

СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАНАХ И МЕТИЛКАРБОСИЛАНАХ

© 2024 г. А. М. Филиппов^{1,*}, А. В. Городецкая¹, В. В. Прохорцев¹, Д. В. Жигалов¹,
Д. А. Жук¹, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
Москва, 105118 Россия
*e-mail: amphil@yandex.ru

Поступило в редакцию 13 февраля 2024 г.
После доработки 3 июля 2024 г.
Принято к печати 25 июля 2024 г.

Проведен анализ фракций, экстрагированных из полидиметилсиланов, а также отгонов, полученных в процессе синтеза поли(олиго)карбосиланов. Методами гель-проникающей хроматографии и хромато-масс-спектрометрии определены диапазон молекулярных масс в экстрактах и отгонах, состав и строение соединений, а также последовательность времен их удерживания на хроматографической колонке. Установлено, что экстрагированные из полидиметилсиланов соединения – низкомолекулярные циклы, имеющие в составе метилсилановые и/или метилсилоксановые звенья. В отгонах, по сравнению с экстрактами, возрастает число низкомолекулярных соединений, содержащих индивидуальные или смешанные метилсилановые, карбосилановые и силоксановые звенья.

Ключевые слова: полидиметилсиланы, поликарбосиланы, кислородсодержащие соединения, гель-проникающая хроматография, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S00444460X24040071, **EDN:** EBFLJW

ВВЕДЕНИЕ

Предкерамические кремнийорганические полимеры (олигомеры), в частности, поли(олиго)-карбосиланы являются исходными соединениями для изготовления таких важных компонентов керамических композиционных материалов типа C/SiC и SiC/SiC, как бескварцевые волокна, матричные материалы, отдельные слои комплексных межфазных покрытий и наружных барьерных покрытий. Поэтому во многих странах продолжают проводиться очень активные работы по разработке методов синтеза и изучению свойств поли(олиго)карбосиланов. Разработкой предкерамических полимеров, начиная с 1970-х годов занимались во многих странах, таких как Япония, США, Франция, Китай, Корея и Россия

[1–17]. В качестве предкерамических полимеров главным образом используют поли(олиго)карбосилан с метильными заместителями и метиленовыми мостиками – полидиметилсилиленметилены. При их пиролизе образуется наиболее близкий к стехиометрическому составу карбид кремния (SiC) [1–3].

Исходным реагентом для получения метильных поли(олиго)карбосилан является полидиметилсилан, образующийся по реакции Вюрца из диметилдихлорсилана и металлического натрия [18]. Получаемый в соответствии с ТУ [19] полидиметилсилан представляет собой белый неплавкий мелкодисперсный полимер, практически нерастворимый в органических растворителях. В патенте [18] приведены примеры, согласно которым для промывания полидиметилсилана используется вода (а также спирт).

Их небольшие остатки могут стать потенциальным источником кислорода. Последующая обработка полидиметилсилана толуолом не всегда позволяет отмыть примеси растворимых соединений, содержащих силоксановые и другие кислородсодержащие фрагменты. Это может приводить к присутствию в анализируемых образцах кислородсодержащих соединений.

Использование в исследованиях [20, 21] таких методов, как ректификация, ЯМР, ИК, УФ спектроскопия, ГЖХ и ХМС, позволило описать направления синтеза поли(олиго)карбосиланов из полидиметилсилана, показав, какие причины могут влиять на качество продукта. В продуктах начальных стадий пиролиза полидиметилсилана помимо силановых и карбосилановых составляющих присутствуют соединения с гидроксильными, метоксильными и силоксановыми фрагментами. Поскольку наличие кислорода приводит к пассивации активных групп и радикалов в реакционной массе, а также к ухудшению качества получаемого поли(олиго)карбосилана, особое внимание необходимо уделять удалению кислорода из производственного цикла.

В связи с этим представляет интерес распознавание кислородсодержащих соединений в полидиметилсилане, а также поли(олиго)карбосилане, полученном на его основе. Так как кислородсодержащие примеси, находящиеся в полидиметилсилане, растворимы в органических растворителях, их можно экстрагировать для проведения исследования. Также были проанализированы низкомолекулярные продукты, отгоняемые в процессе получения поли(олиго)карбосилана методом термической перегруппировки полидиметилсилана.

Ректификация не во всех случаях позволяет добиться выделения каждого соединения в узком температурном диапазоне, а также может приводить к изменению структуры молекул за счет диссоциации и перегруппировки [21]. Анализ методом ЯМР зачастую является довольно сложной задачей, особенно когда в смеси много соединений, имеющих одинаковый элементный состав. Для решения этих проблем наиболее оптимальными является метод хроматографического разделения смеси на индивидуальные соединения и идентификации по их масс-спектрам (метод ХМС). Метод ХМС является высокочувствительным, позволяет подобрать оптимальные условия и добиться хорошего разделения на индивидуальные компоненты, каждый из которых можно идентифицировать по масс-спектрам.

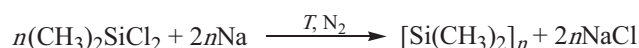
Цель настоящей работы заключалась в исследовании методом хромато-масс-спектрометрии состава примесей в товарных партиях полидиметилсилана и в образующихся из них отгонах синтеза поли(олиго)карбосилана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На завершающих стадиях процесса получения полидиметилсилана [18] происходит дезактивация остатков натрия спиртом и промывание продукта дистиллированной водой. В случае присутствия в реакционной массе остаточных хлорсилильных групп протекают побочные реакции, в результате которых образуются кремнийорганические кислородсодержащие продукты (схема 1).

При пиролизе полидиметилсилана **1** образуется поликарбосилан [поли(олиго)карбосилан, **2**], а также некоторое количество газообразных продуктов

Схема 1.



Побочные реакции

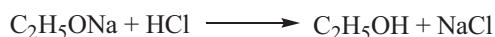
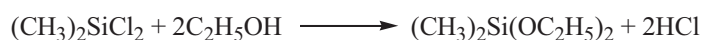
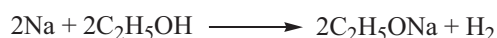


Таблица 1. Расчетные молекулярные массы (M_w) для соединений с кислородом и без него с силиновыми и карбо-силиновыми фрагментами.^a

