

УДК 541.64

*А. Н. АХМЕДОВ***СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ВИНИЛЭТИНИЛТРИХЛОРСИЛАНА И
ПОЛИВИНИЛЭТИНИЛДИГИДРОКСИХЛОРСИЛАНА**

Бухарский инженерно-технологический институт, Бухара, Узбекистан

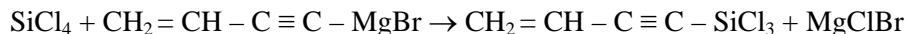
Аннотация. В статье приведены технологические методы синтеза мономера винилэтинилдигидрохлорсилана. Разработаны оптимальные условия получения. Полученные мономеры исследованы методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Ключевые слова: мономер, поливинилэтинилдигидрохлорсилан, винилэтинилмагнийбромид, полимер, растворитель.

Металлсодержащим мономерам в настоящее время уделяется большое внимание, так как содержащиеся в них металлические ионы чрезвычайно реакционноспособны. Учитывая это обстоятельство рядом авторов были синтезированы различные металлсодержащие мономеры и их полимерные соединения. Следует указать, что большинство из них могут быть использованы и для повышения водостойкости кожи.

В данной работе для получения металлорганических мономерных силоксанов синтезирован винилэтинилмагнийбромид по методике [1].

Осуществляли взаимодействие тетрахлорсилана и винилэтинилмагнийбромид в эквимолекулярных соотношениях. В результате удалось получить винилэтинилтрихлорсилан по следующей схеме:



Синтезированный винилэтинилтрихлорсилан представляет собой маслянистую жидкость светло-желтого цвета. Этот мономер легко растворяется в эфирах, бензоле, хлороформе, тетрагидрофуране, диоксане, однако в ацетоне, пиридине, диметилформамиде, диметилсульфоксиде плохо растворяется и абсолютно не растворим в воде и спиртах. Далее, проведя процесс поликонденсации, получали его полимер.

Для идентификации структуры и определения степени чистоты веществ, мы пользовались методом ИК-спектроскопии.

В инфракрасных спектрах независимо от их агрегатного состояния всех типов соединений наблюдаемая каждая полоса характеризуется как частотой, так и интенсивностью. Спектр ИК в принципе является более методом исследования свойством для целей идентификации, чем такие простые способы, как определения температура плавления, показатель преломления, плотность и т.д.

ИК-спектральные исследования проводили со всеми образцами в широких диапазонах спектров, а именно в области $500\text{-}3500\text{ см}^{-1}$. На рисунках 1-3 представлены ИК-спектры винилэтинилтрихлорсилана, винилэтинилдигидрохлорсилана и поливинилэтинилдигидрохлорсилана.

В ИК-спектре $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiCl}_3$ винилэтинилтрихлорсилана (рисунок 1) содержатся валентных колебания, соответствующие С-С связи в области частот $1400, 1465, 1370\text{ см}^{-1}$. Характерная полоса поглощения в области 1025 см^{-1} соответствует $\nu_{(\text{Si}-\text{C})}$ а для связи $-\nu_{(\text{Si}-\text{Cl})}$ соответственно в области более низких частот (720 см^{-1}). Частота валентных колебаний СН-группы наблюдается в области $3279\text{-}2703\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания двойной связи С=C- группы в области $1648, 1636\text{ см}^{-1}$. Также наблюдаются плоские деформационные колебания (1400 см^{-1}) низкой интенсивности характерные для =С-Н группы. Деформационные колебания связи С-Н группы CH_2 заместителя зафиксированы в области 1405 см^{-1} , которые во многих случаях перекрывается с $\nu_{(\text{CH})}=\text{C}-\text{H}$ фрагментов.

