

Синтез макроциклического силоксанового полиола в угольной кислоте

О. И. Щеголихина,^{a@} А. А. Анисимов,^a М. В. Щемелинина,^a П. В. Жемчугов,^a
А. С. Головешкин,^a А. А. Корлюков,^a Е. Г. Кононова,^a М. А. Пигалева,^b
И. В. Эльманович,^{a,b} М. О. Галлямов,^{a,b} А. М. Музафаров^{a,c}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

^bФизический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^cИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия

@E-mail: olga@ineos.ac.ru

Показана возможность синтеза стереорегулярного цис-гексафенилциклогексасилоксангексаола в неорганической жидкой среде. Взаимодействие каркасного олигофенилникельнатрийсилоксана с угольной кислотой можно рассматривать как метод получения функциональных органосилоксановых макроциклов методами «зеленой» химии. В отличие от известных методов данный процесс не использует органические растворители, а реакция протекает всего за несколько минут. Идентификация структуры целевого соединения произведена по данным ЯМР и ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, эксклюзионной хроматографии.

Ключевые слова: Каркасные органометаллосилоксаны, циклосилоксановые полиолы, угольная кислота.

Synthesis of Macrocyclic Siloxane Polyol in Carbonic Acid

O. I. Shchegolikhina,^{a@} A. A. Anisimov,^a M. V. Shchemelinina,^a P. V. Zhemchugov,^a
A. S. Goloveshkin,^a A. A. Korlukov,^a E. G. Kononova,^a M. A. Pigaleva,^b
I. V. Elmanovich,^{a,b} M. O. Gallimov,^{a,b} and A. M. Muzafarov^{a,c}

^aA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, 119991 Moscow, Russia

^bDepartment of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

^cN.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, 117393 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: olga@ineos.ac.ru

Possibility of synthesis of stereoregular cis-hexaphenylcyclohexasiloxane in inorganic media is shown. The interaction of framework oligophenylnickelsodiumsiloxane with carbonic acid can be considered as a method for preparation of functional organosiloxane macrocycles using “green” chemistry methods. The process does not use organic solvent in contrast to known methods, and the reaction proceeds just several minutes. The structure of the target product was identified by NMR and IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis, size-exclusion chromatography.

Keywords: Framework organometallasiloxanes, cyclosiloxane polyols, carbonic acid.

Введение

Кремнийорганические макроциклы до недавнего времени относились к уникальным соединениям из-за малой доступности и сложности выделения.^[1-4] Как ни парадоксально, такое положение вещей связано с высокой склонностью силоксанов к циклообразованию в силу уникальной гибкости силоксановой связи.^[5] Ситуация с доступностью кремнийорганических макроциклов резко изменилась с появлением работ по управляемой деструкции каркасных металлосилоксанов.^[6-8] Известно, что в зависимости от типа металла и условий получения роль многоцентровых лигандов в этих соединениях играют стереорегулярные функциональные силоксановые макроциклические соединения.^[9] Разложение металлосилоксановых соединений растворами соляной кислоты в толуол/спиртовой среде позволяет получать функциональные макроциклические фенилсилоксановые полиолы (ЦСПО) с различным размером циклического фрагмента общей формулы $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_n$, где $n=4, 6, 12$ (Рисунок 1).^[10] Эти соединения можно рассматривать как уникальные модельные соединения и строительные фрагменты для целенаправленного молекулярного дизайна кремнийорганических полимеров, а именно, полиорганосилесесквиоксанов с заданными свойствами.

Потенциал применения ЦСПО достаточно высок, учитывая возможности синтеза на их основе функциональных и нефункциональных производных. Однако метод их получения довольно сложен. Соляная кислота не только разрушает структуру металлосилоксана, но является также и катализатором конденсации силанольных групп. Поэтому реакцию проводят в смеси растворителей, при достаточно большом разбавлении и строгим контролем за количеством вводимой соляной кислоты. Малейшее отклонение в дозировке кислоты и задержка с отмывкой остатков солей и кислоты приводит к заметному снижению выхода целевых гидроксильных макроциклов.

