



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 77/08 (2025.08); C08G 77/18 (2025.08); C07F 7/08 (2025.08)

(21)(22) Заявка: 2024132328, 28.10.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.10.2024Дата регистрации:
16.10.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.10.2024

(45) Опубликовано: 16.10.2025 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

105005, Москва, вн. тер. г. Муниципальный
округ Басманный, 2-я Бауманская ул., 5, стр.
1, ФГБОУ ВО МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Амелина Ксения Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Миленин Сергей Александрович (RU),
Безлепкина Ксения Александровна (RU),
Шкинев Петр Денисович (RU),
Дроздов Федор Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

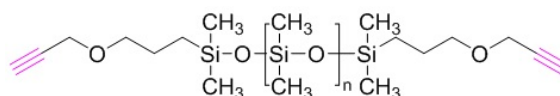
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
технический университет имени Н.Э.
Баумана (национальный исследовательский
университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Fuchise K. et al. Precize Synthesis of
Linear Polysiloxants End-Funktionalized with
Alkynylsilyl Groups by Organocatalytic Ring-
Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes.
Macromolecules, 2009, 42(23), 9220-9224.
Gonzaga F. et al. Polysiloxane Elastomers via
Room Temperature, Metal-Free Click Chemistry.
Macromolecules, 2021, 54, 5765-5773. RU (см.
прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-БИС(3-(ПРОП-2-ИН-1-ИЛОКСИ)ПРОПИЛ)СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения кремнийорганических соединений. Предложен способ получения полимеров общей формулы (I), где n=10-150, заключающийся в том, что проводят реакцию раскрытия силоксанового цикла октаметилциклотетрасилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана в качестве обрывателя цепи по катионному механизму при 60°C в течение 4 часов. В качестве кислотного катализатора используют CF₃SO₃H. Реакция проходит в массе полимера без растворителя. Технический результат – разработка способа, реализуемого в

простых условиях, не требующих использования органических растворителей для проведения синтеза, и приводящего к образованию полимерного продукта с высоким выходом - до 90%, а также получение полимеров с возможностью регулирования молекулярной массы количеством вводимого обрывателя цепи. 1 з.п. ф-лы, 5 ил., 5 пр.



(I)

(56) (продолжение):

2799808 C2, 12.07.2023. US 20220033587 A1, 03.02.2022. US 10752736 B2, 25.08.2020.

R U 2 8 4 8 2 8 0 C 1

R U 2 8 4 8 2 8 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 77/08 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08G 77/08 (2025.08); C08G 77/18 (2025.08); C07F 7/08 (2025.08)(21)(22) Application: **2024132328, 28.10.2024**(24) Effective date for property rights:
28.10.2024Registration date:
16.10.2025

Priority:

(22) Date of filing: **28.10.2024**(45) Date of publication: **16.10.2025 Bull. № 29**

Mail address:

105005, Moskva, vn. ter. g. Munitsipalnyj okrug
Basmannyj, 2-ya Baumanskaya ul., 5, str. 1,
FGBOU VO MGTU im. N.E. Baumana, Amelina
Kseniya Evgenevna

(72) Inventor(s):

**Milenin Sergei Aleksandrovich (RU),
Bezlepkina Kseniia Aleksandrovna (RU),
Shkinev Petr Denisovich (RU),
Drozдов Fedor Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Moskovskii gosudarstvennyi
tekhnikeskii universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyi issledovatel'skii universitet)»
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING 1,1,3,3-TETRAMETHYL-1,3-BIS(3-(PROP-2-IN-1-YLOXY)PROPYL)SILOXANE POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of obtaining organosilicon compounds. A method is proposed for producing polymers of the general formula (I), where $n=10-150$, consisting in carrying out a reaction to open the siloxane ring of octamethylcyclotetrasiloxane and 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-bis(3-(prop-2-yn-1-yloxy)propyl)siloxane as a chain terminator by a cationic mechanism at 60°C for 4 hours. CF₃SO₃H is used as an acid catalyst. The reaction takes

place in the polymer mass without a solvent.

EFFECT: development of a method that can be implemented under simple conditions, does not require the use of organic solvents for synthesis, and leads to the formation of a polymer product with a high yield of up to 90%, as well as the production of polymers with the possibility of regulating the molecular weight by the amount of chain breaker introduced.

