

ХЛОРИДЫ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С 1-МЕТИЛДИАЗОЛИЛ-МЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А.Г. Иванов¹, В.Д. Шелудяков¹, А.М. Абрамкин¹, Е.А. Новоковская², А.Д. Кирилин^{2,@}, П.А. Стороженко¹

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва 111123, Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kirilinada@rambler.ru

Реакцией кватернизации поли(хлорметил)органосилоксанов с 1-метилимидазолом синтезированы хлориды полиорганосилоксанов с 1-метилдiazолилметиленовыми группами. Определена степень завершенности данной реакции и продукты охарактеризованы данными элементного анализа, ЯМР-спектроскопии (¹H и ²⁹Si), ТГА и ДТА. Показана принципиальная возможность получения статистических полиорганосилоксанов с [1-(метил)-имидазолил]-метильным заместителем в обрамлении силоксановой макромолекулы реакцией кватернизации соответствующих хлорметилзамещенных кремнийорганических полимеров 1-метилимидазолом. Методом ТГА и ДТА обнаружено, что деструкция полученных ионных жидкостей наступает при нагревании на воздухе выше 265 °С. Установлена возможность фиксировать образование соли имидазолия по появлению химсдвига в области ~10 м.д. в ¹H-ЯМР-спектре.

Ключевые слова: ионные жидкости, соли имидазолия, диазолы, кремнийорганические соединения, полисилоксаны.

CHLORIDES OF POLYORGANOSILOXANES WITH 1-METHYLDIAZOLYL-METHYLENIC GROUPS. SYNTHESIS AND PROPERTIES

A.G. Ivanov¹, V.D. Sheludyakov¹, A.M. Abramkin¹, E.A. Novokovskaya², A.D. Kirilin^{2,@}, P.A. Storozhenko¹

¹State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow 111123, Russia

²Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: kirilinada@rambler.ru

Chlorides of polyorganosiloxanes with 1-methyldiazolylmethylene groups were synthesized using the reaction of quaternization of poly(chloromethyl)organosiloxanes with 1-methylimidazole. The degree of completeness of this reaction was determined, and the products were characterized by the data of elemental analysis, NMR spectroscopy (¹H and ²⁹Si), TGA and DTA. The possibility in principle of obtaining statistical polyorganosiloxanes with the [1-(methyl)imidazolyl]methyl substituent in the frame of the siloxane macromolecule by quaternization of the corresponding chloromethyl-substituted organosilicon polymers with 1-methylimidazole is shown. By the method of TGA and DTA, it was found that the destruction of the obtained ionic liquids occurs when heating them in air above 265 °C. The possibility of fixing the formation of an imidazolium salt by the appearance of a chemical shift in the region ~10 ppm in the ¹H-NMR spectrum has been established.

Keywords: ionic liquids, imidazolium salts, diazoles, organosilicon compounds, polysiloxanes.

Известно, что применение ионных жидкостей позволяет решать многие вопросы, связанные со снижением энергетических затрат и загрязнений окружающей среды [1–11]. В органическом синтезе ионные жидкости стабилизируют органические катионы, проявляют каталитическую активность и используются в качестве среды [12, 13]. Обладая низкой летучестью, ионные жидкости не наносят вреда окружающей среде и здоровью человека – именно поэтому они широко используются в «зеленой химии» [14].

В конце XX века были получены новые ионные жидкости: имидазолиевые, пиридиниевые, полиалкиламмониевые, гуанидиниевые, пиперидиниевые, пиперазиниевые и др. [2, 15, 16].

Сдерживающими факторами в крупномасштабном применении ионных жидкостей и, в частности, имидазолиевых солей, являются дороговизна, недостаточная гидролитическая стабильность и ограниченный выбор необходимых реагентов. В этой связи ведется активный поиск солей имидазолия, лишенных указанных недостатков.

В частности, проводится поиск путей модификации катиона в солях имидазолия за счет введения в диазолы объемных, разветвленных, функциональных, способных к полимеризации и т.п. заместителей. Представляется рациональным использовать технически легко реализуемую реакцию кватернизации диазолов с использованием мономерных, олигомерных и полимерных органических и кремнийсодержащих сореагентов с активной $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -группировкой. Что касается анионной части молекул «ионных жидкостей», то достигнутый уровень гидролитической стабильности, где их роль выглядит определяющей, достаточно высок за счет использования анионов типа BF_4^- , PF_6^- .

Целью данной работы является синтез статистических полисилоксанов, содержащих сочлененный с силоксановой цепью посредством связи Si–C фрагмент ионной жидкости – хлорид 1-метилимидазолия.

