



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07F 7/0838 (2025.01); C07F 7/0874 (2025.01)

(21)(22) Заявка: 2024109100, 04.04.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.04.2024

Дата регистрации:
10.06.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.04.2024

(45) Опубликовано: 10.06.2025 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Миленин Сергей Александрович (RU),
Ардабьевская Софья Николаевна (RU),
Крылов Федор Дмитриевич (RU),
Безлепкина Ксения Александровна (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: Gordillo A. et al. Mechanistic studies
on the Pd-catalyzed vinylation of aryl halides with
vinylalkoxysilanes in water: The effect of the
solvent and NaOH promoter. Journal of the
American Chemical Society, 2013, v. 135, no. 37,
pp. 13749-13763. CN 101792459 A, 04.08.2010. RU
2556639 C1, 10.07.2015. RU 2079516 C1,
20.05.1997. RU 2100384 C1, (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА ИЛИ 1,3-ДИВИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения кремнийорганических соединений, которые могут являться мономерами для получения аллил- и винилсодержащих силоксанов, применяемых для получения сшитых силиконов по реакции гидросилилирования. Предложен способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана гидролитической

конденсацией исходных силанов в смеси уксусной кислоты и воды при их мольном соотношении от 1:5:2,5 до 1:50:25. Технический результат - создание способа получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в простых условиях, дающих высокий выход, достигающий 91%, и чистоту продукта заданного строения 99%. 2 з.п. ф-лы, 5 ил., 5 пр.

(56) (продолжение):
27.12.1997.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07F 7/0838 (2025.01); C07F 7/0874 (2025.01)

(21)(22) Application: **2024109100, 04.04.2024**

(24) Effective date for property rights:
04.04.2024

Registration date:
10.06.2025

Priority:

(22) Date of filing: **04.04.2024**

(45) Date of publication: **10.06.2025** Bull. № 16

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Milenin Sergei Aleksandrovich (RU),
Ardabevskaia Sofia Nikolaevna (RU),
Krylov Fedor Dmitrievich (RU),
Bezlepkina Kseniia Aleksandrovna (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 OF PRODUCING 1,3-DIALLYL-1,1,3,3-TETRAMETHYLDISILOXANE OR 1,3-DIVINYL-1,1,3,3-TETRAMETHYLDISILOXANE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing organosilicon compounds which can be monomers for producing allyl- and vinyl-containing siloxanes used to produce cross-linked silicones via a hydrosilylation reaction. Disclosed is a method of producing 1,3-diallyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane or 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane by hydrolytic

condensation of initial silanes in a mixture of acetic acid and water in molar ratio from 1:5:2.5 to 1:50:25.

EFFECT: method of producing 1,3-diallyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane or 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane in simple conditions, giving high output of up to 91 % and purity of product of given structure 99 %.

3 cl, 5 dwg, 5 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области получения кремнийорганических соединений. Представлен новый способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Данные соединения могут являться мономерами для получения аллил- и винилсодержащих силиконов, применяемых для получения сшитых силиконов по реакции гидросилилирования.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Известен способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана путем взаимодействия 2 эквивалентов аллилмагнийбромида с дихлорпропилтетраметилдисилоксана [Forbes, M.D., Patton, J.T., Myers, T.L., Maynard, H.D., Smith Jr, D.W., Schulz, G.R., & Wagener, K.B. Solvent-free cyclization of linear dienes using olefin metathesis and the Thorpe-Ingold effect. *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114 (27), 10978-10980; Hoshi T. et al. *Chemistry of Organosilicon Compound* 366. Synthesis of Disilacycloalkenes by Ruthenium Alkylidene Catalyzed Ring-Closing Metathesis (RCM) Reaction of. ALPHA.,. OMEGA.-Bis (allyldimethylsilyl)-Substituted Compounds // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1999, 72, 4, 821-827.; Park K.W., Zujovic Z., Leitao E.M. Synthesis and characterization of disiloxane cross-linked polysulfides // *Macromolecules* 2022, 55, 6, 2280-2289].