Цель данной работы – разработка альтернативного метода синтеза ЦСПО. В работе была исследована реак-

ция ОФМС с угольной кислотой. Использование современных лабораторных устройств для работы при высоких давлениях позволяют регулировать силу угольной кислоты, путем регулирования давления и температуры. Известно, что в растворах углекислого газа в воде существует сложное равновесие:



В литературе было показано,^[11-13] что температура и давление влияют на pH смесей воды и CO_2 , сдвигая равновесие вправо. При этом pH раствора снижается до значений трех и ниже. Эти возможности управления свойствами угольной кислоты и были использованы нами для достижения поставленной цели.

Экспериментальная часть

Все используемые растворители были предварительно очищены по известным методикам.

ИК-спектры получены на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем Bruker "Tensor 37". Образцами служили прессовки с КВг.

Рентгенодифракционные исследования проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенный переменными щелями, Ni фильтром и позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Съемка осуществлялась в режиме отражения рентгеновских лучей (геометрия Брэгг-Брентано), с вращением образца.

ЯМР спектры были зарегистрированы на приборе BrukerAvance™ 600 spectrometer. Химический сдвиг ацетона ($\delta = 2.05$ ppm) для ^1H ЯМР. Химические сдвиги для ^{29}Si соотнесены с ТМС (в качестве внешнего стандарта). Химические сдвиги для ^1H косвенно соотнесены с ТМС с помощью сигналов растворителя.

ГПХ анализ проводился на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления СТАЙЕР серия 2 (Аквилон, Россия), рефрактометрического детектора SmartlineRI 2300 (KNAUER, Германия) и термостата колонок JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Температура термостатирования $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$). Элюент – тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока $1,0$ мл/мин. Колонка длиной 300 мм и диаметром $7,8$

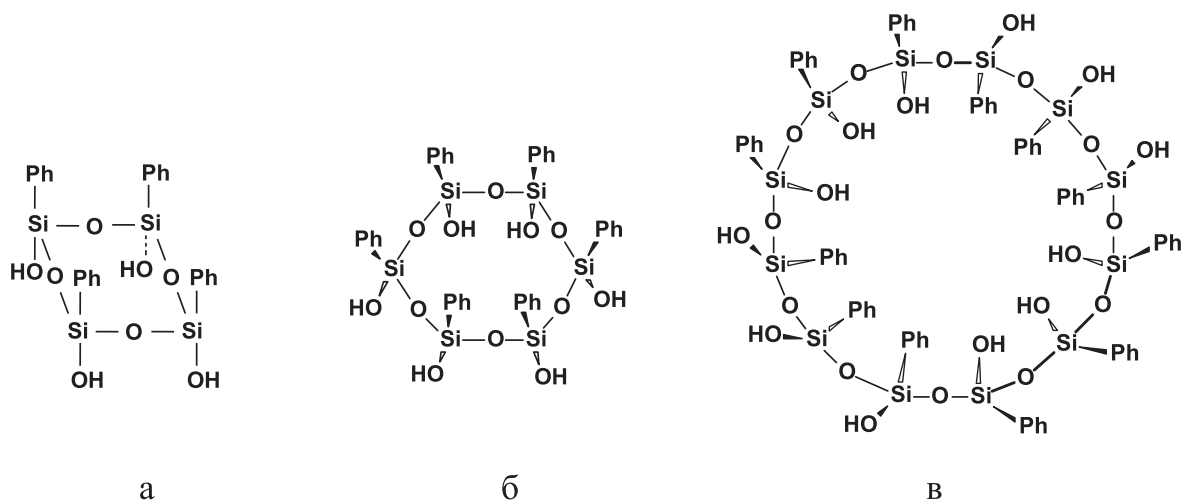


Рисунок 1. Схематическое изображение стереорегулярных фенилциклосилоксановых полиолов $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_n$ с различным размером силоксанового цикла и различной стереорегулярностью: а) *цис*-тетрол, $n = 4$; б) *цис*-гексол, $n = 6$; в) *трис-цис-трис-транс*-додэкаол, $n = 12$.

