

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВА ВИКТОРИЯ ВИКТОРОВНА



**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И МОНОМЕРНЫХ
ГЕТЕРОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ
ФРАГМЕНТЫ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Владивосток – 2005

Работа выполнена в Дальневосточном государственном университете.

Научный руководитель: Аликовский А.В., кандидат химических наук,
доцент

Официальные оппоненты: Чернов Н.Ф., доктор химических наук,
профессор
Щеголихина Н.А., кандидат химических наук,
доцент

Ведущая организация: Иркутский институт химии им. А.Е. Фавор-
ского СО РАН

Защита состоится « 26 » октября 2005 г. в 15 час. на заседании диссертацион-
ного совета в Дальневосточном государственном университете по адресу:
690600, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ДВГУ
(г. Владивосток, ул. Мордовцева, 12).

Автореферат разослан 22 сентября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



— И.В. Свистунова

Актуальность работы Гетеросилоксаны находят широкое применение в современной технике, используются для получения материалов различного функционального назначения. Они являются прекрасными синтонами в органическом и элементоорганическом синтезе, могут быть использованы как носители для иммобилизации лекарственных средств различного действия. Их эксплуатационные характеристики часто напрямую связаны с природой вводимого гетероатома. Гетеросилоксаны, содержащие германийорганические блоки в своем составе, используются в медицине для лечения аллергических заболеваний, легочного фиброза, могут быть перспективными для создания полифункциональных защитных покрытий. Кроме того, они обладают необычными электрическими свойствами и являются электротранспортирующими и светодиодными материалами. Поэтому исследование процессов полимерообразования, разработка эффективных методов синтеза гетеросилоксанов, содержащих германийорганические фрагменты, несомненно, являются актуальными.

Целью данной работы являлось разработка простых и доступных методов синтеза гетеросилоксанов, содержащих германийорганические фрагменты, как полимерного, так и мономерного характера, на основе ди- и трифункциональных производных кремния и исследование их свойств.

Научная новизна и практическая значимость Получены неописанные в литературе германосилоксаны полимерного, олигомерного и мономерного характера. Разработаны методы синтеза соединений и оптимизированы условия их проведения. Определены факторы, влияющие на формирование гетеросилоксанового фрагмента. Изучены взаимодействия синтезированных гетеросилоксанов с бутанолом, приводящие к образованию мономерных функциональных гетеросилоксанов. Выявлено влияние состава и строения исходных соединений на характер и выход мономеров. Показана возможность синтеза дибутоксиорганилсилоксиды - и трибутилгерманов в одну стадию.

Апробация Материалы диссертации докладывались на региональной естественнонаучной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Владивосток, 2002, 2005 гг.), 3-м Международном симпозиуме "Химия и химическое образование" (Владивосток, 2003), IV Международном симпозиуме "Петербургские встречи" (Санкт-Петербург, 2002). По результатам исследований опубликовано две статьи в центральной печати и трое тезисов.

Структура диссертации Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста и включает 13 таблиц и 49 рисунков. Она состоит из введения, трех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы, который насчитывает 160 работ отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе представлен краткий литературный обзор методов синтеза полиметаллоорганоилоксанов, зависимость физических и химических свойств гетеросилоксанов от вида гетероатомов, входящих в их структуру и сведения о методах синтеза гетеросилоксанов, содержащих германийорганические фрагменты.

Во второй главе представлены результаты проведенных нами исследований. Первый раздел посвящен синтезу гетеросилоксанов, содержащих германийорганические фрагменты, взаимодействием солей щелочных металлов фенилсиланолов с хлоридами бутилгермания различной степени замещения. Второй - синтезу и исследованию свойств гетеросилоксанов, полученных расщеплением силоксановой связи в полиорганилсилоксанах под действием органических оксидов германия. Третий раздел посвящен взаимодействию синтезированных полигетеросилоксанов с бутиловым спиртом и исследованию полученных мономерных полифункциональных гетеросилоксанов.

В третьей главе описаны методики проведенных экспериментов и методы анализа полученных германоорганилсилоксанов.

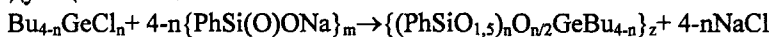
Данная работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования А03.-2.11-251 (2003 г.) и гранта ректора ДВГУ (2004 г.).

Основное содержание работы

2.1 Синтез гетеросилоксанов, содержащих германийорганические фрагменты, взаимодействием солей щелочных металлов фенилсиланолов с хлоридами бутилгермания различной степени замещения.

Согласно литературным данным, одним из самых распространенных методов синтеза полигетеросилоксанов в настоящее время является взаимодействие галогенидов металлов с органилсиликонатами натрия.

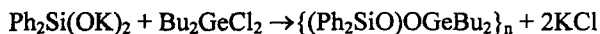
Взаимодействием фенилсиликоната натрия с хлоридами бутилгермания были получены неописанные ранее полибутилгерманофенилсилоксаны по следующей схеме:



где $n=1,2$

Мольные соотношения исходных реагентов и данные элементного анализа продуктов синтезов 1-2 приведены в таблице 1. Для предотвращения нежелательных побочных процессов, вызванных гидролизом исходных соединений, в данном методе в качестве одного из растворителей использован диметилсульфоксид (ДМСО). Данные фракционирования полимеров и ИК спектроскопии показывают, что полигетеросилоксаны, полученные на основе трибутил- и дибутилхлоридов германия, неоднородны как по составу, так и по строению. В обоих случаях наблюдается примерно одинаковое отклонение соотношения кремния к германию во фракциях, что может быть связано как с неоднородностью по составу самого исходного полифенилсиликоната натрия, так и с тем, что, по-видимому, окончательное формирование полимерной структуры происходило под действием повышенных температур, когда защитное действие ДМСО снималось.

Для исследования возможности получения полимеров линейного строения с аналогичным органическим обрамлением у атома кремния нами было исследовано взаимодействие дибутилхлорида германия с дифенилсиландиолом калия по схеме:



**Данные элементного анализа гетеросилоксанов, полученных взаимодействием органилсилоксанов
щелочных металлов с бутилхлоридами германия**

Таблица 1

№	исходные реагенты	продукты реакции	Si/Ge исх.	a=Si/Ge пол.	выход по Ge, %	найдено, %		вычислено, %	
						Si	Ge	Si	Ge
1	[PhSi(O)ONa] _n Bu ₃ GeCl	{(PhSiO _{1,5}) _n O _{0,5} GeBu ₃ } _n фр.1 фр.2	1.0	1.0	99.2	7.0	18.9	7.3	19.0
				1.4	57.0	9.1	16.9	9.1	16.8
				0.6	38.0	4.8	21.9	5.1	22.1
2	[PhSi(O)ONa] _n Bu ₂ GeCl ₂	{(PhSiO _{1,5}) _n OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	2.0	2.0	84.3	12.0	15.7	12.2	15.8
				2.5	59.5	13.1	13.5	13.3	13.8
				1.2	37.4	9.1	19.7	9.4	20.3
3	Ph ₂ Si(OK) ₂ *2.3 H ₂ O Bu ₂ GeCl ₂	{(Ph ₂ SiO) _n OGeBu ₂ } ₂	1.0	1.0	98.6	6.7	17.9	7.0	18.1
4	Ph ₂ Si(OK) ₂ *2.3 H ₂ O Bu ₂ GeCl ₂	{(Ph ₂ SiO) _n OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	1.0	1.0	98.3	6.9	18.0	7.0	18.1
				1.1	56.6	7.2	17.1	7.3	17.3
				0.9	42.4	6.6	19.2	6.6	19.0

Данные элементного анализа продуктов синтезов 3-4 приведены в таблице 1. В результате вакуумной перегонки с $T_{\text{кип.}}=195-198^{\circ}\text{C} / 10^{-2}$ мм.рт.ст. было выделено соединение с практически количественным выходом. Основываясь на данных элементного анализа, гель - проникающей хроматографии (ГПХ), ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии можно сделать вывод о том, что полученное вещество является циклическим соединением следующего состава $(\text{Bu}_2\text{GeOSiPh}_2\text{O})_2$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в данных условиях реакция протекает не с образованием полимера, а с образованием циклического продукта, что не исключается вышеприведенной схемой взаимодействия реагентов.

