

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64 : 541.1'128

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИСПИРОЦИКЛОСИЛАОРГАНОАЗАНОВ

*К. А. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов,  
Л. С. Исакова, Н. А. Сидоренко*

Исследована реакция термической поликонденсации тетраалкил(арил)аминосиланов. Показано, что процесс сопровождается циклизацией и в зависимости от органического радикала у атома азота приводит к образованию полимеров спироциклической или пространственной поликлинической структуры. Исследована термическая и термоокислительная стабильность полимеров и показано влияние органического радикала у атома азота на ход процесса деструкции. Для получения исходных тетраалкил(арил)аминосиланов изучена реакция аминолиза четыреххлористого кремния органическими аминами.

Из литературы известно, что реакции, приводящие к образованию органосилазанов, в очень сильной степени осложняются процессами циклизации. Это наблюдается в случае аммонолиза и аминолиза ди- и трифункциональных органохлорсиланов [1, 2] и в случае реакции термической конденсации органо-трист-[алкил(арил)амино]силанов [3, 4]. Ранее было показано, что реакция термической конденсации тетраалкил(арил)-аминосиланов также сопровождается процессом полициклизации и приводит к образованию полиспироциклоцилосиляоргансилазанов, т. е. кремний-азотсодержащих полимеров со спироциклическими главными цепями молекул [5-7]. В настоящей статье изложены результаты дальнейших исследований в этом направлении.

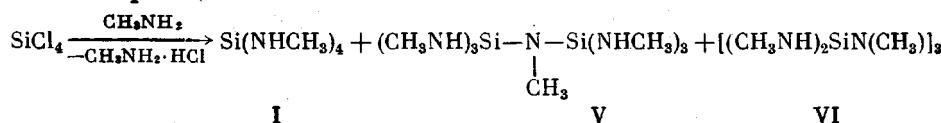
Для синтеза исходных тетраалкил(арил)аминосиланов нами была использована реакция  $\text{SiCl}_4$  с первичными органическими аминами



где R=CH<sub>3</sub> (I), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (III) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IV).

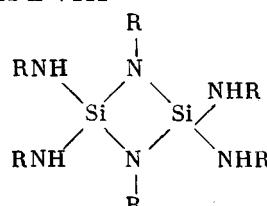
Реакция протекает достаточно легко и соответствующие тетразамещенные аминосиланы могут быть получены с хорошими выходами. Взаимодействие  $\text{SiCl}_4$  с метиламином в сильной степени осложняется процессами конденсации. Тетраметиламиносилан был выделен с выходом 48% только при условии быстрого отделения осадка солянокислого метиламина после проведения процесса и осуществления фракционной разгонки при пониженном давлении. Однако и в этом случае из реакционной смеси выделены продукты конденсации — N-метил-гекса-(метиламино)дисилазан (V) и N, N', N''-тритметил-гекса-(метиламино)циклотрисилазан (VI). При стоянии реакционной смеси с осадком  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  в течение 15 час. выход I уменьшается до 35% и увеличивается количество продуктов конденсации. Соединения V и VI в одном из опытов были выделены при разделении продуктов реакции дробной кристаллизацией из петролейного эфира. Это свидетельствует о возможности их образования не только за счет конден-

сации при повышенной температуре в процессе перегонки, но и непосредственно в реакции аминолиза



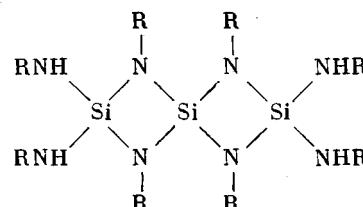
Физические свойства и данные элементного анализа соединений I–VI представлены в таблице; структура соединений подтверждена ИК-спектрами. Все соединения, особенно I, V и VI, весьма чувствительны к гидролизу влагой воздуха.

исследование термической поликонденсации тетраалкил(арил)амино-силанов показало, что реакция идет с образованием полимеров, причем в начальной фазе конденсации они растворимы, и только при высоких степенях конверсии наблюдается переход в неплавкое и нерастворимое состояние. Конденсация тетрафункциональных соединений с образованием растворимых продуктов указывает на протекание процесса поликлизации. С целью более детального изучения этой реакции и выяснения структуры образующихся продуктов в ряде опытов при малых степенях конверсии из реакционной смеси были выделены и идентифицированы промежуточные продукты конденсации — тетра-[алкил(арил)амино]-N,N'-диалкил(арил)-аминоциклогексилициланы VII и VIII



(R=H-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VII) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII))