Экспериментальная часть

В работе были использованы: 1-метилимидазол фирмы Acros, ледяная уксусная кислота и толуол производства фирмы «Компонент-Реактив», марки «х.ч.».

ЯМР-спектры регистрировали на радиоспектрометре AM-360 фирмы Bruker с рабочей частотой 360.13 МГц в CDCl_3 .

ТГА и ДТА проводили на приборе Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

Синтез полиорганосилоксанов VI–X

Полимер VI. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 23.4 г (0.11 моль) хлорметил-

триэтоксисилана, 60.2 г (0.33 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 30 г (0.5 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.26 мл 36%-ной соляной кислоты и перемешивали при 90 °С в течение 3 ч до достижения полной конверсии исходных реагентов, которую определяли методом ГЖХ. От реакционной массы постепенно отгоняли летучие компоненты до 140 °С и получали 55.4 г (98.7%) полимера VI в виде смолы, окрашенной в светло-желтый цвет. Найдено, %: C, 51.82; H, 5.80; Si, 20.19; Cl, 6.37. Вычислено, %: C, 51.79; H, 5.14; Si, 22.02; Cl, 6.95.

Полимер IX синтезировали аналогично из 21.25 г (0.1 моль) хлорметилтриэтоксисилана, 13.8 г (0.133 моль) триметилметоксисилана, 22.7 г (0.167 моль) метилтриметоксисилана, 26.4 г (0.133 моль) фенилтриметоксисилана, 40.1 г (0.668 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.3 мл 36%-ной соляной кислоты. Получили 51.7 г (99.4%) полимера IX в виде желтой смолы. Найдено, %: C, 35.96; H, 5.17; Si, 29.92; Cl, 7.08. Вычислено, %: C, 35.72; H, 5.25; Si, 30.37; Cl, 7.19.

Полимер X синтезировали аналогично из 23.2 г (0.15 моль) хлорметил(метил)диметоксисилана, 27.4 г (0.15 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 10.2 г (0.075 моль) метилтриметоксисилана, 24.8 г (0.125 моль) фенилтриметоксисилана, 36 г (0.6 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.31 мл 36%-ной соляной кислоты. Получали 60.6 г (99.1%) полимера X в виде светло-коричневой смолы. Найдено, %: C, 44.77; H, 5.22; Si, 23.16; Cl, 8.77. Вычислено, %: C, 45.12; H, 4.87; Si, 24.25; Cl, 9.18.

Полимер VII синтезировали из 30.9 г (0.2 моль) хлорметил(метил)диметоксисилана, 36.5 г (0.2 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 6.9 г (0.05 моль) метилтриметоксисилана, 16.6 г (0.084 моль) фенилтриметоксисилана, 10.8 г (0.6 моль) дистиллированной воды. Получали 64.9 г (99.8%) полимера VII в виде смолы, окрашенной в светло-коричневый цвет. Найдено, %: C, 44.61; H, 5.19; Si, 23.32; Cl, 11.04. Вычислено, %: C, 44.74; H, 5.06; Si, 23.74; Cl, 11.24.

Полимер VIII синтезировали из 20.8 г (0.15 моль) хлорметил(диметил)метоксисилана, 13.6 г (0.113 моль) диметилдиметоксисилана, 27.4 г (0.15 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 10.2 г (0.075 моль) метилтриметоксисилана, 29.7 г (0.15 моль) фенилтриметоксисилана, 11.3 г (0.628 моль) дистиллированной воды. Получали 67.3 г (98.8 %) полимера VIII в виде смолы, окрашенной в желтый цвет. Найдено, %: C, 45.85; H, 5.89; Si, 25.02; Cl, 7.42. Вычислено, %: C, 45.97; H, 5.79; Si, 25.39; Cl, 7.54.

Синтез хлоридов полиорганосилоксанов с 1-метилдиазолилметиленовыми группами

Полимер I. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром,

тром, загружали 8.5 г (0.1 моль) 1-метилимидазола, 54.5 г поли(хлорметил)органосилоксана **VI** и 34 г толуола. Реакционную массу при перемешивании нагревали до 70 °С и выдерживали при этой температуре 1 ч. Получали 94.8 г толуольного раствора продукта **I** красно-желтого цвета. После отгонки толуола и летучих компонентов на ротаторном испарителе при 180 °С и вакууме 1-2 мм рт. ст. в остатке получали 58.2 г (92.4%) продукта **I** в виде густой неперегоняющейся жидкости красного цвета.

