16 мм рт. ст.)	1,0020	1,4975

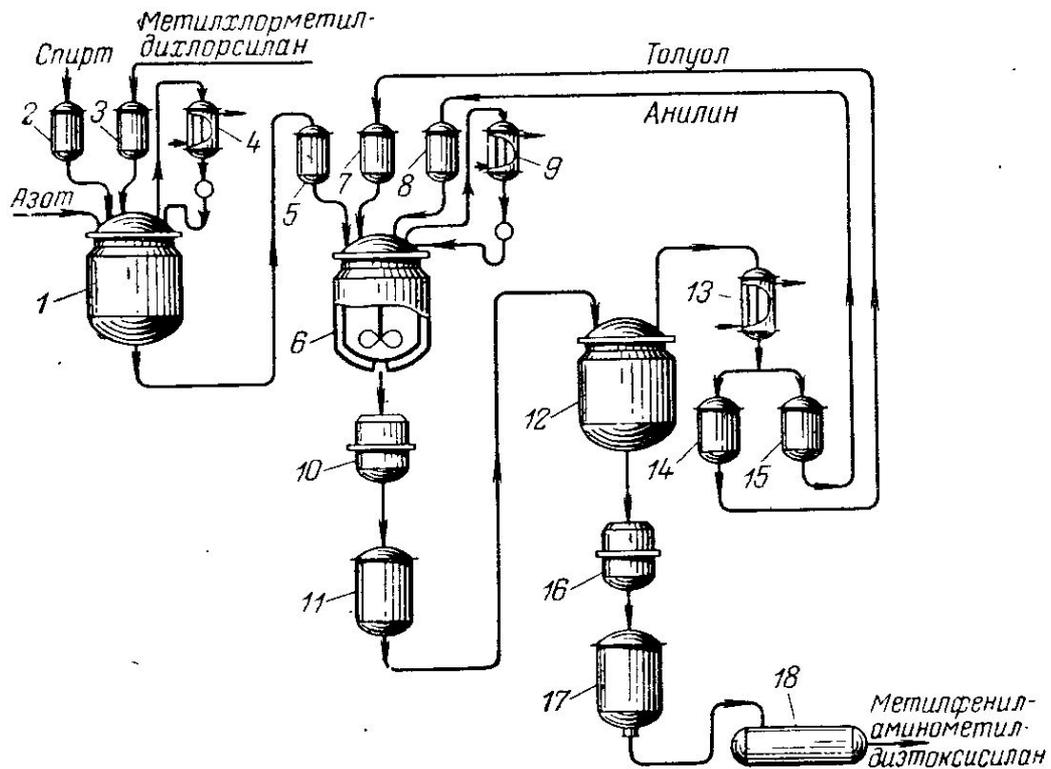


Рис. 48. Схема производства метилфениламинометилдиэтоксисилана:

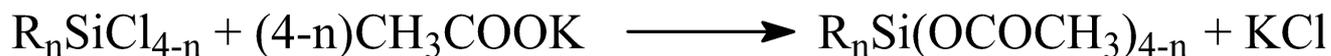
1 — эфиризатор; 2, 3, 5, 7, 8 — мерники; 4, 9, 13 — холодильники; 6 — реактор; 10, 16 — нутч-фильтры; 11, 17 — сборники-отстойники; 12 — отгонный куб; 14, 15 — приемники; 18 — хранилище.

5. Органоацетоксисилан

1) ^ыВзаимодействие хлорсиланов с уксусным ангидридом



2) Взаимодействие хлорсиланов с ацетатами металлов



Получение метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида

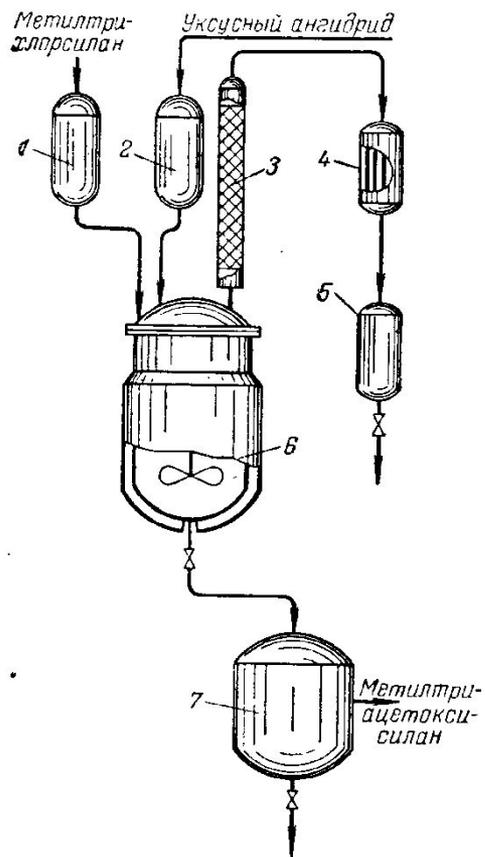


Рис. 50. Схема установки по получению метилтриацетоксисилана с помощью уксусного ангидрида: 1, 2 — мерники; 3 — ректификационная колонна; 4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — реактор; 7 — сборник.

Получение метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия

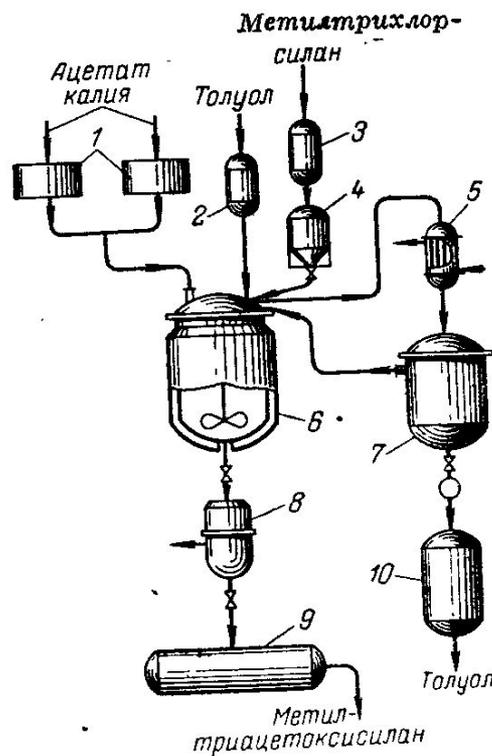


Рис. 51. Схема производства метилтриацетоксисилана с помощью ацетата калия:

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
$\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$	148 (при 5—6 мм рт. ст.)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	84—90 (при 10 мм рт. ст.)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	165 (при 750 мм рт. ст.)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3$	102,5—103 (при 740 мм рт. ст.)
$\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_4$	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	107,5—108,5 (при 8 мм рт. ст.)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	192—193
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCOCH}_3$	173,4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	176—178 (при 3 мм рт. ст.)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCOCH}_3$	—