С целью уменьшения возможности образования циклических продуктов реакции (синтез 4) нами была уменьшена в два раза концентрация реагирующих веществ. В результате этого был выделен полидисперсный полимер, который по данным фракционирования практически однороден по составу.

2.2 Синтез полигетеросилоксанов, содержащих германийорганические фрагменты, расщеплением силоксановой связи в полиорганилсилоксанах под действием бутилоксидов германия.

Одним из путей формирования гетеросилоксановой структуры являются реакции расщепления силоксановой связи под действием оксидов элементов. Ранее было показано, что алкилоксиды олова, подобно гидроксиду натрия, способны расщеплять силоксановую связь с образованием соответствующих полигетеросилоксанов. Склонность к такому расщеплению, вероятно, связана с тем, что наличие алифатических радикалов у атома олова способствует увеличению эффективного заряда на атоме кислорода и в этом отношении алкилоксиды олова подобны оксидам и гидроксидам щелочных металлов.

Таблица 2

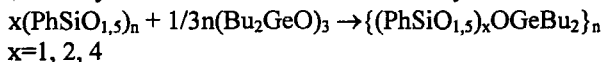
**Данные расчета эффективных зарядов атомов
по методу Б.В. Некрасова**

Формула соединения	Заряд атома металла	Заряд атома кислорода	Полярность связи М-О
Na_2O	0.685	-1.370	0.685
NaOH	0.777	-1.004	0.777
SnO_2	1.845	-0.922	0.461
GeO_2	0.416	-0.833	0.416
$(\text{Bu}_2\text{SnO})_m$	1.406	-1.023	0.512
$(\text{Bu}_2\text{GeO})_m$	0.462	-0.924	0.462
$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$	1.301	-1.063	0.532
$(\text{Bu}_3\text{Ge})_2\text{O}$	0.486	-0.936	0.468

Для выяснения реакционной способности бутилоксидов германия в этом взаимодействии нами был проведен расчет формальных зарядов атомов для алкилоксидов германия на основе статистических значений электроотрицательностей элементов по эмпирическому методу, предложенному Б.В. Не-

красовым. Полученные значения сравнивались с аналогичными параметрами таких известных нуклеофильных расщепляющих агентов силоксановой связи как оксид и гидроксид натрия. Из приведенных данных (таблица 2) видно, что значение эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода у алкилосидов германия, содержащих два и три алифатических радикала у атома металла, приближается, но несколько не достигает аналогичных значений для оксида и гидроксида натрия. Расчеты были проведены в рамках одного метода, поэтому их сравнение, на наш взгляд, вполне корректно.

Проведенные нами эксперименты показали, что взаимодействие дибутилоксида германия с полифенилсилесквиоксаном легко протекает в среде кипящего толуола в течение 22 часов по следующей схеме:

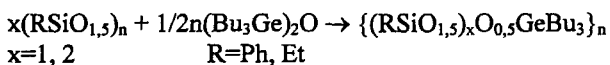


Мольные соотношения исходных реагентов и элементный анализ полученных соединений приведены в таблице 3. Их молекулярная масса, по данным гель - проникающей хроматографии, ≥ 5000 , в их составе отсутствуют низкомолекулярные соединения.

Выход полимеров количественный, соотношение кремния к германию равно исходному. Фракционирование полимеров методом дробного осаждения в системе толуол- этанол показало, что они неоднородны по составу. Если сравнивать два полимера аналогичного элементного состава (синтез 2 и 6), то большая неоднородность наблюдается у полимера, полученного расщеплением силоксановой связи по сравнению с продуктом синтеза 2.

В ИК спектрах полимеров в области проявления силоксановой связи $1000-1100 \text{ см}^{-1}$ поглощение имеет менее сложную колебательную структуру по сравнению с ранее описанными полимерами, что свидетельствует об их более регулярном строении. По мере увеличения содержания кремния в полимерах колебательная структура в этой области усложняется. Наличие максимумов в области 1030 см^{-1} говорит о преобладании шестичленных циклических структурных фрагментов.

Взаимодействие гексабутилдигерманоксида с полиорганилсилесквиоксанами в различных мольных соотношениях описывается следующей схемой:



В среде кипящего толуола в течение длительного времени оно не протекало даже при добавлении щелочного катализатора. Увеличение температуры до 170°C и проведение синтеза в блоке привело к тому что, по данным ГПХ, максимум, отвечающий исходному гексабутилдигерманоксиду, снижается с течением времени и полностью отсутствует на гель - хроматограмме для синтезов 8, 10 – через 33 часа, а для синтезов 9, 11-через 40 часов. Аналогичное взаимодействие с использованием гексабутилдиоксидана и полифенилсилесквиоксана в тех же условиях заканчивается через 17 часов.

Молекулярные массы всех полученных соединений ≥ 5000 Выход полимеров количественный, соотношение кремния к германию равно вводимому

**Данные элементного анализа гетеросилоксанов, полученных расщеплением силоксановой связи
органилсилоксанов под действием алкилоксидов германия**

