

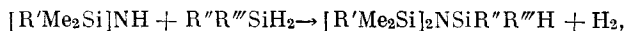
Академик К. А. АНДРИАНОВ, М. И. ШКОЛЬНИК, Ж. С. СЫРЦОВА,
К. И. ПЕТРОВ, В. М. КОНЫЛОВ, М. Г. ЗАЙЦЕВА,
Е. А. КОРОЛЕВА

О ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАЗАНОВ С ОРГАНОСИЛАНАМИ

Изучение реакции дегидроконденсации органосилазанов с органосиланами представляет значительный интерес, так как в результате этой реакции возможно образование разветвленных и циклических органосилазанов, содержащих в своем составе атом азота, связанный с тремя атомами кремния (¹⁻³).

В настоящей работе проводилось исследование реакции дегидроконденсации органосилазанов с органосиланами с целью изучения направленности данной реакции в сторону образования соединений заданной структуры.

Реакции дегидроконденсации проводились в присутствии 1% триметилсиланолята калия. При исследовании реакции гексаметилдисилазана с метилфенилсиланом и фенилсиланом и 1,3-дигидротетраметилдисилазана с метилфенилсиланом, дифенилсиланом и фенилсиланом было найдено, что реакция идет по одной группе Si—H и приводит к образованию трисилиламинов по следующей схеме:

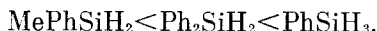


где $R'=H$, $R''=Me$, $R'''=Ph$ (III); $R'=Me$, $R''=Me$, $R'''=Ph$ (I);

$R''=R'''=Ph$ (IV); $R''=Ph$, $R'''=H$ (II).

$R'=Ph$, $R'''=H$ (V).

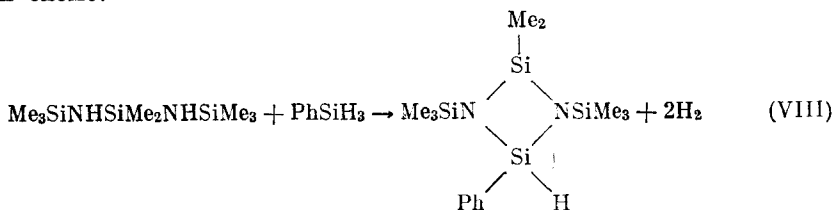
Все реакции проводились в интервале температур 20–80°. По реакционной способности использованные органосиланы можно расположить в следующей последовательности:



Для выяснения влияния атома водорода, связанного с атомом кремния, на реакционную способность группы N—H в органосилазанах была изучена реакция гексаметилдисилазана, 1-гидропентаметилдисилазана и 1,3-дигидротетраметилдисилазана ($C=1,0$ мол/л) с дифенилсиланом ($C=1,5$ мол/л) в присутствии триметилсиланолята натрия ($C=0,02$ мол/л). Из рис. 1 видно, что по мере замещения метильной группы у атома кремния на водород происходит увеличение реакционной способности группы N—H. Это можно объяснить тем, что водород является более сильным электроноакцепторным заместителем, чем метильная группа, что приводит к увеличению положительного заряда на атоме водорода группы N—H. Константы скоростей имеют следующие величины: $1,08 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек для гексаметилдисилазана, $8,23 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек для 1-гидропентаметилдисилазана и $5,48 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек для 1,3-дигидротетраметилдисилазана. Из рис. 2 видно, что $\lg k$ имеет линейную зависимость от числа атомов водорода, стоящих у атома кремния, в органосилазане. Это указывает на аддитивный вклад атомов водорода в реакционную способность группы N—H.

Реакция дегидроконденсации может быть использована также для направленного синтеза органосилазанов четырех- и шестичленной цикличе-

ской структуры. Так, реакцией октаметилтрисилазана с фенилсиланом был получен 1,3-бис-(триметилсилил)-2,2-диметил-4-фенилциклодисилазан по следующей схеме:



Эта реакция идет в две стадии. При 100° за 25 мин. выделяется 50% от теоретического количества водорода. Остальное количество водорода выделилось при нагревании реакционной смеси до 160°.