Полимер II синтезировали аналогично из 16.5 г (0.2 моль) 1-метилимидазола, 64.3 г поли(хлорметил)органосилоксана **VII** в среде 43.5 г толуола. Получали 121.8 г толуольного раствора продукта **II** красно-желтого цвета. После отгонки толуола получали 75.5 г (93.5%) продукта **II** в виде густой неперегоняющейся жидкости красного цвета.

Полимер III синтезировали аналогично из 11.3 г (0.137 моль) 1-метилимидазола, 60.9 г поли(хлорметил)органосилоксана **VIII** в среде 39 г толуола. Получали 108.0 г толуольного раствора продукта **III** красно-желтого цвета. После отгонки толуола получали 68.4 г (94.7%) продукта **III** в виде масла красного цвета.

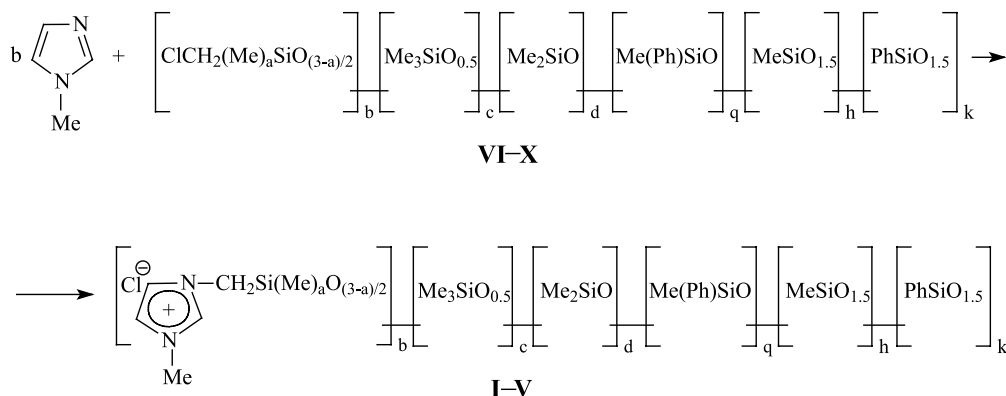
Продукт IV синтезировали аналогично из 7.3 г (0.089 моль) 1-метилимидазола, 45 г поли(хлорметил)органосилоксана **IX** в среде 28.2 г толуола. Получали 78.7 г толуольного раствора продукта **IV** красно-жел-

того цвета. После отгонки толуола получали 50.1 г (95.7%) продукта **IV** в виде густого масла красного цвета.

Продукт V синтезировали аналогично из 10.4 г (0.126 моль) 1-метилимидазола, 50.3 г поли(хлорметил)органосилоксана **X** в среде 33 г толуола. Получали 92.1 г толуольного раствора продукта **V** красно-желтого цвета. После отгонки толуола получали 56.7 г (93.4%) продукта **V** красного цвета.

Результаты и их обсуждение

Поли(хлорметил)органосилоксаны для последующей кватернизации получали управляемой ацидогидролитической сополиконденсацией [18–21] смеси хлорметилтриэтоксисилана и метил(фенил)диметоксисилана – полимер **VI**; смеси хлорметилтриэтоксисилана, триметилметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **IX**; смеси хлорметил(метил)диметоксисилана, метил(фенил)диметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **X** и гидролитической сополиконденсацией смеси хлорметил(метил)диметоксисилана, метил(фенил)диметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **VII**; смеси хлорметил(диметил)метоксисилана и диметилдиметоксисилана, метил(фенил)диметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **VIII** (схема).



где

$a=0; b=8; q=24; c=d=h=k=0$ (**I**, **VI**);

$a=1; b=12; c=d=0; q=12; h=3; k=5$ (**II**, **VII**);

$a=2; b=4; c=0; d=3; q=4; h=2; k=4$ (**III**, **VIII**);

$a=0; b=3; c=4; d=q=0; h=5; k=4$ (**IV**, **IX**);

$a=1; b=6; c=d=0; q=6; h=3; k=5$ (**V**, **X**).

Реакция кватернизации поли(хлорметил)органосилоксанов.

