

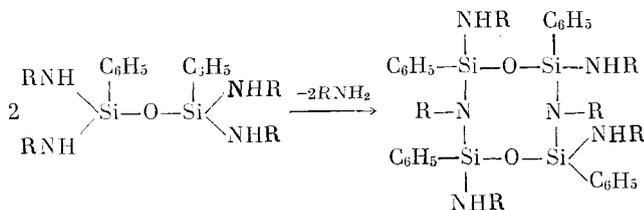
Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Н. ЕМЕЛЬЯНОВ, Е. В. РУДМАН

**ГОМОКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИАМИНОСИЛОКСАНОВ КАК МЕТОД
ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛООРГАНОСИЛОКСАЗАНОВ**

В последнее время наблюдается повышенный интерес к синтезу и свойствам циклоорганосилоксанов (¹⁻³). При этом для синтеза используются реакции аминолиза дихлорорганосилоксанов и конденсации диаминоорганосилоксанов, приводящие к получению циклических органосилоксанов, не содержащих функциональных групп у атомов кремния.

В данной работе рассматривается реакция гомоконденсации диаминоди- и трисилоксанов как новый метод получения циклоорганосилоксанов (¹⁻³), содержащих функциональные группы у кремния. Исследование термической конденсации ряда тетра-(алкиламино)-дифенилдисилоксанов показало, что реакция проходит через стадию образования гетероциклических соединений:

Схема 1



где R=CH₃ (I), C₂H₅ (II), *n*-C₃H₇ (III).

Как видно из приведенного уравнения, восьмичленные тетрафункциональные циклоорганосилоксаны образуются за счет взаимодействия двух молекул тетра-(алкиламино)-дисилоксанов. При изучении гомоконденсации 1,3-дифенилтетра-(метиламино)-дисилоксана была исследована зависимость выхода циклического органосилоксана от глубины реакции.

Таблица 1

Зависимость выхода продуктов реакции (в %) от степени завершенности гомоконденсации 1,3-дифенилтетра-(метиламино)-дисилоксана

Продукты конденсации, %	Конверсия по метиламину, %		
	15	30	70
Возврат непрореагировавшего 1,3-дифенил-тетра-(метиламино)-дисилоксана	61,8	20,3	9,9
Выход 1,3,5,7-тетрафенил-1,3,5,7-тетра-(метиламино)-4,8-диметилазептаносилоксана	27,8	52,2	58,3
Выход полифенилсилоксанов более глубокой степени конверсии	10,4	27,5	31,8

Конденсация этого соединения в первом случае была проведена на 15%, во втором на 30% и третьем — на 70% (по количеству выделившегося метиламина) и продукты реакции подвергались вакуумной разгонке. Как следует из данных табл. 1, с увеличением глубины реакции от 15 до 70%

выход циклического органосилоксана повышается от 28 до 58%, возврат непрореагировавшего дисилоксана снижается и увеличивается выход продуктов более глубокой степени конверсии. Аналогичная закономерность наблюдалась нами при изучении зависимости выхода циклического органосилоксана II от степени завершенности конденсации 1,3-дифенилтетра-(этиламино)-дисилоксана. Выход и некоторые свойства синтезированных восьмичленных циклоорганосилоксанов приведены в табл. 2.

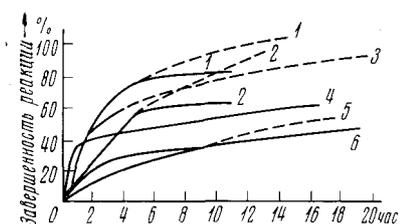


Рис. 1. Кинетические кривые завершенности конденсации при 300° (сплошные линии) и 350—380° (пунктирные линии) 1,3-дифенилтетра-(алкиламино)-дисилоксанов, где алкил — метил (1), этил (2), пропил (3) и бутил (5), и 1,3,5-трифенилпента-(алкиламино)-трисилоксанов, где алкил — метил (4) и этил (6)

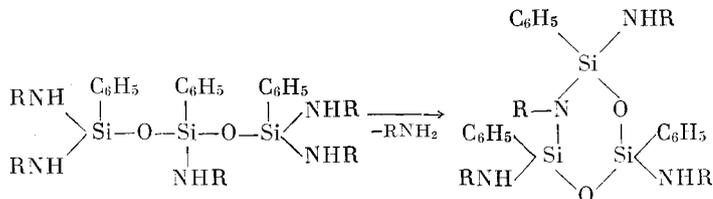
На рис. 1 представлены кинетические кривые завершенности конденсации в блоке тетра- и пента-(алкиламино)-фенилсилоксанов при 300° (сплошные линии) с повышением температуры на последних стадиях реакции до 350—380° (пунктирная линия). Как следует из данных рис. 1, реакция конденсации 1,3-дифенилтетра-(метиламино)-дисилоксана в изотермическом режиме при 300° (кривая 1, сплошная линия) проходит на 73% за 5 час., после чего скорость реакции резко замедляется.

