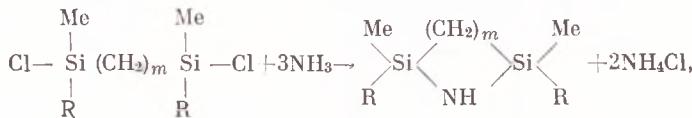


Академик К. А. АНДРИАНОВ, Г. В. КОТРЕЛЕВ, А. М. КОНОНОВ,  
И. М. ПРУДНИК

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИСИЛАЗАЦИКОАЛКАНОВ

В литературе нет данных о карбоцикlosилазанах. Между тем синтез и исследование свойств такого класса соединений, безусловно, представляет теоретический интерес. Нами получены дисилазациклоалканы путем реакции аммонолиза  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(диорганихлорсилил)-алканов:



где  $m=1, 2, 3$ , R—Me, Ph, в результате которой получены метил-(фенил)-дисилазацикlopентаны и циклогексаны II—VI (табл. 1). Аммонолиз бис-(диметилхлорсилил)-метана не приводит к образованию четырехчленного цикла — тетраметилдисилазацикlobутана даже в жидким амиаке и из реакционной смеси выделен только восьмичленный карбосилазан I.

В И.-К. спектрах синтезированных соединений найдены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей Si—N—Si и N—H. В I эти полосы имеют нормальное значение волновых чисел и не отличаются от восьмичленных органоцикlosилазанов (<sup>1</sup>). В соединениях II—V полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям Si—N—Si-связи, сдвинуты в сторону меньших волновых чисел по сравнению с шестичленными органоцикlosилазанами. Такое изменение может быть связано с уменьшением валентного угла  $\angle \text{SiNSi}$  и меньшей делокализацией электронной пары азота в Si—N—Si-связи. Это подтверждается антибатным сдвигом полос поглощения, характерных для валентных колебаний N—H-связей. При этом заметное влияние на сдвиги полос оказывают электроотрицательные группы на атоме кремния, аналогичное тому, которое имеет место в обычных органоцикlosилазанах (<sup>1</sup>). Таким образом, уже на основании данных И.-К. спектров можно ожидать понижения реакционной способности этих соединений по сравнению с альтернантными органоцикlosилазанами в реакции каталитической поликонденсации (<sup>2, 3</sup>), которая протекает без раскрытия цикла и сопровождается замещением органических групп на атоме кремния нуклеофильными частицами. Действительно, оказалось, что карбосилазаны с метильными группами на атоме кремния инертны к действию нуклеофильных реагентов, а метил-фенильные дисилазациклоалканы превращаются в полимеры в присутствии

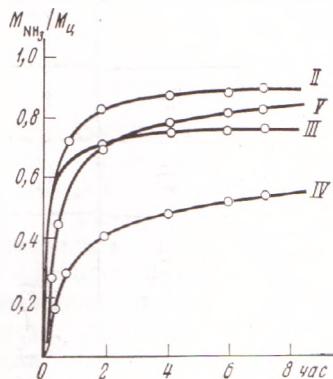


Рис. 1. Кривые выделения  $\text{NH}_3$  при взаимодействии дисилазациклоалканов с 1,5-дигидрокси-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксаном. Цифры у кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1

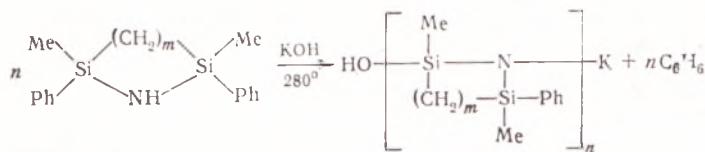
Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм рт. ст. (т. пп., °C)	$n_{D}^{20}$	$d_{4}^{20}$
I $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\overset{\text{NII}}{\text{SiMe}_2}}{\text{SiMe}_2}}$	82	86—88/1 (31,5—33)	—	—
II $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})_2\text{NH}$	73	136—138/760	1,4392	0,8488
III $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{NH}$	75	98—99/3	1,5141	0,9611
IV $\text{MePhSiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{NH}$	78	135/3	1,445	1,0425
V $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{NH}$	76	158—160/760	1,4437	0,8562
VI $\text{MePhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{NH}$	77	145—146/1 (35,0—35,5)	—	—
VII $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{NSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2]_2$	91	162—164/1 (51—53)	—	—

При меч ани е. Цифры над чертой — найдено, под чертой вычислено.

