

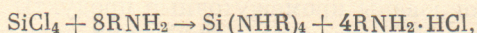
УДК 547.245

ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Н. ТАЛАНОВ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,
Н. П. ГАШНИКОВА, М. М. ИЛЬИН, Н. А. СИДОРЕНКО

ПОЛИСПИРОЦИКЛОСИЛАОРГАНОАЗАНЫ

В литературе широко описаны и исследованы свойства полиорганосилазанов — полимеров, главные цепи молекул которых построены из чередующихся атомов кремния и азота, обрамленных различными органическими радикалами. Представляло интерес осуществить реакцию синтеза кремний-азотсодержащих полимеров, где кремний не окружен органическими радикалами. Для этой цели были получены и подвергнуты термической поликонденсации тетраалкил-(арил)-аминосиланы. Тетраалкил-(арил)-аминосиланы получали взаимодействием четыреххлористого кремния с избытком амина по схеме:



где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; $n\text{-C}_4\text{H}_9$ и C_6H_5 .

Физические свойства и данные анализа тетраалкил-(арил)-аминосиланов представлены в табл. 1. Два соединения (I с $\text{R} = \text{CH}_3$ и III с $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$) выделены нами впервые. Тетраэтил- и особенно тетраметиламиносилан чрезвычайно чувствительны к гидролизу влагой воздуха и нагреванию и требуют особых мер предосторожности при работе с ними.

Таблица 1

Физические свойства и данные элементарного анализа тетраалкил-(арил)-аминосиланов

Соединение	Радикал R	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{RD}		Молекулярная масса		Брутто-формула
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	CH_3	53,5	104—105 (75)	37,0—38,5	—	—	—	—	134,0	148,1	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$
II *	C_2H_5	65,0	56—59 (2)	—	0,8890	1,44060	60,70	60,20	194,8	204,4	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$
III	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	60,0	108—109 (2)	—	0,8708	1,4500	97,67	97,24	295,0	316,3	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}$
IV **	C_6H_5	83,6	263—268 (2)	140—141	—	—	—	—	385,0	396,5	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$

* Данные (1): Т. кип. 102°/20 мм.

** Данные (2): Т. пл. 137—138°.

Были изучены и-к. спектры синтезированных соединений. Для соединения I найдены следующие полосы поглощения: ν_s и $\nu_{as}(\text{N} - \text{Si} - \text{N})$ 775, 798, 820 см^{-1} ; $\nu(\text{C} - \text{N})$ 1105 см^{-1} ; $\nu(\text{N} - \text{H})$ 3434 см^{-1} . Для соединения II найдены: ν_s и $\nu_{as}(\text{N} - \text{Si} - \text{N})$ 785, 835 см^{-1} ; $\nu(\text{N} - \text{H})$ 1070 см^{-1} ; $\nu(\text{C} - \text{N})$ 1130 см^{-1} ; $\nu(\text{N} - \text{H})$ 3415 см^{-1} . В и-к. спектрах соединений I и II в области 3540—3585 см^{-1} найдены полосы поглощения незначительной интенсивности, обусловленные присутствием в небольших количествах гидроксильных групп. Наличие гидроксильных групп объясняется попаданием влаги воздуха в процессе снятия спектра и чувствительностью соединений I и II к гидролизу. Для соединения III найдено: ν_s и $\nu_{as}(\text{N} - \text{Si} - \text{N})$ 790, 840 см^{-1} ; $\nu(\text{C} - \text{N})$ 1130 см^{-1} ; $\nu(\text{N} - \text{H})$ 3440 см^{-1} . Для соединения IV найдено: ν_s и $\nu_{as}(\text{N} - \text{Si} - \text{N})$ 905, 940 см^{-1} ; $\nu(\text{N} - \text{H})$ 1240 см^{-1} (предположительно), $\nu(\text{C} - \text{N})$ 1283 см^{-1} и $\nu(\text{N} - \text{H})$ 3385 см^{-1} .

Во всех случаях найдены также полосы поглощения, соответствующие различным видам колебаний органических радикалов у атома азота.