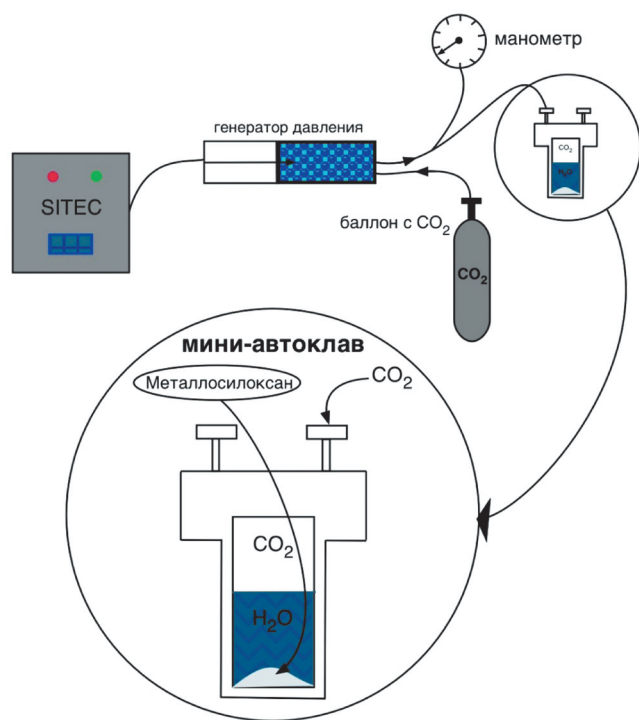


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки.

мм (300×7,8 мм) заполнена сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц 5 мкм, размер пор различный – от 10³ до 10⁵ Å. Обработка результатов анализа проводится с помощью программы UniChrom 4.7 (Беларусь).

Взаимодействие фенилникельсилоксана с угольной кислотой проводили на экспериментальной установке, показанной на Рисунке 2. Эта установка оснащена поршневым генератором давления с автоматическим управлением, производства Sitec (Швейцария), который способен обеспечить давление вплоть до 1000 атм. Генератор соединен (через сеть капилляров и вентилей) с баллоном, содержащим газ CO₂, с одной стороны, и реактором высокого давления из нержавеющей стали с внутренним объемом ~ 20 мл (цилиндр диаметром 2 см и высотой 7 см), с другой стороны. Установка включает механический манометр для отслеживания давления среды. Ввод и вывод CO₂ в и из сосуда контролируется вентилями. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. В экспериментах использовали CO₂ высокой чистоты (>99.997 %, Линде Газ Рус, Россия). В каждом эксперименте была использована вода, очищенная на установке Millipore Milli-QSynthesis.

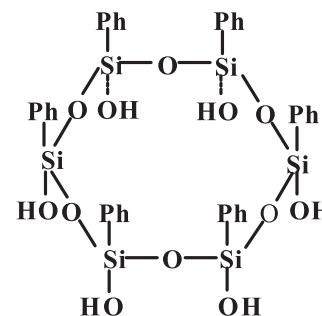
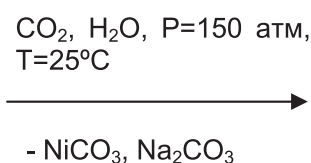
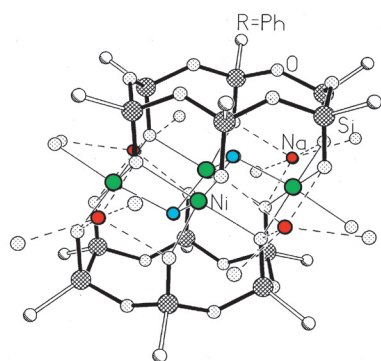


Схема 1. Синтез *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола в среде угольной кислоты.

Каркасный фенилникельнатрийсилоксан и реперный *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол получали по ранее описанным методикам.^[8,9]

Расщепление фенилникельнатрийсилоксана (опыт 1)

В герметизируемый мини-автоклав, снабженный магнитной мешалкой, было загружено 2г Ni,Na-металлосилоксана и 10 мл дистиллированной воды. После закрытия мини-автоклава его подсоединяли к системе, в которую впускали жидкий CO₂. Далее с помощью генератора повышали давление жидкого CO₂ в реакторе до 150 атм при комнатной температуре (~23 °С). При таких условиях водная фаза в нижней части герметичного мини-автоклава, верхняя часть которого наполняется жидким CO₂ (ρ ~ 0,9 г/см³), становится кислой (pH ≈ 2,8). Процесс протекал в течение 10 минут при постоянном перемешивании. Реакцию завершали также при комнатной температуре посредством сравнительно медленной декомпрессии: полное удаление нерастворенного в водной фазе CO₂ из реактора занимало около 2–3 минут. После чего полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шота с дополнительным бумажным фильтром, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Фильтрат высушивали на воздухе. В результате было получено 1,24 г порошка бледно-зеленого цвета с выходом 62 %.

