

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVII

1985

№ 7

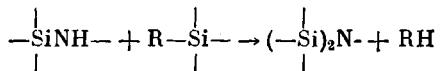
УДК 541.64:547.1'128

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНОСИЛАЗАНОВ С АЛЛИЛЬНЫМИ И БЕНЗИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ У АТОМА КРЕМНИЯ И ИХ СОКОНДЕНСАЦИЯ С ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛАЗАНОМ

*Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В.,
Редкозубова Е. П.*

Изучали конденсацию trimethyltriafunctionalcyclotrisilazane, trimethyltri-phenylcyclotrisilazane, dimethylidiphenylidobenzylcyclotrisilazane и метилфенилбензиламиносилана в присутствии катализитических количеств KOH, Na и NaN(SiMe₃)₂ и их соконденсацию с trimethyltrifenylicyclotrisilazanom. Метилаллил и метилбензилциклосилазаны вступают в реакцию конденсации при >300° с выделением углеводородов и образованием твердых стеклообразных олигомеров. Соконденсация с метилфенильными циклосилазанами протекает при 200–250° с высокой скоростью с преимущественным выделением пропилена и толуола. Подтвержден предложенный ранее радикально-цепной механизм замещения органических групп у атома кремния на силазанильную или силазильную группы.

Каталитическая конденсация органосилазанов протекает через замещение органических групп у атома кремния на силазанильные по схеме



В работе [1] предложен радикальный механизм этой реакции, инициируемой щелочными металлами или амидами и силиламидами щелочных металлов, образующимися в результате взаимодействия органосилазанов с катализитическим количеством щелочи. С целью дальнейшего изучения механизма каталитической конденсации органосилазанов нами выбраны для исследования органоциклоклосилазаны, дисилазаны и аминосиланы с аллильными и бензильными группами у атома кремния, которые при радикальном замещении органических групп на силазанильные ввиду большей устойчивости аллильных и бензильных радикалов по сравнению с метильными, фенильными или винильными должны конденсироваться с преимущественным выделением пропилена или толуола и обладать повышенной реакционной способностью.

Исходные органоциклоклосилазаны получены по схеме



Аммонолиз метилфенилбензилхлорсилана газообразным аммиаком в растворе бензола с последующим кипячением реакционной смеси приводит к образованию соответствующего дисилазана



При проведении аммонолиза в более мягких условиях из реакционной смеси был выделен метилфенилбензиламиносилан. Структура новых соединений подтверждена данными спектров ИК и ЯМР¹Н.

Конденсацию синтезированных органосилазанов изучали в массе в присутствии 1% KOH, Na или NaN(SiMe₃)₂ с улавливанием жидких и газообразных продуктов и последующим их хроматографированием.

Опыты показали, что при нагревании триметилтриаллилциклотрисила-
зана (I) в присутствии 1% KOH при $\geq 300^\circ$ на начальной стадии процес-
са выделяется незначительное количество пропилена, метана и водорода.
Дальнейшее нагревание реакционной массы при 315° в течение 5 ч не
приводит к выделению газообразных продуктов, и после разгонки смеси
был выделен исходный цикл. Если концентрацию KOH увеличить до 2%,
то в тех же условиях наблюдается выделение газообразных продуктов,
в основном пропилена в количестве 0,5 молей пропилена на один моль
исходного цикла, и образование вязких жидкых продуктов в реакционном
сосуде. Увеличение концентрации KOH до 5% приводит к резкому увели-
чению скорости конденсации. Так, примерно в тех же условиях за 1 ч
выделяется 1,8 M пропилена и 0,02 M амиака. При этом образуется не-
растворимый в бензоле стеклообразный продукт с содержанием гель-фрак-
ции 76%.

В случае триметилтрибензилциклотрисилазана (II) конденсация в при-
сутствии 1% KOH начинается только при 300° и идет с выделением толуо-
ла и небольших количеств метана и амиака. Через 3,5 ч наблюдается
образование нерастворимых стеклообразных продуктов с содержанием
гель-фракции 67%. Аналогично реакция протекает в присутствии метал-
лического Na или $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$. Кроме толуола во всех случаях выделяет-
ся 0,3–0,5 M метана, а в жидких продуктах найдены дифенилметан и ди-
фенилэтан.

