

УДК: 547.1'128

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гуззитаева М.Ф., Неёлова О.В.

Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова

Владикавказ, Россия, e-mail: marinagu20@mail.ru

THE HISTORY OF THE DEVELOPMENT OF THE CHEMISTRY OF ORGANOSILICON COMPOUNDS

Guzzitaeva M.F., Neelova O.V.

North Ossetian State University named after Kosta Levanovich Khetagurov

Vladikavkaz, Russia, e-mail: marinagu20@mail.ru

Рассмотрено историческое развитие представлений о кремнийорганических соединениях, их физико - химических свойствах, методах их получения и областей применения. Показано, что первое кремнийорганическое соединение – тетраэтоксисилан – было синтезировано в 1844 г. французским химиком Ж. Эбельменом. Немецкий химик Ф. Велер в 1857 г. получил трихлорсилан, важнейший продукт для производства кремнийорганических полимеров. Фридель и Крафтс в 1863 г. получили тетраэтилсилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, в котором органический радикал непосредственно связан с атомом кремния. Немецкий химик А. Ладенбург в 1872 г. синтезировал диэтилдиэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, при гидролизе которого впервые получил соединение с силоксановой цепью. Такие соединения английский химик Ф. Киппинг назвал «силиконы». Американский химик - кремнийорганик Юджин Рохови академик АН СССР К. А. Андрианов (основатель отечественной кремнийорганической промышленности) разработали простые промышленные способы прямого синтеза органохлорсиланов, которые по реакции гидролиза с последующей поликонденсацией силанонных групп позволяют получать различные кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны. Полимеры нашли широкое применение в качестве термо - и морозостойких материалов с высокими электроизоляционными и влагозащитными свойствами.

Ключевые слова: кремний, кремнийорганические соединения, органохлорсиланы, силиконы, полиорганосилоксаны, термостойкость, лестничные полимеры, полиметаллоорганосилоксаны.

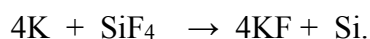
The historical development of ideas about organosilicon compounds, their physical and chemical properties, methods of their production and applications is considered. It is shown that the first organosilicon compound – tetraethoxysilane – was synthesized in 1844 by the French chemist J. Ebelmen. In 1857, the German chemist F. Weller received trichlorosilane - the most important product for the production of organosilicon polymers. Friedel and Krafts obtained tetraethylsilane $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in 1863, in which the organic radical is directly bound to the silicon atom. German chemist A. Ladenburg in 1872 synthesized diethyldiethoxysilane $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, the hydrolysis of which was first connected to the siloxane chain. Such chemical compounds English chemist F. Kipping called «silicones». American chemist and organosilicon Eugene Rokhov and academician of the USSR, K. A. Andrianov (founder of the domestic organosilicon industry) developed simple industrial methods of direct synthesis of organochlorosilanes, which by hydrolysis reaction with subsequent polycondensation of silanol groups allow to obtain various organosilicon polymers - polyorganosiloxanes. Polymers are widely used as heat - and frost-resistant materials with high electrical and moisture-proof properties.

Key words: silicon, organosilicon compounds, organochlorosilane, silicones, polyorganosiloxanes, thermal stability, ladder polymers, polymetalorganosiloxanes.

Созданию, разработке методов получения и применению большого разнообразия кремнийорганических соединений (мономеров и полимеров) и материалов на их основе, выпускаемых современной мировой промышленностью, предшествовали исследования

многих ученых-химиков в течение последних 200 лет. Несмотря на значительную распространенность элемента кремния в природе, он был открыт сравнительно поздно.

Французские исследователи Ж. Гей-Люссак и Л. Тенарв 1811 г. при взаимодействии паров фторида кремния SiF_4 с металлическим калием получили порошок буро-коричневого цвета [3]:

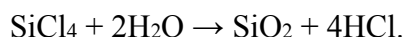


Однако полученное вещество не было описано ими как новый элемент. И лишь позднее в 1823 г. шведский химик Й. Берцелиус дал описание кремния как элемента, полученного им при взаимодействии гексафторосиликата калия K_2SiF_6 с металлическим калием при высокой температуре [5]:



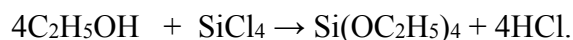
Новый элемент Берцелиус назвал «силиций» (от лат. *silex* - камень). В 1834 г. российский химик Герман Иванович Гесс ввел в химическую терминологию русское название элемента «кремний».