Продукт реакции, содержащий смесь карбоната никеля и образовавшийся силоксановый продукт был исследован методами ИК-спектроскопии и РСА.

Расщепление фенилникельнатрийсилоксана (опыт 2)

Этот эксперимент проводился аналогично опыту 1, также в герметизируемый мини-автоклав было загружено 2 г Ni,Na-металлосилоксана и 10 мл дистиллированной воды. Процесс протекал в течение 10 минут при постоянном перемешивании в аналогичных условиях. Отличие эксперимента состояло в том, что полученную после реакции смесь после фильтрования на фильтре Шота с дополнительным бумажным фильтром, промывали ледяной уксусной кислотой, а затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтрат высушивали на воздухе. В результате было получено 0,81 г белого порошка с выходом 54 %.

Найдено, %: C, 52,50; H, 4,48; Si, 20,19. Вычислено для [C₆H₅Si(OH)₆]₆; C₃₆H₃₆Si₆O₁₂ мол. масса 829,19 %: C, 52,14; H, 4,38; Si, 20,32.

Обсуждение результатов

Общая схема процесса представлена на Схеме 1. Важной особенностью реакции в угольной кислоте

являлся тот факт, что кислотность среды может быть резко снижена одновременно с окончанием процесса (сбросом давления). Этот прием значительно уменьшает риск вторичных реакций образовавшихся силанольных групп. Смесь продуктов реакции после завершения процесса и сброса давления представляла собой гетерогенную массу из воды, силоксана и бледно-зеленого осадка, в последствии идентифицированного как карбонат никеля. Разделение компонентов смеси осуществлялось декантацией и фильтрованием. Реакционную массу вазелиноподобное вещество бледно-зеленого цвета переносили на фильтр и промывали большим количеством воды, для удаления гидрокарбоната натрия образовавшегося в системе (образец 1). Плохо растворимый в воде карбонат никеля распределен между промывными водами и твердым силоксаном. Для более полного удаления остатков карбоната никеля, осадок промывали небольшим количеством уксусной кислоты и высушивали в эксикаторе с водоотнимающим агентом (образец 2).

Анализ полученных продуктов проводили методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для сравнения использовали исходный фенилникельнатрийсилоксан (образец 3) и целевой продукт ЦСПО-6, полученный по ранее известной методике (образец 4). На Рисунке 3 представлены данные ИК-спектроскопии.

Из приведенных ИК спектров (см. Рисунок 3) хорошо видно, что образец 1 заметно отличается от исходного фенилникельнатрийсилоксана (1). Полоса, находящаяся при 1100 см^{-1} для образца 1, соответствует Si-O-Si связи, в то время как полоса при 1000 см^{-1} для фенилникельнатрийсилоксана относится к Ni-O-Si связи. Полученный спектр образца 1 практически совпадает со спектрами *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола (4) и образца 2. Небольшое различие заключается в присутствии полосы при 1450 см^{-1} , соответствующей аниону CO_3^{2-} , что указывает на примесь в образце небольшого количества NiCO_3 . Таким образом, из сопоставления представленных кривых позволяло предположить, что полученный силоксановый продукт (образец 2) представляет собой *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол.

Дальнейшие исследования подтвердили наше предположение. Анализ дифрактограмм (см. Рисунок 4) показал, что положения пиков исследуемых образцов 1 и 2 и реперного образца (4) кристаллического ЦСПО-6 совпадают, исследуемые образцы содержат кристаллическую фазу *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола (ЦСПО-6). Различия в интенсивности линий возможны из-за сильного текстурирования кристаллитов. Пики исходного фенилникельнатрийсилоксана сильно уширены, что отвечает малому размеру кристаллитов вещества. Продукт реакции (1), содержащий карбонат никеля (см. данные ИК) помимо кристаллической фазы ЦСПО-6, также содержит аморфное гало. Положение первого аморфного гало совпадает с наиболее интенсивной линией никельнатрийсилоксана ($2\theta \sim 7^\circ$). Исходя из этого, можно предположить, что аморфные гало на дифрактограммах исследуемых образцов соответствуют аморфизированной фазе карбоната никеля. Поиск по неорганической базе данных не показал наличия кри-