При полной завершенности процессов сополиконденсации, то есть при участии всех функциональных групп мономеров в процессе гидролиза–конденсации, следовало ожидать образование полидисперсной смеси поли(хлорметил)органосилоксанов – полимеров **VI–X** со степенью конденсации (α),

равной 100%. Однако исследование полимеров **VI**, **VII**, **VIII** методом ^{29}Si -ЯМР-спектроскопии (табл. 1) показало наличие в них фрагментов, содержащих HO-, MeO- и EtO-группы: $\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{EtO})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ [$\text{M}^{(\text{EtO})2\text{CH}_2\text{Cl}}$], $\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{EtO})(\text{HO})\text{CH}_2\text{Cl}$ [$\text{M}^{(\text{EtO})(\text{HO})\text{CH}_2\text{Cl}}$], $\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{HO})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ [$\text{M}^{(\text{HO})2\text{CH}_2\text{Cl}}$], $\text{OSi}(\text{EtO})\text{CH}_2\text{Cl}$

$[D^{(EtO)CH_2Cl}]$, $O_0.5(HO)Si(Me)Ph$ $[D^{(HO)CH_2Cl}]$, $O_{0.5}(MeO)Si(Me)Ph$ $[M^{Me(Ph)MeO}]$ и $O_{0.5}(HO)Si(Me)Ph$ $[M^{Me(Ph)HO}]$ в полимере **VI**, $O_{0.5}(MeO)Si(Me)CH_2Cl$ $[M^{Me(MeO)CH_2Cl}]$, $O_{0.5}(HO)Si(Me)CH_2Cl$ $[M^{Me(HO)CH_2Cl}]$, $[M^{Me(Ph)MeO}]$, $[M^{Me(Ph)HO}]$, $O(Me)SiOMe$ $[D^{Me(MeO)}]$, $O(Me)SiOH$ $[D^{Me(HO)}]$, $O(Ph)SiOMe$ $[D^{Ph(MeO)}]$ и $O(Ph)SiOH$ $[D^{Ph(HO)}]$ – в полимере **VII**, $[M^{Me(Ph)MeO}]$, $[M^{Me(Ph)HO}]$, $[D^{Me(MeO)}]$, $[D^{Me(HO)}]$, $[D^{Ph(MeO)}]$ и $[D^{Ph(HO)}]$ – в полимере **VIII**, что указывает на неполную завершенность реакции сополиконденсации.

В ^{29}Si -ЯМР-спектрах также обнаружено наложение химических сдвигов для следующих пар структурных фрагментов: $*M^{Me(MeO)CH_2Cl}$ и $*M^{Me(Ph)MeO}$; $**D^{Me(CH_2Cl)}$ и $**D^{Me(Ph)}$. Поскольку структурные фрагменты в указанных парах проявляют одинаковую функциональность, то возможно использование общих значений интегральных интенсивностей пар для расчета степени конденсации полимеров (табл. 1, 2).

Таблица 1. Химические сдвиги в ^{29}Si -ЯМР-спектрах полихлорметилорганосилоксанов **VI–VIII**

Фрагмент	Полимер VI	Полимер VII	Полимер VIII
	$\delta \text{ } ^{29}Si, \text{ м.д.}$		
$M^{Me_2(CH_2Cl)}$			1.5÷6
$M^{Me(MeO)CH_2Cl}$ $M^{Me(HO)CH_2Cl}$		-26÷-20*	
$M^{(EtO)2CH_2Cl}$ $M^{(EtO)(HO)CH_2Cl}$ $M^{(HO)2CH_2Cl}$	-73÷-66.5		
$M^{Me(Ph)MeO}$ $M^{Me(Ph)HO}$	-25.5÷-22	-26÷-20*	-24.5÷-23
D^{Me_2}			-21.5÷-15
$D^{Me(CH_2Cl)}$		-34÷-27**	
$D^{Me(Ph)}$	-34.5÷-29	-34÷-27**	-34.5÷-30
$D^{Me(MeO)}$ $D^{Me(HO)}$		-57÷-55	-58÷-55
$D^{(EtO)CH_2Cl}$ $D^{(HO)CH_2Cl}$	-76÷-73.5		
$D^{Ph(MeO)}$ $D^{Ph(HO)}$		-72÷-67.5	-74÷-68
T^{Me}		-67÷-60	-68÷-61.5
T^{Ph}		-81÷-75.5	-82÷-75.5
T^{CH_2Cl}	-80.5÷-76		

* Наложение хим. сдвигов для пар фрагментов M.

** Наложение хим. сдвигов для пар фрагментов D.

Вычисленные по данным интегральных интенсивностей структурных фрагментов ^{29}Si -ЯМР-спектров

степени конденсации (α , %) полимеров **VI**, **VII** и **VIII**, взятых на кватернизацию, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Степень конденсации полихлорметилорганосилоксанов **VI–VIII**, вычисленная по их фрагментным составам