2 cl, 5 dwg, 5 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области получения кремнийорганических соединений. Описывается новый способ получения 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксановых полимеров. Данные соединения могут являться эффективными сшивающими агентами для реакций «клик» химии - азид-алкинового циклоприсоединения, также прекрасными модифицирующими агентами. Такие полимеры могут использоваться в различных областях, от поверхностной инженерии до полимерной наномедицины.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Полидиметилсилоксаны с концевыми этинильными группами являются перспективными полимерами для получения как функциональных полидиметилсилоксанов, так и материалов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Известен способ получения линейных полисилоксанов с концевыми этинильными группами методом раскрытия силоксанового цикла октаметилциклотетрасилоксана в присутствии трифторметансульфокислоты в качестве инициатора и тетраметилдисилоксана с концевыми диэтинильными группами в качестве обывателя цепи [Gonzaga, F., Yu, G., & Brook, M. A. Polysiloxane Elastomers via Room Temperature, Metal-Free Click Chemistry. *Macromolecules* 2009, 42(23), 9220–9224. doi:10.1021/ma902026j].

К недостаткам данного метода можно отнести трудоемкое получение диэтинильного дисилоксана из дорогостоящих реагентов, трудоемкое выделение продукта.

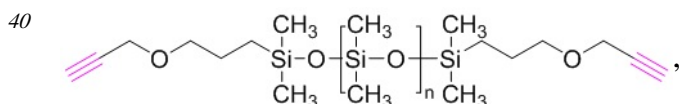
Известен способ получения линейных полисилоксанов, функционализированных дизамещенными алкинильными группами методом контролируемой/живой полимеризации с раскрытием цикла циклотрисилоксанов с использованием с использованием воды в качестве инициатора, 1,3-триметилен-2-н-пропилгуанидина (TMnPG) в качестве катализатора и (диэтиламино)диметил(фенилэтинил)силана (PhCCSiMe₂NEt₂) или (диэтиламино)этинилдиметилсилана (HCCSiMe₂NEt₂) в качестве блокирующего агента [Fuchise, K.; Sato, K.; Igarashi, M. Precise Synthesis of Linear Polysiloxanes End-Functionalized with Alkynylsilyl Groups by Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes. *Macromolecules* 2021, 54, 5765–5773, doi:10.1021/acs.macromol.1c00495].

К недостаткам данного метода можно отнести многостадийность и использование растворителей в процессе синтеза.

Данные по получению 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксановых полимеров методом раскрытия силоксанового цикла в общедоступных публикациях обнаружены не были.

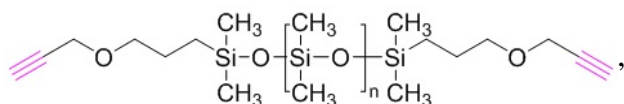
РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Технической задачей, решаемой заявляемым изобретением, является создание нового способа получения полимеров общей формулы



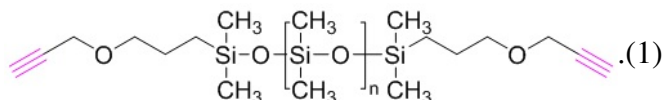
где n=10...150, для их эффективного использования для получения функциональных, а также сшитых силиконов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Технический результат, достигаемый при реализации заявляемого изобретения, заключается в создании технологичного способа получения полимеров общей формулы



где $n=10 \dots 150$, в простых условиях, не требующих использования органических растворителей для проведения синтеза, и приводящего к образованию полимерного продукта с высоким выходом. Достоинством заявляемого изобретения является высокий выход целевого продукта, достигающий 90%, а также получение полимеров с возможностью регулирования молекулярной массы количеством вводимого обрывателя цепи.

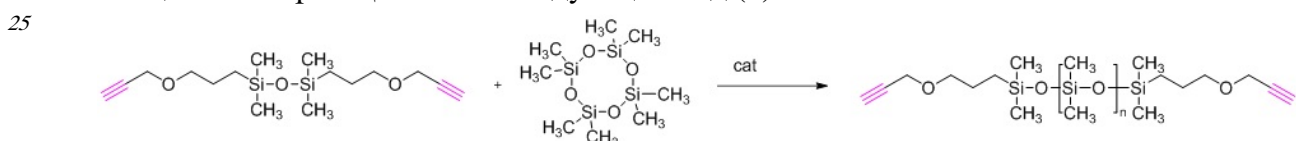
Заявляемый технический результат достигается новым способом получения полимеров общей формулы



Способ получения полимеров заключается в том, что проводят реакцию раскрытия силоксанового цикла октаметилциклотетрасилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана в качестве обрывателя цепи по катионному механизму, в качестве кислотного катализатора используют соединение трифторметансульфокислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, при этом процесс полимеризации осуществляют при 60°C в течение 4 часов до образования максимального количества высокомолекулярных продуктов до достижения выхода полимеров от 80 до 90% при контроле по методу гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Полимеризация данным способом проходит в массе полимера без растворителя.