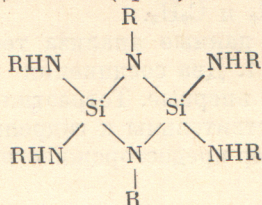
Исследование реакции поликонденсации тетраалкил-(арил)-аминосиланов показало, что реакция идет с образованием полимеров, причем в начальной фазе конденсации они растворимы и только при высоких степенях конверсии наблюдается переход в несплавкое и нерастворимое состояние. Конденсация тетрафункциональных соединений с образованием растворимых продуктов указывает на имеющий место процесс полициклизации. С целью изучения этой реакции и выяснения структуры образующихся продуктов в ряде опытов (при малых степенях конверсии) из реакционной смеси были выделены и идентифицированы промежуточные продукты конденсации: тетраалкил-(арил)-амино-N, N'-диалкил-(арил)-циклодисилазаны

Таблица 2

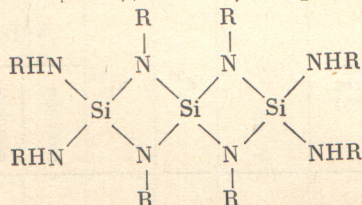
Физические свойства и данные элементарного анализа промежуточных продуктов конденсации

Соединение	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	Молекулярная масса		Брутто-формула
				найдено	вычислено	
V	190 (1)	—	1,4640	441,00	486,87	$C_{24}H_{58}N_6Si_2$
VI	—	204—207	—	589,1	606,94	$C_{36}H_{94}N_6Si_2$
VII	216—217 (1)	—	1,4700	624,0	657,19	$C_{32}H_{76}N_6Si_3$

Тетраалкил-(арил)-амино-N, N'-диалкил-(арил)-циклодисилазаны



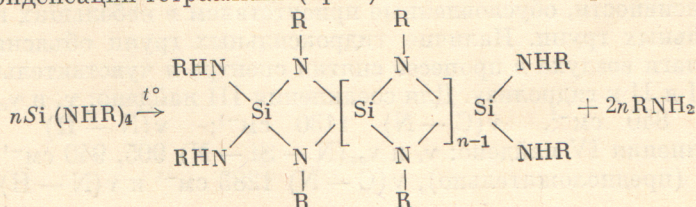
где R = $n-C_4H_9$ (соединение V); R = C_6H_5 (соединение VI), и бис-(2,4-диалкил-3,3-диалкиламиноциклодисилазо)-спиросилазаны



где R = $n-C_4H_9$ (соединение VII). Физические свойства и данные анализа указанных соединений представлены в табл. 2.

Изучение и.к. спектра тетрафениламино-N,N'-дифенилциклодисилазана (соединение VI) показало, что $\nu_{as}(Si-N-Si)$ проявляется в области 930 и 958 cm^{-1} , $\nu(C_{ar}-N)$ 1280 cm^{-1} , $\nu(N-H)$ 3320 и 3330 cm^{-1} . Расщепление полос колебаний $\nu_{as}(Si-N-Si)$ и $\nu(N-H)$ на две полосы объясняется, видимо, влиянием жесткого четырехчленного кольца. В и.к. спектре соединений V и VII найдены: $\nu_{as}(Si-N-Si)$ 865 и 883 cm^{-1} , $\nu(C-N)$ 1110 cm^{-1} ; $\gamma(N-H)$ 1185 cm^{-1} для соединения V и 1190 cm^{-1} для соединения VII, $\nu(N-H)$ 3410 cm^{-1} .

Выделение промежуточных продуктов конденсации показывает, что реакция конденсации тетраалкил-(арил)-аминосиланов протекает по схеме:



с образованием полиспироциклосилаорганозанов. Полученные полимеры, не содержащие обрамляющих групп у атома кремния, были вазелино-подобными или твердыми веществами, растворимыми в бензоле, толуоле, диметилформамиде и имеющими удельную вязкость 1% раствора в пределах $0,1 \div 0,25$. При дальнейшем нагревании они структурируются и теряют растворимость.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Lengfeld, Am. Chem. J., 21, 536 (1899). ² L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital., 78, 753 (1948); Chem. Abstr., 43, 4630 (1949).