Молекулярный состав	N_m	Масса M_w в точке пересечения номера молекулы N_m (по вертикали) и числа звеньев Z (по горизонтали)						
Линейные молекулы		0	1	2	3	4	5	6
$(S_a)_2(C_2H_6Si)_z(S_a)$	1	146	204	262	320	378	436	494
+1 атом O	2	162	220	278	336	394	452	510
+ 2 атома O	3		236	294	352	410	468	526
+ 3 атома O	4			310	368	426	484	542
+ 4 атома O	5				384	442	500	558
$(S_a)(C_2H_6Si)_z(S_b)$	6	132	190	248	306	364	422	480
+1 атом O	7	148	206	264	322	380	438	496
+ 2 атома O	8		222	280	338	396	454	512
+ 3 атома O	9			296	354	412	470	528
+ 4 атома O	10				370	428	486	544
$(S_b)(C_2H_6Si)_z(S_b)$	11	118	176	234	292	350	408	466
+1 атом O	12	134	192	250	308	366	424	482
+ 2 атома O	13		208	266	324	382	440	498
+ 3 атома O	14			282	340	398	456	514
+ 4 атома O	15				356	414	472	530
$(S_b)(C_2H_6Si)_z(S_c)$	16	104	162	220	278	336	394	452
+1 атом O	17	120	178	236	294	352	410	468
+ 2 атома O	18		194	252	310	368	426	484
+ 3 атома O	19			268	326	426	442	500
+ 4 атома O	20				342	442	458	516
$(S_c)(C_2H_6Si)_z(S_c)$	21	90	148	206	264	322	380	438
+1 атом O	22	106	164	222	280	338	396	454
+ 2 атома O	23		180	238	296	354	412	470
+ 3 атома O	24			254	312	370	428	486
+ 4 атома O	25				328	386	444	502
Циклические молекулы		0	1	2	3	4	5	6
$(C_2H_6Si)_z$	26				174	232	290	348
+1 атом O	27				190	248	306	364
+ 2 атома O	28				206	264	322	380
+ 3 атома O	29				222	280	338	396
+ 4 атома O	30					296	354	412

^a $S_a = Me_3Si$ (73 Да), $S_b = Me_2HSi$ (59 Да), $S_c = MeH_2Si$ (45 Да), $(C_2H_6Si) = Me_2Si$ (58 Да) или $MeHSiCH_2$ (58 Да) или $(Me_2Si)_x + (MeHSiCH_2)_y = [C_6H_2Si]_z$, $z = x + y$. N_m – номер молекулы, Z – число звеньев в ней, $M_w = N_m/Z$.

Для подтверждения влияния соединений с кислородом, обнаруженных в полидиметилсилане, на образование кислородсодержащих соединений в поли(олиго)карбосилане проведен ХМС-анализ трех отгонов (Отг), выделенных в процессе получения поли(олиго)карбосилана. Из-за большого количества образовавшихся соединений в отгонах (больше 60) сходимость результатов анализа исследовали

сравнением масс-хроматограмм (т. е. хроматограмм, полученных по полному ионному току масс-детектора [23]) и их масс-спектров, полученных для интервала с числом атомов кремния от 1 до 7 (рис. 1, 2).

На рис. 1 показано совпадение по качественному составу соединений в образцах Отг 1 и Отг 2. Например, в точках 1А на обеих масс-хроматограммах присутствует соединение с массой 206. Его

Таблица 2. Времена удерживания на колонке силанов и силоксанов в экстрактах полидиметилсилана.^a

№ пика	t_R , мин			m/z	N_w	Формула	M_w , Да
	Экс 1	Экс 2	Экс 3				
2.1	10.05	10.12	10.01	281(100), 282 (26), 283 (17)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$	296
2.2	11.75	11.77	11.74	280 (15), 279 (19), 265 (100), 209 (31), 73 (96)	29/4	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3[\text{Me}_2\text{Si}]$	280
2.3	12.37	12.76	12.73	264 (19), 249 (23), 209 (30), 207 (72), 149 (28), 117 (20), 73 (100)	28/4	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{Me}_2\text{Si}]_2$ 2 изомера	264
2.4	12.89	12.90	12.87	264 (22), 249 (29), 209 (38), 207 (82), 149 (34), 117 (20), 73 (100)			
2.5	13.95	–	–	248 (34), 233 (29), 205 (37), 191 (21), 189 (49), 117 (25), 73 (100)	27/4	$[\text{Me}_2\text{SiO}][\text{Me}_2\text{Si}]_3$	248
2.6	14.29	14.31	14.28	355 (100), 267 (65), 73 (65)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_5$	370
2.7	–	–	14.79	355 (2), 354 (1), 353 (4), 339 (4), 281 (100), 265 (8), 73(100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4[\text{Me}_2\text{Si}]$	354
2.8	15.28	15.27	15.28	338 (0), 323 (13), 279 (11), 149 (23), 116 (100), 73 (98)	29/5	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3[\text{Me}_2\text{Si}]_2$ 2 изомера	338
2.9	15.46	15.48	15.46	338 (0), 323 (15), 209 (9), 133 (11), 116 (100), 73 (81)			
2.10	15.96	15.95	15.95	322 (13), 307 (30), 263 (20), 249 (23), 149 (21), 116 (42), 73(100)	28/5	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{Me}_2\text{Si}]_3$ 2 изомера	322
2.11	16.07	16.09	16.09	322 (17), 307 (40), 263 (23), 249 (29), 149 (28), 116 (38), 73 (100)			
2.12	–	16.32	16.32	444 (0), 429 (38), 341 (27), 325 (8), 147 (12), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_6$	444
2.13	16.65	16.66	16.58	306 (59), 291 (25), 247 (35), 233 (65), 217 (28), 189 (21), 187 (13), 175 (10), 149 (26), 147 (15), 133 (8), 131 (12), 117 (14), 73 (100)	27/5	$[\text{Me}_2\text{SiO}][\text{Me}_2\text{Si}]_4$	306
2.14	16.70	–	–	428 (4), 413 (25), 355 (19), 325 (17), 281 (18), 209 (29), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_5[\text{Me}_2\text{Si}]$	428
2.15	17.05	–	–	397 (17), 339 (8), 309 (12), 281 (9), 265 (22), 149 (35), 117 (34), 116 (78), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4[\text{Me}_2\text{Si}]_2$	412
2.16	17.10	–	–				
2.17	–	17.24	17.25	290 (86), 273 (3), 231, 217, 201, 187, 173 (42), 157, 73 (100)	26/5	$[\text{Me}_2\text{Si}]_5$	290
2.18	17.23	–	–	397 (20), 339 (8), 309 (12), 281 (9), 265 (22), 149 (35), 117 (34), 116 (78), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4[\text{Me}_2\text{Si}]_2$	412
2.19	17,39	–	–	396 (3), 381 (10), 323 (28), 116 (43), 73 (100)	29/6	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3[\text{Me}_2\text{Si}]_3$ 3 изомера	396
2.20	17.57	–	–				
2.21	17.84	–	–				
2.22	18.14	–	–	380 (7), 365 (26), 307 (50), 149 (36), 73 (100)	28/6	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{Me}_2\text{Si}]_4$ 2 изомера	380
2.23	18.43	–	–	380 (6), 365 (26), 307 (50), 149 (28), 116 (48), 73 (100)			
2.24	18.86	–	18.89	364 (4), 349 (58), 291 (30), 275, 247, 233, 217, 203, 187, 173, 149, 116 (31), 73 (100)	27/6	$[\text{Me}_2\text{SiO}][\text{Me}_2\text{Si}]_5$	364
2.25	19.45	19.46	19.44	348 (80), 275 (14), 259 (19), 217 (40), 201 (50), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{Si}]_6$	348
2.26	21.78	–	21.75	406 (72), 333 (8), 259 (98), 199 (38), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{Si}]_7$	406

^a N_w – номер соединения N_m /число звеньев Z из табл. 1.