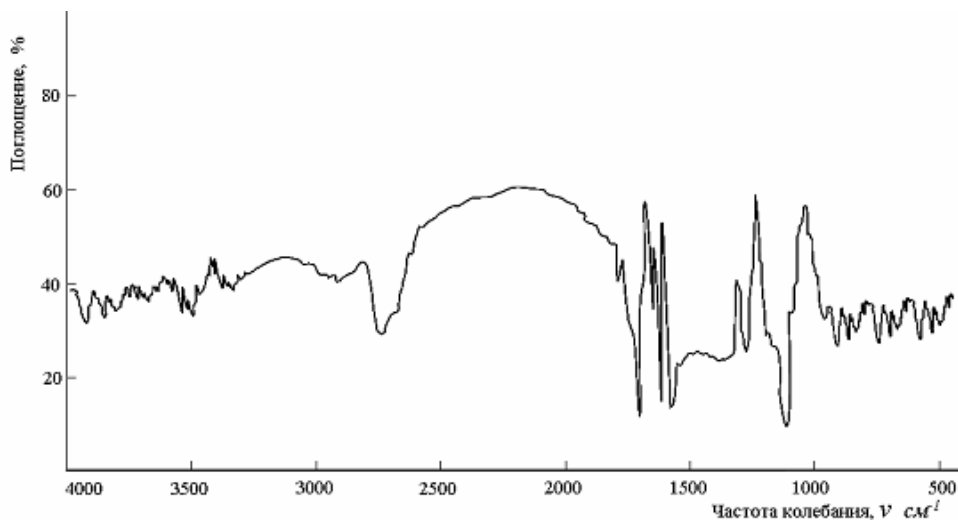


Рисунок 1 – ИК спектр поглощения винилэтинилхлорсилана

Из ИК-спектра (рисунок 2) видно, что характерные полосы поглощения винилэтинилдигидрохлорсилана - $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiCl}(\text{OH})_2)$ в области частот около $3645, 3570, 3440\text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям ОН группы, указывают на наличие

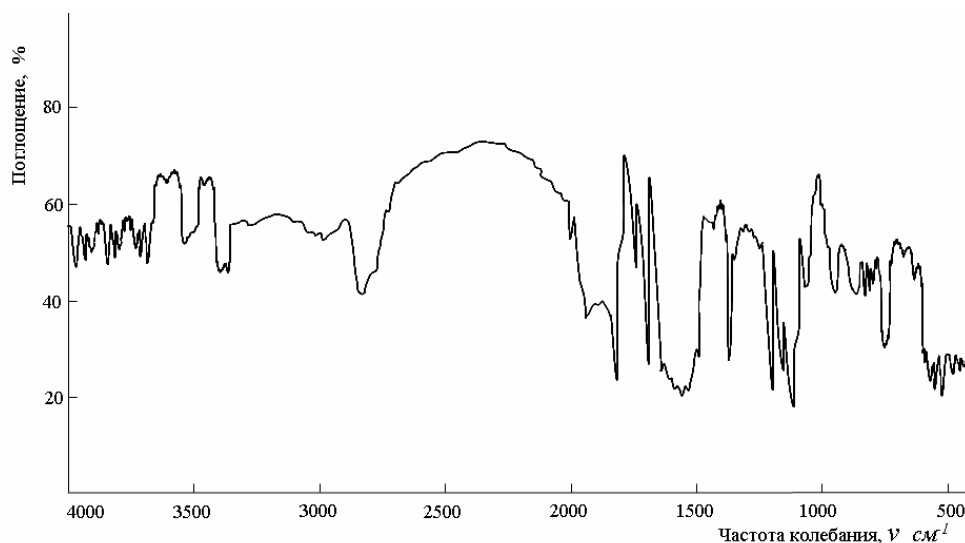


Рисунок 2 – ИК спектр поглощения винилэтинилдигидрохлорсилана

двух различных по природе гидроксильных групп, одна из которых принимает участие в образовании межмолекулярных водородных связей [2-4].

Известно, что во всех органических соединениях содержатся С-Н-группы и для них характерны полосы поглощения, вызванные разными типами колебания, которые обнаруживаются в области опечатки пальцев инфракрасного спектра. Так, например, полоса поглощения, обусловленная валентными колебанием СН групп наблюдается в области 3050, 2900 см^{-1} .

Частота и интенсивность поглощений, характерных для этинила связи С-Н, весьма чувствительны к влиянию ненасыщенного центра молекулы. В подтверждение наших выводов обнаруживается пик вблизи 1460-1455 см^{-1} , соответствующий винилэтиниловой группе, который четко отделен от основной полосы поглощения CH_2 группы.

В области частот 1680-1650 см^{-1} видны интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям двойной связи, т.е. этиленовой связи С=С групп.

Положение полос поглощения средней интенсивности в области 1400, 1465, 1250 см^{-1} характеризует валентные колебания одинарной С-С связи.

Находящиеся полосы поглощения в области колебаний 1025 и 1095 см^{-1} свидетельствуют, соответственно, о наличии Si-ОН и Si-С связей.

При изучении ИК-спектра поливинилэтинилдигидрохлорсилана было замечено некоторое смещение полос поглощения в области более низких частот. Полосы поглощения в пределах – 1400-1375 см^{-1} , 1235 см^{-1} соответствуют С-С связи. Наблюдаемые полосы в области 3460, 3400 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям ОН групп.

В данном случае характеристические полосы валентных колебаний кратной связи для этиленовой группы ($\nu_{(C=C)}$) обнаруживаются области 1795, 1740, 1680 см^{-1} . В спектрах соединения поливинилэтинилдигидрокси-хлорсилана такая характерная полоса поглощения явно присутствует и доказывает достоверность наших выводов.