Резкое снижение скорости конденсации у 1,3-дифенилтетра-(этиламино)-дисилоксана происходит через 6 час. при достижении глубины конверсии 54% (рис. 1, кривая 2). Как было установлено, замедление скорости конденсации полиаминосилоксанов происходит на той стадии реакции, когда содержание циклоорганосилоксанов (представленных на схеме 1) в реакционной смеси достигает максимума. Так проведение конденсации 1,3-дифенилтетра-(метиламино)-дисилоксана от конверсии 75 до 85% резко снижает выход соответствующего восьмичленного циклоорганосилоксана.

Изучение гомоконденсации пентафункциональных алкиламино-трисилоксанов показало, что реакция также проходит через стадию образования циклоорганосилоксанов. Конденсации были подвергнуты пента-(метиламино)-, пента-(этиламино)-, пента-(пропиламино)- и не описанный ранее пента-(циклогексиламино)-трифенилтрисилоксан, полученный по методике, приведенной в (4), с выходом 47,8%, т. кип. 324/1 мм, т. пл. 0°, d_4^{20} 1,058, n_D^{20} 1,542, MR_D 249,3, вычислено 248,88.

Найдено %: C 68,17; H 9,00; Si 10,01; N 8,14
 $C_{48}H_{75}Si_3N_5O_2$. Вычислено %: C 68,76; H 9,01; Si 10,04; N 8,35

Схема 2



где R—CH₃ (IV), C₂H₅ (V), *n*-C₃H₇ (VI) и C₆H₁₁ (VII).

Как можно видеть, образование шестичленных трифункциональных органоциклоксилосилоксанов происходит по внутримолекулярному механизму.

Один из шестичленных циклов — 1,3,5-трифенил-1,3,5-трифениламин-6-фенил-циклотрисил-2,4-диокса-6-азан — получили аминолизом 1,3,5-трифенилпентахлортрисилоксана по схеме, где 1,3,5-трифенилпента-(фениламино)-трисилоксан является, очевидно, промежуточным соединением:

Свойства полученных циклоорганосилоксанов

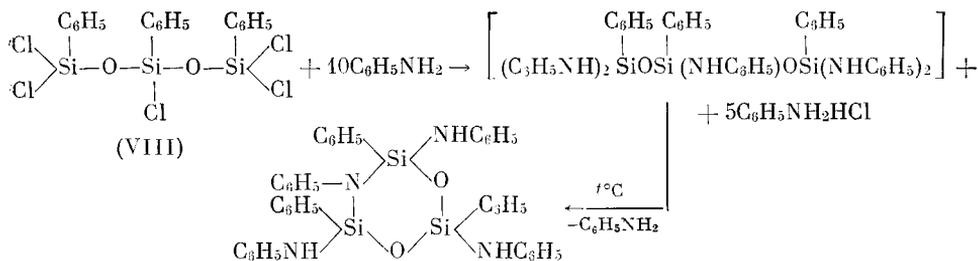
Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	M _r D	Элементарный состав, % *				Мол. вес *
							C	H	Si	N	
Восьмичленные циклоорганосилоксаны (по схеме 1)											
I	58,3	257—260 (1)	+5	1,163	1,573	183,88	57,28	6,70	17,97	13,34	648
						181,99	57,07	6,70	17,97	13,34	631,0
II	69,6	275—278 (1,5)	+10	1,151	1,559	204,48	60,62	7,71	16,10	11,40	735
						209,77	60,45	7,61	15,71	11,75	715,2
III	60,5	257—260 (1)	+7	1,082	1,550	235,29	63,26	7,95	13,52	9,33	—
						237,66	63,10	8,32	14,05	10,50	799,4
Шестичленные циклоорганосилоксаны (по схеме 2)											
IV	84,2	196—198 (1)	-20	1,153	1,557	130,31	56,57	6,52	18,04	12,14	450
						132,77	56,61	6,47	18,05	12,00	466,8
V	48,8	222—223 (1)	-24	1,129	1,546	146,66	59,60	7,54	15,98	9,73	516
						151,36	59,71	7,32	16,11	10,71	522,9
VI	52,9	250—255 (1)	-45	1,082	1,534	166,37	62,20	8,03	14,60	9,70	570
						168,95	62,23	8,00	14,55	9,67	578,9
VII	82,8	345—347 (1,5)	+15	—	1,545	—	68,24	8,75	11,10	7,42	716
						—	68,24	8,45	11,39	7,57	739,2
VIII	34,5	352—354 (1,5)	+84	—	—	—	70,33	5,09	11,67	7,92	724
						—	70,54	5,35	11,79	7,83	715,0

* Значения над чертой найдены, под чертой — вычисленные.