Таблица 3

№	исходные реагенты	продукты реакции	Si/Ge исх.	a=Si/Ge пол.	выход по Ge, %	найдено, %		вычислено, %	
						Si	Ge	Si	Ge
5	(PhSiO _{1,5}) _n (Bu ₂ GeO) ₃	{(PhSiO _{1,5}) _a OGeBu ₂ } _n	1.0	1.0	97.4	8.4	21.7	8.4	21.9
		фр.1		1.9	23.2	11.7	15.6	11.9	16.2
		фр.2		0.6	78.2	6.4	25.2	6.0	25.9
6	(PhSiO _{1,5}) _n (Bu ₂ GeO) ₃	{(PhSiO _{1,5}) _a OGeBu ₂ } _n	2.0	2.0	97.4	12.0	15.7	12.2	15.8
		фр.1		1.2	90.8	9.2	21.2	9.4	20.3
		фр.2		12.0	7.8	18.8	3.8	19.2	4.1
7	(PhSiO _{1,5}) _n (Bu ₂ GeO) ₃	{(PhSiO _{1,5}) _a OGeBu ₂ } _n	4.0	4.0	97.6	15.4	10.0	15.6	10.1
		фр.1		4.4	51.0	16.1	9.5	16.0	9.4
		фр.2		3.6	46.0	14.9	10.7	15.1	10.9
8	(PhSiO _{1,5}) _n (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(PhSiO _{1,5}) _a O _{0,5} GeBu ₃ } _n	1.0	1.0	97.0	7.4	18.5	7.4	19.1
		фр.1		1.6	34.5	10.1	16.4	9.8	15.9
		фр.2		0.7	65.4	5.6	20.7	5.7	21.2
9	(EtSiO _{1,5}) _n (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(EtSiO _{1,5}) _a O _{0,5} GeBu ₃ } _n	1.0	1.0	97.0	8.3	21.2	8.4	21.8
		фр.1		1.2	47.7	10.0	21.0	9.6	20.8
		фр.2		0.8	51.1	6.8	22.5	7.0	22.9
10	(PhSiO _{1,5}) _n (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(PhSiO _{1,5}) _a O _{0,5} GeBu ₃ } _n	2.0	2.0	98.5	10.4	14.0	11.0	14.2
		фр.1		4.7	12.8	14.4	7.8	15.3	8.5
		фр.2		1.4	86.1	8.3	16.0	9.0	16.8
11	(EtSiO _{1,5}) _n (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(EtSiO _{1,5}) _a O _{0,5} GeBu ₃ } _n	2.0	2.0	98.9	13.3	17.4	13.5	17.5
		фр.1		4.7	42.3	20.1	11.0	20.8	11.5
		фр.2		1.3	39.4	10.8	20.5	10.2	20.3

му. Фракционирование методом дробного осаждения в системе толуол- этанол показало, что они также неоднородны по составу, причем неоднородность повышается по мере увеличения содержания кремния в полимерах (таблица 3).

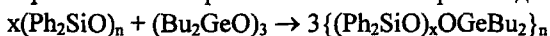
В ИК спектрах продуктов синтезов в области проявления силоксановой связи $1000-1100\text{ см}^{-1}$ поглощение имеет более сложную колебательную структуру по сравнению с ранее описанными соединениями, что указывает на их более неоднородное строение. Присутствуют полосы при 1037 см^{-1} , что указывает на преобладание в структурах полимеров шестичленных циклических фрагментов. Также присутствуют максимумы в области 955 см^{-1} , отвечающие колебаниям связи Ge-O в фрагменте Si-O-Ge и в областях 1133 см^{-1} и 1260 см^{-1} - Si-Ph и Si-Et.

Замена радикала с ароматического на алифатический привело лишь к увеличению времени взаимодействия, однако полученные полимеры близки по составу и строению к ранее описанным.

На основе полученных данных, можно сделать вывод о том, что замена оловоорганических оксидов на германийорганические приводит к сходным результатам, а именно - образованию полигетеросилоксанов. Однако, взаимодействие требует более длительного времени: в случае замены дибутилоксида олова на дибутилоксид германия практически в четыре раза, а при замене трибутилоксида олова на трибутилоксид германия в два раза, что, на наш взгляд, связано с уменьшением нуклеофильности германийорганического реагента.

Серьезное влияние играет и стерический фактор. Так, для соединений, содержащих трибутилгерманийовые фрагменты, существует минимальное мольное соотношение кремния к олову равное 2,0, тогда как для соединений германия оно равно 1,0. Кроме того, в полученных продуктах присутствуют фракции, в которых мольное соотношение кремния к германию меньше 1,0, что указывает на возможность присоединения к одному атому кремния двух германийорганических группировок, которые находятся в составе полимеров в качестве концевых. По-видимому, этими факторами и объясняется получение неоднородных по составу полигерманоорганосилоксанов, в отличие от аналогичных оловоорганических соединений.

Для выяснения возможности синтеза полимеров линейного строения данным методом полиорганосилоксан был заменен на полидифенил-силоксан. Вследствие увеличения полярности силоксановой связи, образование гетеросилоксанов сравнительно легко происходит по следующей схеме:



где $x=1,2,4$

Синтезы проводили при температуре кипения растворителя (толуол). Контроль за ходом процесса вели гель-хроматографически: по истечению 45 часов весь дибутилгерманийовид вступил в реакцию, что сопровождалось образованием олигомерных продуктов с молекулярной массой от 700 до 1500. Дальнейшее нагревание реакционной смеси ни к каким изменениям не привело. Однако после выделения молекулярные массы продуктов взаимодействия

**Данные элементного анализа гетеросилоксанов, полученных расщеплением силоксановой связи
органилсилоксанов под действием алкилоксидов германия**

Таблица 4

№	исходные реагенты	продукты реакции	Si/Ge иск.	a=Si/Ge пол.	выход по Ge, %	найдено, %		вычислено, %	
						Si	Ge	Si	Ge
12	(Ph ₂ SiO) _n (Bu ₂ GeO) ₃	{(Ph ₂ SiO) _a OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	1.0	1.0	98.5	6.8	18.0	7.0	18.1
				1.2	32.4	7.5	16.5	7.6	16.5
				0.9	67.5	6.7	19.1	6.6	19.1
13	(Ph ₂ SiO) _n (Bu ₂ GeO) ₃	{(Ph ₂ SiO) _a OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	2.0	2.0	98.4	9.2	12.0	9.3	12.1
				2.3	31.8	9.6	11.0	9.8	11.0
				1.9	67.9	9.2	12.8	9.2	12.5
14	(Ph ₂ SiO) _n (Bu ₂ GeO) ₃	{(Ph ₂ SiO) _a OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	4.0	4.0	99.5	11.3	7.3	11.3	7.3
				4.8	69.1	11.5	6.2	11.7	6.3
				2.0	29.4	9.2	11.9	9.4	12.1
15	(Ph ₂ SiO) _n (Bu ₃ Ge) ₂ O	Bu ₃ GeOBu	1.0	-	94.8	-	22.8	-	22.9
16	Ph ₂ Si(OH) ₂ (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(Ph ₂ SiO) _a O _{0.5} GeBu ₃ } ₂	1.0	1.0	95.1	6.2	16.0	6.2	16.1
17	Ph ₂ Si(OH) ₂ (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(Ph ₂ SiO) _a O _{0.5} GeBu ₃ } ₂ кубовый остаток	2.0	1.0	32.5	6.2	16.0	6.2	16.1
				1.9	33.1	8.5	11.8	8.5	11.6
				3.0	34.5	10.0	8.5	9.9	8.6
18	Ph ₂ Si(OH) ₂ (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(Ph ₂ SiO) _a O _{0.5} GeBu ₃ } ₂ кубовый остаток	4.0	1.0	9.1	6.2	16.0	6.2	16.1
				2.0	8.4	8.5	11.0	8.6	11.2
				4.4	81.5	10.9	6.4	11.0	6.5

были уже ≥ 5000 . Полученные данные свидетельствуют о том, что окончательное формирование полимерных продуктов происходит на стадии выделения и сушки за счет гомоконденсации образующихся в процессе реакции олигомеров.

Выход полимеров количественный, в их составе отсутствуют низкомолекулярные соединения. Соотношение кремния к германию равно исходному мольному соотношению реагентов. Фракционирование методом дробного осаждения в системе толуол - этанол показало некоторую неоднородность по составу данных соединений (таблица 4).

В ИК спектрах полученных соединений в области $1000-1100 \text{ см}^{-1}$ поглощение носит несложный колебательный характер, что указывает на довольно однородное строение полимеров. Связь Ge-O во фрагменте Si-O-Ge проявляется максимумом поглощения в области 995 см^{-1} .