Изучая результаты ИК-спектральных исследований, нами было установлено, что деформационным колебаниям связи C-H (группы CH_2) соответствуют частоты при 1450-1440 см^{-1} . Также замечено, что частоты полос поглощений колебаний Si-OH и Si-C сдвинуты в сторону низких частот в область 1025 и 1095 см^{-1} , при частоте 600, 650 см^{-1} наблюдается полоса характерная для Si-Cl.

Проводились также исследования структуры изучаемых образцов методом электронной спектроскопии.

Известно, что электронные спектры поглощения органических молекул, главным образом, наблюдаются области от 200 до 1000 нм. Аналитическое применение электронных спектров поглощения охватывает в большинстве случаев только эту область спектра как более удобную для использования. Исследование спектров поглощения в области от 200 до 1000 нм позволяет установить присутствие или отсутствие определенных хромофорных групп в молекулах.

Было важно изучить оптические свойства силиконов. В результате чего становится возможным получать наиболее точные информативные данные о природе межмолекулярных связей и, кроме того идентифицировать наблюдаемые характеристические частоты тех или иных видов колебаний элементоорганических соединений.

Для исследуемых в работе объектов были также, изучены УФ-спектры. В частности, для растворов винилэтинилтрихлорсилана и поливинилэтинил-

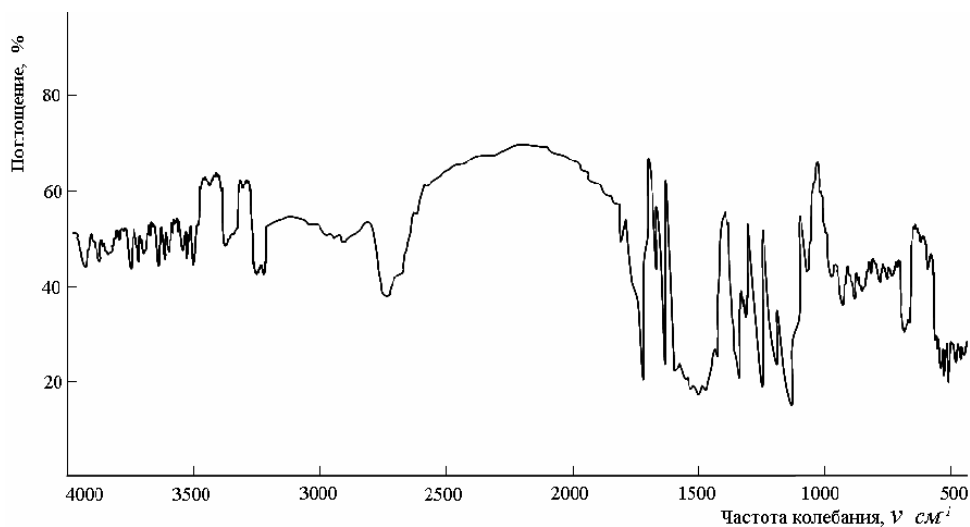


Рисунок 3 – ИК-спектр поглощения поливинилэтинилдигидрокси-хлорсилана

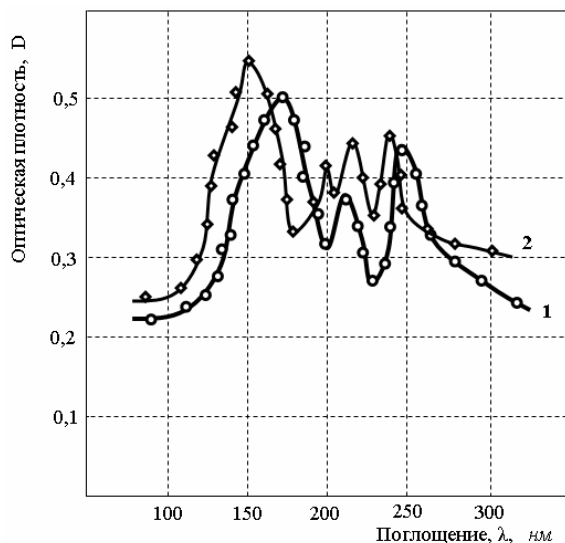
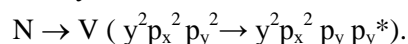


Рисунок 4 – УФ-спектры винилэтинилтрихлорсилана и поливинилэтинилдигидрооксихлорсилана в растворе этилового эфира, С = 35 %

дигидрооксихлорсилана в этиловом эфире получены УФ-спектры, которые приведены на рисунке 4.