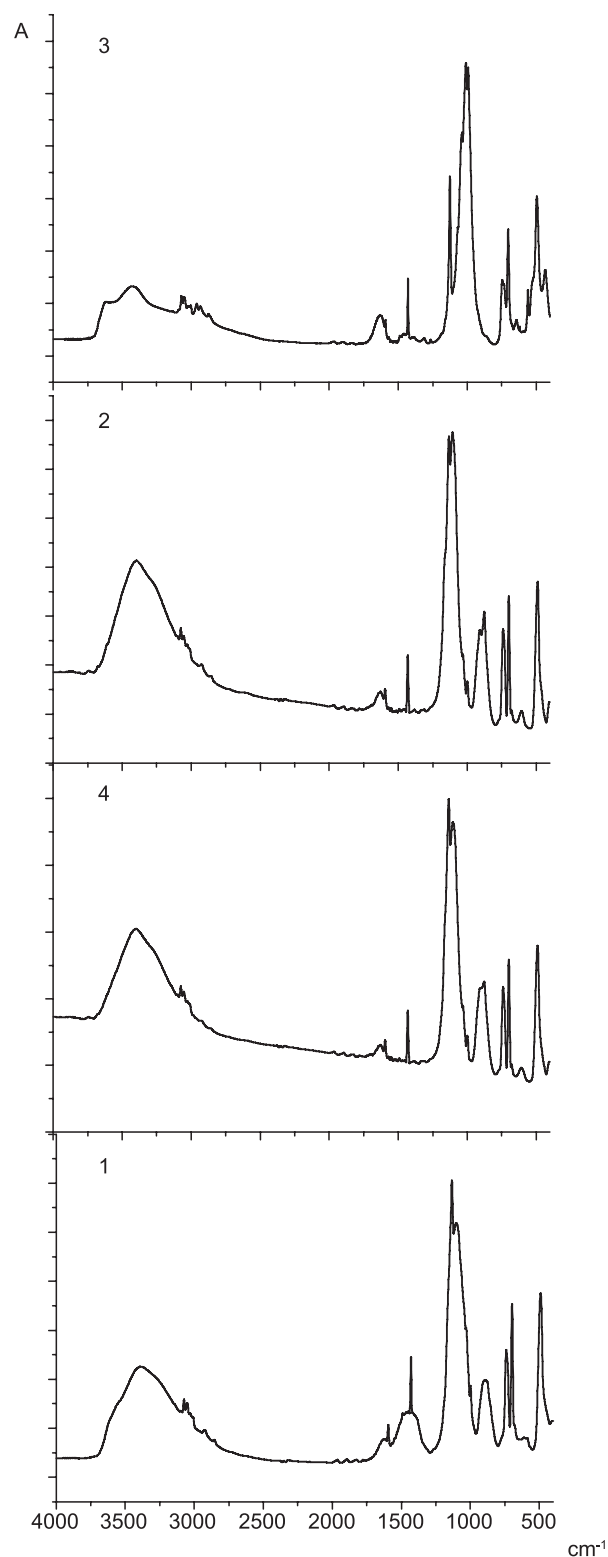


Рисунок 3. ИК спектры образцов: исходного фенилникель-натрийсилоксана (3), продукта реакции, после отмывки водой (1), силоксанового продукта, выделенного после удаления карбоната никеля обработкой уксусной кислотой (2), ЦСПО-6 (4).

сталлических фаз никеля в исследуемых образцах, что подтверждает аморфный характер фазы, содержащей никель, характерной для фазы неорганических солей выпадающих в органической среде.

