

Памяти Николая Викторовича Ушакова (04.02.1937–08.11.2019)

Николай Викторович Ушаков внес значимый вклад в развитие химии элементоуглеродных гетероциклов. Он был великолепным экспериментатором и наставником, открывшим путь в химическую науку многим молодым исследователям. Главной его научной заслугой являются работы, связанные с созданием методов синтеза и оценкой свойств напряженных циклических углеводородных структур, включающих атом кремния в кольцо. Совместно с проф. В. М. Вдовиным они показали, что полимеризация таких систем в зависимости от строения мономера приводит к получению высокомолекулярных и олигомерных продуктов высокой ценности — низкозастывающих эластомеров, газопроницаемых мембран, жидкокристаллических материалов. В последнее время Николай Викторович успешно работал над созданием новых прекурсоров для кремнийуглеродных волокон и синтезом полиметилсилаалкиленсилоксановых мембран для термопервапорационного выделения. Следует также отметить его заслуги в методическом отношении: ему удалось усовершенствовать методику проведения некоторых магнийорганических реакций, а также процессов гидросилилирования олефинов и платиновой полимеризации силациклобутанов.

**СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ПОЛИАЛКИЛЕНСИЛОКСАНОВ —
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

© **Н. В. Ушаков**, Е. Ш. Финкельштейн, Е. А. Грушевенко,
В. В. Волков, И. Л. Борисов*

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
* E-mail: boril@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2019 г.
После доработки 2 августа 2020 г.
Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Синтез мономеров — ключевая и самая трудоемкая часть создания высокоселективных мембранных полимеров. Для задач выделения паров органических компонентов из газовых смесей перспективным является такой класс полимеров, как полиалкиленсилоксаны. В настоящей работе рассмотрены возможности двух подходов к синтезу 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана мономера для получения поли-бис(диметилсилметил)диметилсилоксана — перспективного полимера для формирования газоразделительных и первапорационных мембран. Предложены модифицированные методики синтеза, использующие оба подхода — замыкание шестичленного цикла путем образования Si—O—Si-связи и связи Si—C. Сравнительный анализ показал, что среди методов магнийорганической циклизации следует предпочесть одностадийный метод синтеза в растворе диэтилового эфира или дибутилдиглима. Предложенная методика позволила достичь высоких выходов мономера — 75–80% и выше.

Ключевые слова: синтез мономеров; 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексан; силоксановая циклизация; магнийорганическая циклизация; мембранные материалы

DOI: 10.31857/S0044461820110031

Мембранные технологии, в частности мембранное газоразделение, активно развиваются в последние десятилетия и в настоящее время уже составляют конкуренцию традиционным разделительным технологиям [1]. Одной из ключевых задач, стоящих перед учеными, исследующими мембраны, является создание высокоселективных мембранных материалов для конкретных разделительных задач: выделение кислых газов (CO_2 [2–4], SO_x [5]), получение чистого водорода [6], улавливание органических паров [7], очистка сточных вод [8, 9] и др.

Наибольший интерес вызывают новые мембранные материалы, которые позволяют увеличить селективность выделения целевых компонентов при высокой проницаемости. Примером такого рода материалов являются поликарбосиланы [10]. Как было показано в работе [11] на примере полидиметилсилдиметилен- и полидиметилсилтриметилендиметилсилоксана (ПДМТМС), введение метиленовых групп в основную цепь полимера позволяет почти вдвое повысить селективность мембраны по смеси 1-бутанол–вода [полидиметилсилоксан (ПДМС) — 1.9, ПДМТМС — 3.3] при сохранении порядка величины проницаемости по 1-бутанолу (ПДМС — 3170 Баррер, ПДМТМС — 1940 Баррер). Было отмечено, что длина метиленового мостика существенно влияет на рост селективности разделения. Дизайну поликарбосиланов посвящено мало работ [12–14], поскольку синтез мономеров для дальнейшей полимеризации и получения мембранного материала — сложный и трудоемкий процесс. Таким образом, разработка и оптимизация методов синтеза новых мономеров поликарбосилоксанов является перспективной с научной и практической точки зрения.

Цель работы — оптимизация существующих подходов к синтезу 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана — мономера для получения поли-бис(диметилсилметилен)диметилсилоксана.

Экспериментальная часть

Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом газожидкостной хроматографии на приборе Finnigan MAT 95 XL (капиллярная колонка длиной 50 м, газ-носитель — гелий, неподвижная фаза OV-101) и методом хроматомасс-спектрометрии с использованием прибора Hewlett-Packard HP 5971 (капиллярная колонка длиной 30 м и диаметром 0.032 см). Анализ проводили в режиме программированного подъема температуры от 50 до 300°C со скоростью 7 град·мин⁻¹, неподвижная фаза — фенилме-

тиловый эластомер ДВ-5 с толщиной пленки 25 мкм, газ-носитель — гелий, скорость подачи 0.8 мл·мин⁻¹.

Исходные соединения (хлорметилдиметилхлорсилан (98%, Sigma-Aldrich), диметилдихлорсилан (I) (98%, Sigma-Aldrich) использовались без предварительной подготовки. 1,3-Бис(3-хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (II) (97%, Alfa Aesar) предварительно сушили гидридом кальция (93%, Acros), а перед употреблением перегоняли. Растворители диэтиловый эфир (х.ч., Химмед), тетрагидрофуран (х.ч., Химмед) и дибутиловый эфир диэтиленгликоля (дибутилдиглим) (99%, Merck) абсолютировали обычными методами и перегоняли непосредственно перед использованием. Высушенный над безводным хлоридом кальция этилацетат также перед употреблением перегоняли. При перегонке н-гексана для экстракции аргон не использовали. Все операции проводили в атмосфере аргона особой чистоты. Бис(фенилдиметилсилилметил)диметилсилан (III) и бис(диметилхлорсилилметил)диметилсилан (IV) были синтезированы по методу [15].

