N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 5, Number 413 (2015), 29 – 37

COMPARISON OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS BETWEEN 3-CHLOROALKYLSILOXANES AND AMINES UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF CLASSICAL AND MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS

A. S. Tukibayeva[1], Bogusława Łęska[2], Lukasz Tabisz[2]

[1]M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,
[2]Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland

Keywords: 1,3-bis-(3-N-butylaminopropyl)-tetramethyldisiloxane, 1,3-bis-(3-chloropropyl)-tetramethyldisiloxane, n-butylamine, nucleophile, MAS (Microwave- Assisted Synthesis), ^{1}H NMR spectroscopy.

Abstract. A number of reaction systems have been compared for their effectiveness at nucleophilic substitution of 1,3-bis-(3-chloropropyl)-tetramethyldisiloxane: with n-butylamine as a model process, and with pyridine as a more demanding substitution/quaternization reaction. Effects of various temperature settings, molar ratios of reactants, reaction times, the presence of a secondary base and the implementation of microwave irradiation on the synthesis were investigated. In both cases optimal reaction conditions have been developed using the microwave-enhanced approach; a dramatic simplification of the synthetic procedure and post-reaction purification process has been achieved, allowing for the recovery of near-quantitative product yields and excess reactants, without the implementation of chromatographic separation methods. Analysis of the obtained compounds was performed using ^{1}H NMR spectroscopy and simple mass calculations in the subsequent runs, as the methodology was found to be highly reproducible. Presented work proves that microwave-assisted synthesis is a viable route to non-polymeric organosilicon compounds and with further adaptations can become the fastest, cleanest and most economically friendly methodology available for their modification.

УДК 547-386:628.54

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ МЕЖДУ 3-ХЛОРАЛКИЛСИЛОКСАНОВ И АМИНОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ КЛАССИЧЕСКОГО МЕТОДА И С ПОМОЩЬЮ MAS (МИКРОВОЛН СИНТЕЗ)

А. С. Тукибаева[1], Богуслава Леска[2], Лукаш Табиш[2]

[1]Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,
[2]Университет им. Адама Мицкевича в Познани, Польша

Ключевые слова: 1,3-бис-(3-N-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан, 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан, н-бутиламин, нуклеофиль, MAS (Microwave- Assisted Synthesis), ^{1}H ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. Ряд реакционных систем были сравнены на предмет их эффективности при нуклеофильного замещения 1,3-бис- (3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксана: с н-бутиламином как модель процесса, так и пиридином в более требовательных реакции замещения/кватернизации. Были исследованы влияние различных параметров: температура, молярные соотношения реагентов, продолжительности реакции, присутствии вторичного основания и осуществление микроволнового облучения на синтез. В обоих случаях оптимальные условия реакции были разработаны с использованием MAS; были достигнуты резкое упрощение проведения опыта и очистки продуктов после реакции, что позволяет получение количественного

выхода продукта и избыток реагентов, без проведения методов хроматографического разделения. Анализ полученных соеди-нений проводились с использованием ^{1}H ЯМР спектроскопии и представленная работа доказывает, что с помощью MAS (микроволн синтез) является надежным методом получения неполимерных кремний-органических соединений и с дальнейшей адаптации может стать самым быстрым, чистым и наиболее экономически выгодной методологии для их модификации.

Введение. В последние полвека кремнийорганические соединения привлекают к себе пристальное внимание как со стороны промышленных, так и научных сообществ. Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, крупномасштабное производство кремнийорганических материалов быстро начался с новыми применениями, обнаруженной на ежедневной основе. В настоящее время они имеют хорошо установленное доминирование в области коммерчески доступных гетероорганических соединений. Хотя соединения кремния, вероятно, является вторым наиболее изученным (после угля), из-за химического и физического нестабильности силанов они имеют малопрактическое значение; они служат в основном в качестве прекурсоров в производстве силиконовых промышленности. "Силикон" является термином, используемым обычно для описания различных полимерных органосилоксанов, которые являются наиболее известными представителями этого семейства соединений. Они ценятся своими уникальными свойствами, возникающими из-за наличия силоксановой цепи и отдаления их от чистых углеродных аналогов. Эти свойства: термостойкость и сохранение свойств в широком диапазоне температур, идеально стойки к окружающей среды и окислению, химическая стабильность (кроме сильной щелочи и некоторых сильных кислот), диэлектрические свойства, низкое поверхностное натяжение, анти-адгезионные свойства, высокая сжимаемость, радиационная стойкость, высокая газопроницаемость, (очень) низкая токсичность [1].

Почти все свойства силиконов легко приспособлены к конкретному применению путем модификации их органических боковых цепей. В настоящее время с таким подходом силиконы являются широко доступны в качестве: клей, герметики, смазочных материалов, смазки, изоляции, модификатор поверхности: защитных покрытий, пеногасителей и анти-клеев, поверхностно-активных веществ, органических полимерных заменителей в производстве пресс-форм, кухонных принадлежностей, игрушек, биосовместимых полимеров, например, в имплантатах и других медицинских применениях, средствах личной гигиены и пищевых добавок [1, 2].