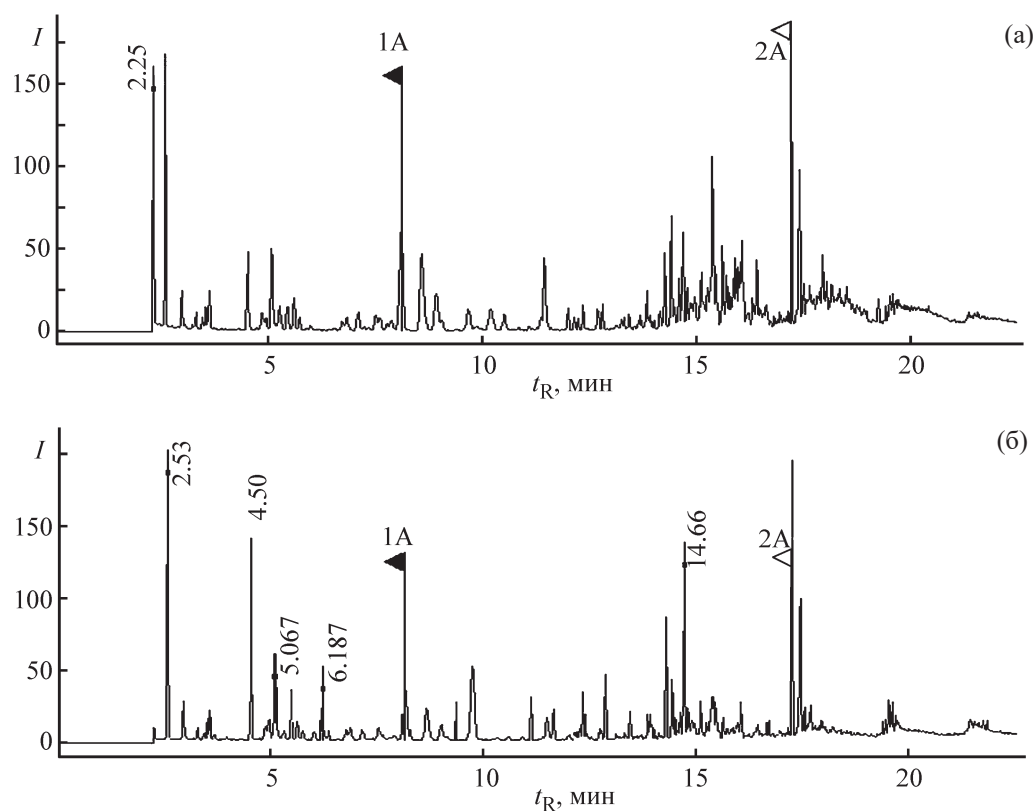


Рис. 1. Масс-хроматограммы образцов Отг 1 (а) и Отг 2 (б).

можно представить, как $\text{HOMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$. Из него при элиминировании радикала $\text{CH}_3\cdot$ появляется катион с $m/z = 191$ $[M - 15]^+$, а дальнейший отрыв водорода от OH -группы при одном атоме кремния и метильной группы при другом приводит обра-

зованию катиона с $m/z = 175$ с атомом кислорода в цикле (схема 3).

Видно, что при качественном совпадении в точках 1А количественное соотношение соединений заметно отличается. Такая картина наблюдается и для других

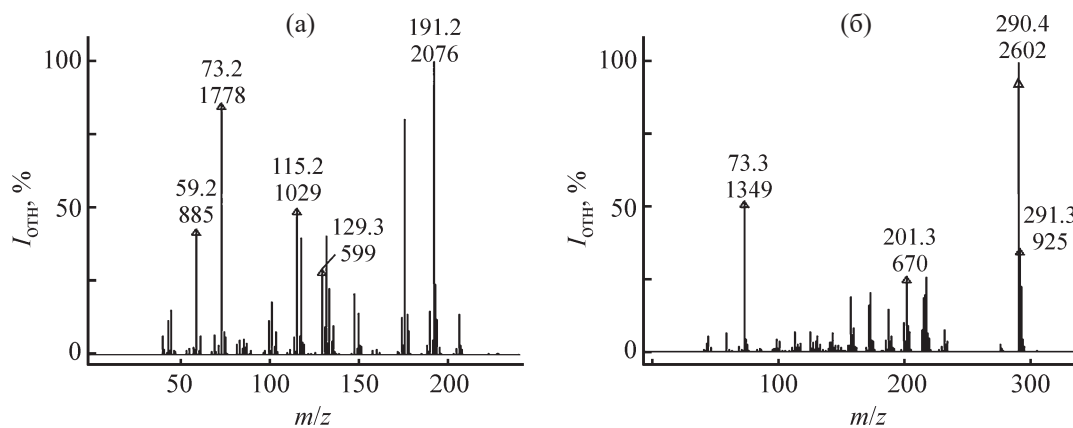
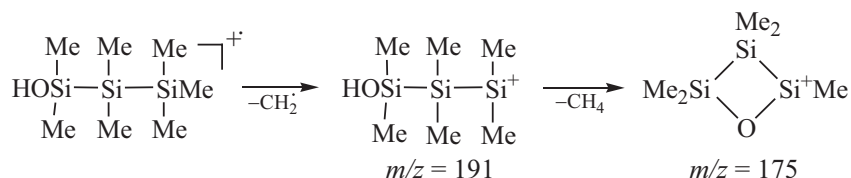


Рис. 2. Масс-спектры образцов Отг 1 (а) и Отг 2 (б).

Схема 3.



соединений при одинаковых временах удерживания. Это говорит о том, что механизм образования соединений не зависит от количественного соотношения исходных соединений в полидиметилсилане.

Результаты ХМС-анализа смеси в образце Отг 3 представлены в табл. 3. Они указывают на наличие диметилсилановых фрагментов и фрагментов с карбосилановыми группами, а также фрагментов с кислородом.

Сравнение данных для экстрактов (табл. 2) и отгонов (табл. 3) показало, что общее количество найденных соединений в отгонах значительно превышает количество соединений в экстрактах. Это связано с образованием при термоллизе новых низкомолекулярных соединений. В них кислород присутствует в группах SiOMe, SiOH и в звеньях Si—O—Si [20, с. 989]. В молекулярной цепочке атомы кислорода могут располагаться через один или несколько атомов кремния, что приводит к образованию изомеров и изменению их времени удерживания.