Синтез 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана методом силоксановой циклизации. Порошкообразный оксид цинка (ч.д.а., Химмед) (3.0 г; 37.5 ммоль) загружали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, и вакуумировали 20 мин при 200°C. После остывания колбу заполняли аргоном и вливали 25 мл этилацетата (99.8%, Sigma Aldrich). В капельную воронку помещали раствор 6.8 г (25 ммоль) (IV) в 12 мл этилацетата и в течение 25 мин добавляли его в колбу при перемешивании магнитной мешалкой, после чего перемешивали еще 1 ч при комнатной температуре и кипятили 40 мин. Остывшую смесь разбавляли 50 мл н-гексана (х.ч., Химмед), фильтровали и к фильтрату добавляли воду. Органический слой отделяли, а водный трижды по 40 мл экстрагировали н-гексаном. Объединенные органические слои сушили безводным хлоридом кальция (ч., Ленреактив) и после удаления растворителей перегоняли (т. кип. 179.5–180°C). Выход 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана (V) 71.5%, чистота 99.5%.

Синтез 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана методом магнийорганической циклизации. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и градуированной капельной воронкой, помещали 5 г (0.21 г-ат) металлического магния (МГС-99, Вектон) и вакуумировали в течение 20 мин при 250°C. Остывшую колбу заполняли аргоном и добавляли к магнию 50 мл диэтилового эфира. В градуированную капельную воронку помещали раствор

14.5 г (0.065 моль) 1,3-бис(3-хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (II) и диметилдихлорсилана (I) (0.06 моль) в 50 мл диэтилового эфира, а также 2 мл 1,2-дибромэтана (98%, Sigma-Aldrich). В колбу вносили ~1 мл 1,2-дибромэтана и после активации магния из капельной воронки при перемешивании магнитной мешалкой вливали 1/30 часть от объема раствора, что приводило к закипанию диэтилового эфира. Когда температура снижалась до 25–27°C, смесь кипятили 10 мин и после остывания реакционной смеси добавляли следующую порцию. Когда был добавлен весь раствор и реакционная смесь остыла, к ней добавляли примерно за 10 мин 1.5 мл 1,2-дибромэтана, перемешивали 1.5 ч, а затем еще 50 мл н-гексана и фильтровали. После удаления растворителей остаток перегоняли в инертной атмосфере при атмосферном давлении (т. кип. 179–180°C). Выход 63%, чистота после еще одной перегонки 99.8%.

Аналогично были проведены синтезы (V) в тетрагидрофуране и дибутилдиглиме (выходы 65 и 77% соответственно).

Обсуждение результатов

Гибридный — перметилированный по кремнию полициклокарбосилоксан — поли-бис(диметилсилметилен)диметилсилоксан (VI) может быть получен двумя способами — гидролитической или гетерофункциональной поликонденсацией соответствующих α,ω -дикремнийфункциональных производных (дихлор-, диалкокси-, дигидро- и др.) (молекулярные массы обычно до $4 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$ г·моль⁻¹) и полимеризацией с раскрытием цикла соответствующего шестичленного 1,1,3,3-тетраметил-2-окса-1,3-дисиалациклогексана (VII) [16] (молекулярные массы

более $3 \cdot 10^5$ г·моль⁻¹). Структуры данных соединений приведены на схеме 1.

Полимеры (VIII) и (IX) обладают высокой газопроницаемостью и селективностью в отношении разделения углеводородных газов (по паре бутан/метан селективность $\alpha \sim 40$), а селективность полимера (VIII) $\alpha = 27.2$ [17]. Однако упомянутые материалы — вязкотекучие полимеры, не содержащие функциональных групп. Таким образом, они не могут образовывать устойчивые тонкие полимерные слои. По этой причине на их основе невозможно создание композиционных мембран с высокой производительностью, подобных мембранам на основе ПДМС. Нетрудно видеть, что полимерная цепь поликарбосилоксана (VI), подобно полимеру (VIII), имеет в каждом звене между атомами кремния триметиленовую группу. Именно это обстоятельство определяет более высокую по сравнению с ПДМС селективность (VI) [16, 17]. В то же время этот полимер имеет концевые силанольные группы и может быть вулканизирован стандартными коммерчески доступными отвердителями, например, на основе тетраэтоксисилана и оловянного катализатора [16, 17]. Кроме того, наличие силоксановой связи в основной цепи увеличивает проницаемость полимера (VI) по сравнению с (VIII).

Таким образом, если разместить в звене полимера (IX) кислород [структура (X) на схеме 1], можно будет ожидать дальнейшего увеличения как селективности, так и проницаемости мембранного материала. Поскольку для формирования мембран требуются полимерные материалы с довольно высокими молекулярными массами, полимер (X) желательно получать путем полимеризации с раскрытием цикла 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисиалациклогексана [мономера (V)] в соответствии со схемой 2.