Полимер	Фрагментный состав полимеров, вычисленный по значениям их интегральных интенсивностей в ^{29}Si -ЯМР-спектрах	Степень конденсации, α , %
VI	$[M^{Me(Ph)MeO}M^{Me(Ph)HO}]_{0.059}[M^{(EtO)2CH_2Cl}M^{(EtO)(HO)CH_2Cl}M^{(HO)2CH_2Cl}]_{0.062}D^{Me(Ph)}_{0.694}[D^{(EtO)CH_2Cl}D^{(HO)CH_2Cl}]_{0.04}T^{CH_2Cl}_{0.145}$	90.09
VII	$[M^{Me(MeO)CH_2Cl}M^{Me(HO)CH_2Cl}M^{Me(Ph)MeO}M^{Me(Ph)HO}]_{0.037}[D^{Me(CH_2Cl)}D^{Me(Ph)}]_{0.706}[D^{Me(MeO)}D^{Me(HO)}]_{0.013}[D^{Ph(MeO)}D^{Ph(HO)}]_{0.036}T^{Me}_{0.081}T^{Ph}_{0.127}$	96.18
VIII	$M^{Me_2(CH_2Cl)}_{0.22}[M^{Me(Ph)MeO}M^{Me(Ph)HO}]_{0.01}D^{Me}_{20.18}D^{Me(Ph)}_{0.22}[D^{Me(MeO)}D^{Me(HO)}]_{0.01}[D^{Ph(MeO)}D^{Ph(HO)}]_{0.04}T^{Me}_{0.1}T^{Ph}_{0.21}$	97.17

Получение полиорганосилоксанов с 1-метилдиазолилметиленовыми группами при атомах кремния осуществляли действием 1-метилимидазола на поли(хлорметил)органосилоксаны VI–X. Было установлено, что реакция кватернизации поли(хлорметил)органосилоксанов с 1-метилимидазолом протекает при $\sim 70^\circ\text{C}$ в среде толуола и приводит к образованию хлоридов 1-метил-3-[(полиорганосилокси)силилметил]имидазолия I–V (схема), хорошо растворимых в бензоле, толуоле, диоксане, эфире, ацетоне и не растворимых в воде.

По существующей классификации [17] эти соединения относятся к классу так называемых «ионных жидкостей» диазолиевого ряда (соли имидазола или пиразола). Они не летучи, существуют в виде густых, некристаллизующихся смол, которые при минусовых температурах переходят в стеклообразное состояние. Их отличает хорошая растворимость как в полярных, так и в неполярных растворителях.

Факт образования хлоридов 1-метил-3-[(полиорганосилокси)силилметил]имидазолия подтвер-

ждают наличие характеристического сигнала в их ^1H -ЯМР-спектрах в области от 10 до 11 м.д.: 10.54 (I), 10.40 (III), 10.30 (IV), 10.42 (V) и отсутствие соответствующего сигнала протона $^2(\text{C})\text{-H}$ исходного имидазола в области ~ 7.5 м.д.

Степень завершенности реакции кватернизации, рассчитанная по содержанию азота в полимерах I–V, и их элементный состав приведены в табл. 3.

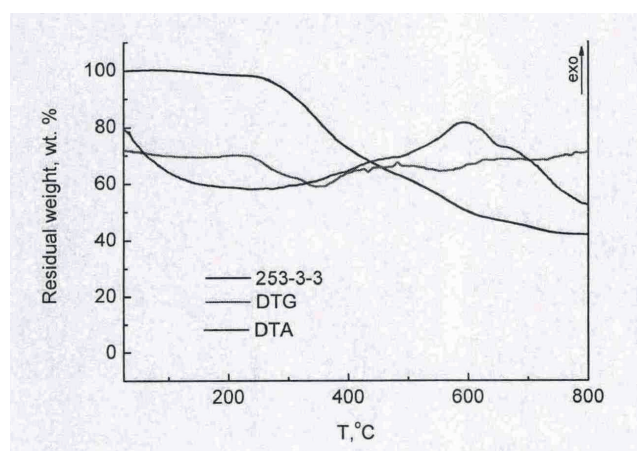
Оказалось, что наибольшая степень завершенности реакции кватернизации составляет 93.5% (полимер V), а наименьшая – 30.3% (полимер III).

Следует отметить, что легче поддаются кватернизации те поли(хлорметил)органосилоксаны (VII и X), в которых ClCH_2 -группировка входит в состав диорганосилоксанового звена – $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{O}$ (см. схему).

Методом ТГА и ДТА была исследована термическая устойчивость продуктов кватернизации I–V на воздухе. Данные ТГА и ДТА приведены на рис. 1–6. Видно, что активное термическое разложение полимеров I–V начинается только при температуре 265°C .