В отличие от полимерной отрасли кремнийорганических соединений, более мелкие силоксаны и их химия сравнительно плохо изучены, хотя представляют научный интерес. Они смешиваются с широким спектром растворителей, и их реакционная способность удивительно отличается от чистых органических аналогов. Нестабильность многих силоксанов, содержащих атомы фтора, трудности в производстве других органогалогенид-замещенных соединений и значительные различия в реакционной способности органических боковых цепей - в зависимости от расстояния между функциональной группой и силоксановых мост были изучены [3-8].

Тем не менее, олигосилоксаны также нашли потенциальное применение. Гибкость силоксанового моста, возникающего от длины связей Si-O и его низкое пространственное затруднение в сравнении с углеродной цепью, отвечает за распространение жидкого состояния силоксанов, и эта характеристика, делая их оптимальным параметром для применения в электрохимии, либо в качестве электролита или сорастворителя [9-11].

В сочетании с жесткими, объемными заместителями можно получить новые силоксановые материалы жидкокристаллической структуры. Интересно, что они могут образовывать либо ферро- или антисегнетоэлектрические мезофазы [12-14].

Оба анионные и катионные рецепторы, содержащие силоксановый мост, были синтезированы и изучены [15-17]. Наконец, простые, короткие цепи силоксанов также являются жизнеспособными предшественниками для специального назначения материалов. Они могут варьироваться от поли-мерных, газопроницаемых мембран к неорганических, силикатных солей [18-20].

Вполне возможно, что синтетические трудности играют важную роль в смещении интереса от небольших силоксанов, которые довольно трудно очистить до полимеров, в которых средние свойства материала являются более важными для потребителя, чем его состав. В последние годы многие альтернативы к классическим методам синтеза были предложены, которые могут оказаться полезными при получении олигосилоксанов.

Один из методов, который является быстрым, снижает общую стоимость, производит меньше (или нет) побочных продуктов и отходов с помощью микроволн синтез (MAS). Почти все химические реакции и многие технологические процессы могут быть адаптированы к выгоде от использования микроволнового излучения в качестве источника тепла. Макро-масштабные применения микроволн неуклонно растет, как коммерчески доступные системы развиваются в соответствии с более сложными потребностями химических и биохимических производств. Успешная трансформация микроволнового оборудования от простого нагрева и сухого полезна для крупномасштабных химических реакторов и систем с непрерывным потоком, и отмечается растущий ряд научных работ [21-24].

Сфера микроволнового синтеза является в некоторых областях даже шире, чем с классическим подходом. Как микроволны проникают через изучаемый материал в некоторой степени, и реакции могут быть осуществлены при высоких температурах без риска местного перегрева. С другой стороны, при использовании прозрачного растворителя для микроволнового облучения энергия может передаваться непосредственно реагентам. В случае систем двух растворителей, более высо-кая скорость экстракции может быть достигнута с более полярными растворителями, и является предпочтительным получателем для микроволновой энергии.

Тесно связанная с термином «зеленая химия» микроволновый синтез в настоящее время применяется в огромном количестве реакций. Они включают в себя простые органические синтезы как реакции нуклеофильного замещения, циклизации, каталитические процессы (гетерогенные, гомогенные и ферментативные), подготовка наноматериалов, реакции, проводимые в ионных жидкостях, реакции сочетания и химия синтеза [25-36]. Большое количество работ, посвященных микроволновому синтезу, приведены во многих работах, полезны в понимании полной степени, в которой микроволновые печи могут помочь в научных открытиях и промышленных технологиях [37-40].

Классический подход к боковой цепи модифицированных олигосилоксанов является с помощью каталитического гидросилирования, который выход продукта, увеличивая от очень низкой до высокой, в зависимости от индивидуальной структуры, полученной в [5, 41]. Другой возможный путь осуществляется через гидролиз хлорсиланов [16].

Нуклеофильное замещение на галогеналкильных групп, присоединенных к атому кремния силоксанового моста, протекает гладко только тогда, когда шестичленное замыкание кольца возможно с двойным замещением одного нуклеофила; в противном случае такой подход дает умеренные выходы линейных продуктов даже после продолжительной реакции при высокой температуре и автоклавных условиях высокого давления [3, 8].

По нашим сведениям, микроволновый синтез не был использован ранее для повышения выхода этих неполимерных силоксановых модификаций.

В этой работе мы предлагаем простую методологию для микроволнового опосредованного нуклеофильного замещения галогеналкил-олигосилоксанов.

Мы также сравниваем новую методику с реакцией, проводимой в различных условиях, используя микроволновые излучения и постоянные источники тепла.

Методика исследования

Все микроволновые синтезы проводились с использованием системы MARSXpress™, полученной от CEM Corporation, США. Реакции протекали в плотно герметичных политетрафторэтиленовых сосудах, обеспечивающих безопасные условия высокого давления. Температура контролировалась с помощью встроенных инфракрасных датчиков; мощность автоматически регулируется во время процесса.

Все спектры ЯМР были записаны с использованием Varian Mercury 300 Mhz спектрометра. Измерения ^{1}H ЯМР были проведены с использованием следующих параметров: рабочая частота 300,069 МГц; флип угол - 8.8 мкс; спектральная ширина - 4500 Гц; время измерения - 3-3,5 сек.; задержка релаксации - 0-1.0 сек; T = 293,0 K. Было применено нулевое заполнение. Цифровое разрешение составил 0,2 Гц/точка. В качестве растворителя был использован дейтерированный метанол (CD_3OD), а тетраметилсилан (ТМС) в качестве внутреннего стандарта для всех образцов.