Силаны с одним атомом кремния и кислородом. По данным табл. 3, соединение 3.3 можно представить как Me_3SiOH , но полученный нами масс-спектр отличается от масс-спектра триметилсиланола [24, #141238]. В условиях электронной ионизации (ЭИ) фрагментация соединения 3.3 приводит в основном к элиминированию атома водорода и образованию пика максимальной интенсивности $m/z = 89$, что позволяет идентифицировать соединение 3.3 как диметилметоксисилан. В случае замены водорода в соединении 3.3 на метильную группу появляется соединение 3.4 с массой 104, которое при элиминировании Me-группы также фрагментирует до $m/z = 89$. Масс-спектр соединения 3.4 совпадает с масс-спектром триметилметоксисилана [24, #61739]. Далее для соединений 3.3 и 3.4 с $m/z = 89$ образуются

катионы с $m/z = 59$ $[\text{Me}_2\text{HSi}]^+$ вследствие отрыва фрагментов CH_2O .

Соединения с двумя атомами кремния и кислородом. Следующий ряд из шести соединений 3.5–3.10 представлен молекулами с двумя атомами кремния, кислородом и массой от 134 до 162 Да. Соединение 3.5 с $M_w = 134$ Да можно описать формулой для тетраметилдисилоксана, триметилметоксидисилана или тетраметилгидроксидисилана. Для тетраметилдисилоксана [24, #153683] характерным является отрыв от молекулярного катиона с $m/z = 134$ метильной группы и образование высокой интенсивности катиона с $m/z = 119$. Но в масс-спектре соединения 3.5 нет катиона с $m/z = 119$, а характерным является катион с $m/z = 117$, который появляется при отрыве водорода от молекулярного иона и последующего элиминирования CH_4 . Для триметилметоксидисилана такая фрагментация приводит к образованию 4-центрального катиона с $m/z = 117$ (схема 4).

Если присутствует тетраметилгидроксидисилан, то для него можно представить схему фрагментации также с элиминированием водорода и CH_4 , но при этом образуется более напряженный 3-центральный цикл (схема 5), что менее вероятно.

Соединения 3.6–3.9 имеют общую формулу $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{OSi}_2$. Такую же формулу имеет пентаметилдисилоксан из библиотеки масс-спектров [24, #52168] с той разницей, что для него характерен максимальной интенсивности пик $m/z = 133$ вследствие отрыва Me-группы и сохранения связи Si—O—Si. Направление фрагментации с образованием пика максимальной интенсивности $m/z = 117$ имеет место для соединения, содержащего связь Si—Si. Эту связь содержит соединение 3.7, которое может быть представлено как пентаметилгидроксидисилан. Для соединения 3.6 пик максимальной интенсивности дает катион с $m/z = 73$, что характерно при отрыве триметилсилильного катиона

Таблица 3. Характеристики соединений в образце Отг 3.

№	t_R , мин	M_W	m/z ($I_{отн}$, %)	Соединение	№ в табл. 1
Соединения с одним атомом Si					
3.3	0.88	90	91 (17) $[M + H]^+$, 90 (7.6) $[M]^+$, 89 (100) $[M - H]^+$, 75 (28) $[M - 15]^+$, 59 (53) $[75 - 16]^+$	$HMe_2Si(OMe)$	
3.4	1.06	104	104 (0.3) $[M]^+$, 103 (3.5) $[M - H]^+$, 89 (100) $[M - 15]^+$, 75 (7), 73 (17), 59 (45)	$Me_3Si(OMe)$	
Соединения с двумя атомами Si					
3.5	1.30	134	133 (78) $[M - H]^+$, 117 (100) $[133 - CH_4]^+$	$HMe_2Si-SiH(OMe)Me$	12/0
3.6	1.52	148	149 (78) $[M + H]^+$, 147 (41) $[M - H]^+$, 73 (100) $[147 - 74]^+$	$Me_3Si-Si(OMe)MeH$	7/0
3.7	1.62	148	147 (10) $[M - H]^+$, 133 (90) $[M - CH_3]^+$, 117 (100) $[133 - CH_4]^+$, 73 (70), 59(9)	$Me_3Si-Si(OH)Me_2$	7/0
3.8	1.71	148	147 (80) $[M - H]^+$, 131 (100) $[147 - CH_4]^+$	$MeH_2SiCH_2SiMe_2(OMe)$	7/0
3.9	2.26	148	147(79) $[M - H]^+$, 131 (100) $[147 - CH_4]^+$, 73 (21)	$Me_2HSiCH_2SiMe_2(OH)$	7/0
3.10	4.07	162	162 (3) $[M]^+$, 161 (19.8) $[M - H]^+$, 147 (100) $[M - Me]^+$, 133 (23), 117 (19), 89 (10), 73 (14), 59 (20)	$Me_3Si-Si(OMe)Me_2$	2/0
Соединения с тремя и более атомами Si					
3.11	4.19	208	208 (16) $[M]^+$, 207 (78) $[M - H]^+$, 151 (12), 149 (14), 133 (15), 75 (10), 73 (100) $[Me_3Si]^+$, 59 (10)	$[Me_2SiO]_2[MeHSiO]$	13/1
3.12	4.72	192	192 (8) $[M]^+$, 191 (30), 179 (12), 178 (18.8), 177 (100) $[M - 15]^+$, 149 (41), 135 (22), 133 (31), 131 (18), 117 (37), 73 (86), 59 (19), 45 (12)	$Me_3SiOSiMe_2SiMeH_2$	12/1
3.13	5.11	192	192 (9) $[M]^+$, 191 (42) 179 (12), 178 (19), 177 (100) $[M - 15]^+$, 149 (24), 135 (22), 133 (12), 131 (17), 117 (32), 73 (76), 59 (21), 45 (8)	$Me_3SiOSi(MeH)SiMe_2H$	12/1
3.14	6.68	192	193 (7) $[M + H]^+$, 192 (14) $[M]^+$, 191 (71) $[M - H]^+$, 177 (36) $[M - 15]^+$, 176 (25), 175 (96) $[M - H - CH_4]^+$, 174 (35), 161 (17), 133 (20), 118 (12), 117 (36), 116 (100), 101 (11), 73 (33)	$Me_3SiSi(MeH)OSiMe_2H$	12/1
3.15	7.66	192	193 (9) $[M + H]^+$, 192 (14) $[M]^+$, 191 (79) $[M - H]^+$, 178 (12), 177 (16), 176 (22), 175 (100), 161 (28), 129 (13), 117 (11), 115(33)	$HO(H)MeSiCH_2Si(HMe)CH_2SiMe_2H$	12/1

Таблица 3. Продолжение.