Известен способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана реакцией Гриньяра из 1,3-диалкокси-1,1,3,3,-тетраметилдисилокса или реакцией Вюрца [CN 106565765 А, опубл. 19.04.2017 г.].

К недостаткам данных методов можно отнести использование токсичных реагентов, многостадийность, а также отсутствие информации по выходу и чистоте получаемого продукта.

Известен способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана методом анодного окисления $\text{Me}_2(\text{allyl})\text{SiCH}_2\text{COOH}$ [Rakovshik A., Shtelman A.V., Becker J.Y. Synthesis of α -germyl and α -silylcarboxylic acids and selected electrochemical oxidations // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2012. - Т. 706. - С. 13-19].

Данный метод является сложным в исполнении.

Известен способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана [Park K.W., Zujovic Z., Leitao E.M. Synthesis and characterization of disiloxane cross-linked polysulfides // *Macromolecules*. - 2022. - Т. 55. - №6. - С. 2280-2289] методом гидролиза аллилдиметилхлорсилана.

Данный способ также является многостадийным и трудным в исполнении.

Известен способ получения 1,3-винил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана методом конденсации винилдиметилхлорсилана в присутствии соляной кислоты [WO 2013167430 A1, опубл. 14.11.2013].

Известен способ получения 1,3-винил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана [CN 101792459 А, опубл. 04.08.2010 г.] из диметилдиэтоксисилана и винилхлорида в присутствии металлического натрия.

Известен способ получения 1,3-винил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана из винилдиметилэтоксисилана в присутствии гидроксида натрия [Gordillo A. et al. Mechanistic studies on the Pd-catalyzed vinylation of aryl halides with vinylalkoxysilanes in water: The effect of the solvent and NaOH promoter // *Journal of the American Chemical Society*. - 2013. - Т. 135. - №37. - С. 13749-13763].

Недостатками данных методов является их многостадийность, трудоемкость и использование токсичных реагентов в процессе синтеза.

Данные по получению 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана методом гидролитической конденсации аллилдиметилалкоксисиланов или соответственно винилдиметилалкоксисиланов в присутствии смеси уксусной кислоты и воды в общедоступных публикациях обнаружены не были.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Технической задачей, решаемой заявляемым изобретением, является создание нового способа получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана для их эффективного использования в качестве мономеров для получения аллил- и винилсодержащих силоксанов, пригодных к применению в промышленных условиях для получения сшитых силиконов.

Технический результат, достигаемый при реализации заявляемого изобретения, заключается в создании способа получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в простых условиях, дающих высокий выход и чистоту продукта заданного строения.

Достоинством и преимуществом заявляемого изобретения являются высокая чистота получаемых продуктов (99%), выход целевых продуктов, достигающий 91%, а также простота способа проведения реакции и выделения продуктов.

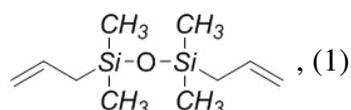
Способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана заключается в том, что проводят гидролитическую конденсацию исходных соединений силанов в присутствии смеси уксусной кислоты и воды.

Для получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в качестве исходных соединений используют следующие силаны: аллилдиметилметоксисилан или аллилдиметилэтоксисилан или аллилдиметилбутоксисилан или аллилдиметилизопропилоксисилан или аллилдиметилцеллозольвоксисилан или аллилдиметилэтилцеллозольвоксисилан. А для получения 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в качестве исходных соединений используют следующие силаны: винилдиметилметоксисилан или винилдиметилэтоксисилан или винилдиметилбутоксисилан или винилдиметилизопропилоксисилан или винилдиметилцеллозольвоксисилан или винилдиметилэтилцеллозольвоксисилан.

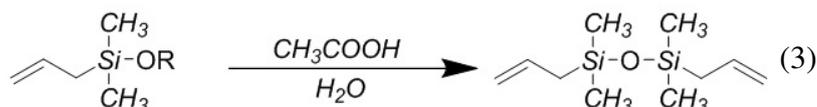
При этом мольное соотношение исходных соединений силанов, уксусной кислоты и воды составляет от 1:5:2,5 до 1:50:25 соответственно.