Были применены 1,3-бис (3-хлорпропил) - тетраметилдисилоксан и другие вещества марки ч.д.а. Все они были использованы без дополнительной очистки.

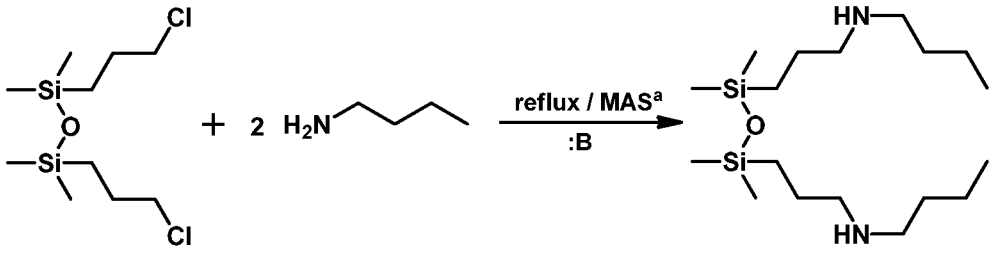

Рисунок 1 – Схема синтеза для 1,3-бис-(3-н-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан. [a]Microwave-Assisted Synthesis

Модель реакции нуклеофильного замещения была проведена между 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан и н-бутиламином (рисунок 1).

Результаты и их обсуждения

Условия, такие как молярное соотношение реагентов, растворителей, добавление основания, температуры, времени и источника тепла перечислены ниже в таблице 1.

Таблица 1 – Нуклеофильное замещение 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксана с амином нуклеофила при различных условиях реакции

Реагенты			Растворитель	Условия			Выход
Дисилоксан	Нуклеофиль	Основание		Метод[a]	Температура	Время	
2.5 ммоль	n-бутиламин 5.5 ммоль	–	acetonitrile 5 ml	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	–
2.5 ммоль	n- бутиламин 20 ммоль	–	–	классический	при н.у.	72 час.	–
2.5 ммоль	n- бутиламин 20 ммоль	–	–	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	следы[б]
2.5 ммоль	n- бутиламин 10 ммоль	триэтиламин 10 ммоль	–	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	< 10%[б]
5 ммоль	n- бутиламин 12 ммоль	–	ацетонитрил 10 ml	MAS	80°C	6 час.	следы[б]
5 ммоль	n- бутиламин 90 ммоль	–	–	MAS	80°C	6 час.	98%[в]
5 ммоль	n- бутиламин 70 ммоль	–	–	MAS	80°C	4 час.	97%[в]
2.5 ммоль	пиридин 5.5 ммоль	–	толуол 5 ml	классический	110°C (с обратным холодильником)	6 час.	–
2.5 ммоль	пиридин 20 ммоль	–	–	классический	при н.у.	72 час.	–
2.5 ммоль	пиридин 20 ммоль	–		классический	110°C (с обратным холодильником)	6 hrs	следы[б]
2.5 ммоль	пиридин 10 ммоль	триэтиламин 10 ммоль	–	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	следы[б]
5 ммоль	пиридин 12 ммоль	–	толуол 10 ml	MAS	110°C	4 час.	23%[в]
5 ммоль	пиридин 70 ммоль	–	–	MAS	110°C	4 час.	88%[в]

[a]Классический метод: колбонагреватель или ванна, атмосферное давление, магнитные мешалки, обратный холодильник; MAS (Microwave- Assisted Synthesis): микроволновая печь, условия высокого давления. [б]Расчетная из спектров ^{1}H ЯМР преобладает исходных реагентов. [в]Полученный выход.

Общая методика в MAS. 1,3-бис- (3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан (5 ммоль) смешивают в емкости с указанным количеством пиридина и растворителя. Заданная температура была достигнута после пятнадцати минут. Нагревание продолжали в течение заданного периода времени, после чего реактор-сосуд был охлажден до комнатной температуры перед превращением. Содержимое сосуда выливали в предварительно взвешенную круглодонную колбу и упаривали при пониженном давлении при 80 °С. Небольшое количество воды (2-4 мл) добавляли к неочищенной смеси и с помощью раствора аммиака pH поднимали до 9. Смесь гомогенизировали с помощью UltraWave ванны и выпаривали при пониженном давлении при 80 °С в течение длительного периода времени, чтобы обеспечить удаление избыточного пиридина и растворителя. Реакционный сосуд снова взвешивали и 10 мл ацетона добавляли в колбу, смесь гомогенизировали с помощью ультразвуковой ванны и оставляли охлаждаться в течение двух часов при 4 °С, после чего ацетоновый слой отделяли и упаривали с получением красно-коричневой, очень вязкой жидкости. Анализ проводили с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР.

Второй метод реакции проводили между 1,3-бис (3-хлорпропил) тетраметилдисилоксан и пиридином (рисунок 2). Условия, такие как молярное соотношение реагентов, растворителей, температуры, времени и источника тепла для оптимизированных общих методик, перечислены в таблице 1.