№	t_R , мин	M_W	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	Соединение	№ в табл. I
3.17	8.62	190	191 (11) $[M + H]^+$, 190 (7) $[M]^+$, 189 (31) $[M - H]^+$, 177 (18), 176 (24), 175 (100), 174 (14), 173 (12), 161 (35), 159 (14), 133 (34), 131 (10), 117 (30), 115 (13), 101 (26), 73 (87), 59 (31), 45 (12), 43 (10)	$[Me_2SiO][SiMe_2]_2$ $HMe_2SiSiMe_2SiMe_3$ $Me_3SiSi(MeH)SiMe_3$ $Me_3SiSi(MeH)CH_2SiMe_2H$ $HMe_2SiCH_2Si(MeH)CH_2SiMe_2H$	27/3
3.18	8.87	190	191 (3), 190 (4) $[M]^+$, 189 (16) $[M - H]^+$, 177 (13), 176 (13), 175 (46), 174 (13), 173 (16), 161 (34), 159 (16), 117 (13), 115 (10), 101 (26), 73 (100), 59 (42), 45 (12), 43 (12)		
3.19	9.21	190	191 (8), 190 (0.6) $[M]^+$, 189 (1) $[M - H]^+$, 147 (10), 133 (11), 131 (16), 117 (17), 116 (57), 73 (100), 59 (14), 45 (14), 43 (9)		6/1
3.23	10.65	190	191 (12), 190 (23) $[M]^+$, 189 (100) $[M - H]^+$, 187 (12), 149 (21), 131 (18), 73 (45), 59 (13)		
3.25	10.87	190	191 (13), 190 (20) $[M]^+$, 189 (100) $[M - H]^+$, 147 (10), 73 (11)		
3.26	11.24	206	207 (5), 206 (9), 205 (37), 192 (12), 191 (56), 190 (21), 189 (100), 175 (47), 173 (22), 149 (15), 148 (14), 147 (92), 133 (22), 132 (15), 131 (86), 130 (23), 129 (12), 117 (11), 115 (20), 73 (85), 59 (19), 45 (12), 43 (10)	$HO Me_2SiSiMe_2SiMe_3$	7/1
3.28	11.65	206	207 (7), 206 (11) $[M]^+$, 205 (53) $[M - 1]^+$, 191 (34), 190 (22), 189 (100) $[205 - 16]^+$, 147 (7), 129 (12)	$H_2MeSi[C_2H_6Si]_2SiMeH_2$	21/2
3.33	13.14	220	220 (3) $[M]^+$, 219 (15) $[M - 1]^+$, 205 (41) $[M - 15]^+$, 204 (23) $[M - 16]^+$, 203 (100) $[219 - CH_4]^+$, 189 (42) $[204 - 15]^+$, 147 (19) $[295 - 58]^+$, 131 (12)	$Me_3SiSiMe_2SiMe_2(OMe)$	2/1

Схема 4.

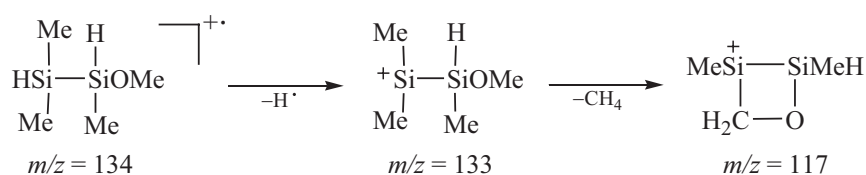
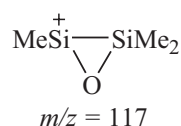


Схема 5.



Me_3Si^+ . При фрагментации соединений 3.8 и 3.9 наблюдаем образование фрагмента с $m/z = 131$ (100), что возможно для соединений с метокси- и гидроксильной группой и карбосилановой связью. Сопоставление масс-спектров соединения 3.10 и метоксипентаметилдисилана из работы [24, #278613] показывает их совпадение.

В табл. 3 дисиланы представлены соединениями 3.6 и 3.7, карбосиланы – соединениями 3.8 и 3.9; в ряду соединений 3.6–3.9 атом кислорода расположен между кремнием и Me-группой или атомом водорода. При анализе их масс-спектров выявлена последовательность элюирования из колонки сначала силанов, а затем карбосиланов. Известно, что метилирование OH-группы приводит к уменьшению времени удерживания молекулы с MeO-группой на колонке со слабополярной фазой. По этой причине первыми из колонки элюируются соединения 3.6 и 3.8 с MeO-группами, а за ними следуют соединения с OH-группами.

Таким образом, после термической обработки полидиметилсилана наблюдается образование моно- и дисиланов, а также появление карбосиланов, содержащих водород, гидроксид- или метокси-группы при атомах кремния.

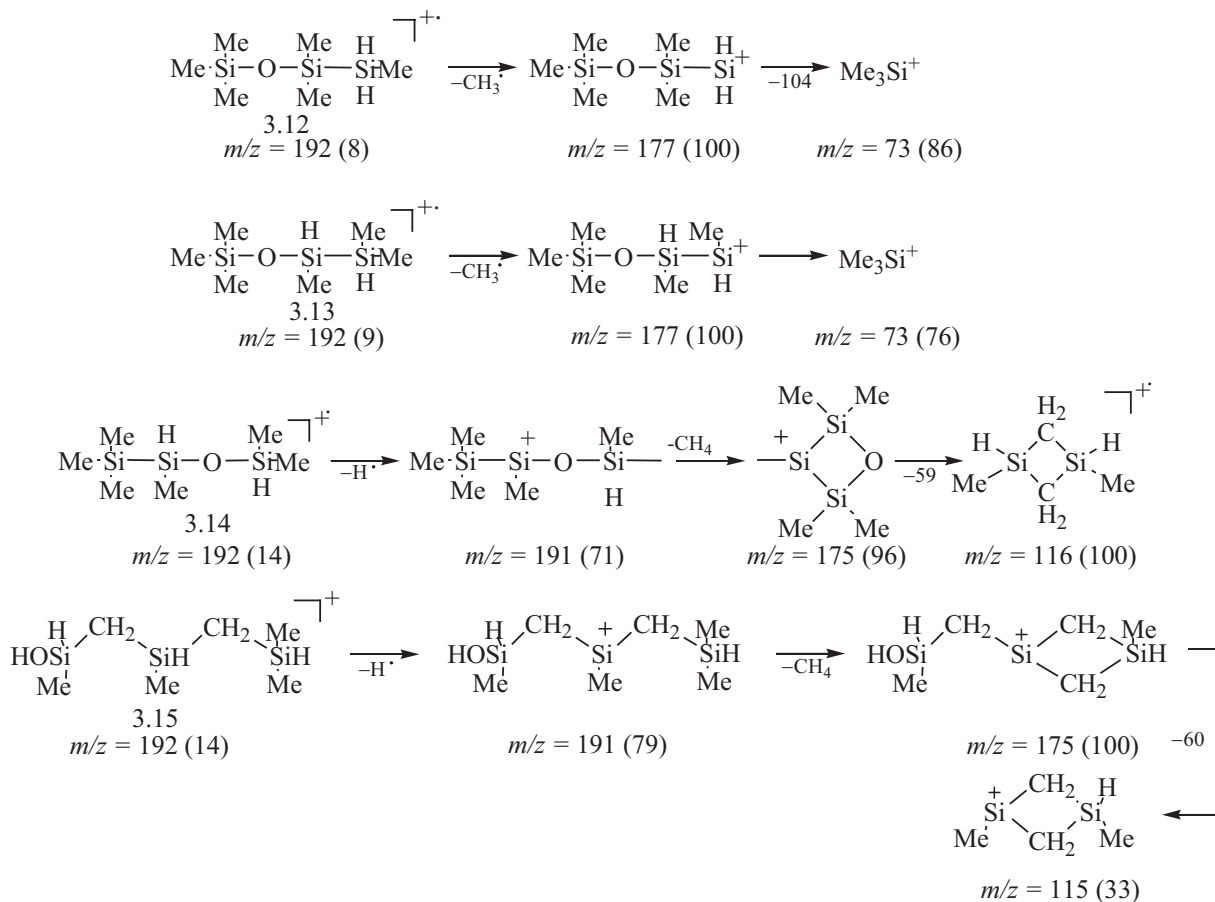
Соединения с тремя атомами кремния. В табл. 3 соединения 3.12–3.15 имеют молекулярные массы 192 Да. Этими соединениями могут быть линейные молекулы $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{SiMeH}_2$,