Процесс проходит в одну стадию при комнатной температуре. Выход продукта составляет более 90%, чистота получаемого продукта составляет 99%.

Заявляемый технический результат достигается за счет создания 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана общей формулы (1)

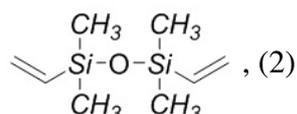


получаемого гидролитической конденсацией аллилдиметилалкоксисиланов в присутствии уксусной кислоты и воды. Общая схема реакции имеет следующий вид (3):

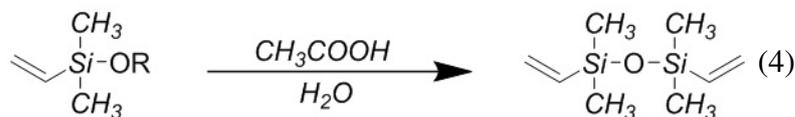


где R = -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉, -C₃H₇, -C₃H₇O, -C₄H₉O.

Со вторым схожим, но альтернативным материалом заявляемый технический результат достигается за счет создания 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана общей формулы (2)



получаемого гидролитической конденсацией винилдиметилалкоксисиланов в присутствии уксусной кислоты и воды. Общая схема реакции имеет следующий вид (4):



где R = -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉, -C₃H₇, -C₃H₇O, -C₄H₉O

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Сущность изобретения поясняется графическими материалами, где:

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

на фиг. 2 приведен ¹³C ЯМР спектр, полученный по примеру 1;

на фиг. 3 приведен ²⁹Si ЯМР спектр, полученный по примеру 1;

на фиг. 4 приведена кривая газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), полученная по примеру 1.

на фиг. 5 приведен ¹H ЯМР спектр, полученный по примеру 2.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение может быть проиллюстрировано следующими примерами.

Пример 1

Получение 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана гидролитической конденсации аллилдиметилалкоксисиланов (по формуле 3).

В круглодонную одnogорлую колбу добавили 120 г (0,6377 моль) аллилдиметилцеллозольвоксисилана, 182 мл (3,1883 моль) уксусной кислоты и 29 мл (1,5942 моль) воды.

Мольное соотношение исходных соединений, уксусной кислоты и воды составило 1:5:2,5.

Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Осуществили промывку полученного продукта в системе толуол/вода, осушку в присутствии Na₂SO₄ и его последующую фильтрацию. Растворители отгоняли при пониженном давлении. Получили 109 г (выход 91 %) вещества, представляющего собой бесцветную прозрачную жидкость.

Пример 2

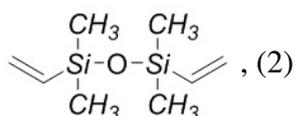
Получение 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана гидролитической конденсации аллилдиметилалкоксисиланов (по формуле 4).

В круглодонную одnogорлую колбу добавили 120 г (0,923 моль) винилдиметилэтоксисилана, 264 мл (4,6153 моль) уксусной кислоты и 41 мл (2,3072 моль) воды.

Мольное соотношение исходных соединений, уксусной кислоты и воды составило 1:5:2,5.

Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Осуществили промывку полученного продукта в системе толуол/вода, осушку в присутствии Na₂SO₄ и его последующую фильтрацию. Растворители отгоняли при пониженном давлении. Получили 112 г (выход 93 %) вещества, представляющего собой бесцветную прозрачную жидкость.

Пример 3



5 Синтезированные соединения анализировались с использованием ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии и ГЖХ.

Результаты анализов полностью подтвердили строение соединений, а именно:

^1H ЯМР спектр на фиг.1, полученный по примеру 1, показывает, что соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов, соответствующих аллильным группам, находятся в заданном соотношении к значению интегральной интенсивности сигналов протонов, соответствующих метильным группам, что подтверждает структуру получаемого соединения.