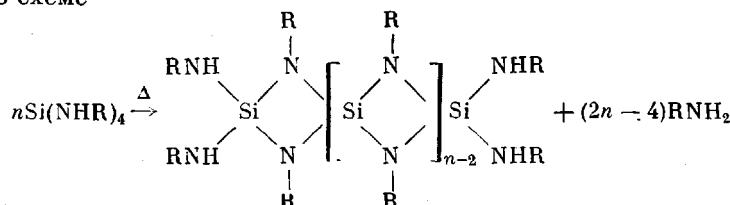
и бис-[2,4-диалкил(арил)-3,3-диалкил(арил)аминоциклогексилазо]-спиро-силаны IX и X



(R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (IX) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X))

Физические свойства и данные элементного анализа соединений VII—X представлены в таблице.

Образование растворимых продуктов при глубоких степенях конверсии, а также выделение продуктов VII—X показывает, что реакция конденсации тетра-(*n*-бутиламино)-(III) и тетрафениламиносилана (IV) протекает по схеме



с образованием полиспироциклоорганаазанов.

Полученные полимеры были вазелиноподобными ( $R=n-C_4H_9$ ) или твердыми ( $R=C_6H_5$ ) веществами, растворимыми в бензоле, толуоле и имею-

**Физические свойства и данные элементного анализа соединений I—X**

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/tor	Т. пл., °C ( $d_4^{20}$ , g/cm³)	$n_D^{20} (MR_D^*)$	M *	Элементный анализ, % *				
						C	H	N	Si	H в NH
I	48	104–105/75	35–37	—	135/148	32,47 32,40	11,24 10,88	37,48 37,78	—	2,66 2,72
II **	82	67/0,4	(0,8890)	1,4400 (60,70/60,20)	195/204	47,18 47,01	11,76 11,84	27,16 27,41	13,70 13,74	—
III	70	113–116/0,1	(0,8709)	1,4500 (97,60/97,24)	295/317	60,67 60,70	12,08 12,73	47,80 47,70	9,58 8,87	1,31 1,27
IV ***	72	282–288/2	140–141	—	390/397	—	—	13,74 14,43	—	1,04 1,02
V	—	119/1,5	(1,0322)	1,4700 (71,79/73,13)	250/265	30,80 31,67	9,97 10,25	37,54 36,93	23,72 21,16	2,24 2,28
VI	—	163/1,5	113–115	—	340/352	27,50 30,74	8,54 9,46	34,49 35,84	24,82 23,96	1,78 1,72
VII	—	188–195/1	—	1,4640	440/487	—	—	17,94 17,26	11,60 11,54	0,85 0,83
VIII	—	—	206–208	—	590/607	—	—	13,88 13,85	—	0,68 0,66
IX	—	216–217/1	—	1,4690	620/657	—	—	17,05 17,05	—	0,64 0,61
X	—	—	247–251	—	850/817	70,29 70,55	5,43 5,43	13,27 13,71	10,43 10,31	0,49 0,49

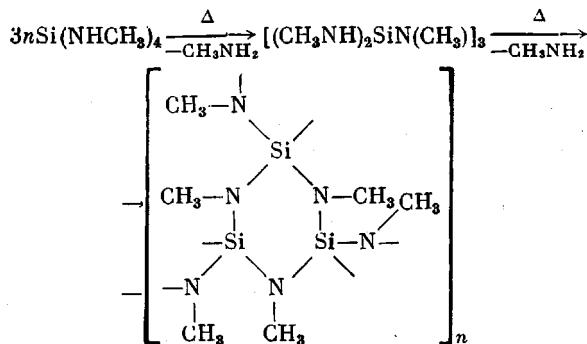
\* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

\*\* Лит. данные [8]: т. кип. 102°/20 tor.

\*\*\* Лит. данные [9]: т. пл. 137—138°.