Й. Берцелиус установил, что при нагревании аморфный кремний энергично взаимодействует с газообразным хлором с образованием тетрахлорида кремния SiCl_4 , обладающего удушливым запахом. С водой тетрахлорид кремния легко гидролизует с образованием хлороводорода и диоксида кремния:



Кристаллический кремний был получен только в 1854 г. французским химиком А.Э. Сент-Клер Девилем.

В 1844 г. французский химик Ж. Эбельмен синтезировал первое кремнийорганическое соединение – этиловый эфир ортокремниевой кислоты (тетраэтилортосиликат или тетраэтоксисилан) с помощью реакции взаимодействия тетрахлорида кремния SiCl_4 с этиловым спиртом [7]:

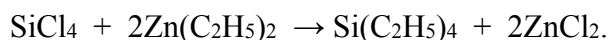


Д.И. Менделеев впервые установил строение этого эфира, а также указал на способность кислородных соединений кремния образовывать полимерные продукты.

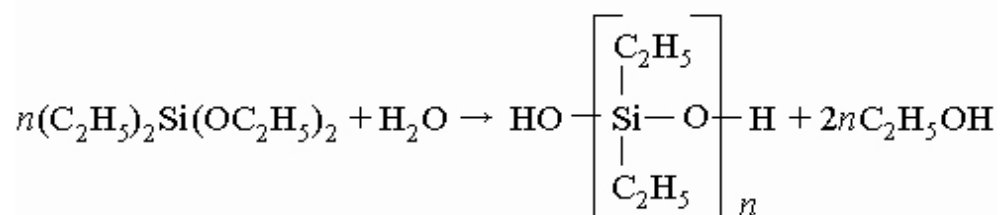
В 1857 г. немецкий химик, ученик Й. Берцелиуса, Ф. Велер получил трихлорсилан HSiCl_3 по реакции взаимодействия кремния с хлороводородом при нагревании в виде дымящейся жидкости. Это вещество явилось важнейшим продуктом для будущего производства кремнийорганических полимеров.

Позднее, в 1863 г. французский химик Ч. Фридельи американский студент, обучавшийся в Париже, Дж. Крафтс, синтезировали первое кремнийорганическое соединение тетраэтилсилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, в котором органический радикал непосредственно связан с атомом

кремния [3]. Вначале они синтезировали воспламеняющееся на воздухе органическое соединение цинка – диэтилцинк, который смешали с тетрахлоридом кремния. Смесь поместили в стеклянную трубку, которую затем запаяли и нагревали при температуре 160°C. Реакция протекает по уравнению:



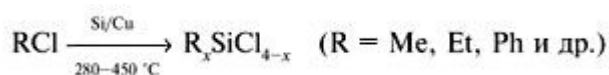
Исследование химических свойств тетраэтилсилана показало, что это вещество не разлагается водой, кислотами и щелочами. Эта работой заинтересовался молодой немецкий химик А. Ладенбург. Используя эту реакцию, он в 1872 г. синтезировал диэтилдизтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, который при гидролизе образует спирт и соединение с силоксановой цепочкой $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, устойчивое к воздействию высоких и низких температур [2]:



Английский химик-органик Ф. Киппинг из Ноттингемского университета в период с 1898 по 1939 г.г. синтезировал по реакции Гриньяра значительное количество новых кремнийорганических веществ [1]. Ф. Киппинг по аналогии с номенклатурой, принятой в органической химии, предложил использовать термин «**силикон**» для соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{O}$, как для кетонов [6]. Однако, в итоге, он пришел к убеждению, что этот класс веществ особого интереса для химии не представляет. Но термин «**силиконы**» связан с именем Киппинга.

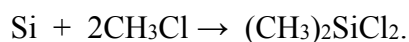
В конце 1930-х годов лишь немногие химики осознали огромную ценность и практическую значимость нового класса веществ – полисилоксанов. Среди них это крупнейший американский химик-кремнийорганик Юджин Рохови академик АН СССР К.А. Андрианов – выдающийся ученый-химик, основатель отечественной кремнийорганической промышленности.

В середине 30-х годов Андриановым была выдвинута идея синтеза нового класса полимеров, цепи молекул которых состоят из атомов кремния и кислорода [4]. Вместо реакции Гриньяра он опирался на перспективный способ получения соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{C}$, каталитическим взаимодействием кремния с органогалогенами, предложенный Юджином Роховым. Это так называемый прямой синтез, позволивший получать органохлорсиланы:



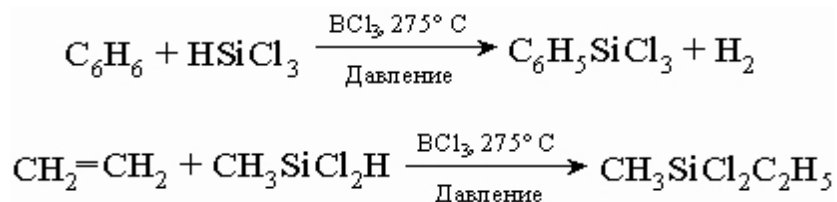
В 1945 г. К.А. Андриановым были отработаны условия получения кремний-медного сплава и проведен промышленный прямой синтез органохлорсиланов[4]. Первую отработку технологии проводили в Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ).