$\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{MeH})\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{Me}_3\text{SiSi}(\text{MeH})\text{OSiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ [21, с. 273–274]. Из молекул, в которых присутствуют силоксановые связи, в условиях ЭИ могут образовываться максимальной интенсивности катионы с $m/z = 177$ (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Это наблюдается для молекул 3.12 и 3.13. Изменение расположения кислорода в соединениях 3.14 и 3.15 приводит к другим схемам фрагментации (схема 6).

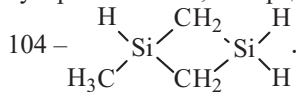
Катионы с $m/z = 115$ и 116 образуются в ходе фрагментации силановых и карбосилановых связей в молекуле. В отличие от масс-спектров циклов, в масс-спектрах линейных молекул в ощутимых количествах чаще появляются катионы с $m/z = 73$, свидетельствующие о присутствии на концах триметилсилильных групп. В проведенном исследовании высокой интенсивности катионы с $m/z = 73$ наблюдаются в случае соединений 3.12 и 3.13, в случае соединений 3.14 их значительно меньше и в случае соединения 3.15 они отсутствуют. Анализ схем фрагментации соединений 3.12–3.15 показал наличие силоксановых, силановых, карбосилановых звеньев и OH-группы.

Набор соединений 3.17–3.19, 3.23 и 3.25 имеет массу 190 Да. Согласно нашим и литературным данным их можно представить циклическими соединениями с кислородом (27/3) (табл. 1, [21, с. 273, #10]) и/или линейными соединениями с силановыми и карбосилановыми звеньями (6/1). Вследствие присутствия катиона с $m/z = 133$, характерного для

Схема 6.



$m/z = 115$ – 1,3-диметил-1,3-дисиалациклобутильный катион; $m/z = 116$ – 1,3-диметил-1,3-дисиалациклобутановый молекулярный катион; 59 – радикал $\text{MeSi}(=\text{O})^\cdot$ или $^\cdot\text{CH}_2=\text{SiOH}$; 60 – нейтральный фрагмент $\text{MeHSi}=\text{O}$ или $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{H})\text{OH}$;



силоксановой связи, можно представить соединение 3.17 в виде циклической молекулы с кислородом, а остальные соединения отнести к линейным молекулам, в которых $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}$ состоит из фрагментов Me_2Si и/или MeHSiCH_2 . Набор из 5 соединений с массой 190 представлен в табл. 3.

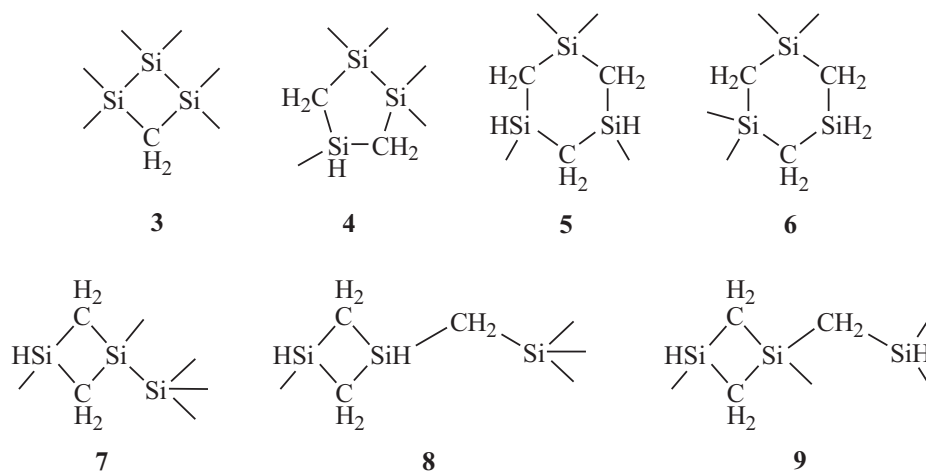
Следующий набор соединений содержит молекулы с массой 188. Их масс-спектры не найдены в базе NIST 11, поэтому нами предложен возможный набор из 7 молекул (схема 7). Авторы [25] идентифицировали соединение 7 из этого набора как 1,3-диметил-1-(триметилсилил)-1,3-дисиалациклобутан.

В наборы из соединений с кислородом и без него могут входить молекулы с массой 248. Они присутствуют в образцах экстрактов (2.5) и отгонов (3.36–3.40).

Селективный анализ в режиме SIM позволил по массам катионов 248 $[\text{M}]^{++}$ и 233 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ идентифицировать 5 соединений (табл. 4). С такой же массой были предложены соединения $\text{Me}_3\text{Si}[\text{SiMe}_2]_2\text{SiMe}_2\text{H}$ [21, с. 238] и трис(триметил)силан в базе NIST 11 [24, #ID 8994], но их масс-спектры не совпадают с масс-спектрами, приведенными в табл. 2 и 4.

В ходе поиска в режиме SIM найдены также наборы соединений с M_w 232, 246, 280, 290, 304, 306, 348, 380, 406 и др. [21]. Они представлены

Схема 7.