Схема 1

Структуры поли-бис(диметилсилметилен)диметилсилоксана (VI), полидиметилсилтриметилена (VIII), полидиметилсилметилена (IX), полидиметилсилметиленадиметилсилоксана (X)

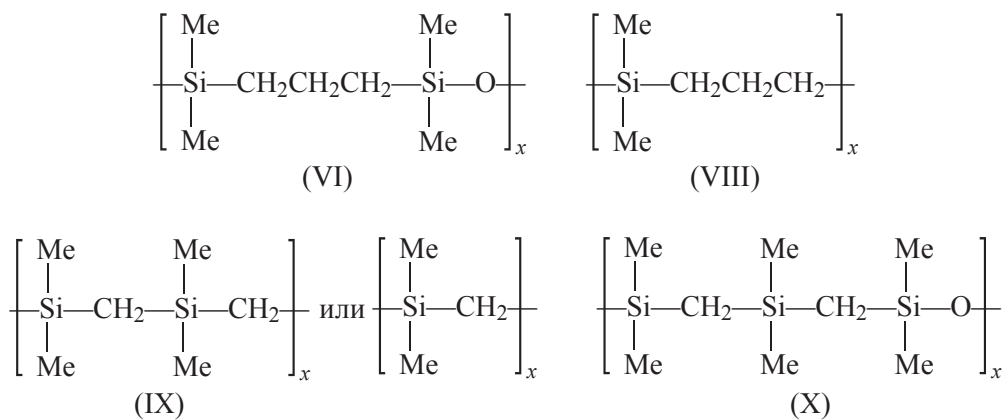
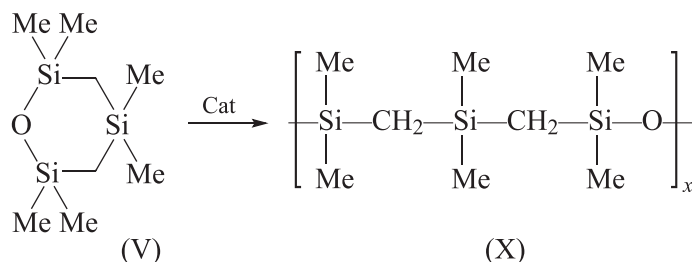


Схема 2

Полимеризация 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана (V) с раскрытием цикла



Существуют два основных подхода к синтезу (V), принципиально различающиеся типом реакции завершающей стадии замыкания цикла. В первом подходе циклизация происходит через образование Si—O—Si-связи (силоксановая циклизация) и может быть реализована с использованием различных исходных веществ с различными промежуточными стадиями. Во втором подходе на завершающей стадии циклизация происходит с образованием связи Si—C (магнийорганическая циклизация). На схеме 3 в обобщенном виде представлены все известные пути циклизационного синтеза (V), отражающие первый подход — через образование Si—O—Si-связи.

Для получения (V) (как и других циклокарбосилоксанов) замыканием цикла путем образования внутрициклической Si—O—Si-связи требуются α,ω -дифункциональные диметилсилметилены $[\text{X}(\text{Me}_2)\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2(\text{Me}_2)\text{SiX}]$, имеющие атомы галогена или иные гидролизуемые группы ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{OEt}$), среди которых дигалогенпроизводные наиболее реакционноспособны. Такие предшественники (V) с $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ (IV) удобнее всего получать путем защиты связи Si—Cl замещением хлора на фенильную или другую легко отщепляемую группу с последующим снятием защиты (схема 3, путь **a1**). Образование реагентов Гриньяра из хлорметилных производных кремния осложняется их легкой окисляемостью при контакте с воздухом [18] и склонностью к реакции сдвигания радикалов, приводящих к возникновению соединений с группировками $\equiv\text{SiOCH}_2$ и $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ [19–21]. В связи с этим реакции нуклеофильного замещения галогена у кремния под действием (триорганилсилилметил)магнийхлоридов следует проводить добавлением хлорметилсилильного производного к смеси всего количества хлорсилана и магния. Однако этот прием не способствует замещению обоих атомов хлора в диметилдихлорсилане (I) на фенилдиметилсилилметильную группу действием соответствующего реагента Гриньяра: при кипячении реакционной смеси в течение 14 дней выход (III) (при $\text{R} = \text{Ph}$) немногим более 10% [22]. Поэтому для

получения (III) используется $\text{Ph}(\text{Me}_2)\text{SiCH}_2\text{Li}$ — фенилдиметилсилилметиллитий [15] (схема 3). В качестве защитной группы может быть использован также гидридный водород (связь Si—H — схема 3, путь **a4**). Образование (IV) в этом случае проходит в характерной для этого метода последовательности — постановка защиты [соединение (XV)], реакция реагента Гриньяра из (XV) с (I), снятие защиты. В работе [23] была продемонстрирована возможность замены групп, содержащих связи Si—H или Si—Ph, на группу Si—Br. Были протестированы четыре соединения только со связью Si—Ph, семь соединений только со связью Si—H и два соединения, содержащие обе защищающие связи в молекуле — Si—H и Si—Ph. Эффективным является метод защиты атома кремния 4-метоксифенильной, 2,4-диметоксифенильной и 2,4,6-триметоксифенильной группами (соответственно метоксифенил, диметоксифенил и триметоксифенил) [24–26] (схема 3, путь **a1**, $\text{R} =$ триметоксифенил). Однако введение этой защитной группы требует синтеза литийорганических соединений для металлирования триметоксифенила в *орто*-положение между двумя метоксигруппами. Эти операции проводятся в атмосфере инертных газов особой чистоты, занимают значительное время, и для получения $\text{ClSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ (XVII) (схема 3) и $\text{Cl}(\text{Me}_2)\text{SiCH}_2\text{SiCH}_2(\text{Me}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ (IV) (схема 3) требуется по пять стадий (если исходить из 2,4,6-триметоксифенила и покупного бутиллития). В результате общие выходы конечных продуктов (IV) и (XIV) с чистотой более 99% составляют соответственно только ~38 и ~31%.

В процессе синтеза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана взаимодействием $\text{ClCH}_2(\text{Me}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$, Cl_2SiMe_2 и магния в тетрагидрофуране одновременно реализуется путь **a2** (схема 3) [27], и (IV) образуется с выходом 42%. Еще одной группой, защищающей связь Si—Cl, может служить триметилсилоксигруппа в хлорметилпентаметилдисилоксане (XIII), и этот метод применялся в 40–50-х годах прошлого века (схема 3, путь **a3**).

