**Басова, Галина Викторовна.**

## Синтез и исследование реакционной способности кремнийсодержащих пероксиэфиров 1,2-дикарбоновых кислот : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03. - Горький, 1984. - 141 с. : ил.

## Введение диссертации (часть автореферата)на тему «Синтез и исследование реакционной способности кремнийсодержащих пероксиэфиров 1,2-дикарбоновых кислот»

Химия органических соединений кремния в последние 10-15 лет переживает период бурного развития; интенсивно изучаются новые реакционноспособные промежуточные продукты - силилены, разрабатываются источники генерирования соединений кремния с кратными связями с атомами углерода, кислорода, азота; совершенствуются препаративные методики синтеза недоступных или труднодоступных органических и металлоорганических продуктов с помощью кремний-соде ржащих реагентов.

Интерес к кремнийорганическим соединениям обусловлен и тем, что материалы, получающиеся на их основе, обладают повышенной тепло-, морозо- и влагостойкостью, улучшенными адгезионными и другими эксплуатационными характеристиками [1].

Большое число оригинальных работ посвящено исследованию кремнийорганических пероксидов, являющихся кремнийсодержащими аналогами органических пероксидных соединений, используемых в качестве инициаторов радикальных процессов при производстве полимеров (полиэтилен низкой плотности, полистирол, поливинилхло-рид, полиметилметакрилат, ряд сополимеров и каучуков), а также вулканизирующих и структурирующих агентов (резинотехнические изделия и др.) и отверждающих добавок (лакокрасочные материалы).

Из Si- содержащих пероксидов наиболее изученными являются соединения, в которых 0-0 группировка находится у атома кремния. Пероксиды, в которых пероксидная группировка отделена от кремния углеводородным фрагментом изучены в значительно меньшей степени в основном на примере пероксиэфиров силилзамещенных .монокарбоновых кислот. Эти соединения распадаются на свободные радикалы при более низких температурах (70-П0°С) [2,3] , чем R^SIOOR' пероксиды (160-230°С) [4,5] и проявляют большую активность в радикальных процессах по сравнению со структуньши углеродными аналогами [б] ."

Совершенствование технологии синтеза и переработки полимеров, повышение качества полимерных материалов в значительной мере определяются успехами в области химии пероксидных соединений. Значительные перспективы открываются в теории и практике полимерной химии в связи с применением для синтеза и переработки полимерных материалов элементоорганических пероксидных соединений и, в частности, кремнийорганических. Это обстоятельство является одной из причин значительного объема работ, связанных с синтезом новых кре-мнийсодеркащих пероксидов, а также изучением механизма их распада. В связи с этим исследования в данной области представляются актуальными.

Цель работы Целью работы является разработка метода синтеза пероксиэфиров 1,2 - дикарбоновых кислот алифатического и ароматического рядов, содержащих кремнийорганические группировки,получение полипероксидных соединений с пероксиэфирными и карботриметил-силоксигруппировками в боковой цепи макромолекулы по предложенной методике и исследование некоторых аспектов реакционной способности синтезированных пероксиэфиров и химической характеристики крем-нийсодеркащих радикалов.

Научная новизна и практическая ценность работы. Разработан метод получения пероксиэфиров дикарбоновых кислот алифатического и ароматического рядов, содержащих в ацильной части кремнийорганические группировки, основанный на взаимодействии кремнийорганических пероксидов с ангидридами дикарбоновых кислот в присутствии небольших добавок пиридина. Выход целевых продуктов составляет 80-90%.

Предложен способ получения кремнийсодержащих олигоперок-сидных соединений по реакции соолигомеризации триметилсилилтрет. бутилпероксималеината со стиролом, а такие полиперокеидов - путем химической модификации полимерных звеньев, содержащих ангидридные группы, триметилсилилтрет.бутилпероксидом. Б результате синтезированы олиго- и полипероксидные соединения, содержащие пероксиэфирные группировки в боковой цепи макромолекулы, в отличие от полученных ранее, в которых 0-0 связь непосредственно входит в состав макроцепи.

На примере триметилсилилтрет.бутилпероксималеината впервые показана возможность использования непредельных пероксиэфиров в качестве диенофила в реакции диенового синтеза. Взаимодействие протекает без затрагивания 0-0 связи и приводит к новым циклическим соединениям, которые могут найти применение в качестве пероксидных мономеров.

На основании кинетических данных и состава продуктов термораспада кремнийсодержащих пероксиэфиров, полученных на основе фталевой, янтарной, малеиновой и дихлормалеиновой кислот, предложены пути их термического разложения, а также установи но своеобразие поведения кремний содержащих радикалов.

Проведено сравнение инициирующей способности некоторых из синтезированных пероксиэфиров в реакции фотополимеризации бути-лакрилата и метилметакрилата.

В заключение следует отметить, что данная диссертационная работа является частью плановых исследований по изучению пероксидных соединений, проводимых в Институте химии Ж СССР и утвержденных государственным Комитетом СССР по науке и технике.