Таблица 4. Данные масс-спектрометрии для соединений с массой 248.^a

№	t_R , мин	m/z ($I_{отн}^*$ %)
3.36	15.38	248 (7) $[M]^+$, 233 (100) $[M - CH_3]^+$, 191 (51), 73 (61)
3.37	15.49	248 (6) $[M]^+$, 233 (100) $[M - CH_3]^+$
3.38	15.57	248 (1) $[M]^+$, 233 (54) $[M - CH_3]^+$, 232 (100) $[M - H - CH_3]^+$, 217 (50) $[232 - CH_3]^+$
3.39	15.64	248 (10) $[M]^+$, 247 (39) $[M - H]^+$, 233 (52) $[M - CH_3]^+$, 232 (77) $[M - H - CH_3]^+$, 231 (100) $[247 - H - CH_3]^+$
3.40	16.16	248 (30) $[M]^+$, 247 (100) $[M - H]^+$, 233 (22) $[M - CH_3]^+$

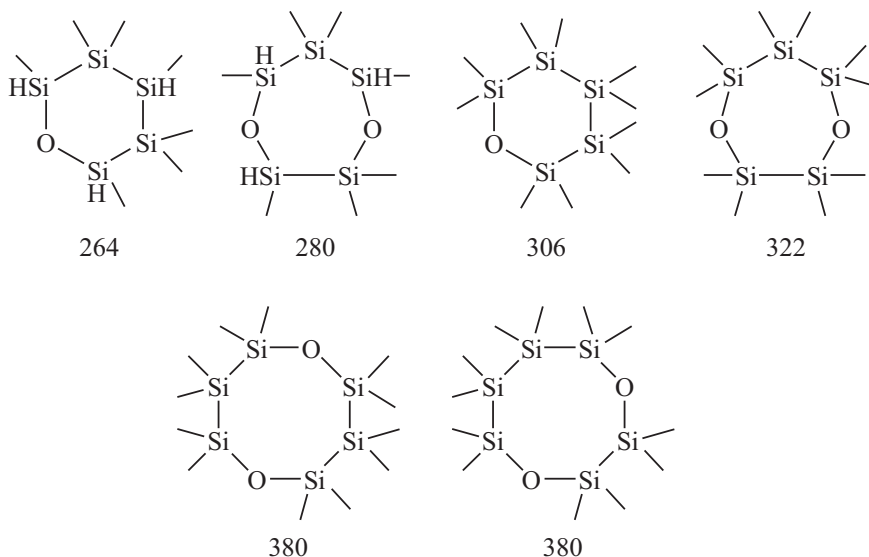
^a Приведены наиболее стабильные фрагментные катионы.

Таблица 5. Соединения с кислородом [23] в образцах Отг 2 и Отг 3, не содержащие карбосилановые звенья.

#ID в NIST11	Формула	M_w	Название	Образец
165613	$C_7H_{24}OSi_5$	264	2,3,3,4,5,5,6-Гептаметил [1,2,3,4,5,6]оксапентасилинан	Отг 2
39791	$C_7H_{24}O_2Si_5$	280	2,2,3,5,6,6,7-Гептаметил[1,4,2,3,5,6,7]диоксапентасилепан	Отг 3 ^a , Отг 2
37031	$C_{10}H_{30}OSi_5$	306	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Декаметил[1,2,3,4,5,6]оксапентасилепан	Отг 2
38369	$C_{10}H_{30}O_2Si_5$	322	2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Декаметил[1,4,2,3,5,6,7]диоксапентасилепан	Отг 2
38370	$C_{12}H_{36}O_2Si_6$	380	2,2,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8-Додекаметил[1,4,2,3,5,6,7,8]диоксагексасилокан	Отг 2 ^b
38371	$C_{12}H_{36}O_2Si_6$	380	2,2,3,3,4,4,6,6,7,7,8,8-Додекаметил[1,5,2,3,4,6,7,8]диоксагексасилокан	Отг 2 ^b

^a Обнаружены три соединения, которые имеют в базе NIST 11 [23] одно название и одинаковые массы 280, но разные времена удерживания.^b Обнаружены 2 соединения с одинаковой массой, но разными временами удерживания и расположением атомов кислорода в цикле.

Схема 8.



силанами, карбосиланами, некоторые из них могут содержать кислород.

Среди образцов Отг 1, 2 и 3 с помощью базы NIST 11 [24] проведен селективный поиск соединений с кислородом (табл. 5), формулы которых не представлены в табл. 1. Во всех образцах присутствуют метилсилоксаны, содержащие от 1 до нескольких атомов кислорода в цикле.

В образце Отг 3 обнаружены 3 соединения, имеющие одну массу (280) и одно название в базе NIST 11 [24], но разные времена удерживания. Это может свидетельствовать не только о разном расположении атомов кислорода в кольце, но также о размещении атомов кислорода между метильной группой и кремнием. В образце Отг 2 обнаружены соединения, представленные на схеме 8. Они представляют собой циклы, содержащие атомы кислорода, при этом ни в одном из них не присутствуют фрагменты MeHSiCH_2 с метиленовыми группами. Предполагается, что такие соединения с кислородом могли образоваться при термоллизе полидиметилсилана в результате использования электрокорунда в качестве катализатора.

При рассмотрении масс-спектров соединений, содержащихся в отгонах, нами также были обнаружены наборы соединений и их изомеры с числом атомов кремния до 7, что совпадает с данными работы [21].

ВЫВОДЫ

Таким образом, методами ГПХ и ХМС исследованы состав, молекулярное строение и массы соединений, экстрагированных из полидиметилсилана, и обнаруженные в отгонах поли(олиго)карбосилана. В экстрактах полидиметилсилана обнаружены циклические силаны с изменяющимся числом атомов кислорода. В ходе синтеза поли(олиго)карбосилана образуются соединения, содержащие метиленовую группу в молекулярной цепи и водород при атомах кремния. Кислород присутствует как в силоксановых звеньях, так и при атомах кремния в составе гидроксид- или метоксигрупп.

Установлено, что увеличение числа атомов кислорода в молекуле силана уменьшает время удерживания молекул на хроматографической колонке. Увеличение числа карбосилановых звеньев в молекуле силана приводит к увеличению времени удерживания молекул. Результаты исследования позволяют утверждать, что целевой поли(олиго)карбосилан важно получать, исключая или минимизируя попадание влаги и кислорода на стадиях получения диметилдихлорсиланов, полидиметилсиланов и поликарбосиланов. Многообразие образующихся в этих процессах соединений вызывает большую сложность в их идентификации и зачастую дополнительно требует другие методы и оборудование.

Полученные результаты имеют практическое значение, так как в последующих работах позволят быстро определять состав примесей в полидиметилсилане и отходов синтеза поли(олиго)карбосилана, а также оптимизировать процессы производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полидиметилсилан (ООО «Силан», ТУ 20.14.51-276-00209013), толуол марки ОСЧ (ТУ 2631-065-44493179), ТГФ (ОСЧ, стабилизированный 0.005% гидрохиноном, ТУ 2631-125-44493179-08). Все стадии синтеза поли(олиго)карбосилана проводили в осушенном азоте (содержание O_2 и H_2O <0.005 мас%).