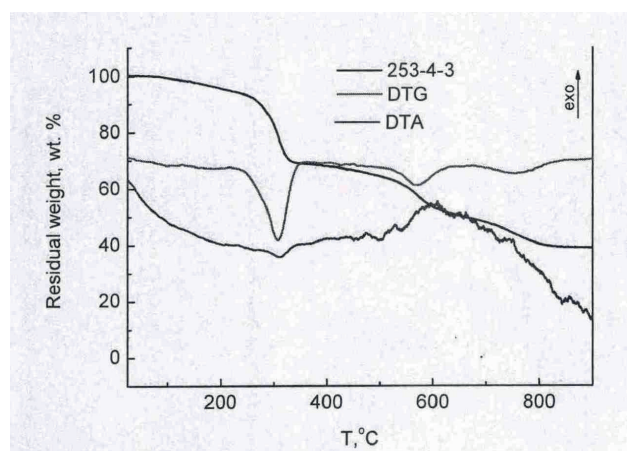
Таблица 3. Данные элементного анализа продуктов I–V реакции кватернизации и ее степень завершенности

Полимер	Найдено/вычислено, %					Степень завершенности, %
	C	H	Si	N	Cl	
I	52.95	5.82	20.36	1.74	4.57	48.3
	52.75	5.41	18.93	4.73	6.00	
II	47.22	5.97	19.64	4.28	6.73	80.6
	47.50	5.72	18.76	7.04	8.92	
III	46.29	6.08	24.62	1.26	5.32	30.3
	47.87	5.98	21.58	5.08	6.44	
IV	39.96	6.09	28.23	2.19	4.73	58.7
	40.30	5.10	26.87	5.04	6.39	
V	46.78	6.07	20.69	3.32	4.50	93.5
	47.59	5.07	20.01	6.00	7.61	



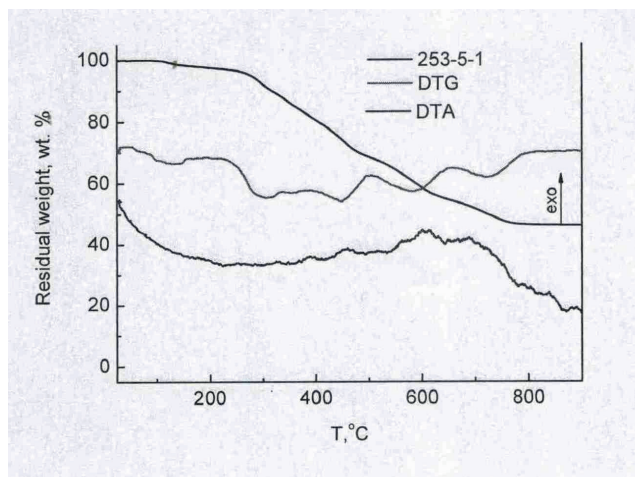
253-3-3 – I

Рис. 1. Результаты ТГА и ДТА для полимера I.



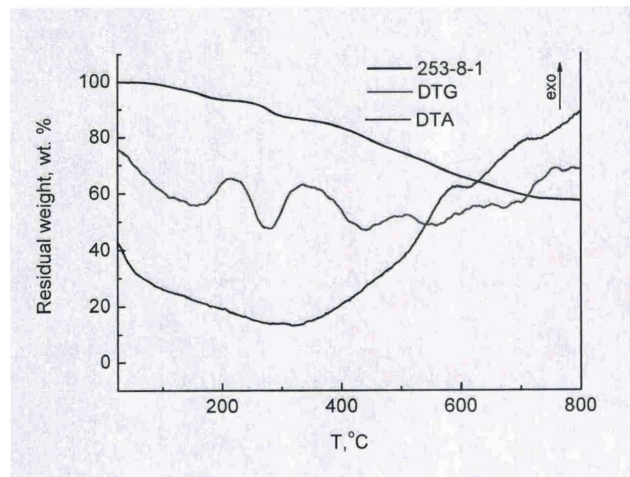
253-4-3 – II

Рис. 2. Результаты ТГА и ДТА для полимера II.



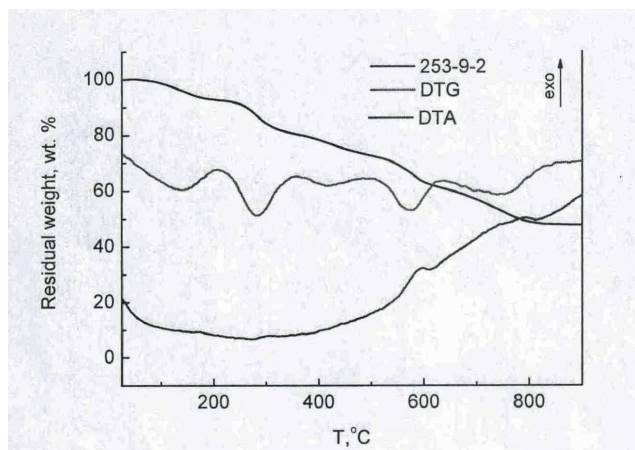
253-5-1 – III

Рис. 3. Результаты ТГА и ДТА для полимера III.