Таблица 3

И.к. спектры полиорганосилоксанов

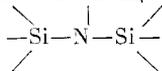
Радикал на азоте	$\nu_{as} \text{Si-O-Si}$	$\nu_{as} \text{Si-N(Si)}$	$\nu_{s, as} \text{N-Si-N}$	$\nu_s \text{Si-N(Si)}$	$\nu_s \text{NH}$
Восьмичленные циклоорганосилоксаны					
CH ₃	1052	921	707	790	573
			943	717	
C ₂ H ₅	1069	941	746	705	573
			743	827	
			784	—	
n-C ₃ H ₇	1084	958	703	840	574
			740	865	
Шестичленные циклоорганосилоксаны					
CH ₃	1022	911	702	808	573
	1046		728	830	
C ₂ H ₅	1022	943	741	708	547
	1072		789		
	1015		738	829	
n-C ₃ H ₇	1065	954	705	859	563
	1032		737		
C ₆ H ₁₁	1044	954	704	744	582
	1082		719	795	
	1032		732	937	
C ₆ H ₅	1022	910	704	758	587
	1030		732	860	
	1050		—	—	
	1082		—	—	



Свойства шестичленных гетероциклических соединений приведены в табл. 1. При изучении зависимости выхода шестичленных циклоорганосилоксанов от степени завершенности реакции было найдено, что максимальный выход достигается при завершенности реакции конденсации пента-(алкиламино)-трифенилтрисилоксанов на 20—30%. Высокий выход циклических органосилоксанов, достигающий в отдельных случаях 82—84% (см. табл. 1), показывает, что реакции циклизации — основной процесс при гомоконденсации изученных полтаминофенилсилоксанов.

С целью характеристики структуры циклоорганосилоксановых соединений были изучены их и.к. спектры (табл. 3). Наиболее интересной является полоса, соответствующая валентным колебаниям силозановой связи, положение которой весьма чувствительно к изменению размера цикла и особенно сильно — к типу заместителя на азоте. При переходе от шестичленных к восьмичленным циклосилоксанам отмечается тенденция к смещению этой полосы в область больших частот. Ранее аналогичная зависимость отмечена для циклосилазанов (⁵, ⁶) и для циклосилоксанов (¹, ³).

Из приведенных данных видно, что с увеличением цепи алкильного радикала на азоте от метила к пропилу и циклогексилу происходит смещение полосы поглощения, соответствующей $\nu_{\text{as}} \text{Si—N—(Si)}$, от 911 до 954 cm^{-1} для ряда шестичленных циклоорганосилоксанов, и от 921—943 до 957 cm^{-1} для восьмичленных циклов. Смещение этой полосы поглощения в область больших частот соответствует усилению связи



за счет увеличения $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия, характерного для химии кремнийорганических соединений. Замена электронодонорного заместителя на азоте (циклогексила) на электроноакцепторный (фенил) приводит к сдвигу полосы, соответствующей $\nu_{\text{as}} \text{Si—N—(Si)}$, от 954 до 910 cm^{-1} .

Для полосы поглощения, соответствующей валентным асимметричным колебаниям силоксановой связи, наблюдается подобный сдвиг в область высоких частот как с увеличением размеров цикла, так и с заменой на азоте нижнего радикала на высший. Так в ряду шестичленных циклоорганосилоксанов $\nu_{\text{as}} \text{Si—O—(Si)}$ сдвигается от 1046 до 1082 cm^{-1} , для восьмичленных органосилоксанов сдвиг этой полосы наблюдается от 1052 до 1084 cm^{-1} . Характерной полосой спектров шестичленных циклов является полоса в области 1022—1030 cm^{-1} , отсутствующая в спектрах восьмичленных циклов. Характер радикала на азоте оказывает также заметное влияние на положение полосы поглощения, соответствующей $\nu_s \text{NH}$, вторичных аминогрупп у кремния. Замена метила на этил или пропил в аминогруппе сдвигает полосу поглощения $\nu_s \text{NH}$ от 3433 до 3414—3415 cm^{-1} в ряду восьмичленных циклических соединений, и от 3425 до 3382 cm^{-1} в ряду шестичленных циклоорганосилоксанов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. G. Murray, R. K. Griffith, J. Org. Chem., 29, 1215 (1964). ² I. G. Murray, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., 6, 163 (1965). ³ R. P. Bush, N. C. Lloyd C. A. Reage, J. Chem. Soc. A, 1970, № 9, 587. ⁴ Р. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. В. Власова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 12. ⁵ К. Андрианов, G. V. Kotrelev, J. Organomet. Chem., 7, № 2, 217 (1967). ⁶ G. Kannengisser, F. Damm, A. Deluzarche, Bull. Soc. chim. France, 1969, № 3, 894.