Схема 3

Возможные пути силоксановой циклизации с получением 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана (V)

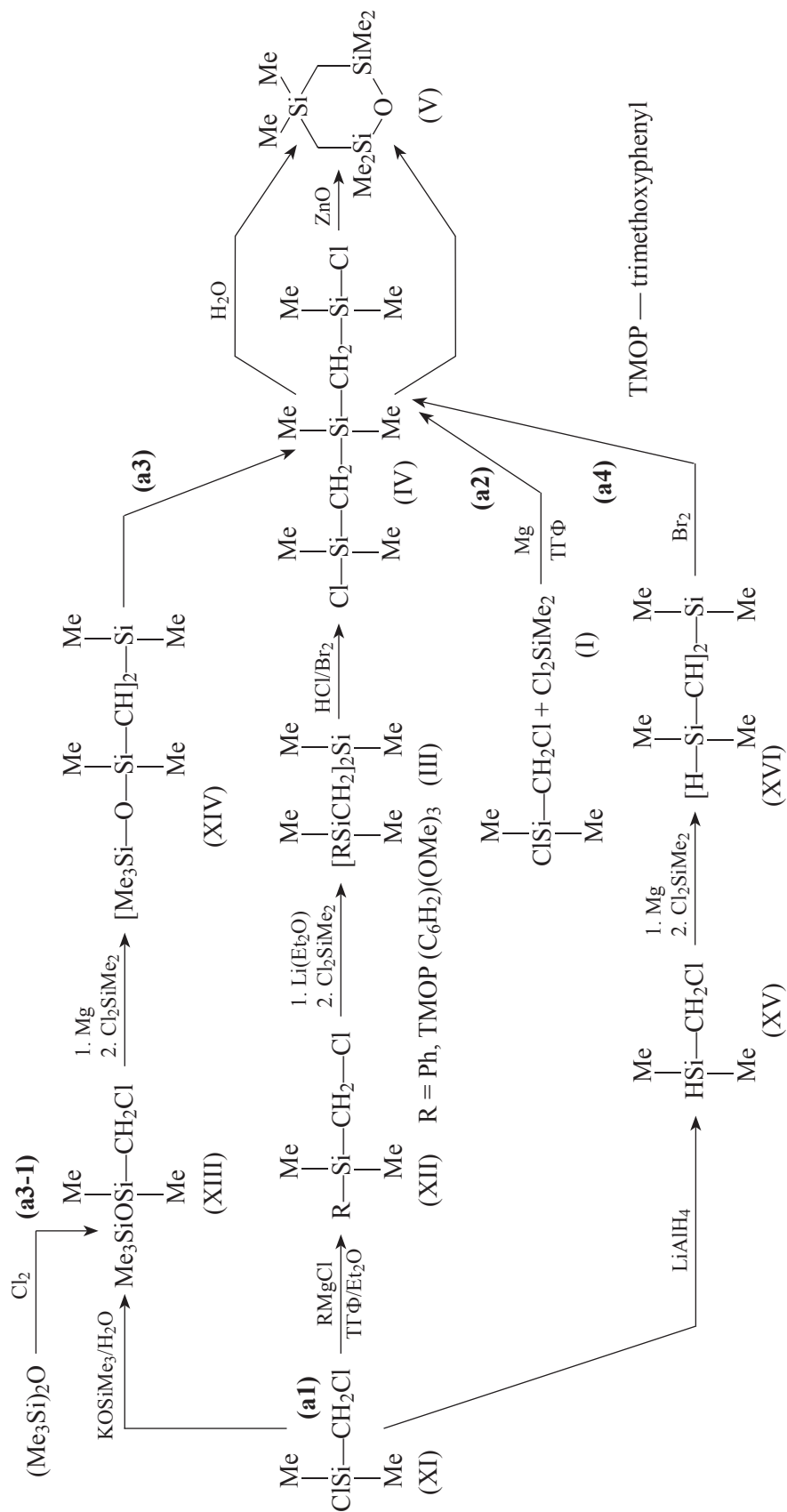
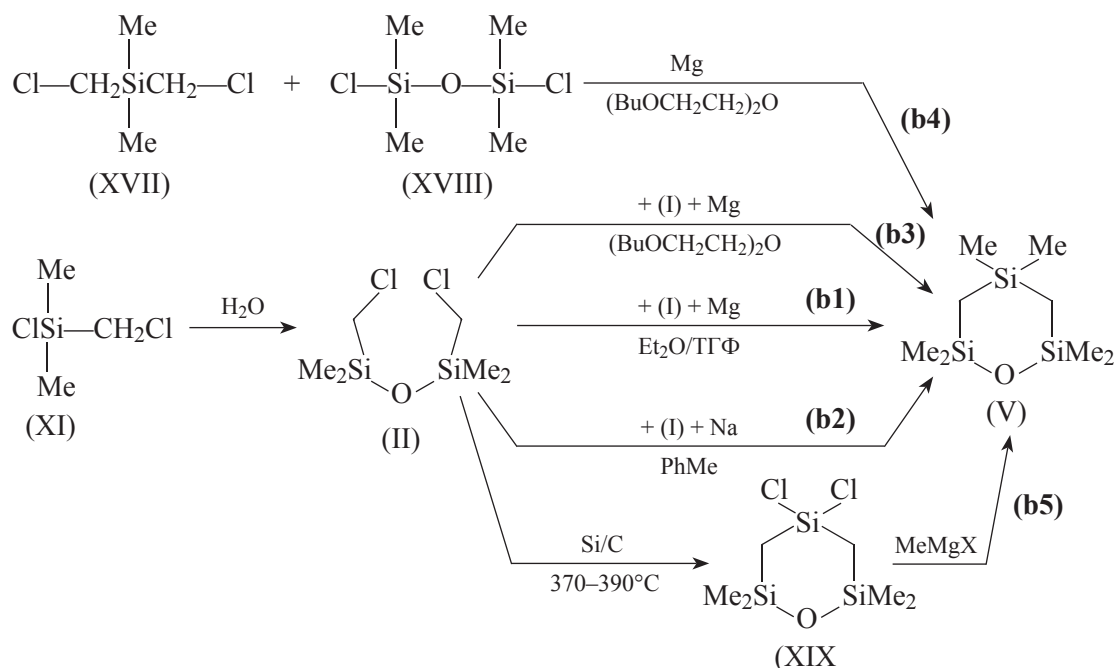