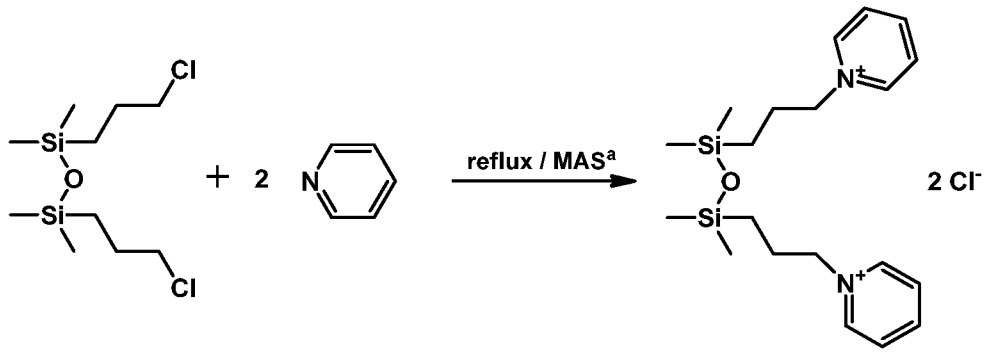

Рисунок 2 – Схема синтеза для 1,3-бис-[3-(1-пиридинио) пропил)тетраметилдисилоксан. [a]Microwave-Assisted Synthesis

Высокие выходы продукта, простой и быстрый процессы очистки были достигнуты в результате MAS как в случае н-бутиламина и пиридина, использованные в качестве нуклеофила. Оптимизированная методика оказалась предпочтительнее синтетических методов, уже имеющихся в известных литературах [4, 8]. В подобных условиях классический подход был в значительной степени неэффективным.

Очищенный 1,3-бис-(3-N-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан получен с помощью MAS, имел вид желтого мутного масла. Очищенный 1,3-бис-[3-(1-пиридинио)-пропил]-тетраметилдисилоксан получен по аналогичной методике и имел вид вязкой, коричневато-красной жидкости.

Оба продукта были идентифицированы с помощью ^{1}H ЯМР-спектроскопии. При сравнении в комнатной температуре, классические реакции не дают желаемых соединений во всех опытах, и спектры ^{1}H ЯМР восстановленных жидких веществ выявили только наличие непрореагировавшего 1,3-бис (3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан (рисунок 3).

В ходе наших исследований стало очевидно, что добавление растворителя отрицательно влияет на скорость реакции и, как правило, для того, чтобы максимально повысить эффективность протекания реакции в двойной системе рекомендуется для обоих соединений, действующих в качестве реагента и поглотителя хлористоводородной кислоты.

Несмотря на добавление триэтиламина, по-видимому, увеличивая общий выход в классическом подходе, последующее синтетическое разделение не может быть завершено столь же стремительным образом, и эта модификация поэтому нецелесообразна. Было также установлено, что из-за относительной простоты исследованных систем бинарных реакций, массовые расчеты между стадиями разделения обеспечивают полную и точную информацию о составе реакционной смеси в любой заданной точке. Кроме того, большой избыток амина, необходимого в MAS, не

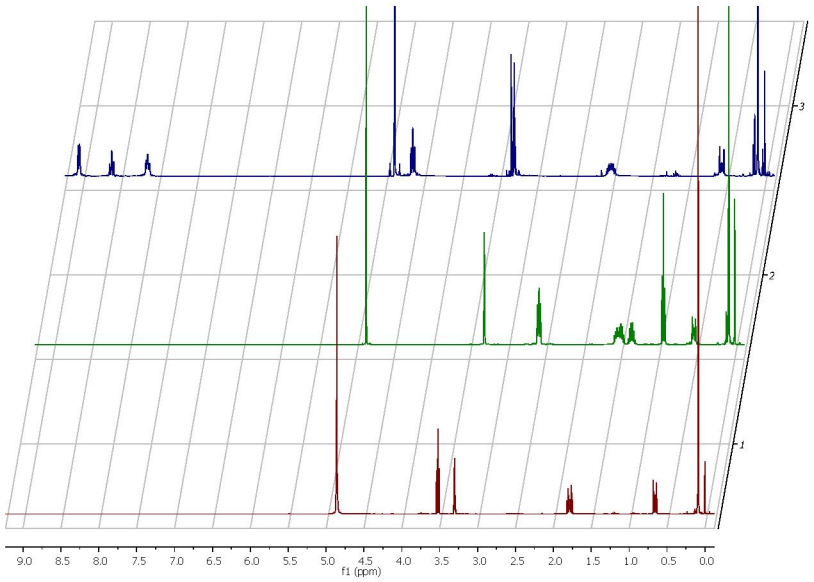

Рисунок 3 – Нормализованно сложенные 1Н ЯМР спектры 1,3-бис- (3-хлорпропил) -тетраметилдисилоксан (1) [δH (300 MHz, CD3OD): 0.09 (s, 12H), 0.66 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 3.53 (t, 4H, J= 8.7)], 3-бис (3-н-бутил-аминопропил) -тетраметилдисилоксан (2) [δH (300 MHz, CD3OD): 0.08 (s, 12H), 0.54 (m, 4H), 0.94 (t, 6H, J= 7.3), 1.36 (q, 4H, J= 7.2), 1.62-1.44 (m, 8H), 2.58 (t, 4H, J= 7.6), 2.60 (t, 4H, J=7.5)], 1,3-бис- [3- (1-пиридинио)-пропил]-тетраметилдисилоксан (3) [δH (300 MHz, CD3OD): 0.09 (s, 12H), 0.56 (m, 4H), 2.03 (m, 4H), 4.64 (t, 4H, J= 7.3), 8.14 (t, 4H, J= 7.1), 8.62 (tt, 2H, J= 7.9, 1.4), 9.05 (dd, 4H, J=6.7, 1.3)]