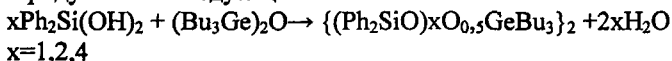
При замене дибутилгерманоксида на гексабутилдигерманоксид взаимодействие не происходило даже при 190°C в блоке. По окончании 52 часов нагревания на гель - хроматограмме интенсивность максимума, соответствующего исходному гексабутилдигерманоксиду, не снижалась. При добавлении каталитического количества щелочи через 54 часа основная масса (90%) исходного гексабутилдигерманоксида не вступала во взаимодействие, что, очевидно, связано со стерическими затруднениями.

С целью устранения данного фактора и получения соответствующих гетеросилоксанов мы провели реакцию в присутствии бутанола.

По истечению 10 часов на гель-хроматограмме появляется максимум низкомолекулярного соединения с молекулярной массой около 300. Вакуумной перегонкой было выделено вещество с $T_{\text{кип}}=134^{\circ}\text{C}/7 \text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.4430$.

По данным элементного анализа (таблица 4), ИК спектроскопии, значения температуры кипения и показателя преломления (Лит.Дан.: $T_{\text{кип}}=116^{\circ}\text{C}/4 \text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.4430$) вещество является бутокситрибутилгерманом. Таким образом, бутиловый спирт расщепляет в данном случае гексабутилдигерманоксид.

Тот факт, что германийоксановая связь легко расщепляется под воздействием бутилового спирта с образованием соответствующего германийорганического эфира, заставил нас заменить кремнийорганическую компоненту с полидифенилсилоксана на дифенилдигидроксисилан с целью получения целевых продуктов по следующей схеме:



Взаимодействия проводили в условиях, аналогичных вышеописанным. Взаимодействие при исходном мольном соотношении реагентов равном 1.0 (с.16, таблица 4), по данным ГПХ, закончилось по истечению 51 часа с образованием 1,2-бис(трибутилгерманийокси)дифенилдисилоксана состава $\{(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_2$. Вакуумной перегонкой была выделена желтоватая жидкость с $T_{\text{кип.}}=195-197^{\circ}\text{C}/0.75 \text{ мм.рт.ст.}$ Соединение было охарактеризо-

вано методами элементного анализа (таблица 4), ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии, масс-спектрометрии.

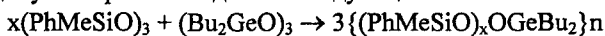
С увеличением исходного соотношения кремния к германию (синтезы 17-18, таблица 4), по данным гель - проникающей хроматографии, взаимодействия заканчиваются по истечении 55 часов. Однако на гель - хроматограмме реакционных смесей, помимо максимума высокомолекулярного соединения, присутствовали ещё два максимума.

В результате вакуумной перегонки продуктов синтезов были выделены два вещества. Первое с физическими характеристиками, соответствующими ранее описанному 1,2-бис(трибутилгерманийокси)дифенилдисилоксану. Второе - вязкая жидкость белого цвета с $T_{кип} = 217-220^{\circ}C/0.75$ мм.рт.ст. с молекулярной массой около 1300.

На основании данных элементного анализа (таблица 4), ИК спектроскопии, масс-спектрометрии соединение является 1,7-бис(трибутилгерманийокси)дифенилтетрасилоксаном, следующего состава: $\{(Ph_2SiO)_2O_{0.5}GeBu_3\}_2$

Таким образом, изменение исходного мольного соотношения реагентов не приводит к образованию олигомерных продуктов, соотношение кремния к германию в которых равно исходному. Полученные данные свидетельствуют о том, что первоначально образуется силанол состава $Bu_3GeOSiPh_2OH$, скорость гомоконденсации которого выше, чем его соконденсации с дифенилсиландиолом. Это подтверждается и составом кубовых остатков (табл.4). Последующее перераспределение трибутилгерманийоксидных фрагментов в продуктах реакции не происходит.

Нами было исследовано взаимодействие метилфенилциклотрисилоксана с дибутылгерманоксидом по следующей схеме:



где $x=1,2,4$

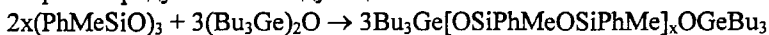
При проведении синтезов в блоке при температуре $170^{\circ}C$ через 52 часа основная масса (90%) дибутылгерманоксида в реакцию не вступала. Положительных результатов удалось достичь при увеличении температуры до $190^{\circ}C$. По данным ГПХ, в продуктах реакции уже через 10 часов после начала процесса максимум, с молекулярной массой, отвечающей дибутылгерманоксиду, значительно снижается и к 42 часам нагревания практически полностью исчезает.

Полученные соединения имеют молекулярные массы ≥ 5000 , в их составе отсутствуют низкомолекулярные соединения. Мольное соотношение исходных реагентов и элементный анализ полученных соединений приведен в таблице 4. Фракционирование полимеров методом дробного осаждения в системе толуол- этанол показало некоторую неоднородность распределения германия по фракциям (таблица 4). Неоднородность увеличивается по мере увеличения соотношения кремния к германию, так как возрастает вероятность образования силоксановых блоков различной длины.

В ИК спектрах всех полученных соединений поглощение в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$, характерное для колебания связи Si-O-Si, имеет сложную ко-

лебательную структуру, что свидетельствует о наборе в составе полимеров силоксановых блоков различной длины.

При использовании в реакции в качестве германийорганического производного гексабутилдигерманоксида мы ожидали образование только олигомерных продуктов по следующей схеме:



где $x=1,2,4$

В этом случае трибутилгерманийсодержащие фрагменты могут выступать лишь в качестве концевых. Мольное соотношение исходных реагентов и элементный анализ полученных соединений приведен в таблице 5.

Синтез 22 ($x=1$) проводили в условиях, аналогичных вышеописанным, время взаимодействия составило 20 часов. Данное соединение представляет собой светло-желтое воскоподобное вещество, оно было очищено вакуумной дистилляцией ($T_{\text{кип.}}=189-190^\circ\text{C}/10^{-2}\text{мм.рт.ст.}$). Молекулярная масса полученного соединения, по данным ГПХ, около 720 (рассчитана 775.2). Выход продукта 98%. Данные элементного анализа, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии подтверждает, что выделенное соединение является 1,2-бис(трибутилгерманийокси)метилфенилдисилоксаном (таблица 5)

При увеличении мольной доли кремнийорганической компоненты (синтезы 23,24) ход процесса образования олигомеров начинает носить сложный характер. По данным ГПХ, на первой стадии образуется низкомолекулярное соединение с молекулярной массой, отвечающее ранее описанному продукту синтеза 22 и этот процесс заканчивается за 20 часов, что указывает на то, что данное соединение является устойчивым. Но в дальнейшем по истечению 52 часов максимум, соответствующий 1,2-бис(трибутилгерманийокси)-метилфенилдисилоксану полностью исчезает и на геле - хроматограмме остается один максимум в районе 1000 (рассчитано 1047.2) для синтеза 23 и в районе 1500 (рассчитано 1591.2) для синтеза 24.