^{13}C ЯМР спектр на фиг. 2, полученный по примеру 1, показывает, что количество атомов углерода на спектре соответствует заданному количеству, что подтверждает структуру получаемого соединения.

^{29}Si ЯМР спектр на фиг. 3, полученный по примеру 1, показывает, что количество атомов кремния на спектре соответствует заданному количеству, что подтверждает структуру получаемого соединения.

кривая ГЖХ на фиг. 4, полученная по примеру 1, показывает, что чистота получаемого продукта составляет 99%.

^1H ЯМР спектр на фиг. 5, полученный по примеру 2, показывает, что соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов, соответствующих винильным группам, находятся в заданном соотношении к значению интегральной интенсивности сигналов протонов, соответствующих метильным группам, что подтверждает структуру получаемого соединения.

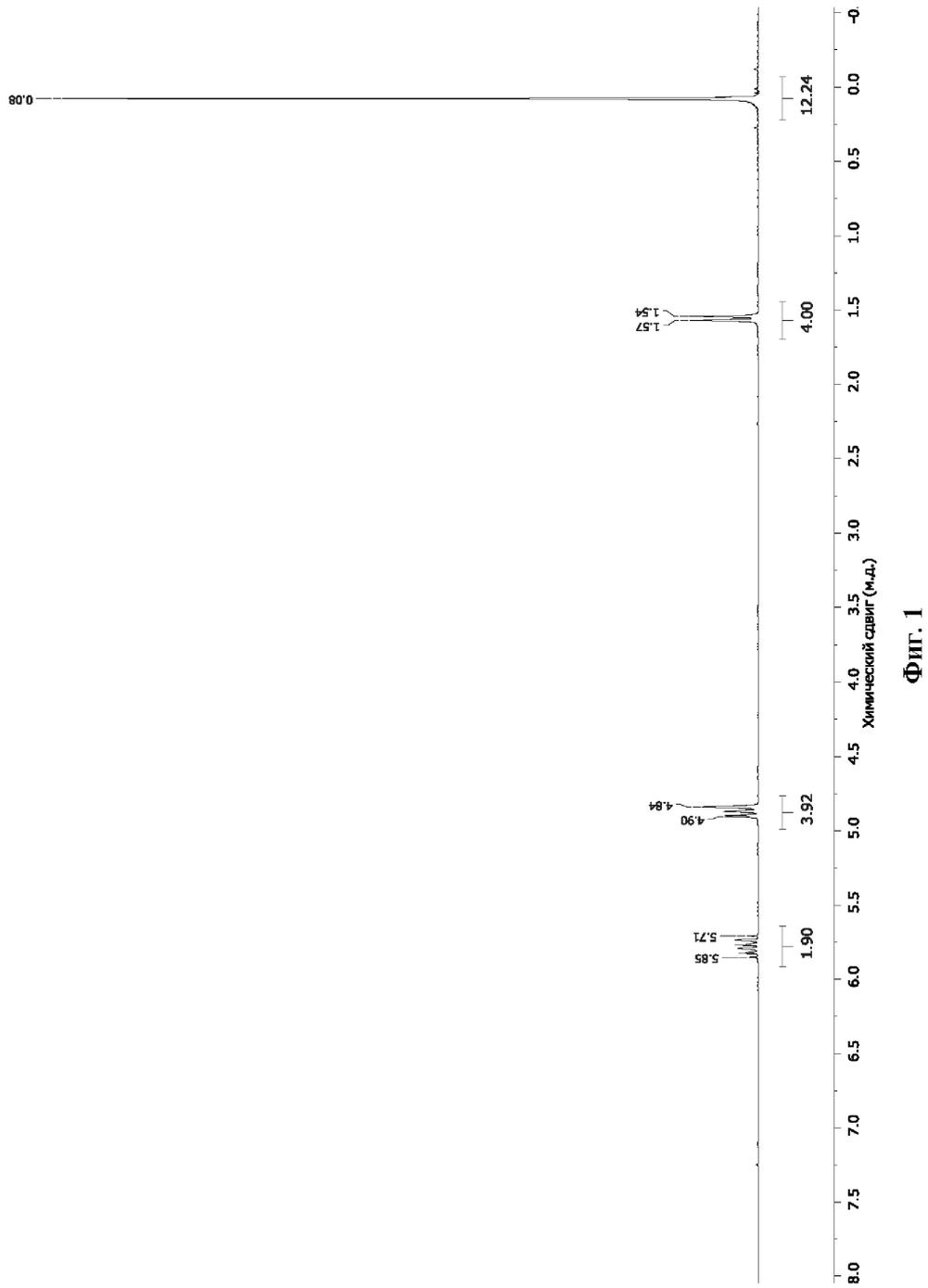
(57) Формула изобретения

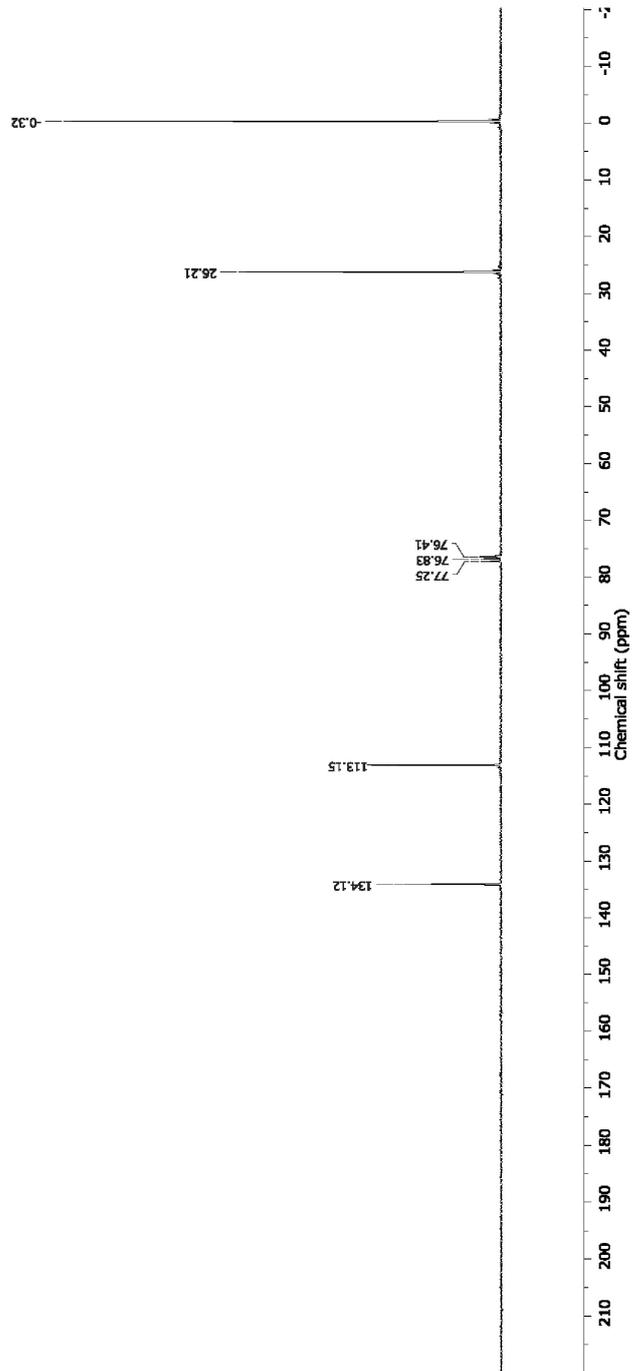
1. Способ получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана или 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, заключающийся в том, что проводят гидролитическую конденсацию исходных соединений силанов в присутствии смеси уксусной кислоты и воды, при этом для получения 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в качестве исходных соединений используют следующие силаны: аллилдиметилэтоксисилан, или аллилдиметил-бутоксисилан, или аллилдиметилизопропилоксисилан, или аллилдиметил-целлозольвоксисилан, а для получения 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметил-дисилоксана в качестве исходных соединений используют следующие силаны:

винилдиметилметоксисилан, или винилдиметилэтоксисилан, или винилдиметилбутоксисилан, или винилдиметилизопропилоксисилан, или винилдиметилцеллозольвоксисилан, мольное соотношение исходных соединений силанов, уксусной кислоты и воды составляет от 1:5:2,5 до 1:50:25 соответственно.

