

Академик К. А. АНДРИАНОВ, Г. В. КОТРЕЛЁВ
Е. Ф. ТОНКИХ, Н. М. ИВАНОВА

О ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИОННОЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ АМИНОСИЛАНОВ

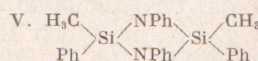
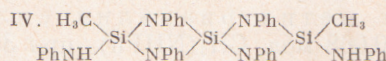
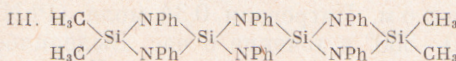
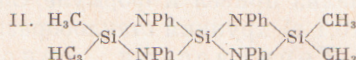
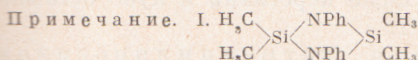
Одним из интересных направлений в исследовании путей синтеза полимеров со спироциклическими цепями молекул является термическая конденсация аминосиланов (¹, ²). Представлялось интересным изучить реакцию термической конденсации тетрааминосиланов с ди- и трифункциональными аминосиланами и установить идет ли эта реакция в направлении полициклизации или в направлении образования разветвленных и сшитых полимеров. Высокая склонность аминосиланов к циклизации при термической конденсации позволяла надеяться, что изучаемая реакция приведет к синтезу спироциклических соединений.

При проведении реакции термической конденсации первые опыты показали, что реакция идет в направлении полициклизации. Даже при высокой степени конверсии не наблюдалось образования пространственно сшитых нерастворимых полимеров. Это показывает, что функциональные группы в процессе термической конденсации расходуются на внутримолекулярную циклизацию, в результате чего ограничивается возможность образования пространственного полимера. В связи с этим необходимо было детальное изучение этой реакции.

Реакция тетрааминосилана с диметилданилиносиланом (соотношение 1:2) протекала при 360—400°С с почти количественным выделением анилина. Из реакционной смеси были выделены соединения I—III. (см. табл. 1), структура которых определялась по элементарному составу,

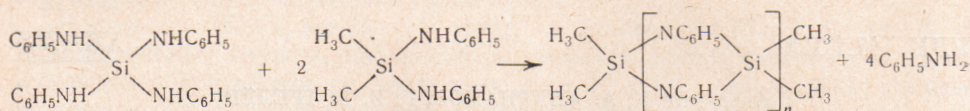
Таблица 1

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Н Ph : Н CH ₃		Хим. сдвиг HCH ₃ , м. д.	ν _{as} (SiNSi) и-к. спектр, см ⁻¹	Мол. масса		Выход, %
			найдено	вычислено			найдено	вычислено	
I	—	252—253,5	5 : 5,32	5 : 6	0,62	910	—	298,5	30
II	245—250/1	203—205	5 : 2,78	5 : 3	0,81	915	488	508,8	22
III	310—314/1	207—209	5 : 1,76	5 : 2	0,77	915	703	719,2	11
IV	318—325/1	89—90	5 : 0,95	5 : 1	0,75	910	—	663	42
V	—	277—278	10 : 2,70	10 : 3	1,02	900	396	422,7	16



молекулярному весу, по спектру я.м.р. и и-к. спектрам. В и-к. спектрах I—III найдены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний Si—N-связи в четырехчленных циклах. При этом отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы NH, что свидетельствует о полной замкнутости циклической системы. Соотношение интегральных интенсивностей фенильных и метильных протонов в спектрах я.м.р. доста-

точно хорошо соответствуют предложенным формулам. В соответствии со структурой выделенных продуктов можно предположить следующую схему реакции:



Большой выход I свидетельствует о высокой скорости конденсации молекул диметилданилиносилана друг с другом. Количество образующихся продуктов II и III соответственно понижается. По-видимому, также имеются соединения подобной структуры с $n \geq 4$, однако наличие полос поглощения 3320 и 3380 см^{-1} доказывает присутствие концевых анилиногрупп, т. е. некоторых дефектов структуры. Полоса поглощения, характерная для валентных колебаний Si—N-связи, имеет широкий интервал 880—930 см^{-1} .

В результате термической соконденсации тетраанилиносилана и метилтрианилиносилана было получено с хорошим выходом соединение IV. В случае соконденсации тетраанилиносилана и метилфенилданилиносилана удалось выделить только 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-диметилциклодисилазан (V). Выделение анилина происходит здесь при более высокой температуре и реакция протекает не до конца. Летучие продукты реакции содержат соединения с четырехчленными циклами, о чем можно судить по и.-к. спектрам перегоняемых фракций, где найдены полосы поглощения 900 см^{-1} . Однако наличие полос поглощения 3380 см^{-1} свидетельствует о присутствии незамкнутых структур в этих продуктах.

Хорошая растворимость в ароматических углеводородах и плавкость продуктов термической конденсации исследованных аминосиланов, несмотря на высокую среднюю функциональность исходной системы, свидетельствует о том, что процессы циклизации преобладают над линейной и трехмерной конденсацией изучаемых соединений. При этом образуются полициклические системы, содержащие четырехчленные циклы, соединенные через спироатом кремния.

Термическая соконденсация тетраанилиносилана с диметилданилиносиланом. Нагревали 0,066 мол. $(\text{PhNH})_4\text{Si}$ и 0,132 мол. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ при 360—400° в течение 9 час. Выделялось 0,247 мол. анилина. Реакционную смесь растворяли в кипящем бензоле. При охлаждении выпадали кристаллы, которые отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола. После высушивания вещество плавилось при 252—253,5°. От основного фильтрата отгоняли бензол и оставшиеся продукты разгоняли в вакууме. Были выделены фракции: 1) с т. кип. 245—250°/1 мм, мол. масса 488 (по Раути); по данным элементного анализа формула $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Si}_3\text{N}_4$; 2) с т. кип. 310—314° мол. масса 703, элементный анализ привел к формуле $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Si}_4\text{N}_6$. После перегонки в кубе оставался (10,1 г) хрупкий стеклообразный продукт.

Термическая соконденсация тетраанилиносилана с метилтрианилиносиланом. Нагревали 0,34 моля $(\text{PhNH})_4\text{Si}$ и 0,068 мол. $\text{CH}_3(\text{NHPh})_3$ при 350—360° в течение 6 час. Выделилось 0,129 мол. анилина. Реакционную смесь разгоняли в вакууме. Была выделена фракция с т. кип. 318—325° С/1 мм в количестве 9,7 г. Элементный анализ подтвердил формулу $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{Si}_3\text{N}_6$. После перегонки в кубе оставался (13 г) хрупкий стеклообразный продукт.

Термическая соконденсация тетраанилиносилана с метилфенилданилиносиланом. Нагревали 0,050 мол. $(\text{PhNH})_4\text{Si}$ и 0,099 мол. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{NHPh})_2$ при 380—430° в течение 6 час. Выделилось 0,172 мол. анилина. Продукты реакции растворяли в кипящем бензоле и после охлаждения выделяли кристаллы, которые после вторичной

перекристаллизации плавилась при $277-278^{\circ}$. Элементным анализом подтверждена формула $C_{26}H_{26}Si_2N_2$. Мол. масса 396.

От фильтрата отгоняли бензол и оставшуюся часть разгоняли в вакууме. Вещество кипело в интервале $250-350^{\circ}/1$ мм. В кубе оставался (4,6 г) твердый хрупкий продукт.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Fink, *Helv. chim. acta*, **47**, 498 (1964). ² G. Kannengisser, E. Damm, *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 891.