Выход олигомерных продуктов количественный, мольное соотношение кремния к германию в них равно исходному. Фракционирование методом дробного осаждения в системе толуол - этанол показало неоднородное распределение германия по фракциям, причем неоднородность увеличивается по мере увеличения кремния в соединениях (таблица 5). ИК спектры полученных соединений мало отличаются от ранее описанных.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что трибутилгерманийоксидный фрагмент в данном случае является более подвижным по сравнению с аналогичными соединениями, содержащими дифенилсилоксановые блоки. Этим обстоятельством и можно объяснить образование олигомерных продуктов, соотношение кремния к германию в которых равно исходному мольному соотношению реагентов.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод о том, что замена кремнийорганического компонента с полифенилсилсесквиоксана на метилфенилциклотрисилоксан и полидифенилсилоксан ведет к сход-

**Данные элементного анализа гетеросилоксанов, полученных расщеплением силоксановой связи
органилсилоксанов под действием алкилоксидов германия**

Таблица 5

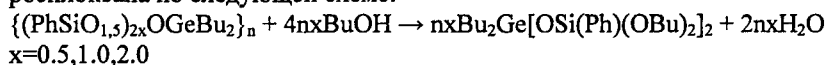
№	исходные реагенты	продукты реакции	Si/Ge исх.	a=Si/Ge пол.	выход по Ge, %	найдено, %		вычислено, %	
						Si	Ge	Si	Ge
19	(PhMeSiO) ₃ (Bu ₂ GeO) ₃	{(PhMeSiO) _a OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	1.0	1.0	97.2	8.0	20.8	8.3	21.4
				0.9	28.0	7.8	22.5	7.8	22.3
				1.1	65.4	8.1	19.1	8.7	20.6
20	(PhMeSiO) ₃ (Bu ₂ GeO) ₃	{(PhMeSiO) _a OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	2.0	2.0	98.5	11.7	15.2	11.8	15.3
				1.6	77.0	10.3	16.9	10.7	17.3
				3.5	22.5	14.1	10.5	14.4	10.7
21	(PhMeSiO) ₃ (Bu ₂ GeO) ₃	{(PhMeSiO) _a OGeBu ₂ } _n фр.1 фр.2	4.0	4.0	97.3	15.0	9.5	15.0	9.7
				2.4	25.0	12.8	13.9	12.7	13.7
				4.6	74.9	15.5	8.8	15.6	8.8
22	(PhMeSiO) ₃ (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(PhMeSiO) _a O _{0,5} GeBu ₃ } ₂	1.0	1.0	95.7	7.1	17.9	7.2	18.7
23	(PhMeSiO) ₃ (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(PhMeSiO) _a O _{0,5} GeBu ₃ } ₂ фр.1 фр.2	2.0	2.0	96.9	10.6	13.6	10.7	13.9
				2.2	35.1	11.0	13.1	11.2	13.2
				1.9	63.0	10.5	14.1	10.4	14.2
24	(PhMeSiO) ₃ (Bu ₃ Ge) ₂ O	{(PhMeSiO) _a O _{0,5} GeBu ₃ } ₂ фр.1 фр.2	4.0	4.0	97.8	13.8	8.9	14.1	9.1
				3.6	32.9	13.7	10.0	13.6	9.8
				4.5	62.2	14.3	8.1	14.6	8.4

ному результату, а именно - образованию гетеросилоксанов полимерного и олигомерного характера, мольное соотношение кремния к германию в которых соответствует мольному соотношению исходных реагентов. Взаимодействие с использованием гексабутилдигерманоксида требует более жестких условий: отсутствие растворителя, температура 190°C и увеличение времени практически в два раза, а в случае полидифенилсилоксана вообще не протекает.

2.3 Взаимодействие гетеросилоксанов полимерного и олигомерного характера с бутанолом

Введение гетероатома в силоксановую цепь приводит к увеличению реакционной способности силоксановой связи по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам.

Нами был предпринят синтез мономерного германийсодержащего гетеросилоксана по следующей схеме:



Реакцию проводили в условиях, оптимальных для аналогичных мономерных оловосодержащих гетеросилоксанов: в кипящей смеси растворителей (толуол - бутанол; 2:1) при непрерывной отгонке воды в ловушку Дина-Старка. В качестве исходного полимерного соединения использовали полученный ранее в синтезе 2 полидибутилгерманофенилсилоксан, характеристики которого приведены в таблице 1.

Контроль за ходом процесса вели с помощью гель - проникающей хроматографии. По истечении 3-х часов на гель - хроматограмме реакционной смеси, наряду с максимумом, отвечающим высокомолекулярному продукту, присутствовал максимум с молекулярной массой, соответствующий предполагаемому мономерному соединению.

В результате вакуумной перегонки был выделен целевой продукт синтеза с $T_{\text{кип}}=170-174^\circ\text{C}/2$ мм.рт.ст.; $n_d^{20}=1.4430$. Соединение охарактеризовано методами элементного анализа, ГПХ, ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии. Полученные данные подтверждают вышеприведенную формулу для бис(дибутоксифенилсилокси)дибутилгермана.

С целью исследования зависимости выхода мономерного соединения от состава исходных полимеров были осуществлены синтезы с использованием ранее полученных полимеров с различным мольным соотношением кремния к германию, их характеристики приведены в таблице 3. Синтезы проводили в аналогичных условиях.

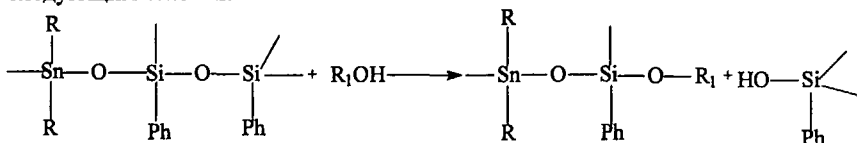
В результате вакуумной перегонки были выделены мономерные соединения с температурой кипения для синтеза 26 - $167-169^\circ\text{C}/1$ мм.рт.ст., $n_d^{20}=1.4430$; синтеза 27 - $T_{\text{кип}}=171-173^\circ\text{C}/2$ мм.рт.ст., $n_d^{20}=1.4430$; синтеза 28 - $T_{\text{кип}}=179-182^\circ\text{C}/4$ мм.рт.ст., $n_d^{20}=1.4430$.

Выход мономерного гетеросилоксана, как и в случае подобных оловоорганических соединений, зависит от соотношения кремния к германию в исходном полимере и резко возрастает при достижении соотношения 4.0. Вы-

ход бис(дIBUTOKCИФЕНИЛCИЛОКСИ)ДИБУТИЛГЕРМАНА, независимо от способа получения исходных полимеров, остается практически одинаковым.

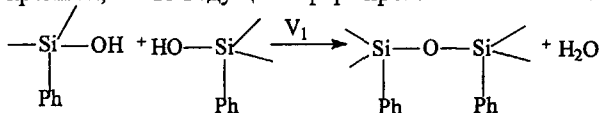
Молекулярные массы кубовых остатков, по данным гель-проникающей хроматографии, ≥ 5000 , в их составе отсутствуют низкомолекулярные продукты. Фракционирование методом дробного осаждения показало уменьшение их неоднородности по составу по сравнению с исходными полимерами.