Ю. Рохов впервые в 1945 г. обнаружил, что при нагревании кремния с парами алкилгалогенидов можно получить органохлорсиланы:



Однако при протекании этой реакции образуются и другие продукты, например: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, CH_3SiCl_3 , HSiCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, SiCl_4 , Si_2Cl_6 . Поэтому были разработаны методы разделения смеси органохлорсиланов, а полученные вещества были использованы для синтеза разнообразных кремнийорганических продуктов.

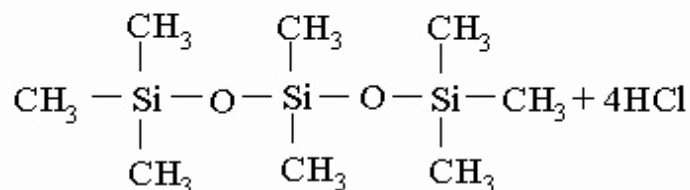
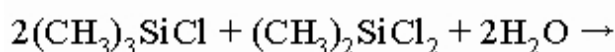
Впоследствии с использованием углеводородов и хлорида бора в качестве катализатора был разработан более дешевый способ получения органохлорсиланов, например:



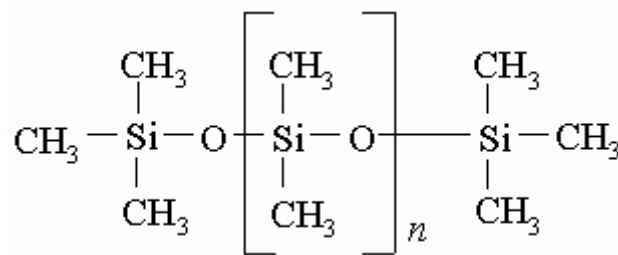
Было показано, что при обработке водой триметилхлорсилана происходит его гидролиз и образуется кремнийорганическая жидкость – гексаметилдисилоксан:



Гидролиз смеси триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана, можно представить следующим уравнением:

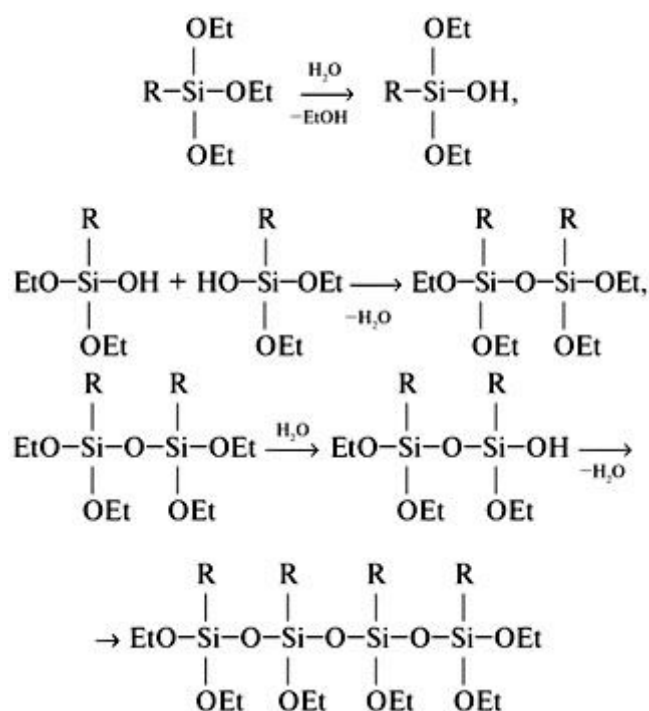


В присутствии избытка диметилдихлорсилана можно получить полимеры с более длинной силоксановой цепью:



Таким образом, большое разнообразие кремнийорганических соединений можно синтезировать из хлорсиланов и органохлорсиланов.