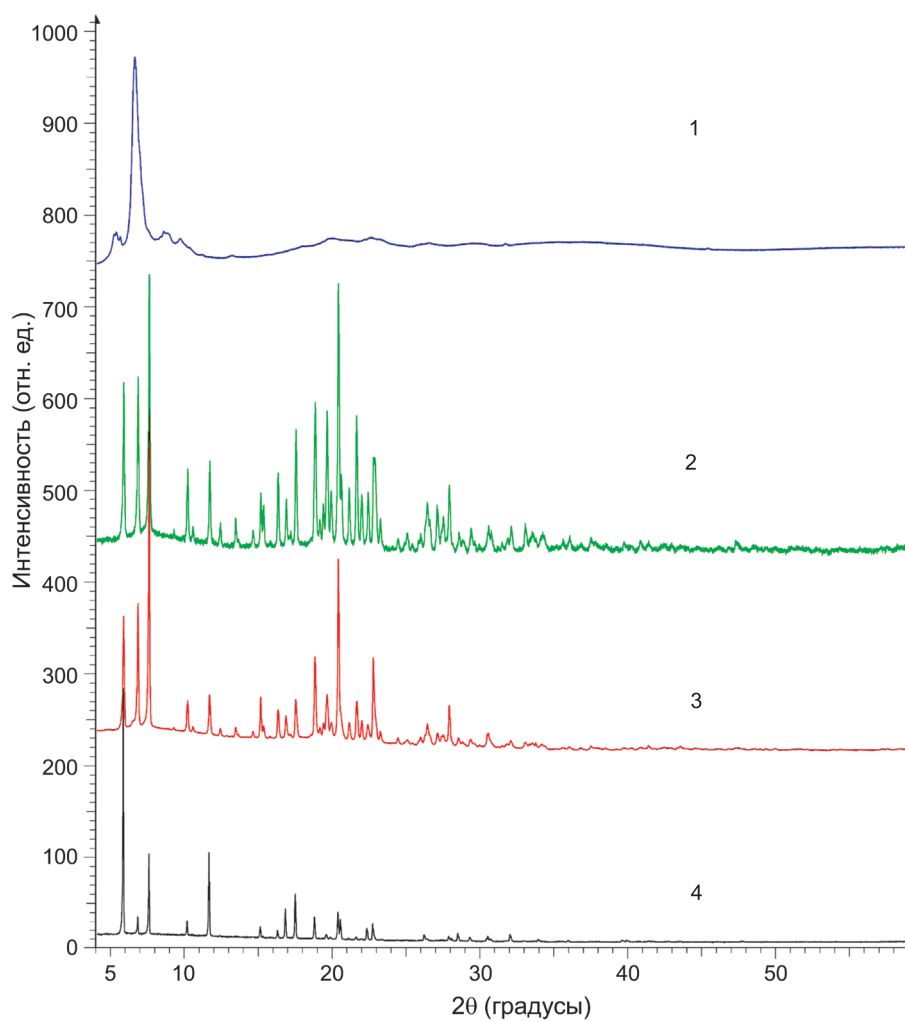


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов: исходного фенилникельнатрийсилоксана (1), продукта реакции после отмывки водой (2), силиканового продукта, выделенного после удаления карбоната никеля обработкой уксусной кислотой (3), ЦСПО-6 (4).