Схема 4

Возможные пути синтеза 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана (V)
по пути образования Si—C-связи



Защита может быть введена либо согидролизом хлорметилдиметилхлорсилана (XI) и триметилхлорсилана (при значительном избытке последнего), либо взаимодействием (XI) с триметилсиланолятом щелочного металла [28] (схема 3, путь **a2**), либо прямым хлорированием гексаметилдисилоксана в жидкой и газовой фазах [29–31] (схема 3, путь **a3-1**). Выходы в таких условиях составили от 20 до 65%. (XIII) легко образует реагент Гриньяра, который без осложнений реагирует с диметилдихлорсиланом (I). Введение галогена вместо триметилсилоксигрупп может быть осуществлено действием эфирата трехфтористого бора [32, 33] или тионилхлорида [34].

Наконец, простой одностадийный способ получения силметиленовых соединений ClSi(Me₂)CH₂Si(Me₂)Cl (XVII) и ClSi(Me₂)CH₂Si(Me₂)CH₂(Me₂)SiCl (X) (схема 3, путь **a3**) заключается в добавлении смеси (XI) с (XVI) к магнию в тетрагидрофуране [35] (схема 4, путь **b1**). Длительность процесса весьма велика, выходы (XVI) менее 15%, но используемый как один из исходных для синтеза (IV) по пути **b4** (схема 4) (XVII) образуется с выходом более 40%.

В итоге завершающая стадия синтеза (V) — замыкание цикла с образованием связи Si—O—Si — может быть реализована тремя основными методами: гидролизом [36], действием оксидов щелочных металлов [37] и по аналогии с (VII) оксида цинка

[14]. Если при гидролизе α,ω-дигалогенпроизводных приходится решать задачу отделения (V) от побочно образующихся линейных и циклических олигомеров, то при действии Na₂O и ZnO такой проблемы не возникает, так как выход (V) обычно около 90%. В экспериментальной части приведен модифицированный нами наиболее удобный метод циклизации под действием ZnO. Оказалось, что если реакционный сосуд вместе с помещенным в него оксидом цинка прогреть перед реакцией в вакууме (250–300°C, 30–40 мин) и загрузку дигалогенида (IV) и растворителя (сухой этилацетат) проводить после остывания и заполнения аргоном, то выход (V) близок к количественному.

Синтезы, отражающие возможные пути получения (V), когда при замыкании цикла образуется связь Si—C, приведены на схеме 4. В металлоорганических методах получения (V) (пути **b1–b3**) исходными веществами являются 1,3-бис(3-хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (II) и диметилдихлорсилан (I). Путь **b1** — это магниорганическая циклизация в обычно применяемых растворителях (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран), которые по уже отмеченным ранее причинам не способствуют высоким выходам (V) (около 30%) [38]. При конденсации (II) и (I) действием металлического натрия в кипящем толуоле (путь **b2**) выход (V) также не превышает 26% [39, 40]. Так как выход димагниорганического соединения из (II), менее 20%, то при синтезах с его участием между

образованием C—Mg -связи и ее взаимодействием с Si—Cl -связью должно пройти меньшее время. Это можно реализовать проведением синтеза в одну стадию, т. е. прибавлять (II) к реакционной смеси, когда все требуемые количества металлического магния и (I) вместе с растворителем уже находятся в реакторе. Разработанная нами модификация этого метода (описание в экспериментальной части) заключается в порционном добавлении смеси (II) с (I) к активированному магнию и существенно повышает выход (V) (до 70–75% чистого вещества). Путь **b3** (схема 4) принципиально отличается от других использованием такого растворителя как дибутилдиглим. Еще в середине 90-х годов прошлого века было установлено, что в отличие от дибутилового и других диалкиловых эфиров использование этого растворителя значительно повышает выход реагентов Гриньяра и делает растворы магнийорганических соединений более стабильными при хранении [41]. Патент [42] содержит примеры получения в дибутилдиглиме (т. е. по пути **b3** схемы 4) 1,1,3,3,5-пентаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана [аналога (V), выход 75%] и даже диалкил-, алкилвинил- и алкилхлорпроизводных 1-силациклобутана — напряженного четырехчленного кремнийуглеродного гетероцикла (выходы 60–75%). В этом патенте предусмотрена возможность синтеза (V) исходя из бис(хлорметил)диметилсилана (XVII) и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дихлордисилоксана (XVIII). Подборка примеров, иллюстрирующих преимущества эфиров диглима как растворителей для реакций магнийорганической циклизации представлена в работе [43]. Авторы [42, 43] объясняют более высокие выходы силакарбоциклов и циклокарбосилоксанов промотирующим действием дибутилдиглима, имеющего в своей молекуле три атома кислорода, а не один, как в диалкиловых эфирах или тетрагидрофуране. Не исключено, что образование эфиратов по двум или трем атомам кислорода создает хелатирующий эффект, способствующий циклизации. Наконец, последняя из представленных на схеме 4 возможностей получения (V) (путь **b5**) включает прямой синтез 1,1,3,3-тетраметил-5,5-дихлор-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана (XIX) (кремний-медный сплав, 370–390°C) [выход (XIX) по газожидкостной хроматографии 58%, но выделение весьма затруднительно и приводит к большим потерям] и реакцию последнего с MeMgX .