Таблица 1

MR	И.-к. спектр, см <sup>-1</sup>		Я.м.р. спектр, $\delta\text{CH}_3$ , м.д.	Формула	C, %	H, %	Si, %	N, %
	v(SiNSi)	v(NH)						
—	943	3386	0,06	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	44,30 41,31	10,37 10,40	38,59 38,65	9,82 9,64
49,29	890	3442	0,04	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> Si <sub>2</sub> N	45,10 45,21	10,68 10,75	35,21 35,25	8,73 8,79
69,05	924	3436	0,12	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Si <sub>2</sub> N	59,69	8,53	25,11	6,23
69,10			0,16		59,68	8,53	25,11	6,33
88,51	922	3418	0,35	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> Si <sub>2</sub> N	67,28	7,39	19,57	4,40
88,74			0,43		67,77	7,47	19,81	4,94
53,86	914	3394	0,02	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> Si <sub>2</sub> N	48,43	10,86	32,11	8,16
53,73					48,47	10,99	32,41	8,08
—	930	3362	0,36 0,38	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> Si <sub>2</sub> N	68,73 68,62	7,72 7,79	19,00 18,88	4,44 4,71
—	900 958 975		0,09 0,11	C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	47,20 46,88	10,52 10,49	36,56 36,55	6,44 6,08

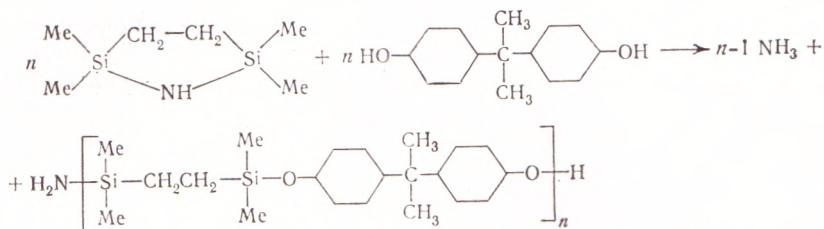
вии 1% KOH при относительно высокой температуре по схеме:



где  $m = 2, 3$

Данные элементного анализа и отсутствие полос поглощения, характерных для N—H-связей в ИК спектре полимеров, подтверждают приведенную выше структуру элементарного звена макромолекулы. Они хорошо растворимы в органических растворителях, имеют вязкость 1% раствора в толуоле 0,1 и температуру стеклования  $\sim 50^\circ$ .

Для оценки реакционной способности дисилазациклоалканов нами изучались реакции с ароматическими и кремнийорганическими диолами и электрофильными реагентами, которые приводят к раскрытию кольца по Si—N-связи. Соединение II легко реагирует с дифенилолпропаном при  $80^\circ$  в среде диоксана по уравнению:



Полученный полимер имел характеристическую вязкость в толуоле 0,7 и температуру стеклования  $\sim 15^\circ$ . Реакция с 1,5-дигидрокси-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксаном приводит к образованию жидких олигомеров. Конверсия по аммиаку и скорость реакции в этом случае сильно зависит от структуры дисилазациклоалкана (рис. 1). Наименьшая скорость наблюдается для пятичленного цикла V вследствие стабилизирующего индукционного влияния на Si—N—Si-связь фенильных групп на атоме кремния.

Взаимодействие дисилазациклоалканов с солями аммония и меди должно протекать по механизму, аналогичному для органоциклосилазанов. Было показано, что реакция эта осложняется образованием третичного атома азота, в результате чего образуется циклонинейная структура молекулы полимера (<sup>4, 5</sup>). Однако соотношение удельных весов реакции раскрытия цикла и реакции циклизации, приводящей к образованию третичного атома азота, не было установлено. Проведенные нами опыты показали, что при взаимодействии II с каталитическим количеством сульфата аммония или солей меди на три молекулы исходного цикла выделяется одна молекула аммиака и образуется соединение VII с двумя атомами третичного азота. Выделение аммиака наблюдается также для шестичленного цикла V, хотя реакция в этом случае идет медленно. В ИК спектре соединения VII полоса поглощения, характерная для валентных колебаний Si—N—Si-связи, в пятичленном цикле сдвинута на  $10 \text{ cm}^{-1}$  в сторону больших волновых чисел по сравнению с исходным циклом и появляются две новые полосы, связанные с валентными колебаниями экзоциклических Si—N—Si-связей. Сдвиг полосы в сторону больших волновых чисел обусловлен большим значением внешних валентных углов. Высокий выход этого соединения свидетельствует о его стабильности к действию электрофильных реагентов за счет пониженной электронной плотности на атоме азота.

Из рассмотренных результатов видно, что способность дисилазациклоклаканов к раскрытию цикла с разрывом Si—N-связи в большей степени определяется не размером карбосилазанового кольца, а электронной плотностью на атоме азота.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Андрианов, В. П. Базов, Г. В. Котрелев, ДАН, т. 176, 579 (1967). <sup>2</sup> К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., т. 4, 691 (1964). <sup>3</sup> К. А. Andrianov, B. A. Ismailov et al., J. Organomet. Chem., v. 3, 129 (1965). <sup>4</sup> К. А. Андрианов, А. М. Кононов, И. М. Прудник, Химия и химич. технол., т. 16, 7, 1099 (1973). <sup>5</sup> E. F. Rochow, Monatsch. Chem., B. 959, 750 (1964).