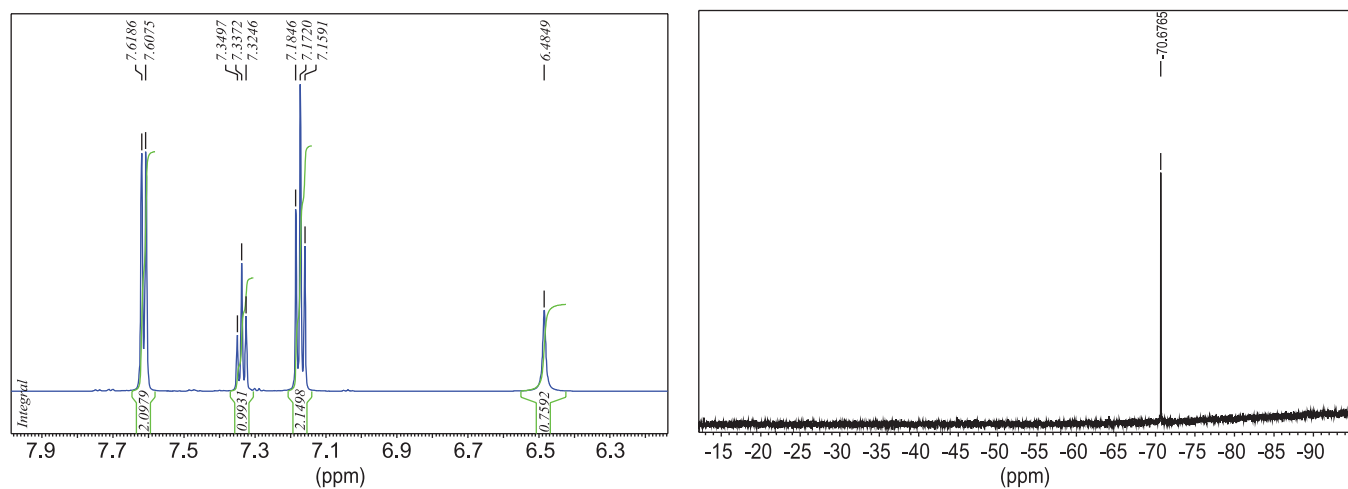


Рисунок 5. а) ^1H и б) ^{29}Si – ЯМР спектры, полученные для силиканового продукта разложения фенилникельнатрийсилоксана.

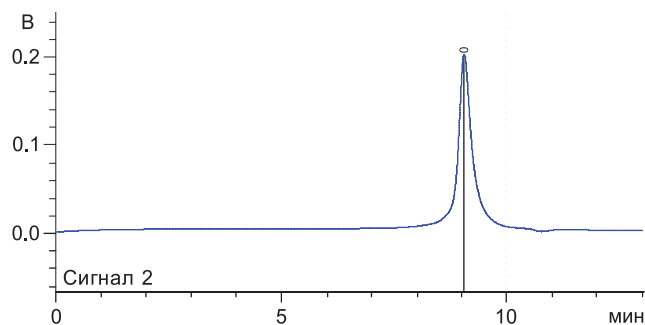


Рисунок 6. ГПХ силоксанового продукта (2) разложения фенилникельнатрийсилоксана.

Данные ^1H и ^{29}Si ЯМР спектроскопии (Рисунок 5a,b), а также данные ГПХ (см. Рисунок 6) и элементного анализа (см. Экспериментальную часть) однозначно подтверждают, что образующийся силоксановый продукт (2) представляет собой *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол.

Заключение

Таким образом, учитывая полученные результаты, взаимодействие ОФМС с угольной кислотой можно рассматривать как метод получения функциональных органосилоксановых макроциклов методами “зеленой” химии. В сравнении с известным методом процесс протекает за несколько минут, а обработка продуктов реакции также проходит без использования органических растворителей. Распространение метода на ОФМС с различными размерами силоксановых макроциклических лигандов позволит рассматривать развиваемый подход в качестве перспективного универсального метода получения функциональных макроциклических соединений, отличающихся как по размерам макроцикла, так и по структуре органического обрамления у атомов кремния.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 14-23-00231).

Список литературы

References

1. Brown J.F., Slusarszuk G.M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 931.
2. Dodgson K., Semlyen J.A. *Polymer* **1977**, *18*, 1265.
3. *Cyclic Polymers* (Semlyen J.A., Ed.), Amsterdam: Elsevier, **1986**.
4. Dodgson K., Sympton D., Semlyen J.A. *Polymer* **1978**, *19*, 1285.
5. Cosgrove T., Griffiths P.C., Hollingshurst J., Richards R.D.C., Semlyen J.A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6761.
6. Shchegolikhina O.I., Igonin V.A., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Zhdanov A.A., Strelkova T.V., Lindeman S.V. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 141–151.
7. Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Lyssenko K.A., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Katsoulis D.E. *Liquid Crystals* **2004**, *31*, 401–420.
8. Matukhina E.V., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10033–10040.
9. Shchegolikhina O.I., Blagodatskikh I.V., Zhdanov A.A. Cage-like Oligo-(phenylmetallasiloxane)s. In: *Tailor-Made Silicon-Oxygen Compounds. From Molecules to Materials* (Corriu R., Jutzi P., Eds.), Braunschweig Wiesbaden: Vieweg, **1996**. pp. 177–191.
10. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Molodtsova Yu.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6892.
11. Niemeyer E.D., Bright F.V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1474–1478.
12. Otake K., Webber S.E., Munk P., Johnston K.P. *Langmuir* **1997**, *13*, 3047–3051.
13. Toews K.L., Shroll R.M., Wai C.M., Smart N.G. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4040–4043.

Received 27.10.2014

Accepted 25.11.2014