Образование мономерных гетеросилоксанов в случае соединений олова объяснялось рядом последовательно и параллельно протекающих реакций по следующим схемам:

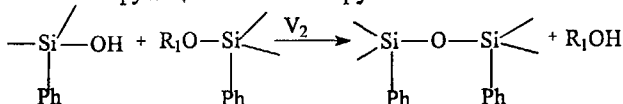


Одновременно с этим протекают следующие реакции:

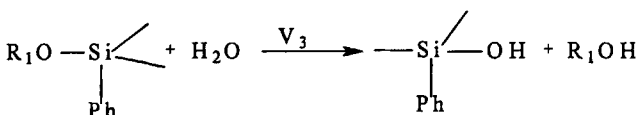
а) гомоконденсация образовавшихся ранее гидроксилпроизводных кремния, вновь ведущая к формированию силоксановой структуры:



б) гетерополиконденсация кремнийорганических производных с различными функциональными группами:

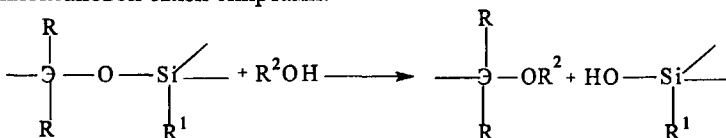


в) гидролиз фенилалкоксисилана:



$$\text{V}_1 > \text{V}_2 \approx \text{V}_3$$

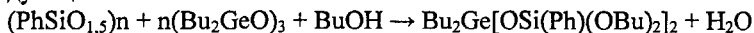
Приведенные выше схемы хорошо согласовались с экспериментальными данными, однако в них не рассматривалась возможность расщепления гетеросилоксановой связи спиртами:



Но именно протеканием данного взаимодействия можно объяснить перераспределение германия по фракциям в кубовых остатках по сравнению с

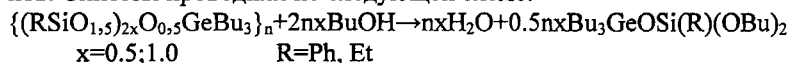
исходными полимерами. Образующиеся германийорганические производные легко приводят снова к гетеросилоксановым структурам по схемам (а, б).

С целью упрощения процесса получения мономерного гетеросилоксана нами был проведен синтез с мольным соотношением реагентов 4.0 по следующей схеме:



В результате вакуумной перегонки был выделен бис(дибутоксифенилсилокси)дибутилгерман с выходом близким к ранее приведенному (таблица 6).

Расщепление силоксановой связи бутанолом в политрибутилгерманоорганилсилоксанах также приводит к получению мономерных гетеросилоксанов. Синтезы проводили по следующей схеме:



В результате обработки политрибутилгерманофенилсилоксана, полученного взаимодействием фенилсиликоната натрия с хлоридом трибутилгермания, характеристики которого представлены в таблице 1 (синтез 1), состава $\{(\text{PhSiO}_{1,5})\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_n$ смесью толуол-бутанол (2:1) при температуре кипения смеси растворителей, на гель-хроматограмме через 3 часа появился максимум, соответствующий целевому продукту.

Вакуумной перегонкой было выделено соединение с $T_{\text{кип}}=153-155^\circ\text{C}/1$ мм.рт.ст.; $n_d^{20}=1,4710$. Это бесцветная жидкость, легко гидролизующаяся во влажном воздухе, хорошо растворимая в большинстве органических растворителей.

Аналогично были синтезированы мономерные продукты, исходя из политрибутилгерманофенилсилоксанов, полученных методом расщепления силоксановой связи гексабутилдигерманоксидом.

У полученных гетеросилоксанов физические характеристики аналогичны вышеописанному для синтеза 31 с $T_{\text{кип}}=155-156^\circ\text{C}/2$ мм.рт.ст.; $n_d^{20}=1,4710$, для синтеза 32 с $T_{\text{кип}}=152-155^\circ\text{C}/1$ мм.рт.ст.; $n_d^{20}=1,4710$.

На основании данных ГПХ, элементного анализа, ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии можно сделать вывод о том, что выделенные соединения являются дибутоксифенилсилокситрибутилгерманом, состава $\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2$.

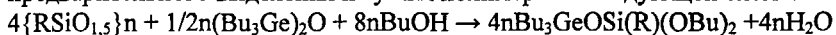
Проведены исследования влияния природы радикала у атома кремния на характер и выход продуктов. С этой целью были использованы ранее полученные политрибутилгерманоэтилсилоксаны.

Взаимодействие политрибутилэтилсилсеквиоксанов с бутанолом в аналогичных условиях также приводит к получению мономерного гетеросилоксана, а именно - дибутоксизтилсилокситрибутилгермана состава $\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Et})(\text{OBu})_2$. По внешнему виду и гидролитической устойчивости данное вещество аналогично выше описанным мономерным соединениям. Строение и состав полученного соединения подтверждается данными ГПХ, элементного анализа, ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии.

Состав исходных полимеров на выход целевых продуктов оказывает такое же влияние как и в случае политрибутилфенилсилсеквиоксанов. Таким

образом, замена фенильного радикала у атома кремния на этильный не сказывается на характере и выходе мономерного гетеросилоксана.

Исследована возможность проведения этой реакции в одну стадию, без предварительного выделения и сушки полимера по следующей схеме:



где R=Ph, Et

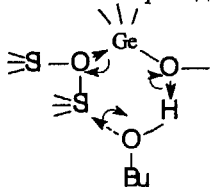
Продукты реакции представляют собой бесцветные жидкости с характеристиками, отвечающими дибутоксифенилсилокситрибутилгерману, состава $Bu_3GeOSi(Ph)(OBu)_2$ и дибутоксиэтилсилокситрибутилгерману состава $Bu_3GeOSi(Et)(OBu)_2$.

Таким образом, предварительная стадия получения и выделения полимера в данном методе получения мономерных соединений является не обязательной.

Как было показано выше, взаимодействие диалкилоксида германия с полиорганилсилесквиоксанами протекает в толуоле с образованием полигетеросилоксанов, тогда как их замена на гексабутилдигерманоксид в аналогичных условиях не приводит к получению полимеров. Синтез гетеросилоксанов, содержащих трибутилгермоксановые фрагменты, удастся осуществить в гораздо более жестких условиях: в блоке, при высокой температуре. На наш взгляд, это связано с трудностью образования переходного комплекса при расщеплении силоксановой связи в полиорганилсилесквиоксанах под действием гексабутилдигерманоксида.

Согласно литературным данным, подобные взаимодействия протекают через стадию образования промежуточного комплекса, в котором электрофильный центр алкилоксида германия связан с силоксановым кислородом, а нуклеофильный-с атомом кремния. По-видимому, низкая реакционная способность гексабутилдигерманоксида по сравнению с дибутилгерманоксидом связана с трудностью образования четырехчленного переходного комплекса, в связи со стерическими трудностями.

В случае же синтеза мономерных гетеросилоксанов на основе гексабутилдигерманоксида реакция протекает в смеси растворителей толуол-бутанол и приводит к получению целевого продукта. На наш взгляд, присутствие в реакционной системе алифатического спирта способствует образованию шестичленного переходного комплекса по следующему типу:



В ходе проведенных исследований показана возможность синтеза мономерного буюксиорганилгермана в одну стадию, без предварительного получения и выделения полигетеросилоксана. Это возможно как при использовании дибутилоксида германия, так и в случае применения гексабутилдигерманоксида.