Общая схема реакции имеет следующий вид (1):



(2), где $n=10 \dots 150$.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Сущность изобретения поясняется графическими материалами, где:

на фиг. 1 приведен ^1H ЯМР спектр, полученный по примеру 1;

на фиг. 2 приведен ^{29}Si ЯМР спектр, полученный по примеру 1;

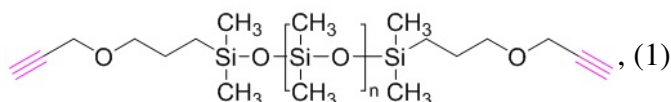
на фиг. 3 приведена кривая по методу гель-проникающей хроматографии (ГПХ), полученная в примере 4;

на фиг. 4 приведен ^1H ЯМР спектр, полученный по примеру 5;

на фиг. 5 приведен ^{29}Si ЯМР спектр, полученный по примеру 5.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Получены 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксановые полимеры общей формулы (1),



где $n = 10 \dots 150$.

Синтезированные соединения анализировались с использованием ^1H и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Результаты анализов полностью подтверждали строение соединений.

Способ получения 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксановых полимеров заключается в том, что проводят реакцию раскрытия силоксанового цикла октаметилциклотетрасилоксана в присутствии обрывателя цепи 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана по катионному механизму. Процесс полимеризации осуществлялся при 60°C обычно в течение 4 часов до образования максимального количества высокомолекулярных продуктов, что контролировалось с помощью ГПХ.

После стандартной обработки, полимеры анализировали методом спектроскопии ^1H ЯМР и ^{29}Si . В полимерах присутствуют характерные сигналы метильной группы 0,07 млн/ч ($\text{Si}-\text{CH}_3$) и все сигналы, соответствующие фрагментам 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)а. Выход полимеров по ГПХ составил от 80 до 90%.

Изобретение может быть проиллюстрировано следующими примерами.

Пример 1

Получение 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксанового полимера с $n=15$ по механизму катионной полимеризации.

В круглодонную одногорлую колбу добавили 6,53 г (0,2000 моль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана, 14,8 г (0,0500 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,020 г (0,1 % масс) трифторметансульфокислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь перемешивали 15 минут при комнатной температуре, а затем 4 часа при температуре 60 °С. Для нейтрализации кислоты добавили Na_2CO_3 . Полученный продукт растворили в толуоле и отфильтровали от соли через бумажный фильтр. Толуол и циклические продукты отгоняли при пониженном давлении. Получено 17,2 г (выход 86%) вещества, представляющего собой бесцветную прозрачную жидкость. ГПХ: $M_n = 1120$, $M_w/M_n = 1,6$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.11 (м, 2H, CH_2 -ацетилен), 3.50-3.45 (м, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.40-2.38 (м, 1H, -CH), 1.68-1.58 (м, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.58-0.53 (м, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.07 (м, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

На фиг. 1 приведен ^1H ЯМР спектр, полученный по примеру 1; на фиг. 2 приведен ^{29}Si ЯМР спектр, полученный по примеру 1.

По спектру ^1H можно сказать, что соотношение интегральных интенсивностей протонов при концевых группах и интегральных интенсивностей протонов метильной группы соответствует заданному.

На спектре ^{29}Si наблюдается наличие сигнала кремния при концевых группах, а также сигналы кремния повторяющихся звеньев.

Пример 2

Получение 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксанового полимера с $n=48$ по механизму катионной полимеризации.