Для получения экстрактов в 2 мл ТГФ вносили 80 мг полидиметилсилана и перемешивали 50–60 мин при комнатной температуре. Для фильтрации экстрактов из полидиметилсилана использовали мембраны марки Omnipore (Membrane Filter Type 0.1 μm JV).

Термическое разложение полидиметилсилана проводили в реакторе, оснащённом прямым холодильником с приемником и мешалкой. В реактор загружали 250 г полидиметилсилана и проводили процесс при температуре 350–430°C и давлении 0.4 МПа при перемешивании в течение 12 ч. В процессе синтеза образовывались отгоняемые легкокипящие фракции (60–65 г), которые конденсировались в холодильнике и собирались в приемнике. Эти отгоны являлись еще одним объектом исследования. Для проведения анализа 3 мг образца отгонов растворяли в 1 мл ТГФ.

Диапазон масс соединений в исследуемых образцах определяли с помощью мультidetекторной системы Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC. Разделение и анализ проводили на двух последовательно установленных колонках PLgel 5 μm MIXED-C 7.5×300 мм при температурах колонок и рефрактометра 30°C и объеме вводимой пробы в ТГФ – 100 мкл. Для анализа экстрактов из полидиметилсилана и отгонов из поли(олиго)карбосилана использовали хромато-масс-спектрометр Agilent с масс-детектором «ионная ловушка» и энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку DB-1 (25 м × 0.32 мм × 0.25 μm). Раствор образца в количестве 1 мкл вводили в испаритель хроматографа при 280°C в автоматическом режиме. Раз-

деление газового потока составляло 1:30, скорость газа-носителя (гелий марки 6.0) – 1 мл/мин. Анализ образцов Отг 1 и Отг 2 начинали при 50°C в изотерме 10 мин, затем нагревали до 240°C со скоростью 15 град/мин. Анализ образца Отг 3 начинали при 40°C в изотерме 10 мин с последующим нагревом до 260°C со скоростью 15 град/мин. Для идентификации соединений использовали библиотеку масс-спектров NIST 11 [24].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D.W., Evans A.G., Goettler R.W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Publication NMAB-494. Washington: National Academy Press, 1998. P. 1.
2. Maldeva M.P., Schlag S., Yokose K. Specialty inorganic fibers. CEN Product Review. 2004.
3. DiCarlo J., Yun H., Morscher G., Thomas-Ogbuji L. In: High Temperature Ceramic Matrix Composites / Eds W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 777. doi 10.1002/3527605622
4. Yajima S., Hasegawa Y., Hayashi J., Hmura M. // J. Mater. Sci. 1978. Vol. 13. P. 2569. doi 10.1007/PL00020149
5. Hasegawa Y., Iimura M., Yajima S. // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. P. 720. doi 10.1007/BF00551739
6. Hasegawa, Y., Okamura, K. // J. Mater. Sci. 1983. Vol. 18. N 12. P. 3633. doi 10.1007/BF00540736
7. Tazi Hemida A., Birot M., Pillot J.P., Dunogues J., Pailler R. // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32 P. 3475. doi 10.1023/A:1018637204036
8. Bacqué E., Birot M., Pillot J.P., Lapouyade P., Gerval P., Biran C., Dunoguès J. // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 521. N 1–2. P. 99.
9. Whitmarsh C.W., Interrante L.V. Pat. US 5153295 (1992).
10. Wu H.-J., Interrante L.V. // Chem. Mater. 1989. Vol. 5. P. 564. doi 10.1021/cm00005a019
11. Shen Q.H., Interrante L.V. // J. Polym. Sci. (A). 1997. Vol. 35. N 17. P. 3193. doi 10.1002/(SICI)1099-0518(19971115)35:15<3193::AID-POLA12>3.0.CO;2-6
12. Cheng X.-Z., Song Y.-C., Xie Z.-F., Xiao J.-Y. // J. Nat. Univ. Defense Technol. 2004. Vol. 26. N. 4. P. 62.
13. Zheng Ch.-m., Li X.-d., Yu Yu-xi, Cao F. // Polym. Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 21. N 6. P. 6.
14. Цирлин А.М. Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов. М.: Металлургия, 1992. С. 211.

15. Цирлин А.М., Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Варфоломеев М.С. Пат. 2410401 (2011) РФ.
16. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Жигалов Д.В., Королев А.П., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Стороженко П.А. Пат. 2712240 (2020) РФ.
17. Стороженко П.А., Цирлин А.М., Губин С.П., Гусейнов Ш.Л., Флорина Е.К., Щербакова Г.И., Шемаев Б.И., Измайлова Е.А. // Критические технологии. Мембраны. 2005. № 4 (28). С. 68.
18. Семенов В.В., Черепенникова Н.Ф. Пат. 2285702 (2006) РФ.
19. ТУ 20.14.51-276-00209013-2019
20. Попова Н.А., Лаврухин Б.Д., Загоревский Д.В., Туркельтауб Г.Н., Цирлин А.М., Берицкий А.М., Афанасова О.Б. // Металлоорг. хим. Т. 4. № 5. 1991. С. 984.
21. Попова Н.А. Дис. канд. ... хим. наук. Москва, 1992. 276 с.
22. Попова Н.А. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1991. 25 с.
23. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2015. С. 491.
24. Mass Spectral Data Base NIST 11. 2011.
25. Barton T.J., Burns S.A., Burns G.T. // Organometallics. 1982. Vol 1. P. 210. doi 10.1021/om00061a034

Oxygen-Containing Compounds in Polydimethylsilanes and -Carbosilanes

A. M. Filippov^{a,*}, A. V. Gorodetskaya^a, V. V. Prokhortsev^a, D. V. Zhigalov^a,
D. A. Zhuk^a, and P. A. Storozhenko^a

^a State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

*e-mail: amphil@yandex.ru

Received February 13, 2024; revised July 3, 2024; accepted July 25, 2024

An analysis of fractions extracted from polydimethylsilanes, as well as distillates obtained during the synthesis of poly(oligo)carbosilanes was carried out. By the methods of gel permeation chromatography and chromatography-mass spectrometry, the range of molecular weights in extracts and distillates, the composition and structure of compounds, as well as the sequence of their retention times on the chromatographic column were determined. It was established that the compounds extracted from polydimethylsilanes are low molecular weight cycles containing methylsilane and/or methylsiloxane units. In distillates, compared with extracts, the number of low molecular weight compounds containing individual or mixed methylsilane, carbosilane and siloxane units increases.

Keywords: polydimethylsilanes, polycarbosilanes, oxygen-containing compounds, gel permeation chromatography, gas chromatography-mass spectrometry