Кроме уже упомянутой модификации метода получения (V) действием ZnO на силандихлорид (IV) (путем образования Si—O—Si -связи) нами предложена модификация синтеза (V) магнийорганической циклизацией в диэтиловом эфире (или тетрагидрофуране) и дибутилдиглиме, основанная на

порционном добавлении смеси (II) и (I) к магнию. Десятиминутное прогревание реакционной смеси после снижения температуры от экзотермического эффекта при добавлении каждой порции обеспечивает завершение всех реакций, приводящих к циклизации: трех бимолекулярных (последовательного гетерогенного образования двух C—Mg -связей, гомогенного нуклеофильного замещения одного атома хлора) и собственно циклизации. При этом образующийся (V) инертен в этих условиях и разбавляет реакционную смесь, так как уменьшает концентрацию исходных, вносимых в следующей порции смеси, что также способствует внутримолекулярному процессу циклизации. Выходы (V) при проведении реакции в диэтиловом эфире 60–63%, в тетрагидрофуране не более 65%, а в дибутилдиглиме достигают 75–80% и выше.

Выводы

Изучены различные подходы к синтезу мономера поли-бис(диметилсилметил)ен)диметилсилоксана, который представляет большой интерес как потенциальный мембранный перапорационный и газоразделительный материал.

Установлено, что для получения значительных количеств 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана путем силоксановой циклизации наиболее приемлемым методом является синтез из хлорметил-пентаметилдисилоксана (с защитной триметилсилоксановой группой).

Другим перспективным методом синтеза является циклизация с образованием связей Si—C . Для того чтобы снизить вероятность образования побочных продуктов при магнийорганической циклизации 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана разработана методика синтеза, путем добавления смеси 1,3-бис(3-хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и диметилдихлорсилана к активированному магнию, которая позволяет достичь выхода целевого соединения 70–75%. Проведение данной реакции в дибутиловом эфире диэтиленгликоля приводит к выходам 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана 75–80% и выше.

Представленная в настоящей статье информация о путях получения 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексана не охватывает все возможные варианты. Например, несомненный интерес представлял бы синтез двух изомерных несимметричных силоксанов с различным удалением хлорметильной группы и Si—Cl -связи от атома кремния, связанного с кислородом, проведенный путем магнийорганической циклизации.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-08-01099.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информаци о вкладе авторов

Н. В. Ушаков — идея синтеза циклокарбосилоксана, разработка методик и синтез образцов циклокарбосилоксана, обработка полученных данных, участие в написании статьи; Е. Ш. Финкельштейн — идея синтеза циклокарбосилоксана, обработка полученных данных; Е. А. Грушевенко — синтез образцов циклокарбосилоксана, участие в написании статьи и ее подготовка к публикации; В. В. Волков — обработка полученных данных, участие в написании статьи; И. Л. Борисов — идея синтеза циклокарбосилоксана, разработка методик и синтез образцов циклокарбосилоксана, написание текста статьи и ее подготовка к публикации. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Ушаков Николай Викторович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7825-7266>

Финкельштейн Евгений Шмерович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9460-9081>

Грушевенко Евгения Александровна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-6643-3736>

Волков Владимир Васильевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1106-2947>

Борисов Илья Леонидович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Список литературы

- [1] Апел П. Ю., Бобрешова О. В., Волков А. В., Волков В. В., Никоненко В. В., Стенина И. А., Филиппов А. Н., Ямпольский Ю. П., Ярославцев А. Б. Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембран. технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59–80. <https://doi.org/10.1134/S2218117219020020> [Apel P. Yu., Bobreshova O. V., Volkov A. V., Volkov V. V., Nikonenko V. V., Stenina I. A., Filippov A. N., Yampolskii Yu. P., Yaroslavl'tsev A. B. Prospects of membrane science development // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. N 2. P. 45–63. <https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>].
- [2] Akhmetshina A. I., Yanbikov N. R., Atlaskin A. A., Trubyanov M. M., Mechergui A., Otvagina K. V., Razov E. N., Mochalova A. E., Vorotyntsev I. V. Acidic gases separation from gas mixtures on the supported ionic liquid membranes providing the facilitated and solution-diffusion transport mechanisms // Membranes. 2019. V. 9. N 1. P. 9. <https://doi.org/10.3390/membranes9010009>
- [3] Borisov I., Bakhtin D., Luque-Alled J. M., Rybakova A., Makarova V., Foster A. B., Harrison W. J., Volkov V., Poleyeva V., Gorgojo P., Prestat E. M., Budd P., Volkov A. Synergistic enhancement of gas selectivity in thin film composite membranes of PIM-1 // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6417–6430. <https://doi.org/10.1039/C8TA10691F>
- [4] Сторожук И. П., Павлюкович Н. Г., Коробкина А. В., Каграманов Г. Г. Полиарилат-полиэтиленоксидные блок-сополимеры для мембранного выделения диоксида углерода из газовых смесей // Мембраны и мембран. технологии. 2020. Т. 10. № 2. С. 83–87. <https://doi.org/10.1134/S2218117220020042> [Storozhuk I. P., Pavlukovich N. G., Korobkina A. V., Kagramanov G. G. Polyarylate–poly(ethylene oxide) block copolymers for membrane separation of carbon dioxide from gas mixtures // Membr. Membr. Technol. 2020. V.2. P. 71–75. <https://doi.org/10.1134/S2517751620020043>].
- [5] Rasmussen S. B., Huang J., Riisager A., Hamm H., Rogez J., Winnick J., Wasserscheid P., Fehrmann R. Flue gas cleaning with alternative processes and reaction media // ECS Transactions. 2007. V. 3. N 35. P. 49–59. <https://doi.org/10.1149/1.2798646>
- [6] Лыткина А. А., Орехова Н. В., Ермилова М. М., Петриев И. С., Барышев М. Г., Ярославцев А. Б. Паровой риформинг метанола на катализаторах на основе ZrO₂ в традиционном и мембранном реакторах // Мембраны и мембран. технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 398–407. <https://doi.org/10.1134/S2218117217060074> [Lytkina A. A., Orekhova N. V., Ermilova M. M., Petriev I. S., Baryshev M. G. Methanol steam reforming over ZrO₂-supported catalysts in conventional and membrane reactors // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 13. P. 1219–1227. <https://doi.org/10.1134/S0965544117130072>].
- [7] Aydin S., Yesil H., Tugtas A. E. Recovery of mixed volatile fatty acids from anaerobically fermented organic wastes by vapor permeation membrane contactors // Bioresource Technol. 2018. V. 250. P. 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.061>