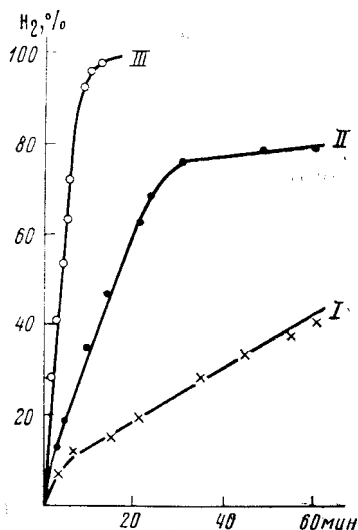


Рис. 1

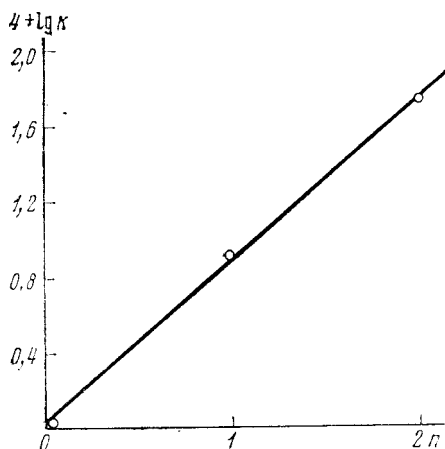
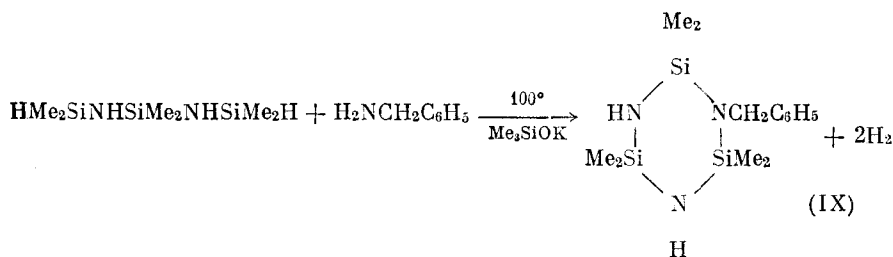


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества выделившегося водорода от времени реакции при взаимодействии гексаметилдисилазана (I), 1-гидропентаметилдисилазана (II) и 1,3-дигидротетраметилдисилазана (III) с дифенилсиланом

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от числа атомов водорода, стоящих у атома кремния в органо-дисилазанах

1,5-дигидрогексаметилтрисилазан взаимодействует с бензиламином при мольном соотношении реагентов 1 : 1 с образованием N-бензилгексаметилпиклотрисилазана:



Для идентификации полученных соединений по стандартной методике на приборе UR-20 были записаны и.-к. спектры поглощения. Отнесение полос в и.-к. спектрах проведено на основании данных (4-6). Интерпретация спектров подтверждает предполагаемые структуры для соединений.