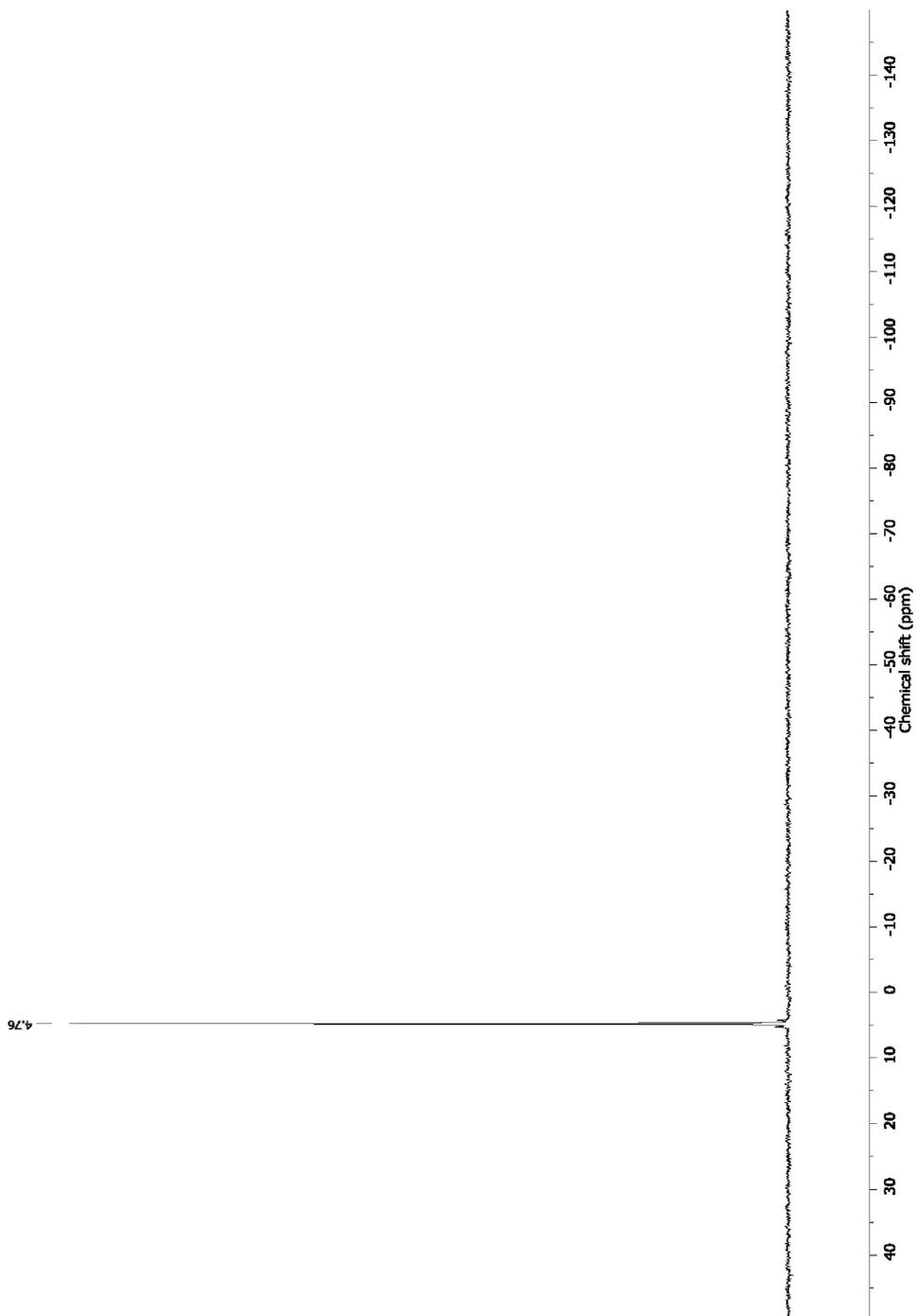
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проходит в одну стадию при комнатной температуре.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что выход продукта составляет более 90%, чистота получаемого продукта составляет 99%.