В круглодонную одногорлую колбу добавили 2,44 г (0,0068 моль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана, 17,76 г (0,0600 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,020 г (0,1 % масс) трифторметансульфокислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь перемешивали 15 минут при комнатной температуре, а затем 4 часа при температуре 60 °С. Для нейтрализации кислоты добавили Na_2CO_3 . Полученный продукт растворили в толуоле и отфильтровали от соли через бумажный фильтр. Толуол и циклические продукты отгоняли при пониженном давлении. Получено 17,4 г (выход 87%) вещества, представляющего собой бесцветную

прозрачную жидкость. ГПХ: $M_n = 3660$, $M_w/M_n = 1,8$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.11 (m, 2H, CH_2 -ацетилен), 3.50-3.45 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.40-2.38 (m, 1H, $-\text{CH}$), 1.68-1.58 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.58-0.53 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.07 (m, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

5 Пример 3

Получение 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксанового полимера с $n=61$ по механизму катионной полимеризации.

В круглодонную одногорлую колбу добавили 1,31 г (0,0040 моль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана, 18,70 г (0,0632 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,020 г (0,1 % масс) трифторметансульфокислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь перемешивали 15 минут при комнатной температуре, а затем 4 часа при температуре 60 °С. Для нейтрализации кислоты добавили Na_2CO_3 . Полученный продукт растворили в толуоле и отфильтровали от соли через бумажный фильтр. Толуол и циклические продукты отгоняли при пониженном давлении. Получено 17,0 г (выход 85%) вещества, представляющего собой бесцветную прозрачную жидкость. ГПХ: $M_n = 4800$, $M_w/M_n = 1,8$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.11 (m, 2H, CH_2 -ацетилен), 3.50-3.45 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.40-2.38 (m, 1H, $-\text{CH}$), 1.68-1.58 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.58-0.53 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.07 (m, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

20 Пример 4

Получение 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксанового полимера с $n=111$ по механизму катионной полимеризации.

В круглодонную одногорлую колбу добавили 0,65 г (0,0020 моль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана, 19,35 г (0,0654 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,020 г (0,1 % масс) трифторметансульфокислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь перемешивали 15 минут при комнатной температуре, а затем 4 часа при температуре 60 °С. Для нейтрализации кислоты добавили Na_2CO_3 . Полученный продукт растворили в толуоле и отфильтровали от соли через бумажный фильтр. Толуол и циклические продукты отгоняли при пониженном давлении. Получено 17,4 г (выход 87%) вещества, представляющего собой бесцветную прозрачную жидкость. ГПХ: $M_n = 8100$, $M_w/M_n = 1,7$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.11 (m, 2H, CH_2 -ацетилен), 3.50-3.45 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.40-2.38 (m, 1H, $-\text{CH}$), 1.68-1.58 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.58-0.53 (m, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.07 (m, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

35 На фиг.3 приведена кривая ГПХ, полученная по примеру 4. На этом графике видно, что молекулярная масса полученного полимера соответствует заданной и на кривой наблюдается пика, соответствующего циклическим продуктам.

Пример 5

40 Получение 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксанового полимера с $n=150$ по механизму катионной полимеризации.

В круглодонную одногорлую колбу добавили 0,32 г (0,0010 моль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана, 19,68 г (0,0665 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,020 г (0,1 % масс) трифторметансульфокислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь перемешивали 15 минут при комнатной температуре, а затем 4 часа при температуре 60 °С. Для нейтрализации кислоты добавили Na_2CO_3 . Полученный продукт растворили в толуоле и отфильтровали от соли через бумажный фильтр. Толуол и циклические продукты отгоняли при пониженном давлении. Получено 17,3 г (выход 87%) вещества, представляющего собой бесцветную

прозрачную жидкость. ГПХ: $M_n = 16000$, $M_w/M_n = 1,7$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.11 (м, 2H, CH_2 -ацетилен), 3.50-3.45 (м, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.40-2.38 (м, 1H, $-\text{CH}$), 1.68-1.58 (м, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.58-0.53 (м, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.07 (м, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

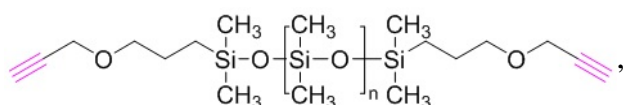
5 На фиг.4 приведен ^1H ЯМР спектр, полученный по примеру 5; на фиг.5 приведен ^{29}Si ЯМР спектр, полученный по примеру 5.

По спектру ^1H можно сказать, что соотношение интегральных интенсивностей протонов при концевых группах и интегральных интенсивностей протонов метильной группы соответствует заданному.

10 На спектре ^{29}Si наблюдается наличие сигнала кремния при концевых группах, а также сигналы кремния повторяющихся звеньев.