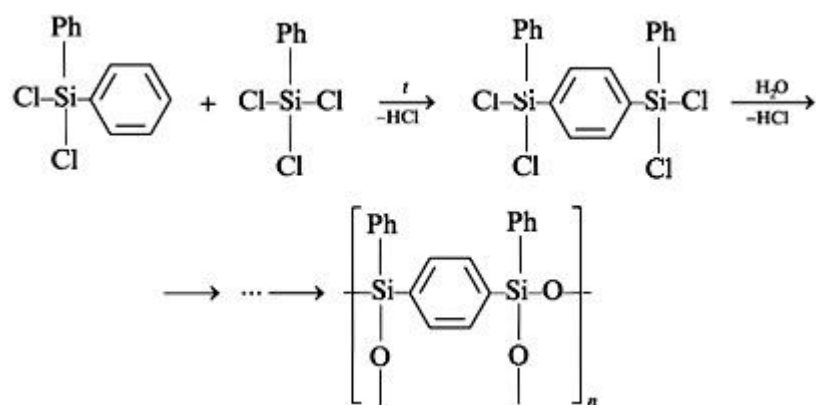
С конца 1930-х гг. К.А. Андрианов разрабатывает ряд методов, использующих реакцию гидролиза органоалкоксисиланов с последующей конденсацией силанольных групп. Андрианов показал, что варьированием соотношением исходных реагентов можно регулировать длину получаемых органосилоксановых цепей. Это были первые кремнийорганические полимеры – силоксановые цепи, обрамленные органическими группами (полиорганосилоксаны) [4]:



Перспективность нового класса полимеров первое время не была очевидной. Однако Андрианов доказал, что эти соединения могут послужить основой для получения большого числа разнообразных термостойких материалов со специальными свойствами.

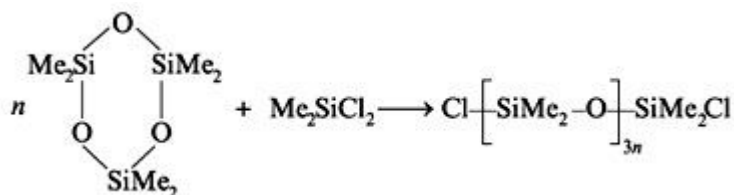
К.А. Андрианов совместно с В.М. Котовым предложил метод синтеза нового класса полимеров – полифенилфениленсилоксанов – пиролизомфенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана. В результате реакции были получены соединения, в которых атомы кремния соединены через фениленовый мостик. При их гидролизе с последующей

термической конденсацией были получены полифенилфениленсилоксаны, обладающие высокой термостойкостью[4]:

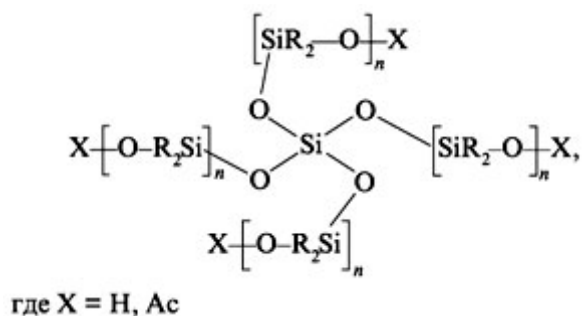


Это привело к разработке термостойких кремнийорганических электроизоляционных лаков.

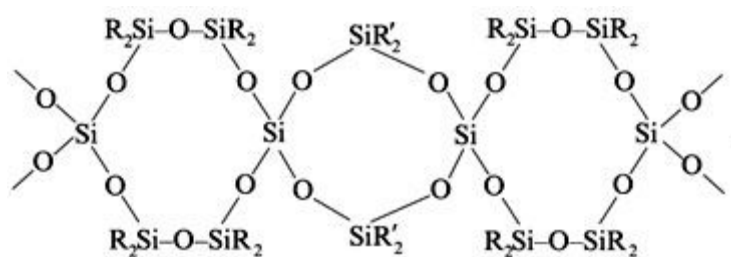
К.А. Андрианов с В.В. Северным предложили простой и удобный метод получения силоксановых олигомеров заданной длины с различными функциональными группами на концах цепи по реакции теломеризации циклосилоксанов:



К.А. Андрианов, используя разветвленные и крестообразные полимеры с концевыми функциональными группами, получил сетчатые полимеры, обладающие термоэластичностью и высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами[4]:

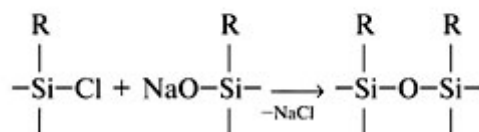
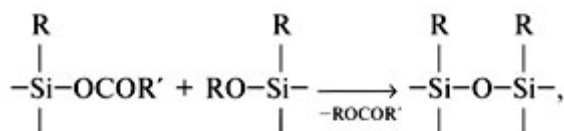
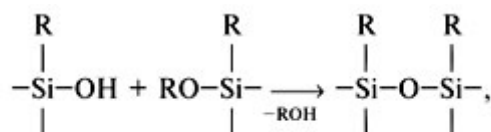