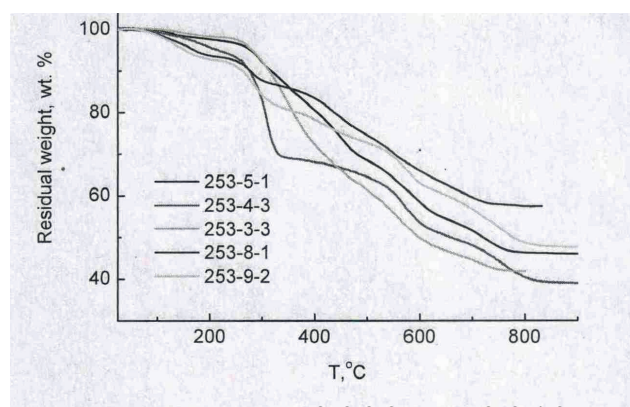
253-8-1 – IV

Рис. 4. Результаты ТГА и ДТА для полимера IV.



253-9-2 – V

Рис. 5. Результаты ТГА и ДТА для полимера V.



253-3-3 – I 253-4-3 – II
253-5-1 – III 253-8-1 – IV
253-9-2 – V

Рис. 6. Результаты ТГА и ДТА для полимеров I–V.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения статистических полиорганосилоксанов с [1-(метил)имидазолил]метильным заместителем в обрамлении силоксановой макромолекулы реакцией кватернизации соответствующих хлорметилзамещенных кремнийорганических полимеров 1-метилимидазолом.

Список литературы:

- Игнат'ев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 36–39.
- Кузов Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение // Химия и жизнь. 2007. № 11. С. 36–41.
- Черникова Е.А., Глухов Л.М., Красовский

References:

- Ignat'ev N.V., Vel'ts-Birman Y., Vil'ner H. New promising ionic liquids // Ros. khim. zhurn. (Zhurn. Ros. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva) (Chem. Jour. (Journal of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society)). 2004. V. XLVIII. № 6. P. 36–39. (in Russ.).
- Kystov L.M. Ionic liquids – a breakthrough in a new dimension // Khimiya i zhizn' (Chemistry and Life). 2007. № 11. P. 36–41. (in Russ.).