загрязняет продукт, и он может быть легко восстановлен на стадии перегонки. В случае первичного амина, его соль отделяется в виде чистого побочного продукта и может быть дополнительно использован повторно, т.е. при реакции с раствором аммиака и последующей дистилляцией/экстракцией. Также наше твердое убеждение, что дальнейшие оптимизации возможны с помощью этого метода: молярное соотношение реагентов ближе к 1: 2 (дисилоксан: амин), резкое сокращение времени реакции (в виде капли от 6 до 4 часов между экспериментами реакции, казалось, не оказывают неблагоприятное воздействие на конечный выход продукта) и адаптации к нежидким реагентам.

Итак, новый метод MAS был разработан для модификации хлоралкилсилоксанов неполимерной структуры. Большие скорости реакции, простота разработанной системы и легкость очистки полученных продуктов позволяет синтез продукта с высоким выходом.

Соединения, полученные по представленному способу, могут найти применение в электрохимических производствах, а также в качестве химикатов и полимерных прекурсоров.

Авторы благодарят Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-35 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Rościszewski P., Zielecka M. Silikony. Właściwości i zastosowanie. –Warszawa. -2002. -160 p.

[2] Moretto H., Schulze M., Wagner G. Silicones, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. -Weinheim. -2005.

[3] Петров А.Д., Вдовин В. М., Пучевая С. К. Реакция 1,3-бис-ω-хлоралкилдисилоксанов с этиламином//Известия Академии наук СССР, Серия хим. наук. -1959. -Т.1. -С. 143-145.

[4] Speier J.L., Roth C.A., Ryan J.W. Synthesis of (3-Aminoalkyl)silicon Compounds// The Journal of Organic Chemistry. -1971. -Vol. 36 (21). -P. 3120-3126.

[5] Delord B., Guillorit M. C., Lafay J., Andreola M. L., Tharaud D., Tarrago-Litvak L., A. Fleury H. J., Deleris G.. Novel C-organosilicon derivatives as leads for reverse-transcriptase-mediated anti-HIV-1 activity//European Journal of Medicinal Chemistry. -1996. -Vol. 31 (2). -P. 111-122.

[6] Басенко С.В., Воронков М.G. Необычная реакция 1,1,1-триметил (аллилдифторо)- дисилоксана с гексаметилдисилоксаном// Российский Журнал общей химии. -2003. -Т.73 (10). -С. 1543-1544.

[7] Ascherl L., Evangelisti C., Klapçtke T.M., Krumm B., Nafe J., Nieder A., Rest S., Schutz C., Suceska M., Trunk M. Chemistry and Structures of Hexakis(halogenomethyl)-, Hexakis(azidomethyl)-, and Hexakis(nitratomethyl)disiloxanes// Chemistry: A European Journal. -2013. -Vol. 19 (28).- P. 9198-9210.

[8] Rimniceanu C., Cazacu M., Marcu M., Rimniceanu I. Oligosiloxanes end-functionalized with N-heterocycles. A comparative study of the Si-R-X bond reactivities// Roumanian Journal of Chemistry. -2002. -Vol. 47(6), -P. 551-558.

[9] Zhang Z., Dong J., West R., Amine K. Oligo(ethylene glycol)-functionalized disiloxanes as electrolytes for lithium-ion batteries// Journal of Power Sources. -2010. -Vol. 195(18). -P. 6062-6068.

[10] Walkowiak M., Waszak D., Schroeder G., Gierczyk B. Enhanced graphite passivation in Li-ion battery electrolytes containing disiloxane-type additive/co-solvent. Journal of Solid State Electrochemistry. -2010. -Vol. 14- (12). -P. 2213-2218.

[11] Jeschke S., Mutke M., Jiang Z., Alt B., Wiemhöfer H.D. Study of carbamate-modified disiloxane in porous PVDF-HFP membranes: new electrolytes/separators for lithium-ion batteries // Chem.Phys.Chem. -2014. -Vol. 15(9). -P.1761-1771.

[12] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J. Optical and electro-optical properties of bimesogenic organosiloxane antiferroelectric liquid crystals with molecular tilt approaching 45 degrees// Liquid Crystals. -2005. -Vol. 32 (2). -P. 173-181.

[13] L. Komitova, N. Olsson, B. Helgee. Necessary conditions for display and fast switching of high contrast images by antiferroelectric liquid crystal displays// Applied Physics Letters. -2006. -Vol. 89 (12). -P.12-19.

[14] Olssona N., Helgee B., Andersson G., Komitov L. A new series of siloxane liquid crystalline dimers exhibiting the antiferroelectric phase// Liquid Crystals. -2005. -Vol. 32 (9). -P. 1139-1150

[15] Song W., Shackett K., Chien J.C.W., Rausch M.D. Disiloxane bridged indenyl metallocene catalysts for olefin polymerizations//Journal of Organometallic Chemistry. -1995. -Vol. 501(1-2). -P. 375-380.