- [8] Грушевенко Е. А., Подтынников И. А., Борисов И. Л. Высокоселективная первапорационная мембрана для выделения 1-бутанола из водных стоков // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496. <https://doi.org/10.1134/S004446181911015X> [Grushevenko E. A., Podtynnikov I. A., Borisov I. L. High-selectivity pervaporation membranes for 1-butanol removal from wastewater // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 11. P. 1593–1601. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110168>].
- [9] Смирнова Н. Н. Пervaпорационные мембраны на основе интерполиэлектролитных комплексов ароматического сополиамида, содержащего сульфонатные и карбоксильные группы // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 191–196. <https://doi.org/10.1134/S0044461819020087> [Smirnova N. N. Pervaporation membranes based on interpolyelectrolyte complexes of an aromatic copolyamide containing sulfonate and carboxy groups // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 222–227. <https://doi.org/10.1134/S1070427219020083>].
- [10] Finkelshtein E. S., Ushakov N. V., Gringolts M. L. Polycarbosilanes Based on Silicon-Carbon Cyclic Monomers // Silicon Polymers. Berlin: Springer, 2010. P. 111–159. https://doi.org/10.1007/12_2009_39
- [11] Борисов И. Л., Ушаков Н. В., Волков В. В., Финкельштейн Е. Ш. Полидиметилсилалкилен-диметилсилоксаны в качестве перспективных мембранных материалов для термопервапорационного выделения оксигенатов из реакционных водных сред // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 578–583. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060022> [Borisov I. L., Ushakov N. V., Volkov V. V., Finkel'shtein E. Sh. Polydimethylsilalkylene-dimethylsiloxanes as advanced membrane materials for thermopervaporative recovery of oxygenates from aqueous reaction media // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 9. P. 798–804. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090024>].
- [12] Stern S. A., Shah V. M., Hardy B. J. Structure-permeability relationships in silicone polymers // J. Polym. Sci. Phys. 1987. V. 25. N 6. P. 1263–1298. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250607>
- [13] Shah V. M., Hardy B. J., Stern S. A. Solubility of carbon dioxide, methane, and propane in silicone polymers. Effect of polymer backbone chains // J. Polym. Sci. Phys. 1993. V. 31. N 3. P. 313–317. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310309>
- [14] Interrante L. V., Shen Q., Li J. Poly(dimethylsilylenemethylene-co- dimethylsiloxane): A regularly alternating copolymer of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsilylenemethylene) // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 1545–1547. <https://doi.org/10.1021/ma001785w>
- [15] Fritz G., Grunert B. Bildung siliciumorganischer Verbindungen LXIII. Synthese und thermische Umlagerung des 1,1,3,3,4,4-hexamethyl-1,3,4-trisilacyclopentan // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1976. V. 419. P. 249–252. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764190305>
- [16] Борисов И. Л., Ушаков Н. В., Волков В. В., Финкельштейн Е. Ш. Полидиметилсилдиметилен и полидиметилсилтриметилендиметилсилоксаны — материалы для сорбционно селективных мембран // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 4. С. 1020–1022 [Borisov I. L., Ushakov N. V., Volkov V. V., Finkelshtein E. S. Polydimethylsildimethylen and polydimethylsiltrimethylendimethylsiloxanes — materials for sorbtion selective membranes // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. N 4. P. 1020–1022. <https://doi.org/10665285/16/65041020>].
- [17] Финкельштейн Е. Ш., Ушаков Н. В., Крашенинников Е. Г., Ямпольский Ю. П. Новые полисилалкилены, синтез и газоразделительные свойства // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2497–2503 [Finkelshtein E. S., Ushakov N. V., Krashenninnikov E. G., Yampolskii Y. P. New polysilalkylenes: Synthesis and gas-separation properties // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. N 11. P. 2604–2610. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0161-3>].
- [18] Eisch J. J., Hask G. R. Rearrangement of hydroperoxide salts in the oxidation of α -trialkylsilyl organometallic compounds // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 254–256. <https://doi.org/10.1021/jo01024a525>
- [19] Wittenberg D., Gilman H. An Intramolecular cleavage-cyclization reaction of silicon-containing organolithium compounds // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2677–2680. <https://doi.org/10.1021/ja01544a022>
- [20] Hauser C. R., Hance C. R. Preparation and reactions of α -halo derivatives of certain tetra-substituted hydrocarbon silanes. Grignard syntheses of some silyl compounds // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 5091–5096. <https://doi.org/10.1021/ja01140a029>
- [21] Greber G., Metzinger L. Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellen gruppen. 4. Mitt. Über die grignardierung der bischlormethylpolysiloxanhomologen // Makromol. Chem. 1960. V. 39. P. 226–233. <https://doi.org/10.1002/macp.1960.020390116>
- [22] Fritz G., Burdt H. Bildung siliciumorganischer Verbindungen LXIII. Synthese und thermische Umlagerung des 1,1,3,3,4,4-Hexamethyl-1,3,4-trisilacyclopentan // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1962. V. 314. P. 35–52. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764190305>
- [23] Fritz G., Burdt H. Eine quantitative bestimmung der SiH- und Si-phenyl-gruppe // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1962. V. 317. P. 35–40. <https://doi.org/10.1002/zaac.19623170107>