Таблица 6

**Мольное соотношение исходных реагентов
и элементный анализ мономерных
бутоксигранилсилоксибутилгерманов**

№ пп	исходные реагенты	продукты реакции	выход по Ge, %
25	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$\text{Bu}_2\text{Ge}[\text{OSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2]_2$	29.6
26	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{OGeBu}_2\}_n^{1*}$ н -BuOH	$\text{Bu}_2\text{Ge}[\text{OSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2]_2$	20.2
27	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{OGeBu}_2\}_n^{2*}$ н -BuOH	$\text{Bu}_2\text{Ge}[\text{OSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2]_2$	23.2
28	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_4\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$\text{Bu}_2\text{Ge}[\text{OSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2]_2$	40.6
29	$(\text{Bu}_2\text{GeO})_3 + \text{ПФС} +$ н-BuOH; Si/Ge=4.0	$\text{Bu}_2\text{Ge}[\text{OSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2]_2$	40.3
30	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_n^{3*}$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2$	25.9
31	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_n^{4*}$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2$	25.3
32	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_n$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2$	16.0
33	$\{(\text{EtSiO}_{1,5})\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_n$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Et})(\text{OBu})_2$	28.4
34	$\{(\text{EtSiO}_{1,5})_2\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_n$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Et})(\text{OBu})_2$	11.6

1*продукт синтеза 2, полимер получен взаимодействием фенилсиликоната натрия с дибутилхлоридом германия

2* продукт синтеза 6, полимер получен методом расщепления силоксановой связи

Таблица 6 (продолжение)

35	ПФС + $(\text{Bu}_3\text{Ge})_2\text{O}$ + н-BuOH ;Si/Ge=4.0	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Ph})(\text{OBu})_2$	58.6
36	ПЭС + $(\text{Bu}_3\text{Ge})_2\text{O}$ + н-BuOH ;Si/Ge=4.0	$\text{Bu}_3\text{GeOSi}(\text{Et})(\text{OBu})_2$	55.2
37	$\{(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{OGeBu}_2\}_n$ ^{5*} н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSi}(\text{Ph})_2(\text{OBu})$	27.4
38	$\{(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{OGeBu}_2\}_n$ ^{6*} н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSi}(\text{Ph})_2(\text{OBu})$	27.6
39	$\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSi}(\text{Ph})_2(\text{OBu})$	18.7
40	$\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_4\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSi}(\text{Ph})_2(\text{OBu})$	14.9
41	$\{(\text{PhMeSiO})\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSiPhMe}(\text{OBu})$	40.4
42	$\{(\text{PhMeSiO})_2\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSiPhMe}(\text{OBu})$	28.5
43	$\{(\text{PhMeSiO})_4\text{OGeBu}_2\}_n$ н -BuOH	$(\text{BuO})\text{Bu}_2\text{GeOSiPhMe}(\text{OBu})$	27.2
		$\text{Bu}_2\text{Ge}\{(\text{OSiPhMe})_2(\text{OBu})\}_2$	39.0
44	$\{(\text{PhMeSiO})_2\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_2$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{GeOSiPhMe}(\text{OBu})$	29.8
45	$\{(\text{PhMeSiO})_4\text{O}_{0,5}\text{GeBu}_3\}_2$ н -BuOH	$\text{Bu}_3\text{Ge}(\text{OSiPhMe})_2(\text{OBu})$	45.4

3* продукт синтеза 1, полимер получен взаимодействием фенилсиликоната натрия с хлоридом трибутилгермана

4* продукт синтеза 8, полимер получен методом расщепления силоксановой связи

5* продукт синтеза 4, полимер получен взаимодействием дифенилсиландиоля калия с дибутилхлоридом германия

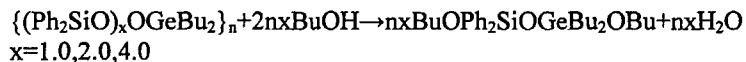
6* продукт синтеза 12, полимер получен методом расщепления силоксановой связи

Максимальный выход мономерных соединений наблюдается при расщеплении силоксановой связи бутанолом при соотношении кремния к германию 4.0. В случае аналогичных оловоорганических производных максимальный выход наблюдается при соотношении кремния к олову=2.0.

Выходы мономерных германийсодержащих гетеросилоксанов при их синтезе из полимеров, содержащих дибутилгерманийоксидные фрагменты, в полтора раза ниже чем в случае использования полимеров, содержащих в своем составе трибутилгерманийоксидные фрагменты. Данное обстоятельство, на наш взгляд, также связано с расщеплением гетеросилоксанового фрагмента бутанолом. В полимерах, содержащих дибутилгерманийоксидные фрагменты, при прочих равных условиях, концентрация германия в два раза выше, с чем и связано увеличение выхода мономерных соединений при равном мольном соотношении кремния к германию в исходных соединениях.

Необходимо также отметить, что при синтезе мономерных соединений, полученных на основе аналогичных оловосодержащих полимеров, выходы целевых соединений значительно выше. Данное обстоятельство, на наш взгляд, также объясняется тем, что преобладающим фактором, влияющим на выход мономерного соединения, является расщепление гетеросилоксанового фрагмента бутанолом. В случае оловоорганических производных гетеросилоксановый фрагмент более устойчивый, чем германоксанный, что достаточно сильно влияет на выход мономерных продуктов.

Представляло интерес исследовать зависимость влияния строения кремнийорганической компоненты на характер и выход продуктов. С этой целью был использован ранее полученный полидибутилгерманоцифенилсилоксан линейной структуры. Взаимодействие реагентов отвечает следующей схеме:



Синтез вели в условиях, описанных выше. Контроль за ходом процесса вели гель-хроматографически. В результате вакуумной перегонки было выделена бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}}=130-132^\circ\text{C}/0.15 \text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.4270$. Соединение охарактеризовано методами ГПХ, элементного анализа, ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии. На основе полученных данных можно сделать вывод, что данное вещество является бутоксицифенилсилоксибутоксидибутилгерманом состава $\text{BuOPh}_2\text{SiOGeBu}_2\text{OBu}$.

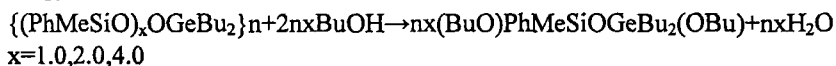
С целью исследования влияние мольного соотношения кремния к германию в исходном полимере на выход мономерного соединения были осуществлены синтезы с использованием ранее полученных полимерных соединений (таблица 4), имеющих различное соотношением кремния к металлу.

Выход мономерного гетеросилоксана также зависит от соотношения кремния к германию в исходном полимере, но в отличие от ранее описанных соединений, он резко понижается при достижении соотношения 4.0. В данном случае наряду с расщеплением силоксановой связи с сопоставимой скоростью происходит разрушение гетеросилоксанового фрагмента, на что ука-

зывает состав соединений. Взаимодействие образующихся производных вновь приводит к полимерам исходного состава (таблица 6).

Замена одного из фенильных радикалов на метильный несколько меняет картину синтеза. В качестве исходных полимерных соединений использовали ранее полученные полидибутилгерманометилфенилсилоксаны.

