

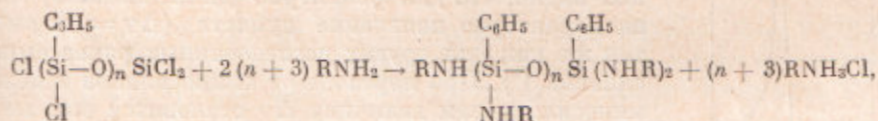
Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Н. ЕМЕЛЬЯНОВ, М. ЯКУБОВА *
А. Ю. РАБКИНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИНОДИ- И ТРИСИЛОКСАНОВ

В последнее время проводятся исследования реакции поликонденсации различных алкил- и ариламиносиланов, приводящей к синтезу новых полимеров. В связи с этими исследованиями приобретает интерес изучение основности азота и кислотности протонов в аминогруппе, связанной с атомом кремния.

С целью изучения относительной основности азота и кислотности протонов в группах —O—Si—NH_2 и $\text{—O—Si—NH(CH}_3\text{)}$, в которых атом крем-

ния связан также с кислородом, была исследована реакция аминоллиза и аммонолиза полихлорфенилсилоксанов. Ранее нами описан синтез полиаминофенилсилоксановых соединений аминоллизом метил- и диметиламином фенилтрихлорсилана и его гомологов, а также изучена поликонденсация некоторых аминосилоксанов (^{1, 2}). В настоящей работе аминоллизом этил-, пропил-, бутил-, циклогексиламинами и анилином 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана и 1,3,5-трифенилпентахлортрисилоксана были синтезированы соответствующие производные по схеме:



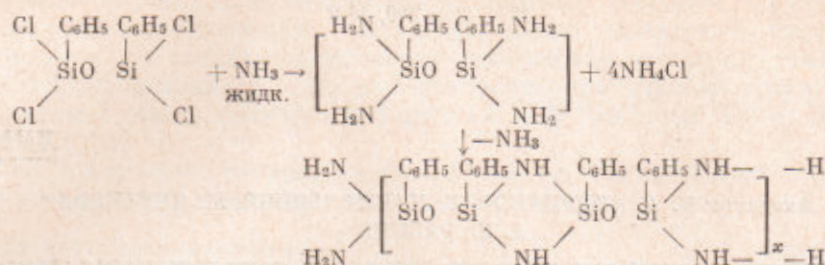
где: 1) $n = 1$ и $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ и C_6H_{11} ; 2) $n = 2$ и $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ и C_6H_7 .

Некоторые свойства полученных соединений приведены в табл. 1. Как можно видеть из данных табл. 1, увеличение длины силоксановой цепи приводит к повышению температуры плавления соединения, к повышению температуры плавления приводит также замена алкила на арил или циклогексил на атоме азота. Возможность неоднократной перегонки синтезированных соединений в вакууме при температурах выше 150° свидетельствует о сравнительно высокой устойчивости вторичной аминогруппы у атома кремния в таких соединениях к гомоконденсации.

Попытка выделить в чистом виде соответствующее соединение, но с первичными аминогруппами у атома кремния, путем аммонолиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана не привела к успеху. В результате реакции, несмотря на мягкие условия аммонолиза (введение раствора 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана в жидкий аммиак) образуются полимерные продукты, хорошо растворимые в обычных растворителях (эфир, бензол, ацетон). Реакция может быть представлена следующей схемой, где 1,3-дифенилтет-

* Институт основных химических процессов Академии наук ЧССР, Прага.

рааминодисилоксан является промежуточным соединением:



При изучении свойств синтезированных полиаминосилосоксанов мы попытались путем и.-к. спектроскопического анализа оценить относительную основность этих соединений в зависимости от их структуры, а также относительную кислотность протонов в аминогруппах. Кроме соединений, приведенных в табл. 1, аналогичному исследованию были подвергнуты также описанные нами ранее ^(1, 2) фенилтрис-(диметиламино)-силан (8), 1,3-дифенилтетра-(метиламино)-дисилоксан (9), 1,3-дифенилтетра-(диметиламино)-дисилоксан (10) и 1,3-дифенил-1,3-диметил-1,3-диаминодисилоксан (11).