- [24] *Laskowski N., Reis E.-M., Kötzner L., Baus J. A., Burschka C., Tacke R.* Synthesis of silicon-functionalized (silylmethyl)silanes and α,ω -dichlorocarbosilanes using the TMOP (2,4,6-trimethoxyphenyl) protecting group: (TMOP) $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ and (TMOP) $_2\text{MeSiCH}_2\text{Cl}$ as reagents to introduce the $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2$, $\text{MeOMe}_2\text{SiCH}_2$, or $\text{Cl}_2\text{MeSiCH}_2$ group by nucleophilic substitution at silicon // *Organometallics*. 2013. V. 32. P. 3269–3278. <https://doi.org/10.1021/om400190q>
- [25] *Fisher M., Burschka C., Tacke R.* Synthesis of 4-silacyclohexan-1-ones and (4-silacyclohexan-1-yl) amines containing the silicon protecting groups MOP (4-methoxyphenyl), DMOP (2,4-dimethoxyphenyl), or TMOP (2,4,6-trimethoxyphenyl): Versatile Si- and C-functional building blocks for synthesis // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 1020–1029. <https://doi.org/10.1021/om401208y>
- [26] *Popp F., Nätscher J. B., Daiss J. O., Burschka C., Tacke R.* The 2,4,6-trimethoxyphenyl unit as a unique protecting group for silicon in synthesis and the silylation potential of (2,4,6-trimethoxyphenyl) silanes // *Organometallics*. 2007. V. 26. N 24. P. 6014–6028. <https://doi.org/10.1021/om700805p>
- [27] *Cho Y. S., Yoo B. R., Ahn S., Jung I. N.* Grignard coupling reaction of bis (chloromethyl) diorganosilanes with dichloro (diorgano) silanes: Syntheses of 1, 3-disilacyclobutanes // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. V. 20. N 4. P. 427–430. <https://doi.org/JAKO199913464470762>
- [28] *Копылов В. М., Федотов А. Ф., Школьник М. И., Райгородский И. М.* Исследование реакции перераспределения органодинсилоксанов с различными заместителями у атома кремния // *ЖОХ*. 1989. Т. 59. № 11. С. 2515–2520.
- [29] Pat. US 2452895 (publ. 1948). Linear silmethylenesiloxane.
- [30] *Bluestein B. A.* Polysilmethylene compounds and their siloxy derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. P. 3068–3071. <https://doi.org/10.1021/ja01189a067>
- [31] Pat. US 2510148 (publ. 1950). Chlorination of organosilicon compositions.
- [32] *Knoth W. H. Jr., Lindsey R. V. Jr.* Notes: 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutane // *J. Org. Chem.* 1958. V. 23. N 9. P. 1392–1393. <https://doi.org/10.1021/jo011103a619>
- [33] Pat. US 2850514 (publ. 1958). Organometalloids.
- [34] Pat. US 2500761 (publ. 1958). Preparation of organosubstituted halogenesilanes.
- [35] *Greber G., Degler G.* Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellen gruppen. 6. Mitt.: Über die herstellung der ω,ω' -dichloropolysilmethylenhomologen // *Makromol. Chem.* 1962. V. 52. P. 174–183. <https://doi.org/10.1002/macp.1962.020520115>
- [36] *Goodwin J. T., Jr., Baldwin W. E., McGregor R. R.* The use of sodium in the preparation of methylene-linked silanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. P. 2247–2247. <https://doi.org/10.1021/ja01201a521>
- [37] *Barrau J., Hamida B., Satge J.* Synthèse et decomposition des nouveaux systemes cycliques: Oxaet thia-silagermetanes-1,2,4 // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1990. V. 20. N 10. P. 1373–1385. <https://doi.org/10.1080/00945719008048640>
- [38] *Наметкин Н. С., Исламов Т. Х., Гусельников Л. Е., Вдовин В. М.* Циклокарбоксилосаны // *Успехи химии*. 1972. Т. 41. № 2. С. 203–240 [*Nametkin N. S., Islamov T. H., Gusel'nikov L. E., Vdovin V. M.* Cyclocarbosiloxanes // *Russ. Chem. Rev.* 1972. V. 41. P. 111–130. <https://dx.doi.org/10.1070/RC1972v041n02ABEH002056>].
- [39] *Андреанов К. А., Якушкина С. Е.* Синтез и полимеризация некоторых органо-1-окса-3,5-дикарбоциклогексасиланов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1962. С. 1396–1400 [*Andrianov K. A., Yakushkina S. E.* Synthesis and polymerization of some organo-1-OXA-3,5-dicarbacyclohexasilanes // *Russ. Chem. Bull.* 1962. V. 11. N 8. P. 1311–1314. <https://doi.org/10.1007/BF00907976>].
- [40] *Наметкин Н. С., Гусельников Л. Е., Исламов Т. Х., Шишкина М. В., Вдовин В. М.* Термическая перегруппировка 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,6-диокса-1,3,5,7-тетрасилациклоксилосана // *ДАН СССР*. 1967. Т. 175. № 1. С. 136–139.
- [41] Pat. US 5358670. (publ. 1994). Process for preparing Grignard reagents in diethylene glycol dibutyl ether.
- [42] Pat. EP 2086986 (publ. 2009). Synthetic process for cyclic organosilanes.
- [43] *Tang S., Zhao H.* Glymes as versatile solvents for chemical reactions and processes: From the laboratory to industry // *RSC Adv.* 2014. V. 4. N 22. P. 11251–11287. <https://doi.org/10.1039/C3RA47191H>