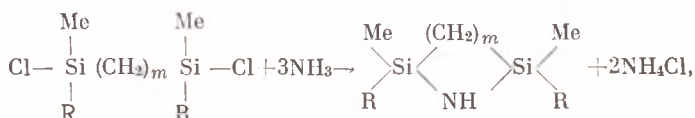


Академик К. А. АНДРИАНОВ, Г. В. КОТРЕЛЕВ, А. М. КОНОНОВ,
И. М. ПРУДНИК

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИСИЛАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ

В литературе нет данных о карбосилазанах. Между тем синтез и исследование свойств такого класса соединений, безусловно, представляет теоретический интерес. Нами получены дисилазаациклоалканы путем реакции аммолиза α , ω -бис-(диорганохлорсил)-алканов:



где $m=1, 2, 3$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$, в результате которой получены метил-(фенил)-дисилазаациклопентаны и циклогексаны II–VI (табл. 1). Аммонолиз бис-(диметилхлорсил)-метана не приводит к образованию четырехчленного цикла — тетраметилдисилазаациклобутана даже в жидком аммиаке и из реакционной смеси выделен только восьмичленный карбосилазан I.

В и.к. спектрах синтезированных соединений найдены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ и $\text{N}-\text{H}$. В I эти полосы имеют нормальное значение волновых чисел и не отличаются от восьмичленных органоциклосилазанов ⁽¹⁾. В соединениях II–V полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ -связи, сдвинуты в сторону меньших волновых чисел по сравнению с шестичленными органоциклосилазанами. Такое изменение может быть связано с уменьшением валентного угла $\angle \text{SiNSi}$ и меньшей делокализацией электронной пары азота в $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ -связи. Это подтверждается антибатным сдвигом полос поглощения, характерных для валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ -связей. При этом заметное влияние на сдвиги полос оказывают электроотрицательные группы на атоме кремния, аналогичное тому, которое имеет место в обычных органоциклосилазанах ⁽¹⁾. Таким образом, уже на основании данных и.к. спектров можно ожидать понижения реакционной способности этих соединений по сравнению с альтернативными органоциклосилазанами в реакции каталитической поликонденсации ^(2, 3), 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 метилфенильные дисилазаациклоалканы превращаются в полимеры в присутствии

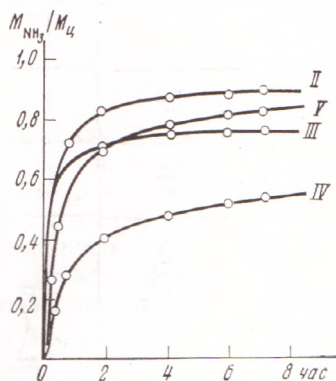


Рис. 1. Кривые выделения NH_3 при взаимодействии дисилазаациклоалканов с 1,5-дигидрокси-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксаном. Цифры у кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1

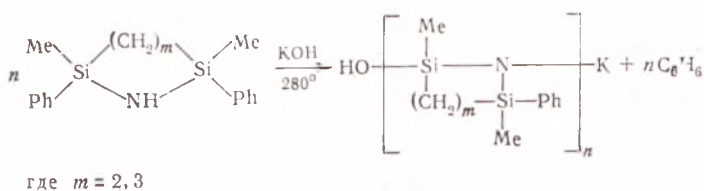
Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм рт. ст. (т. пл., °С)	n_D^{20}	d_4^{20}
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{NH} \\ \qquad \qquad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2 \end{array}$	82	86—88/1 (31,5—33)	—	—
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})_2\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \end{array}$	73	136—138/760	1,4392	0,8488
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \end{array}$	75	98—99/3	1,5141	0,9611
$\begin{array}{c} \text{MePhSiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \end{array}$	78	135/3	1,445	1,0425
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \end{array}$	76	158—160/760	1,4437	0,8562
$\begin{array}{c} \text{MePhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \end{array}$	77	145—146/1 (35,0—35,5)	—	—
$\begin{array}{c} [\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{NSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2]_2 \\ \qquad \qquad \qquad \end{array}$	91	162—164/1 (51—53)	—	—

Примечание. Цифры над чертой — найдено, под чертой вычислено.

Таблица 1

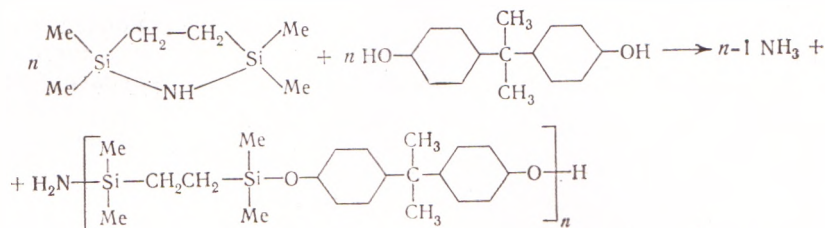
MR	И.-к. спектр, см ⁻¹		Я.м.р. спектр, δCH_3 , м.д.	Формула	C, %	H, %	Si, %	N, %
	$\nu(\text{SiNSi})$	$\nu(\text{NH})$						
—	943	3386	0,06	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Si}_4\text{N}_2$	$\frac{41,30}{41,31}$	$\frac{10,37}{10,40}$	$\frac{38,59}{38,65}$	$\frac{9,82}{9,64}$
$\frac{49,29}{49,10}$	890	3442	0,04	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Si}_2\text{N}$	$\frac{45,10}{45,21}$	$\frac{10,68}{10,75}$	$\frac{35,21}{35,25}$	$\frac{8,73}{8,79}$
$\frac{69,05}{69,10}$	924	3436	$\frac{0,12}{0,16}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Si}_2\text{N}$	$\frac{59,69}{59,68}$	$\frac{8,53}{8,53}$	$\frac{25,11}{25,11}$	$\frac{6,23}{6,33}$
$\frac{88,51}{88,74}$	922	3418	$\frac{0,35}{0,43}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Si}_2\text{N}$	$\frac{67,28}{67,77}$	$\frac{7,39}{7,47}$	$\frac{19,57}{19,81}$	$\frac{4,40}{4,94}$
$\frac{53,86}{53,73}$	914	3394	0,02	$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{Si}_2\text{N}$	$\frac{48,43}{48,47}$	$\frac{10,86}{10,99}$	$\frac{32,11}{32,41}$	$\frac{8,16}{8,08}$
—	930	3362	$\frac{0,36}{0,38}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Si}_2\text{N}$	$\frac{68,73}{68,62}$	$\frac{7,72}{7,79}$	$\frac{19,00}{18,88}$	$\frac{4,44}{4,71}$
—	900 958 975		$\frac{0,09}{0,11}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Si}_6\text{N}_2$	$\frac{47,20}{46,88}$	$\frac{10,52}{10,49}$	$\frac{36,56}{36,55}$	$\frac{6,44}{6,08}$

внн 1% КОН при относительно высокой температуре по схеме:



Данные элементного анализа и отсутствие полос поглощения, характерных для N—H-связей в и.к. 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° 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 органоциклоспланов. Было показано, что реакция эта осложняется образованием третичного атома азота, в результате чего образуется циклолинейная структура молекулы полимера (⁴, ⁵). 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 и.к. спектре соединения VII полоса поглощения, характерная для валентных колебаний Si—N—Si-связи, в пятичленном цикле сдвинута на 10 см^{-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 дисилазацикло-
алканов к раскрытию цикла с разрывом Si—N-связи в большей степени
определяется не размером карбосилазанового кольца, а электронной плот-
ностью на атоме азота.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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