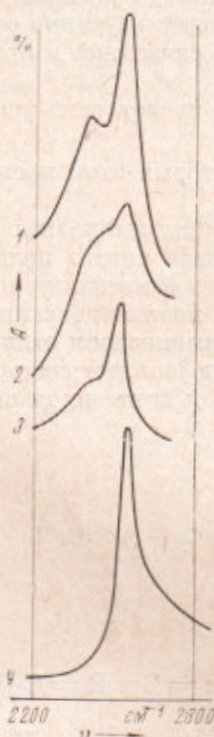


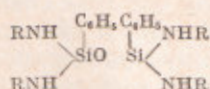
Рис. 1. И.-к. спектры систем дейтерохлороформа (10%) в фенилтрис-(диметиламино)-силане (1), 1,3-дифенил-1,3-диметил-1,3-диаминодисилоксане (2), 1,3-дифенилтетра-(метиламино)-дисилоксане (3) и 10% раствор дейтерохлороформа в четыреххлористом углероде (4)

Для оценки относительной основности соединений мы использовали положение полосы поглощения $\nu_{\text{C-D}}$ в области $2300-2200 \text{ см}^{-1}$ в системах полиаминосилосоксан — дейтерохлороформ по методу, описанному ранее ⁽³⁾. На рис. 1 приведены спектры систем дейтерохлороформа с 8 (кривая 1), с 11 (кривая 2) и с 9 (кривая 3). При сравнении приведенных кривых видно, что для фенилтрис-(диметиламино)-силана характерно появление дуплета ($\Delta\nu = 21 \text{ см}^{-1}$), так же как для других исследованных ранее аминосиланов ⁽⁴⁾. При переходе от аминосиланов к полиаминосилосоксанам величина $\Delta\nu$ становится еще меньше и в спектрах вместо дуплета в этой области наблюдается только появление «плеча», что свидетельствует о понижении основных свойств этих соединений (кривые 2 и 3). Оценить количественно ослабление основных свойств в ряду синтезированных полиаминосилосоксанов этим методом не удалось.

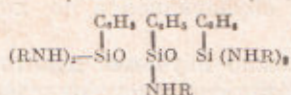
В дальнейшем нами была изучена кислотность протонов в группах $>\text{Si}-\text{NH}_2$ и $>\text{SiNH}(\text{CH}_3)$ синтезированных соединений при их взаимодействии с тетрагидрофураном (ТГФ). Найдено, что $\Delta\nu$ полос поглощения ассоциированных и неассоциированных форм полиаминосилосоксанов в ТГФ равнялась $39 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ для соединений 2, 5, 9, 11. При сравнении значений $\Delta\nu$, найденных в этой работе, с полученными ранее данными ⁽³⁾ для гексаметилдисилазана ($\Delta\nu = 67 \text{ см}^{-1}$), пентаметилфенилдисилазана ($\Delta\nu = 76 \text{ см}^{-1}$) можно отметить, что кислотность водорода в аминогруппах изученных соединений значительно ниже. К сожалению, проследить различия в относительной кислотности протонов в аминогруппах полиаминосилосоксанов в зависимости от их структуры не представляется возможным, так как эти различия лежат в пределах экспериментальной ошибки.

Таблица 1

Свойства полиаминосилоксанов



R	Выход, %	Т. кип. °C (мм рт. ст.)	Т. пл. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	Элементарный состав, %				Мол. вес
							Si	C	H	N	
C ₆ H ₅	62	174 (2)	-88	1,023	1,517	119,06	12,26	63,08	9,32	12,08	384
						119,72	12,24	62,83	9,22	12,21	402,6
n-C ₃ H ₇	57	166 (1)	-85	0,997	1,510	137,65	13,50	59,69	8,57	14,29	444
						138,31	13,94	59,65	8,51	13,92	458,8
n-C ₄ H ₉	41	196 (1)	-88	0,978	1,502	155,48	10,47	65,47	9,85	10,60	502
						156,90	10,90	65,31	9,79	10,88	514,9
C ₆ H ₅	62	302 (1)	169	—	—	—	9,68	72,02	5,66	9,30	580
						—	9,44	72,69	5,76	9,42	594,8
C ₆ H ₁₁	81	270 (1)	32	—	—	—	9,43	69,46	9,20	9,06	606
						—	9,23	69,84	9,44	9,05	619,0



C ₆ H ₅	52	225 (1)	-65	1,060	1,527	164,85	14,76	59,00	7,95	11,88	561
						166,20	14,86	59,21	7,98	12,33	567,9
n-C ₃ H ₇	69	270 (1)	-65	0,998	1,517	189,08	13,22	62,52	8,39	11,17	582
						189,44	13,30	62,61	7,96	11,06	633,05

Примечание. Значения над чертой — найденные, под чертой — рассчитанные.

И.-к. спектры были сняты на спектрофотометре «Цейс» (Йена) UR-20, ячейка NaCl 0,1 мм. Для изучения относительной кислотности протонов в аминогруппах использовали 0,03 M растворы полиаминосилоксанов ТГФ.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, В. И. Троечко, ДАН, 185, № 2, 327 (1969). ² К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. В. Власова, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати. ³ M. Jakoubková, V. Chvavsky, Coll. Czechoslov. Chem. Commun, 33, 3062 (1968). ⁴ Z. Pacl, M. Jakubková, et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun, 36 (1971).