Для диметилдифенилдибензилдисилазана (III) реакция замещения
углеводородных групп в присутствии каталитических количеств KOH или
Na не происходит до 375° .

Таким образом, из экспериментальных данных видно, что органосила-
заны с аллильными и бензильными группами вступают в реакцию катали-
тической конденсации при более высоких температурах по сравнению
с диметил-, метилфенил- и метилвинилцикlosилазанами. Если для послед-
них реакция замещения углеводородных групп начинается при 180° и при
 200° протекает с высокой скоростью (I), то для соединения II необходи-
ма температура 300° , а для I, кроме того, требуется значительное увели-
чение количества катализатора.

Исходя из радикального механизма каталитической конденсации орга-
носилазанов естественно было предположить, что такое изменение реак-
ционной способности изучаемых соединений связано не с самим
замещением органических групп на цикlosилазильную, а, возможно,
с трудностью инициирования или с высокой скоростью реакций обрыва
цепи в процессе конденсации. Для проверки высказанных предположений
изучали совместную конденсацию соединений I–III с триметилтрифенил-
циклотрисилазаном (IV).

Исследование соконденсации соединения I с соединением IV при раз-
личных мольных соотношениях исходных соединений в присутствии 1%
KOH показало, что выделение жидких и газообразных продуктов начи-
нается при 200° и проходит с оптимальной скоростью при 210° . Для соединений II и IV температура реакции снижается до 230 – 250° . Коли-
чества выделившихся продуктов и свойства полученных полимеров при-
ведены в табл. 1 и 2. Как следовало ожидать, конверсия и общая скорость
выделения толуола и пропилена намного превышают скорость выделения
бензола и метана независимо от концентрации исходных групп в реак-
ционной смеси. Кроме углеводородов, указанных в табл. 2, на хромато-
граммме жидких продуктов реакции найдены пики, относящиеся к дифе-
нилметану, дифенилэтану и другим неидентифицированным соединениям,
общее содержание которых не превышает 1%.

Из этих данных следует, что процесс конденсации органосилазанов
с аллильными и бензильными группами и их соконденсация с соединени-
ем IV принципиально не отличается от конденсации изученных ранее
метилфенил- и метилвинилцикlosилазанов. Образование продуктов реком-
бинации подтверждает радикальный механизм этой реакции. Механизм
инициирования каталитической конденсации органосилазанов сводится
к восстановлению органосилазанов до анион-радикала и быстро-

Таблица 1

Каталитическая соконденсация соединений I и IV
(210°, 1% KOH, 4 ч)

I : IV, моль/ моль	Выход оли- гомера, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}(T_c^{\circ})$	$M_{\text{NH}_3} : M_{\text{I+IV}}$	$M_{\text{CH}_4} : M_{\text{I+IV}}$	$M_{\text{C}_6\text{H}_6} : M_{\text{IV}}$	$M_{\text{CH}_3\text{CHCH}_2} : M_{\text{I}}$
			моль/моль			
1 : 9	98	135–141	0,05	0,19	1,39	3,00
3 : 7	95	132–139	0,01	0,11	1,30	2,20
5 : 5	97	125–134	0,03	0,14	1,18	1,79
5 : 5 *	97	197–208 (163)	0,12	0,14	1,44	1,92
7 : 3	98	75–85	0,06	0,03	0,95	1,42

* Реакцию проводили при 250°.

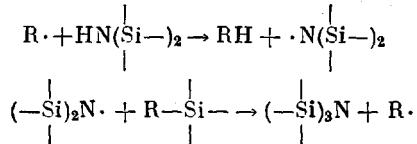
Таблица 2

Каталитическая соконденсация соединений II и IV
(250°, 1% KOH, 4 ч)

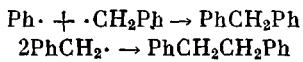
II : IV, моль/ моль	Выход оли- гомера, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}(T_c^{\circ})$	$M_{\text{NH}_3} : M_{\text{II+IV}}$	$M_{\text{CH}_4} : M_{\text{II+IV}}$	$M_{\text{C}_6\text{H}_6} : M_{\text{IV}}$	$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} : M_{\text{II}}$
			моль/моль			
1 : 9	96	205–214	0,12	0,38	1,60	3,00
3 : 7	97	175–185	0,19	0,35	1,17	3,00
5 : 5	98	240–248 (196)	0,06	0,32	1,38	2,30
7 : 3	98	95–105	0,09	0,24	0,83	2,22
9 : 1	96	83–95	0,06	0,16	0,61	1,60