- В.Г., Кустов Л.М., Воробьева М.Г., Коротеев А.А. Ионные жидкости как теплоносители: сравнение с известными системами, возможные области применения, преимущества и недостатки // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 5. С. 875–890.
4. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic Ionic liquids: Evolving structure – property relationships and expanding application // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. № 20. P. 11379–11448.
5. Handy S.T. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. Rijeka: InTech Publ., 2011. 516 p.
6. Kokorin A. Ionic Liquids: Applications and Perspectives. InTech Publ., 2011. 674 p.
7. Kokorin A. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. Rijeka: InTech Publ., 2011. 738 p.
8. De Maria P.D. Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis. Solvents and Beyond. New Jersey: Wiley Publ., 2012. 435 p.
9. Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. (Sec. Ed.). New Jersey: Wiley Publ., 2011. 485 p.
10. Endres F., MacFarlane D., Abbott A. Electrodeposition from Ionic Liquids. Weinheim: Wiley Publ., 2008. 387 p.
11. Plechkova N.V., Seddon K.R. Ionic liquids UnCoiled. Critical Expert Overviews. New Jersey: Wiley Publ., 2013. 413 p.
12. Adams C.J., Earle M.J., Roberts S.G., Seddon K.R. Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 9. P. 2097–2098.
13. Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R. Regioselective alkylation in ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 20. P. 2245–2248.
14. Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» – новое мышление // *Рос. хим. журн.* (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 3–12.
15. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic Liquids. Physicochemical Properties. Amsterdam: Elsevier Publ., 2009. 478 p.
16. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во МГУ, 2005. 272 с.
17. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis (Second Edition). Weinheim: Wiley Publ., 2008. 721 p.
18. Иванов А.Г., Копылов В.М., Иванова В.Л., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Хазанов И.И. Получение органоалкоксилосанов частичным ацидолизом органоалкоксиланов // *Журн. общей химии*. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 69–75.
19. Иванов А.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Борисов Р.С., Федотова Т.И., Биличенко Ю.В. Исследование состава продуктов частичного ацидолиза $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ методом MALDI-масс-спектрометрии // *Высокомолек. соед. Серия Б*. 2014. Т. 56.
3. Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskij V.G., Kustov L.M., Vorob'eva M.G., Koroteev A.A. Ionic liquids as heat carriers: comparison with known systems, possible applications, advantages and disadvantages // *Uspekhi himii* (Success of Chemistry). 2015. V. 84. № 5. P. 875–890. (in Russ.).
4. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic Ionic liquids: Evolving structure – property relationships and expanding application // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. № 20. P. 11379–11448.
5. Handy S.T. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. Rijeka: InTech Publ., 2011. 516 p.
6. Kokorin A. Ionic Liquids: Applications and Perspectives. InTech Publ., 2011. 674 p.
7. Kokorin A. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. Rijeka: InTech Publ., 2011. 738 p.
8. De Maria P.D. Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis. Solvents and Beyond. New Jersey: Wiley Publ., 2012. 435 p.
9. Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. (Sec. Ed.). New Jersey: Wiley Publ., 2011. 485 p.
10. Endres F., MacFarlane D., Abbott A. Electrodeposition from Ionic Liquids. Weinheim: Wiley Publ., 2008. 387 p.
11. Plechkova N.V., Seddon K.R. Ionic liquids UnCoiled. Critical Expert Overviews. New Jersey: Wiley Publ., 2013. 413 p.
12. Adams C.J., Earle M.J., Roberts S.G., Seddon K.R. Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 9. P. 2097–2098.
13. Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R. Regioselective alkylation in ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 20. P. 2245–2248.
14. Kustov L.M., Beleckaya I.P. «Green Chemistry» – new thinking // *Ros. Khim. zhurn.* (Zhurn. Ros. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva) (Chem. Jour. (Journal of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society)). 2004. V. XLVIII. № 6. P. 3–12. (in Russ.).
15. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic Liquids. Physicochemical Properties. Amsterdam: Elsevier Publ., 2009. 478 p.
16. Aslanov L.A., Zaharov M.A., Abramychева N.L. Ionic liquids in a series of solvents // Moscow: Izd. MGU (Publishing house MGU). 2005. 272 p. (in Russ.).
17. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis (Second Edition). Weinheim: Wiley Publ., 2008. 721 p.
18. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Ivanova V.L., Kovyazin V.A., Sokol'skaya I.B., Khazanov I.I. The preparation of organoalkoxysiloxanes by partial acidolysis of organoalkoxysilanes // *Zhurnal obshchey khimii* (Russian Journal of General Chemistry). 2012. V. 82. Iss. 1. P. 69–75. (in Russ.).
19. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Fedotova T.I., Bilichenko Yu.V. Study

№ 1. С. 54–59.

20. Иванов А.Г., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Иванова В.Л., Федотова Т.И., Кожевников Б.Е. Способ получения поли(органо)(алкокси)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации: пат. 2524342 Рос. Федерация. № 2013113140/04; заявл. 26.03.2013; опублик. 27.07.2014, Бюл. № 21. 10 с.

21. Иванов А.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Борисов Р.С., Герасимов К.Л., Биличенко Ю.В. Состав и строение олигосилоксанов, образующихся при частичном ацидолизе $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ // Высокомолек. соедин. Серия Б. 2015. Т. 57. № 1. С. 1–7.

of the composition of products of partial acidolysis of $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ by MALDI-mass spectrometry // *Vysokomolekulyarnye soedineniya (Polymer Science). Series B.* 2014. V. 56. № 1. P. 54–59. (in Russ.)

20. Ivanov A.G., Storozhenko P.A., Polivanov A.N., Ivanova V.L., Fedotova T.I., Kozhevnikov B.E. Method for the preparation of poly (organo) (alkoxy) (hydroxy) siloxanes with a predetermined degree of polycondensation: pat. 2524342 Russian Federation (RF). № 2013113140/04; appl. 26.03.2013; filled. 27.07.2014, Bull. № 21. 10 p. (in Russ.).

21. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasimov K.L., Bilichenko Yu.V. The composition and structure of oligosiloxanes formed by partial acidolysis of $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ // *Vysokomolekulyarnye soedineniya (Polymer Science). Series B.* 2015. V. 57. № 1. P. 1–7. (in Russ.).

Об авторах:

Иванов Анатолий Григорьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Шелудяков Виктор Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, начальник сектора АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Абрамкин Александр Михайлович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Новоковская Екатерина Александровна, студентка кафедры химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Кирилин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Стороженко Павел Аркадьевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, временный генеральный директор АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).