Хромофоры большей частью представляют собой группы атомов с ненасыщенными связями. Однако, винилэтинилтрихлорсилан и поливинилэтинилдигидрооксихлорсилан, содержащие ненасыщенные связи $C=C$ поглощают только в области спектра > 200 .

Этиниловая группа $-C\equiv C-$ в образцах имеет широкую полосу до 240 нм и, надо полагать, что она обусловлена возможностью перехода типа:



Также обнаруживается широкая размытая полоса в области 180-165 нм и две системы полос, рибберговских серий, в области 152-105 нм. Далее установлено наличие сопряжений двух двойных связей между углеродными атомами, что приводит к возникновению интенсивного поглощения в области 225 нм.

Винилэтинилдигидрооксихлорсилан с ОН-гидроксильным заместителем, вызывает батохромное смещение. Поэтому и наблюдается полоса поглощения при 177 нм, а полоса 185-190 нм относится растворителю.

Известно, что $C-C$ связь между углеродными атомами обычно поглощает только в длинной ультрафиолетовой области. В связи с этим было выявлено, что при увеличении длины углеводородной цепочки, т.е. при превращении винилэтинилтрихлорсилана в поливинилэтинилдигидрооксихлорсилан, вследствие взаимодействия $CH_2 =$ групп, эффект возбуждения требует значительно меньше энергии. Итак, наблюдаются полосы поглощения, соответственно для винилэтинилтрихлорсилана в области – 125 нм, поливинил-этинилдигидрооксихлорсилана – 135 нм.

Полосы поглощения спектров с максимумом в области 173 нм можно объяснить тем, что в ковалентно насыщенных соединениях (винилэтинилтрихлорсилан и поливинилэтинилдигидрохлорсилан), содержащие гетероатом хлора, наряду с s-электронами присутствуют пары р-электроны. В атомах - SiCl₃ возбуждение осуществляется за счет перехода р орбитальных электронов на несвязывающую у-орбиту (п→у*), что может приводить к диссоциации молекулы. Именно поэтому - SiCl₃ -легко подвергается фотолузу под действием ультрафиолетового облучения. В связи с этим можно сделать заключение об увеличении электроотрицательности слева направо, которая обуславливает более прочное связывание электронов, вследствие чего (λ_{макс}) длина волны смещается в сторону более коротких волн CH₂=CH- 200-205 нм [5].

Также, полоса поглощения хромофорной группы в зависимости от условий, в которых хромофор находится (соседние атомы, растворитель и др.), может в некоторых пределах смещаться.

Таким образом, впервые синтезирован мономер винилэтинилтрихлорсилан на основе более доступных веществ, как тетрахлорсилан и винилэтинилмагнийбромид. Химический состав и строение полученных полимерных соединений исследованы методами ИК-, УФ-спектроскопии. Разработан способ синтеза необходимых продуктов, позволяющий получать мономеры с достаточно высоким выходом и важными физико-химическими показателями.

Литература

- [1] Помогайло А.Ф., Себастьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. – М.: Химия, 1988. – 26 с.
- [2] Кадилов Т.Дж., Яриев О.М., Мавланов Б.А., Джалилов А.Т., Мустафоев Х.М. Синтез и исследование свойств сополимеров на основе бензоксазолтионметакрилата с натриевой солью метакриловой кислоты // ДАН РУз. – 1996. – № 1/2. – С. 48-49.
- [3] Эшбуриев Т.Н., Рузиев Р.Р., Кадилов Т.Ж. Синтез полимеров на основе полимеров содержащих азот и гидроксильных групп и изучение сорбции ионов металлов на их стандартных растворах // Ж. Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2006. – № 4. – С. 16-20.
- [4] Амирсаидов Т.Е., Рузиев Р.Р., Кадилов Т.Д. Сшивающие агенты на основе акриловых производных в технологии обработки кожи // Узб. хим. журн. – 2002. – № 6. – С. 78-80.
- [5] Ахмедов В.Н. Получение, технология и свойства элементарноорганических гидрофобизаторов для отделки кож; Автореф. канд. тех. наук. – Ташкент, 2011. – 24 с.

Summary

V. N. Axmedov

SYNTHESES AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF VINYLETHINYLTRICHLORSILAN AND POLYVINYLETINYLDIHYDROXYCHLORSILAN

In article are given the technological methods of the syntheses of the monomer vinyl-ethinyltrichlorsilan. The optimum conditions of the synthesis are designed. Obtained monomers were studied by methods of IR- and UV-spectroscopy.

Key words: monomer, polyvinylethinyltrichlorsilan, vinyl-ethinylmagnesiumbromid, polymer, solvent.