[16] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K. The Potentiometric Studies on the Effects of Various Functional Groups in Disiloxane as an Anion-Selective Ionophore// Bulletin of the Korean Chemical Society. -2005. -Vol. 26 (1). -P. 57-62.

[17] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozísek J., Gall M., Breza M., Rapta P., Mac Leod T. C. O., Pombeiro A. J. L., Telser J., Dobrov A. A., Arion V. B. Copper (II) Complexes with Schiff Bases Containing aDisiloxane Unit: Synthesis, Structure, Bonding Features and Catalytic Activity for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol// European Journal of Inorganic Chemistry. -2013. Vol.9. -P. 1458-1474.

[18] Nguyen Q. T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P.. Sorption and diffusion of volatile organic components in a membrane made by deposition of tetramethyl disiloxane in cold remote-plasma// Journal of Membrane Science. -2007. -Vol. 299 (1–2). -P. 73-82

[19] Barzic A. I., Stoica I., Fifere N., Dobromir M., Hulubei C., Dorohoi D. O., Harabagiu V. Transparency and absorption edges of disiloxane modified copolyimides// Journal of Molecular Structure. -2013. -Vol.1044. -P. 206-214.

[20] Däschlein C., Bauer J. O., Strohmann C.. From the Selective Cleavage of the Si-O-Si Bond in Disiloxanes to Zwitterionic, Water-Stable Zinc Silanolates//Angewandte Chemie International Edition. -2009. -Vol. 48 (43). -P. 8074-8077.

[21] De La Hoz A., Alcázar J., Carrillo J., Herrero M. A., De M. Muñoz J., Prieto P., De Cózar, Diaz-Ortiz A. Reproducibility and Scalability of Microwave-Assisted Reactions. A.Microwave Heating. -2011, 378p.

[22] Moseley J.D., Lenden P., Lockwood M., Ruda K., Sherlock J.-P., Thomson A. D., Gilday J. A Comparison of Commercial Microwave Reactors for Scale-Up within Process Chemistry// Organic Process Research & Development. -2008. -Vol.12 (1). -P. 30-40.

[23] Kumar P., Coronel P., Truong V. D., Simunovic J., Swartzel K. R., Sandeep K. P., Cartwright G. Overcoming issues associated with the scale-up of a continuous flow microwave system for aseptic processing of vegetable purees// Food Research International. -2008. -Vol.41 (5). -P.454-461.

[24] Morschhäuser R., Krull M., Kayser C., Boberski C., Bierbaum R., Püschner P.A., Glasnov T.N., Kappe C.O. Microwave-assisted continuous fl ow synthesis on industrial scale//Green Processing and Synthesis. -2012. -Vol.1 (3). -P. 281-290.

[25] Ju Y., Kumar D., Varma R. S. Revisiting Nucleophilic Substitution Reactions: Microwave-Assisted Synthesis of Azides, Thiocyanates, and Sulfones in an Aqueous Medium//The Journal of Organic Chemistry. -2006. -Vol.71 (17). -P.6697–6700.

[26] Shimizu Y., Morimoto H., Zhang M., Ohshima T. Microwave-Assisted Deacylation of Unactivated Amides Using Ammonium-Salt-Accelerated Transamidation//Angewandte Chemie International Edition. -2012. -Vol.51 (34). -P.8564-8567.

[27] Yemis O., Mazza G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction// Bioresource Technology. -2011. -Vol.102 (15). -P.7371-7378.

[28] Ju Y., Varma R. S. Aqueous N-Heterocyclization of Primary Amines and Hydrazines with Dihalides: Microwave-Assisted Syntheses of N-Azacycloalkanes, Isoindole, Pyrazole, Pyrazolidine, and Phthalazine Derivatives//Journal of Organic Chemistry. -2006. -Vol.71 (1). -P.135-141.

[29] Minetto G., Raveglia L. F., Taddei M. Microwave-Assisted Paal-Knorr Reaction. A Rapid Approach to Substituted Pyrroles and Furans//Organic Letters. -2006. -Vol. 6 (3). -P. 389-392.

[30] Choudhary V. R., Tillu V. H., Narkhede V. S., Borate H. B., Wakharkar R. D. Microwave assisted solvent-free synthesis of dihydropyrimidinones by Biginelli reaction over Si-MCM-41 supported FeCl3 catalyst//Catalysis Communications. -2003. -Vol. 4 (9). -P. 449-453.

[31] Blettner C. G., Konig W. A., Stenzel W., Schotten T.. Microwave-Assisted Aqueous Suzuki Cross-Coupling Reactions//Journal of Organic Chemistry. -1999. -Vol. 64 (11). -P. 3885-3890.

[32] Tierney S., Heeney M., McCulloch I. Microwave-assisted synthesis of polythiophenes via the Stille coupling//Synthetic Metals. -2005. -Vol. 148 (2). -P. 195-198.

[33] Lin S. S., Wu C. H., Sun M. C., Sun C. M., Ho Y. P. Microwave-assisted enzyme-catalyzed reactions in various solvent systems//Journal of the American Society for Mass Spectrometry. -2005. -Vol.16 (4). -P.581-588.