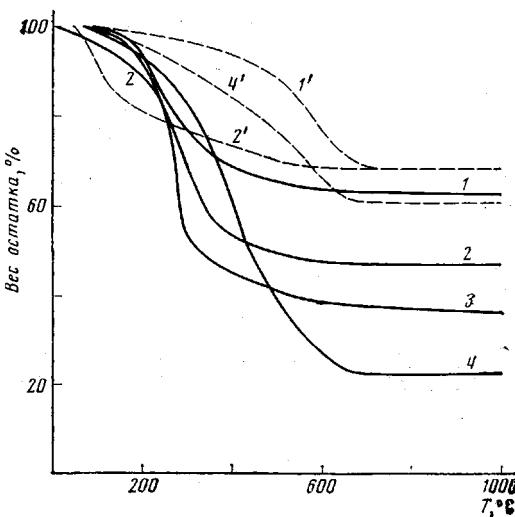
щими удельную вязкость 1%-ного раствора в пределах 0,10–0,16. Лишь при высоких степенях конверсии полимеры переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Конденсация соединения I протекает значительно легче при температурах от 150° и выше; при постепенном подъеме температуры ее удается провести на 50% по выделившемуся амину, при этом образуется бесцветный стеклоподобный, хрупкий, плавкий и растворимый олигомер с  $\eta_{D}^2$  1%-ного раствора в бензоле 0,02; при дальнейшем нагревании олигомер теряет растворимость. Продукты конденсации соединения I весьма чувствительны к гидролизу: даже при контакте с влагой воздуха происходит образование на их поверхности белой пленки и они теряют плавкость и растворимость. При малых степенях конверсии I из реакционной смеси разгонкой был выделен шестичленный силазановый цикл VI. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс конденсации соединения I протекает по схеме



Из приведенной схемы видно, что процесс также сопровождается циклизацией с образованием вначале шестичленного силазанового цикла, который участвует в дальнейшей конденсации за счет своих шести функциональных групп с образованием, по-видимому, поликлинических продуктов.

При сравнении склонности тетраалкил(арил)ами и осилланов I–IV к реакции конденсации было отмечено, что легче всего конденсируется I и最难 IV. Органический радикал у атома азота оказывает существенное влияние на структуру образующегося полимера: наличие пространственноемких радикалов  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$  способствует образованию четырехчленных циклов и, соответственно, полимера, построенного из четырехчленных циклов, связанных друг с другом тетрафункциональным атомом кремния. Наличие метильного радикала у атома азота приводит к образованию циклов большего размера, в частности шестичленных, которые дальше, соединяясь друг с другом, превращаются в полимер пространственной структуры. Попытки выделения разгонкой индивидуальных соединений из продуктов конденсации соединения II при



ТГА полимеров на воздухе (1–4) и в атмосфере гелия (1', 2', 4'). Полимеры получены на основе соединений I ( $1, 1'$ ), II ( $2, 2'$ ), III ( $3$ ) и IV ( $4, 4'$ )

малых степенях конверсии не увенчались успехом. Это не дает возможности однозначно приписать образующемуся полимеру спироциклическую или пространственную полициклическую структуру. Вероятнее всего происходит образование фрагментов и той и другой структуры.

Представляло интерес изучить термическую и термоокислительную деструкцию полученных полимеров, для чего нами был осуществлен термогравиметрический анализ на воздухе и в инертной среде (рисунок). Анализу подвергали полимеры, полученные конденсацией соответствующего мономера до максимально достижимой конверсии по выделившемуся амину; их измельчали и вакуумировали при  $250^{\circ}$  и остаточном давлении 0,02 тор в течение 2 час.

Для сравнения нами были получены полимеры конденсацией соединений VII—X, которые были также подвергнуты ТГА. Обращает на себя внимание тот факт, что температуры начала разложения полимеров на воздухе весьма низки; в инертной атмосфере они несколько выше. На весь ход процесса деструкции, в том числе на температуру начала разложения и конечное значение потерь в весе существенное влияние оказывает вид органического радикала у атома азота. Конечные значения потерь в весе при ТГА на воздухе с точностью до нескольких процентов соответствуют окислению полимера до  $\text{SiO}_2$ . Рентгенофазовый анализ показывает, что продуктом термоокислительной деструкции является аморфная двуокись кремния со структурой  $\alpha$ -кристобалита. По данным элементного анализа образцов полимеров до и после деструкции весь кремний остается в продуктах деструкции. Потери в весе полимеров в инертной среде значительно меньше, что свидетельствует о карбонизации полимера в процессе деструкции. Кривые (они на рисунке не приведены), характеризующие процессы термической и термоокислительной деструкции полимеров на основе соединений VII—X с точностью до 5—7 вес. %, совпадают с кривыми полимеров из III и IV, что, по нашему мнению, свидетельствует об идентичности структуры полимеров, полученных как непосредственно при конденсации тетраалкил(арил)аминосиланов, так и при конденсации соответствующих циклических и спироциклических соединений.