Исследование конденсации крестообразных олигомеров типа $[\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_n]_4\text{Si}$ показало, что полимеры с сетчатой структурой молекул образуются лишь при $n > 6$. При более низких значениях n образуются растворимые полимеры – спироциклические силоксаны:

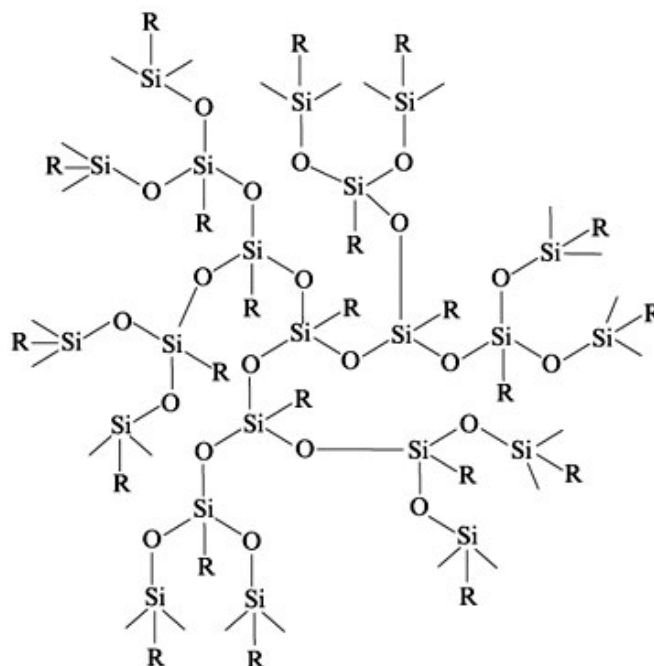


где R, R' = Me, Et, Ph

Вслед за гидролитической конденсацией были разработаны исследователями школы К.А. Андрианова различные виды гетерофункциональной поликонденсации, приводящие к формированию силоксановых связей:



Показано, что возможности пространственной организации силоксановых звеньев безграничны. Ученик Андрианова А.М. Музафаров синтезировал силоксановые дендримеры – полимеры, молекулы которых похожи на ветвящееся дерево[4]:



Для создания высокотермостойких неметаллических материалов, применяемых для защиты авиационных реактивных двигателей от термической и газовой коррозии при температуре 350–400°C, К.А. Андрианов и его ученик А.А. Жданов разработали покрытие на основе полифенилсилоксана, наполненного алюминиевой пудрой. Такое покрытие выдерживало нагревание до 450°C, обладало хорошей адгезией к металлам и высокой прочностью [4]. Жданов А.А. установил, что алюминий взаимодействует с гидроксильными группами полиорганосилоксана, образуя алюмосиликатный скелет. Так были получены первые металлоорганосилоксаны, как новый класс полимерных соединений.

Круг научных интересов академика К.А. Андрианова был необычайно широк: известны его работы по получению и исследованию свойств органосилазанов, органосилазаоксидов, а также органонеорганическим полимерам, содержащим в составе полимерной цепи органические и силоксановые фрагменты. Он создал новое направление в химической науке и сформировал школу отечественных химиков-кремнийоргаников.

В знак уважения памяти К.А. Андрианова американские химики-кремнийорганики передали слиток сверхчистого элементного кремния, который хранится в лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН, носящей его имя. На полированной стороне слитка выгравирована следующая запись: «Этой пластиной из чистого силана мы отдаем дань изобретателю (отцу) силиконов К.А. Андрианову (1904–1978) действительному члену Академии наук СССР (от его друзей из компании DowCorningCorporation, Midland, Michigan, USA)» [4].

Список литературы

1. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 702 с.
2. Гусейнова С.Н., Мовсум-заде Н.Ч. Кремнийорганика – начало и основа элементоорганики. // История и педагогика естествознания. 2016. № 4. С. 64-72.
3. Крешков А.П. Кремнийорганические соединения в технике. М.: Госуд. издательство литературы по строительным материалам, 1956. 290 с.
4. Левицкий М.М., Завин Б.Г. Этюды об ученых. Отец химии силиконов. К 100-летию со дня рождения академика К.А. Андрианова. // Вестник Российской академии наук. 2004. Т. 74. № 12. С. 1106-1122.
5. Манолов К. Великие химики. Т. 1. М.: Мир, 1977. 452 с.
6. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.
7. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983. 416 с.