[34] Y. Zhu, W. Wang, R. Qi, X. Hu. Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids. Angewandte Chemie International Edition. -2004.

[35] Lee S., Lee J. K., Song C. E., Kim D. Microwave-assisted Kabachnik-Fields Reaction in Ionic Liquid//Bulletin of the Korean Chemical Society. -2002. -Vol. 23(5). -P. 667-668.

[36] Appukkuttan P., Dehaen W., Fokin V. V., Van der Eycken E.. A Microwave-Assisted Click Chemistry Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles via a Copper(I)-Catalyzed Three-Component Reaction//Organic Letters. -2004. -Vol. 6 (23). -P. 4223-4225.

[37] Hoogenboom R., Schubert U.S. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research//Macromolecular Rapid Communications. -2004. -Vol. 28 (4). -P. 368-386.

[38] Kappe C. O.. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis//Angewandte Chemie International Edition. -2004. -Vol. 43 (46). -P. 6250-6284.

[39] Polshettiwar V., Varma R. S.. Microwave-Assisted Organic Synthesis and Transformations using Benign Reaction Media// Accounts of Chemical Research. -2007. -Vol.41(5). -P. 629-639.

[40] Caddick S., Fitzmaurice R. Microwave enhanced synthesis//Tetrahedron. -2009. Vol. 65 (17), pp. 3325-3355.

[41] Pusztai E., Nagy József, Wagner Ö.. Synthesis and characterization of some bis(hydroxyalkyl)- and bis(hydroxyester)-functionalized disiloxanes//Main Group Metal Chemistry. -2012. -Vol. 35(3-4). -P. 91-97.

REFERENCES

[1] Rościszewski P., Zielecka M. Silikony. Właściwości i zastosowanie, *Warszawa*, **2002**, 160 p (in Pol.)

[2] Moretto H., Schulze M., Wagner G. Silicones, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Weinheim,* **2005** (in Eng.).

[3] Petrov A.D., Vdovin V. M., K. S. Pushchevaya, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seria Khimicheskikh Nauk,* **1959**, 1, 143-145 (in Rus.).

[4] Speier J.L., Roth C.A., Ryan J.W., *The Journal of Organic Chemistry*, **1971,** 36(21), 3120-3126 (in Eng.).

[5] Delord B., Guillorit M. C., Lafay J., Andreola M. L., Tharaud D., Tarrago-Litvak L., A. Fleury H. J., Deleris G., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **1996**, 31(2), 111-122 (in Eng.).

[6] Basenko S.V., Voronkov M.G., *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(10), 1543-1544 (in Rus.).

[7] Ascherl L., Evangelisti C., Klapçtke T.M., Krumm B., Nafe J., Nieder A., Rest S., Schutz C., Suceska M., Trunk M., *Chemistry: A European Journal*, **2013,** 19(28), 9198-9210 (in Eng.).

[8] Rimniceanu C., Cazacu M., Marcu M., Rimniceanu I., *Roumanian Journal of Chemistry*, **2002**, 47(6), 551-558 (in Eng.).

[9] Zhang Z., Dong J., West R., Amine K., *Journal of Power Sources,*-**2010**, 195(18), 6062-6068 (in Eng.).

[10] Walkowiak M., Waszak D., Schroeder G., Gierczyk B., *Journal of Solid State Electrochemistry,* **2010**, 14(12), 2213-2218 (in Eng.).

[11] Jeschke S., Mutke M., Jiang Z., Alt B., Wiemhöfer H.D., *Chem.Phys.Chem.*, **2014**, 15(9), pp. 1761-1771 (in Eng.).

[12] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J., *Liquid Crystals*, **2005**, 32(2), 173-181 (in Eng.).

[13] Komitova L., Olsson N., Helgee B., *Applied Physics Letters*, **2006**, 89(12), 12-19 (in Eng.).

[14] Olssona N., Helgee B., Andersson G., Komitov L., *Liquid Crystals,* **2005**, 32(9), 1139-1150 (in Eng.)

[15] Song W., Shackett K., Chien J.C.W., Rausch M.D., *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, 501(1-2), 375-380 (in Eng.).

[16] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2005**, 26(1), 57-62 (in Eng.).

[17] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozísek J., Gall M., Breza M., Rapta P., Mac Leod T. C. O., Pombeiro A. J. L., Telser J., Dobrov A. A., Arion V. B., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 9, 1458-1474 (in Eng.).

[18] Nguyen Q. T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P., *Journal of Membrane Science*, **2007**, 299(1–2), 73-82 (in Eng.).

[19] Barzic A. I., Stoica I., Fifere N., Dobromir M., Hulubei C., Dorohoi D. O., Harabagiu V., *Journal of Molecular Structure*, **2013**, 1044, 206-214 (in Eng.).

[20] Däschlein C., Bauer J. O., Strohmann C., *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48(43), 8074-8077 (in Eng.).

[21] De La Hoz A., Alcázar J., Carrillo J., Herrero M. A., De M. Muñoz J., Prieto P., De Cózar, Diaz-Ortiz A. Reproducibility and Scalability of Microwave-Assisted Reactions. A.*Microwave Heating,* **2011**, 378p (in Eng.).