Свойства и элементный состав синтезированных соединений

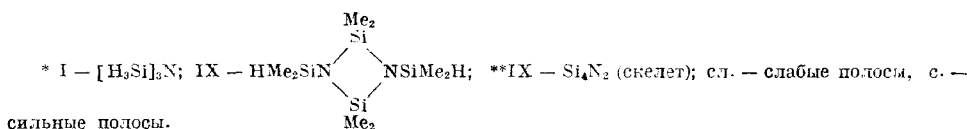
Соединение	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		C, %		H, %		N, %		Si, %	
				найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.
I. $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NSiMePhH}$	100/1	1,4980	0,9282	88,92	89,58	—	55,51	—	9,60	4,58	4,95	30,31	30,05
II. $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NSiPhH}_2$	87/1	1,4797	0,9489	82,17	82,59	53,49	53,93	9,21	9,36	5,46	5,24	31,38	31,46
III. $[\text{HMe}_2\text{Si}]_2\text{NSiMePhH}$	70/1	1,4934	0,9178	80,17	80,84	52,63	52,17	9,42	9,09	5,63	5,53	32,29	33,20
IV. $[\text{HMe}_2\text{Si}]_2\text{NSiPh}_2\text{H}$	157/1	1,5420	0,9821	100,71	100,79	60,96	60,91	8,23	7,93	4,40	4,44	25,97	26,61
V. $[\text{HMe}_2\text{Si}]_2\text{NSiPhH}_2$	85/3	1,4938	0,9117	76,50	76,47	50,13	50,21	8,83	8,86	5,85	5,86	35,22	35,14
VI. $[\text{HMe}_2\text{SiNH}]_2\text{SiMe}_2$	172	1,4291	0,8396	63,25	63,02	34,87	34,91	10,71	10,67	13,75	13,59	40,49	40,72
VII. $\text{Me}_3\text{SiN} \begin{array}{l} \diagup \text{SiMe}_2\text{H} \\ \diagdown \text{SiPh}_2\text{H} \end{array}$	144/1	1,5390	0,9869	104,59	105,03	—	61,95	—	8,25	4,16	4,22	25,03	25,55
VIII. $\text{Me}_3\text{SiN} \begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \text{Si} \\ \diagup \text{NSiMe}_3 \\ \diagdown \text{Si} \\ \diagup \text{Ph} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	147/5	1,4794	—	—	—	49,74	49,65	8,60	8,84	8,13	8,28	33,51	33,32
IX. $\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \text{Si} \\ \diagup \text{HN} \\ \diagdown \text{NBz} \\ \text{Me}_2\text{Si} \quad \text{SiMe}_2 \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	138/5	1,5063	1,0041	91,51	91,38	51,02	50,43	8,68	8,72	13,64	13,58	26,71	27,22

Наиболее сложной для интерпретации является область 800–900 см^{-1} , где могут проявляться частоты валентных колебаний Si—N-связей различного типа и деформационные колебания группы Si—H. Достоверность предполагаемого нами отнесения основывается на рассмотрении и.-к. спектров соединений данных типов (⁴⁻⁶) и привлечении дополнительных результатов расчета нормальных колебаний цикла Si_4N_2 (IX, табл. 2) (⁵).

Таблица 2

Положение максимумов полос поглощения в и.-к. спектрах соединений I–V, VII и VIII в см^{-1}

Отнесение	I *	I	II	III	IV	V	VII	VIII	IX *	IX **	Отнесение
Si—N	522 575 598	475	420 473	467	440 470 490			473	420	424 453 476	Si—N
$\delta\text{Si—H}$	835 868 875		613		505 835	627 835	835		622		
$\nu\text{Si—H}$	868 875 893 923 985	845 880 900 923 974	850 883 900 940	850 883 910 976	880 910 976	870 910 932 992	915 950 987	880	875 905	884	$\nu\text{Si—N—Si}$
$\nu\text{Si—H}$	2180	2155	2155	2155	1036 сл. 2140	1036 сл. 2140	1036 сл. 2140	1035 с. 2140	1050 с. 2120	1029 с.	Si_4N_2



Поэтому к $\delta\text{Si—H}$ отнесены полосы при 835 см^{-1} , а поглощение в области 880–1000 см^{-1} считается обусловленным симметричными и асимметричными колебаниями связей Si—N. В спектре циклического соединения VIII, по сравнению с соединениями I–V, VII, появляется интенсивная полоса 1035 см^{-1} и 1050 см^{-1} в соединении VIII, обусловленная валентными колебаниями Si—N-связей, не включенных в цикл.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Fink, *Helv. chim. acta*, v. 49, 1408 (1966). ² W. Fink, *Helv. chim. acta*, v. 51, 954 (1968). ³ К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили и др., *ДАН*, т. 176, 85 (1967). ⁴ H. Kriegsmann, W. Förgser, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, B. 298, 213 (1959). ⁵ G. Burger, E. Boryusch, P. Geymayer, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, B. 349, 124 (1967). ⁶ W. Fink, *Helv. chim. acta*, v. 52, 2261 (1969).