(57) Формула изобретения

15 1. Способ получения полимеров общей формулы



где $n=10-150$, заключающийся в том, что проводят реакцию раскрытия силоксанового цикла октаметилциклотетрасилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)силоксана в качестве обрывателя цепи по катионному механизму, в качестве кислотного катализатора используют соединение трифторметансульфокислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, при этом процесс полимеризации осуществляют при 60°C в течение 4 часов до образования максимального количества высокомолекулярных продуктов до достижения выхода полимеров от 80 до 90% при контроле по методу гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

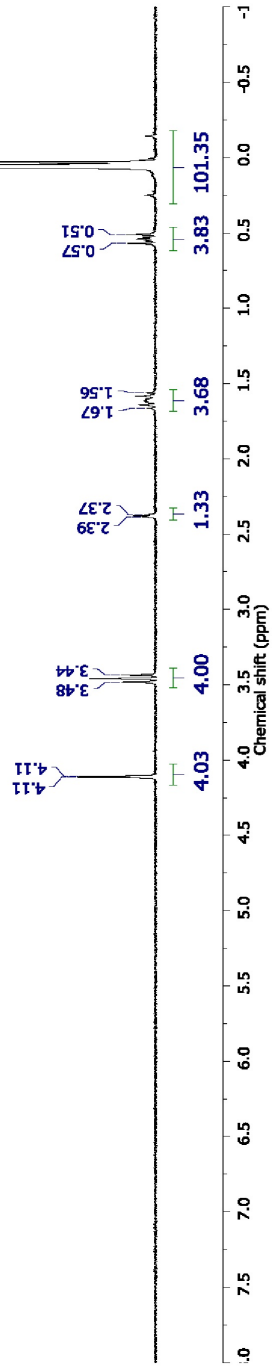
25 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакция проходит в массе полимера без растворителя.