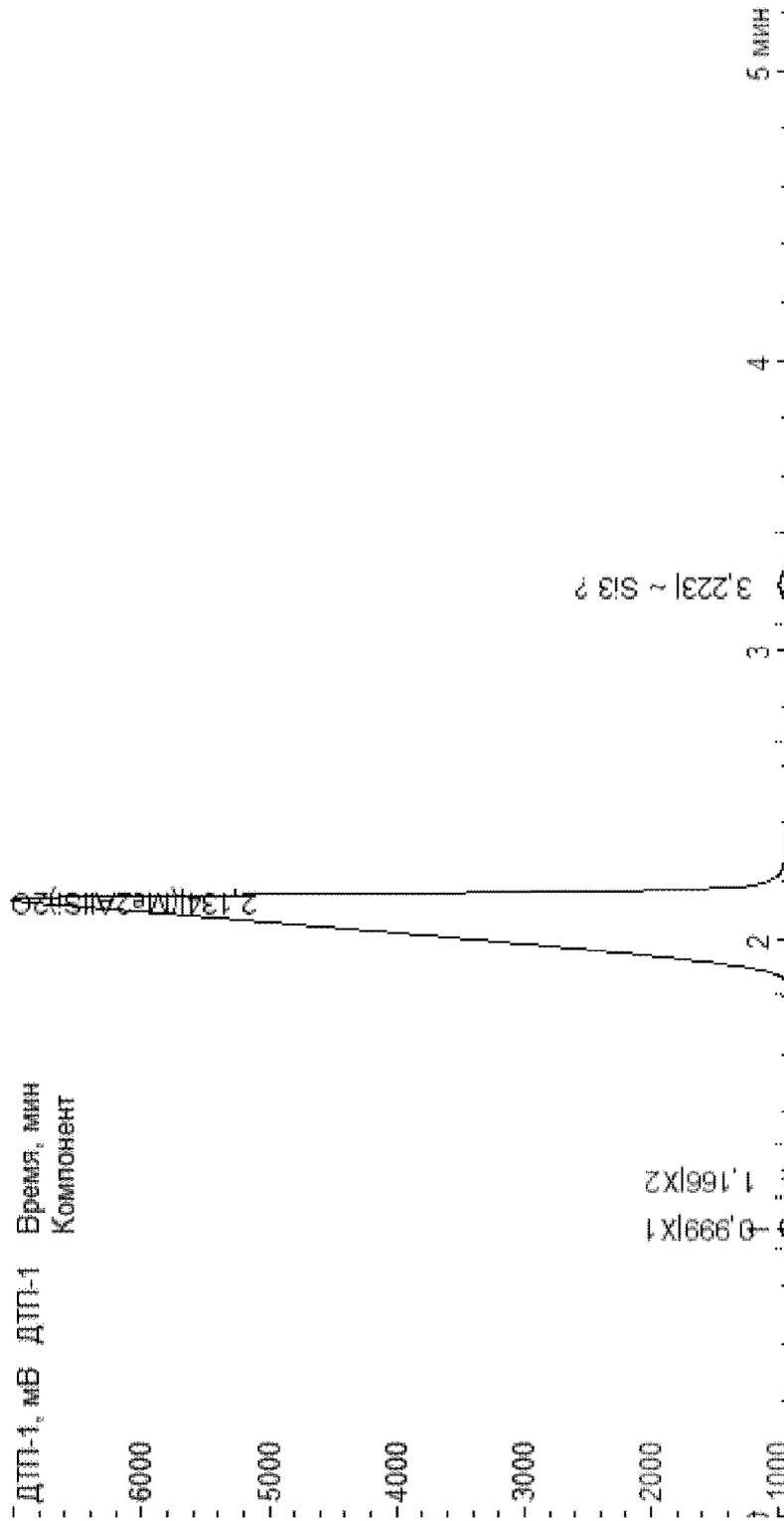




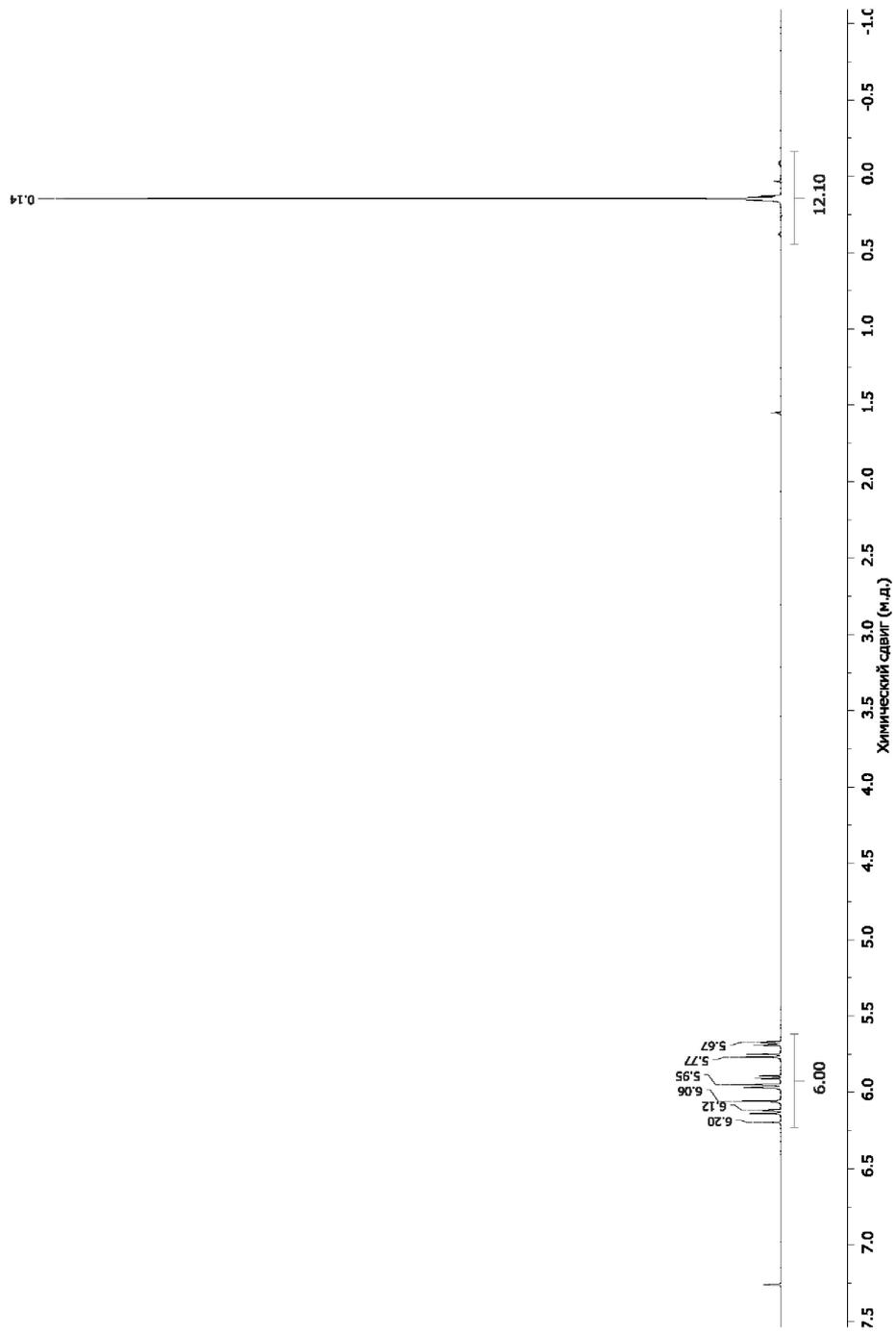
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5