Предполагаемая схема взаимодействия отвечает следующему уравнению:



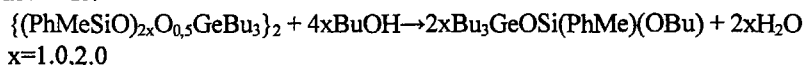
Условия синтезов и методы контроля их протекания аналогичны описанным выше. В случае использования полимеров, в которых $x=1$ и 2 , были выделены вещества с $T_{\text{кип}}=115^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.4340$ и $T_{\text{кип}}=115-117^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.4340$. Это бесцветные гидролитически нестабильные жидкости. По данным элементного анализа, ГПХ, ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии выделенные вещества являются бутоксиметилфенилсилокси-бутоксидибутилгерманом состава $(\text{BuO})\text{PhMeSiOGeBu}_2(\text{OBu})$.

При переходе к расщеплению бутанолом полимера (для которого $x=4$) вакуумной перегонкой выделено два продукта: характеристики первого соответствуют бутоксиметилфенилсилоксибутоксидибутилгерману ($T_{\text{кип}}=115-117^\circ\text{C} / 10^{-2}\text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.4340$) второе - белое воскоподобное вещество с $T_{\text{кип}}=158-162^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ мм.рт.ст.}$ По данным элементного анализа, ГПХ, ИК, ЯМР C^{13} спектроскопии выделенное вещество является бис(бутоксиметилфенилдиокси)дибутилгерманом состава $\text{Bu}_2\text{Ge}(\text{OSiPhMeOSiPhMe}(\text{OBu}))_2$

Получение двух соединений можно объяснить тем, что введение метильного радикала у атома кремния понижает полярность силоксановой связи в исходном полидибутилгерманометилфенилсилоксане. Причем, по-видимому, она остается постоянной независимо от ее удаления от гетеросилоксанового фрагмента.

При переходе к олигомерной структуре, полученной на основе гексабутилдигерманоксида, такой как трибутилгерманометилфенилсилоксан с соотношением кремния к германию 1.0, взаимодействие с бутанолом не происходило. По истечению 30-ти часов синтеза на гель - хроматограмме интенсивность максимума, соответствующего исходному олигомерному соединению, не снижалась.

Взаимодействия олигомерных гетеросилоксанов с соотношением кремния к германию 2.0 и 4.0 с бутиловым спиртом протекали при условиях, описанных выше:



В первом случае образуется бутоксиметилфенилсилокситрибутилгерман состава $\text{Bu}_3\text{GeOSiPhMe}(\text{OBu})$ с $T_{\text{кип}}=200-205^\circ\text{C}/5\text{ мм.рт.ст.}$; $n_d^{20}=1.3850$. Соединение представляет собой бесцветную, гидролитически нестабильную жидкость.

Во втором случае образуется бутоксиметилфенилдисилокситрибутилгерман состава $\text{Bu}_3\text{GeOSiPhMeOSiPhMe}(\text{OBu})$ с $T_{\text{кип}} = 119\text{--}125^\circ\text{C}/7.5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Продукт взаимодействия представляет собой гидролитически нестабильную вязкую жидкость желтого цвета. Соединения охарактеризованы методами ГПХ, элементного анализа, ИК-, ЯМР C^{13} -спектроскопии.

Изменение состава соединения в зависимости от исходного соотношения кремния к германию в олигомерах можно объяснить теми же причинами, что и в случае использования полидибутилгерманометилфенилсилоксанов.

В целом можно сделать вывод, что взаимодействие полибутилдиорганисилоксанов с бутанолом также приводит к получению мономерных гетеросилоксанов, содержащих в своем составе бутоксигруппы. Образование мономерных гетеросилоксанов, в которых бутоксигруппы находятся у атома германия, подтверждает ранее сделанное предположение, что при взаимодействии данных полимеров с бутанолом, наряду с описанными процессами, происходит разрушение гетеросилоксанового фрагмента.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие органилсиликонатов щелочных металлов с бутилхлоридами германия в присутствии ДМСО приводит к получению полигерманоорганосилоксанов, состав которых соответствует исходному мольному соотношению реагентов.

2. Реакция дифенилсиландиолята калия с дибутилхлоридом германия в зависимости от концентрации реагентов может приводить как к линейным, так и циклическим германийсодержащим гетеросилоксанам.

3. Взаимодействие ди- и трибутилоксидов германия с полиорганисилоксанами приводит к образованию полимерных и олигомерных продуктов, у которых соотношение кремния к германию равно исходному мольному соотношению реагентов.

4. Скорость взаимодействия бутилоксидов германия с полиорганисилоксанами зависит от количества органических радикалов у атома германия, а также от количества и типа органических радикалов у атома кремния. В случае использования гексабутилдигерманоксида и полидифенилсилоксана взаимодействие не происходит.

5. Трибутилгерманоидифенилсилоксаны могут быть получены при взаимодействии гексабутилдигерманоксида с дифенилсиландиолом в условиях высокой температуры и отсутствии растворителя.

6. Исследовано взаимодействие синтезированных поли- и олигоорганисилоксанов с бутанолом. Установлено, что оно приводит к образованию функциональных (бутоксипроизводных) органилгерманобутилсодержащих гетеросилоксанов и может служить методом синтеза указанных соединений.

7. Показано, что наряду с расщеплением силоксановой связи под действием бутанола в гетеросилоксанах протекает разрушение гетеросилоксанового фрагмента с образованием мономерных бутоксисодержащих гетеросилоксанов.

8. Синтез дибутоксиорганилсилоксиди- и трибутилгерманов может осуществляться непосредственным взаимодействием ди- и трибутилоксидов германия с полиорганилсилесквиоксанами в присутствии бутанола.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Аликовский А.В., Золотарь Г.Я., Васильева В.В., Данько Е.Т. Синтез гетеросилоксанов, содержащих бутилгерманооксанные фрагменты. // IV Международный симпозиум "Петербургские встречи". Санкт-Петербург. 2002. Тезисы докладов. С.334.
2. Аликовский А.В., Васильева В.В., Золотарь Г.Я. Сравнительная оценка некоторых методов синтеза полибутилгерманоорганилсилесквиоксанов. // Изв. вузов. Химия и хим.техн. 2004. Т.47, вып.9. с.60.
3. Alikovskiy A.V., Vasileva V.V., Zolotar G.Ya. Synthesis of monomeric germanosiloxanes// Abstracts of 3-nd International Symposium "Chemistry and chemical education". Vladivostok. 2003. P. 81.
4. Аликовский А.В., Васильева В.В., Золотарь Г.Я. Взаимодействие фенилметилциклотрисилоксана с алкилоксиами германия. // Изв. вузов. Химия и хим.техн. 2005. Т.48, вып.5. с.115.
5. Васильева В.В. Синтез полимерных и олигомерных полигерманосилоксанов. // Мат-лы научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Тезисы докладов. Владивосток. 2005. С.84.

Соискатель



Васильева В.В.

Васильева Виктория Викторовна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И МОНОМЕРНЫХ
ГЕТЕРОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ
ФРАГМЕНТЫ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать	07.09.2005	Формат	60 × 84/16
Уч. изд. л. 1,0	Усл. печ. л. 1,5	Тираж 100 экз.	Заказ № 743

Отпечатано в типографии ИПК МГУ им. адм. Г.И. Невельского
690059 г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

№ 16587

РНБ Русский фонд

2006-4

10937