30

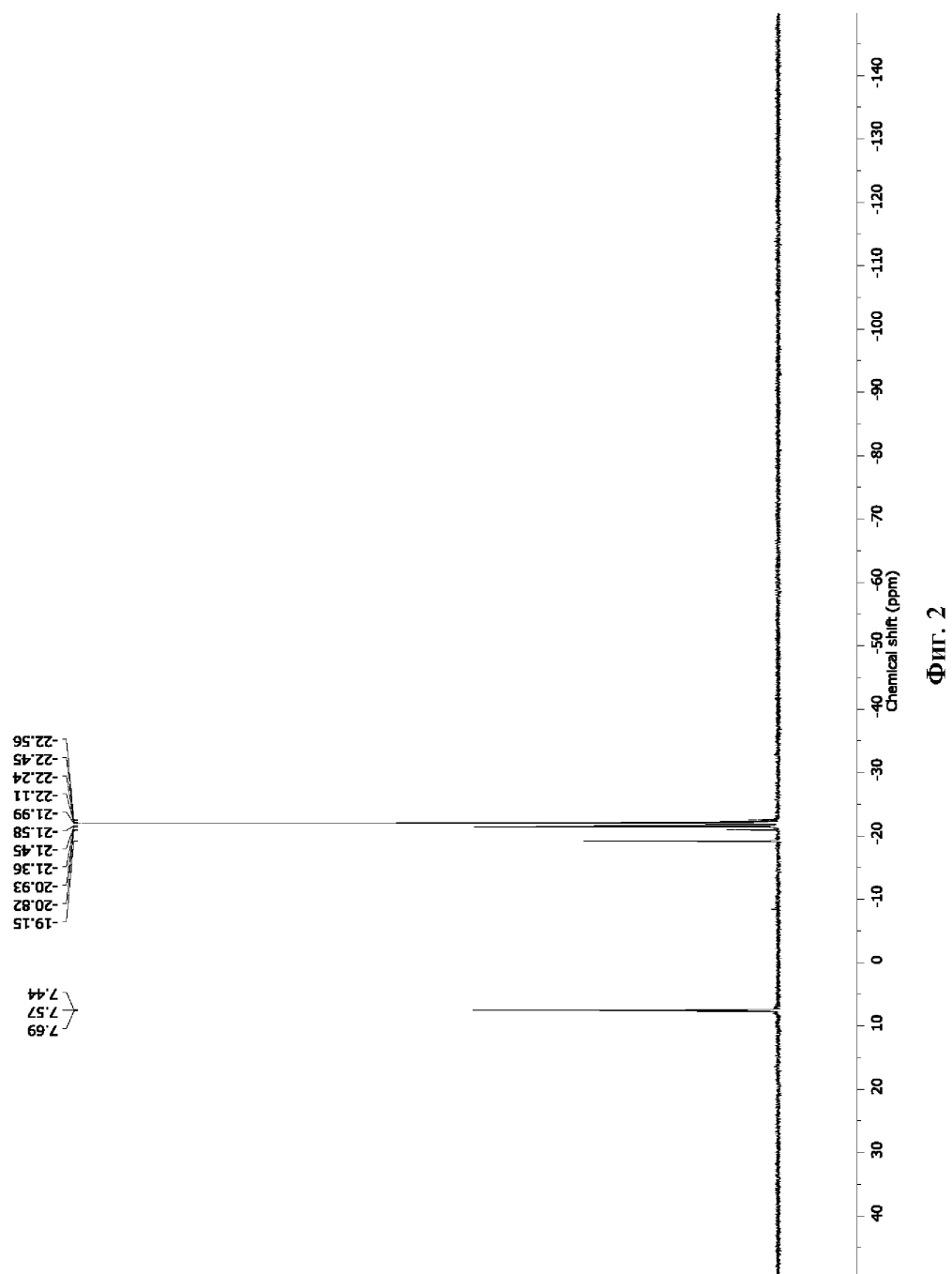
35

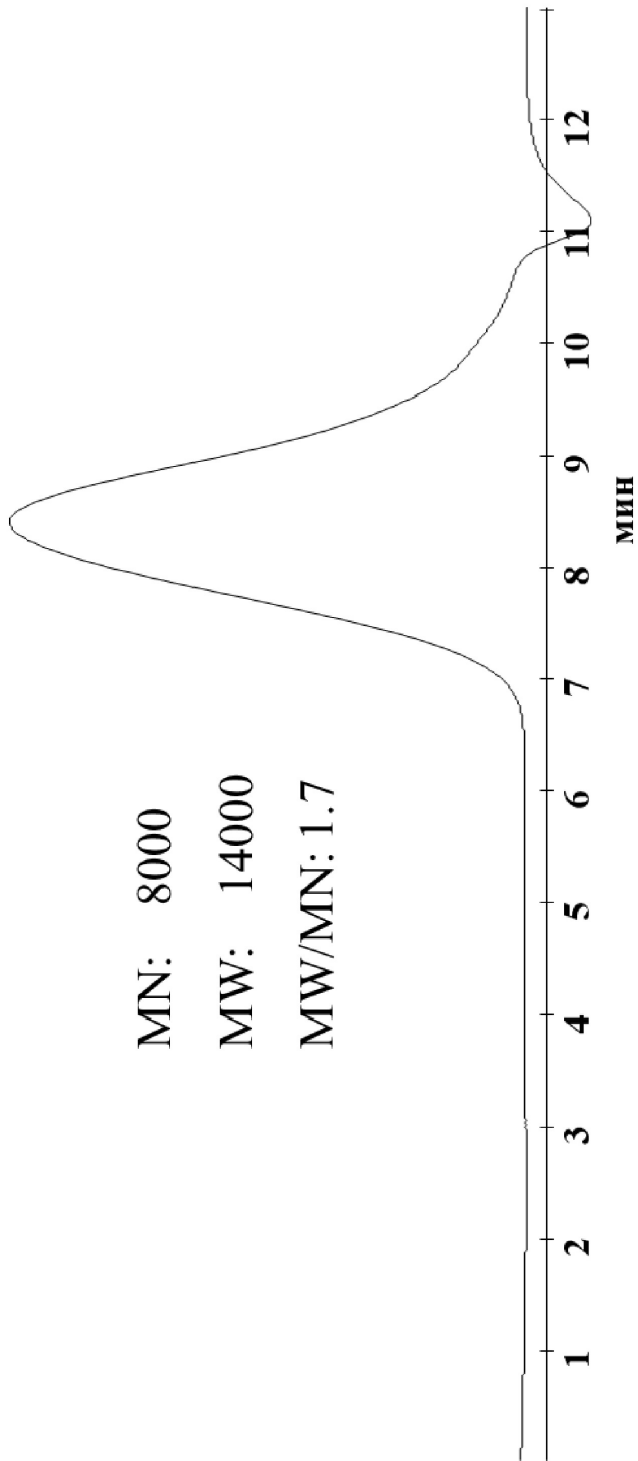
40

45



Фиг. 1





Фиг. 3