[22] Moseley J.D., Lenden P., Lockwood M., Ruda K., Sherlock J.-P., Thomson A. D., *Organic Process Research & Development*, **2008**, 12(1), 30-40 (in Eng.).

[23] Kumar P., Coronel P., Truong V. D., Simunovic J., Swartzel K. R., Sandeep K. P., Cartwright G., *Food Research International*, **2008**, 41(5), 454-461 (in Eng.).

[24] Morschhäuser R., Krull M., Kayser C., Boberski C., Bierbaum R., Püschner P. A., Glasnov T. N., Kappe C. O., *Green Processing and Synthesis*, **2012**, 1(3), 281-290 (in Eng.).

[25] Ju Y., Kumar D., Varma R. S., *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71 (17), 6697–6700 (in Eng.).

[26] Shimizu Y., Morimoto H., Zhang M., Ohshima T., Microwave-Assisted Deacylation of Unactivated Amides Using Ammonium-Salt-Accelerated Transamidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51(34), 8564-8567 (in Eng.).

[27] Yemis O., Mazza G., *Bioresource Technology*, **2011**, 102(15), 7371-7378 (in Eng.).

[28] Ju Y., Varma R. S., *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71(1), 135-141 (in Eng.).

[29] Minetto G., Raveglia L. F., Taddei M., *Organic Letters*, **2006**, 6(3), 389-392 (in Eng.)

[30] Choudhary V. R., Tillu V. H., Narkhede V. S., Borate H. B., Wakharkar R. D., *Catalysis Communications*, **2003**, 4(9), 449-453 (in Eng.)

[31] Blettner C. G., Konig W. A., Stenzel W., Schotten T., *Journal of Organic Chemistry,* **1999**, 64(11), 3885-3890 (in Eng.)
[32] Tierney S., Heeney M., McCulloch I., *Synthetic Metals*, **2005**, 148(2), 195-198 (in Eng.).
[33] Lin S. S., Wu C. H., Sun M. C., Sun C. M., Ho Y. P., *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2005**, 16(4), 581-588 (in Eng.).
[34] Y. Zhu, W. Wang, R. Qi, X. Hu. Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids. Angewandte Chemie International Edition, **2004** (in Eng.)
[35] Lee S., Lee J. K., Song C. E., Kim D., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2002**, 23(5), 667-668 (in Eng.).
[36] Appukkuttan P., Dehaen W., Fokin V. V., Van der Eycken E., *Organic Letters*, **2004**, 6(23), 4223-4225 (in Eng.).
[37] Hoogenboom R., Schubert U.S., *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 28(4), 368-386 (in Eng.).
[38] Kappe C. O., Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis//Angewandte Chemie International Edition, **2004** (in Eng.).
[39] Polshettiwar V., Varma R. S., *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 41(5), 629-639 (in Eng.).
[40] Caddick S., Fitzmaurice R., *Tetrahedron*, **2009**, 65(17), 3325-3355 (in Eng.).
[41] Pusztai E., Nagy József, Wagner Ö., *Main Group Metal Chemistry*, **2012**, 35(3-4), 91-97 (in Eng.).

3-ХЛОРАЛКИЛСИЛОКСАН МЕН АМИНАРАСЫНДАҒЫ НУКЛЕОФИЛЬДІ ОРЫНБАСУ РЕАКЦИЯЛАРЫН КЛАССИКАЛЫҚ ТӘСІЛ МЕН MAS (МИКРОТОЛҚЫНДЫ СИНТЕЗ) ӘРТҮРЛІ ЖАҒДАЙЛАРЫНДА САЛЫСТЫРУ

А. С. Тукибаева[1], Богуслава Леска[2], Лукаш Табиш[2]

[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,
[2]Познаньдағы Адама Мицкевич Университеті, Польша

Тірек сөздер: 1,3-бис-(3-N-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан, 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан, н-бутиламин, нуклеофиль, MAS (Microwave- Assisted Synthesis), ^{1}H ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. Жұмыста 1,3-бис- (3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксанның н-бутиламинмен, сондай-ақ, қатал орын басу/кватернизация реакциясы ретінде пиридинмен нуклеофильді орын басу реакциясының тиімділігін анықтау мақсатында бірқатар реакциялық жүйелер салыстырылған. Әртүрлі параметрлердің әсерлері: температураның, реагенттердің молярлы қатынастары, реакция ұзақтықтары, екіншілік негіздің қатысуы және синтезге микротолқынды сәулені қолдану зерттелді. Екі жағдайда да микротолқынды синтез (MAS) қолданғанда реакцияның тиімді жағдайлары алынды: тәжірибені жүргізу және реакциядан кейінгі өнімдерді тазарту уақыты бірден қысқартылды, бұл хроматографиялық бөлу әдістерін жүргізбей-ақ, өнімнің сандық шығымдылығын және реагенттерді үнемдеуге мүмкіндік береді. Алынған қосылыстарды талдау ^{1}H ЯМР спектроскопиясын қолданып жүргізілді және ұсынылып отырған жұмыс MAS (микротолқынды синтез) көмегімен жүргізу полимерлі емес кремний-органикалық қосылыстарды алудың тиімді әдісі және одан ары оларды модификациялаудың жедел, таза және анағұрлым экономикалық тиімді әдістемесі болатындығын көрсетеді.

Поступила 29.07.2015г.