**Получение I.** В раствор метиламина, взятого с 25%-ным избытком, в петролейном эфире (ПЭ) медленно вводили раствор  $\text{SiCl}_4$  в ПЭ при температуре не выше  $-15^{\circ}$ . После окончания прикарпывания смесь перемешивали при  $20^{\circ}$  2 часа, осадок  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$  отфильтровывали, ПЭ удаляли в вакууме водоструйного насоса. Фракционной перегонкой при пониженном давлении выделен I, который перекристаллизовали из ПЭ. Кубовой осадок — белое вазелиноподобное вещество; после растворения в бензоле и охлаждения из него выделено соединение VI.

При аналогичном проведении синтеза, но в течение 15 час. после удаления ПЭ фракционной разгонкой выделены I, V и VI. В случае частичного удаления ПЭ сначала выпадали кристаллы I; после дальнейшего удаления растворителя выпадали кристаллы VI; после полного удаления кристаллических фракций и растворителя осталась бесцветная жидкость, которая была идентифицирована как V. ИК-спектры,  $\text{cm}^{-1}$ : I — 775, 798, 820 (N-Si-N); 1105 (C-N); 3434 (N-H); V — 920, 950 (Si-N-Si); 1100 (C-N); 3400 (N-H); VI — 950 (Si-N-Si); 1090 (C-N); 1207 (N-H).

**Получение II, III, V** осуществляли по одинаковой методике при введении раствора  $\text{SiCl}_4$  в ПЭ в раствор амина в ПЭ при  $-5^{\circ}$  для этиламина,  $25^{\circ}$  для  $n$ -бутиламина и  $40^{\circ}$  для анилина. После удаления осадка и растворителя в вакууме водоструйного насоса фракционной разгонкой выделены II, III, IV. Кристаллическая структура IV доказана рентгеноструктурным анализом. ИК-спектры,  $\text{cm}^{-1}$ : II — 785, 835 (N-Si-N); 1070 (N-H); 1130 (C-N); 3415 (N-H); III — 790, 840 (N-Si-N); 1130 (C-N); 3440 (N-H); IV — 905, 940 (N-Si-N); 1240 (N-H); 1283 (C-N); 3385 (N-H).

**Синтез VII и IX.** В колбу загружали III и нагревали при  $300^{\circ}$  в течение 7 час., при этом конверсия по выделившемуся  $n$ -бутиламину составляла 50%. Фракционной разгонкой выделили VII и IX. ИК-спектры,  $\text{cm}^{-1}$ : VII — 790, 840 (N-Si-N); 865, 885 (Si-N-Si); 1120 (C-N); 1185, 3410 (N-H); IX — 790, 840 (N-Si-N); 865, 883 (Si-N-Si); 1110 (C-N); 1190, 3410 (N-H).

**Получение VIII и X.** Соединение IV нагревали при  $300^{\circ}$  до достижения конверсии по выделившемуся анилину 50%. В результате фракционной разгонки выделены кристаллические фракции с т. кип.  $335-350^{\circ}/7 \cdot 10^{-3}$  тор и  $340-355^{\circ}/6 \cdot 10^{-3}$  тор в количестве 17 и 10% от веса исходного IV. После перекристаллизации из бензола

выделены VIII и X. ИК-спектры,  $\text{см}^{-1}$ : VIII - 885, 935 (N-Si-N); 910, 960 (Si-N-Si); 1282 (C-N); 1230, 3330, 3360 (N-H); X - 885, 935 (N-Si-N); 910, 960 (Si-N-Si); 1285 (C-N); 1230, 3330, 3360 (N-H).

Получение VI. Соединение I нагревали при  $190^\circ$  в течение 2,5 час., при этом конверсия по выделившемуся метиламину составляла 25%; фракционной разгонкой выделено соединение VI; выход 14%.

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

Поступила в редакцию  
4 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fessenden, J. S. Fessenden, Chem. Revs, 61, 361, 1961.
2. B. J. Aylett, Preparat. Anorg. Reactions, 2, 93, 1965.
3. W. Fink, Helv. chim. acta, 51, 974, 1968.
4. G. Kannengiesser, F. Damm, Bull. Soc. chim., 1969, 891.
5. K. A. Андрианов, Докл. АН СССР, 191, 347, 1970.
6. K. A. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Авт. свид. 304275, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 17.
7. K. A. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Н. П. Гашникова, М. М. Ильин, Н. А. Сидоренко, Докл. АН СССР, 198, 87, 1971.
8. F. Lengfeld, Amer. Chem. J. 21, 536, 1899.
9. L. Malatesta, Gazz. chim. Ital., 78, 753, 1948; Chem. Abstrs, 43, 4630, 1949.