му распаду последнего на анион и радикал. Существенным обстоятельством при рассмотрении стадии инициирования является различная способность органосилазанов в зависимости от органического обрамления восстанавливаться до анион-радикала соответствующими донорами электронов. Высокая температура начала реакции конденсации соединений I и II свидетельствует о трудности восстановления этих циклов по сравнению с органосилазанами, содержащими фенильную и винильную группу непосредственно у атома кремния. Добавление к соединению I или II метилфенильного цикла приводит к снижению температуры начала реакции на 70–100° и способствует нормальному развитию последующих радикальных реакций.

Стадия роста цепи в процессе конденсации протекает для всех органопиклоксилазанов в соответствии с приведенным в работе [1] радикально-цепным механизмом

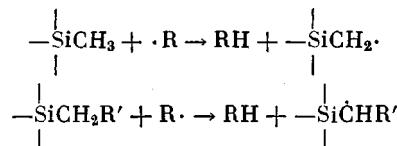


Обрыв цепи осуществляется в результате реакций рекомбинации



Возможна также передача цепи на другую органическую группу, напри-

мер:



и дальнейшая рекомбинация радикалов с образованием органических мостиков между атомами кремния. В случае аллильных групп не исключена реакция присоединения радикалов по двойным связям, что также приводит к образованию полиметиленовых групп в конечных продуктах. О наличии метиленовых групп в олигомерах, полученных при соконденсации соединений I и IV, можно судить по соотношению $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 = \text{CH}$, которое по данным ЯМР 'Н-спектров > 1 , т. е. больше, чем в аллильной группе. Развитие radicalных реакций передачи цепи и присоединения по двойным связям при высоких температурах конденсации метилаллильных и метиленбензильных циклов приводит к разветвлению молекул олигомеров и в конечном итоге к структурированию продуктов реакции.

Однако влияние реакций рекомбинации, передачи цепи, присоединения и других побочных реакций при соконденсации соединений I или II с соединением IV при $200-250^\circ$ на выход низкомолекулярных продуктов и на структуру образующихся олигомеров невелико. Реакция протекает с выделением пропилена или толуола, а также бензола и небольших количеств метана, т. е. наблюдается в основном замещение углеводородных групп у атома кремния на циклосилазильную группу. Высокая селективность процесса, по-видимому, связана с полярным фактором, а именно преимущественной атакой электроотрицательного циклосилазильного или силаминильного радикала на электроположительный атом кремния.

Влияние полярного фактора должно по-разному проявляться в зависимости от структуры и электронного строения органосилазанов. В циклосилазанах из-за большей делокализации электронной пары азота оно может быть слабее, чем в аминосиланах. В органодисилазанах, содержащих электроноотрицательные обрамляющие группы, можно ожидать еще большего ослабления полярного взаимодействия между дисилазильным радикалом и субстратом на стадии роста цепи.

Исследование конденсации метилфенилбензиламиносилана (V) при 250° в присутствии 1% KOH показало, что реакция протекает с высокой скоростью с выделением 0,95 м. толуола, 0,5 м. бензола, 0,15 м. метана и 0,06 м. аммиака на 1 м. V. В жидких продуктах реакции также найдены дифенилметан и дифенилэтан. Сравнительно небольшое количество выделяющегося аммиака и высокая конверсия по углеводородам (53%) по сравнению, например, с конверсией при соконденсации соединений II и IV в эквимольном соотношении (36%) свидетельствуют о быстром протекании реакции radicalного замещения органических групп и их стабилизации за счет протонов NH_2 -групп. Radicalный процесс при этом инициируется моносиламидом калия, который образуется в результате взаимодействия аминосилана со щелочью.

Из рассмотренных результатов видно, что наибольшей реакционной способностью в реакции каталитической конденсации исследованных органосилазанов обладает соединение V, а наименьшей соединение III, несмотря на наличие у этих двух органосилазанов одинаковых обрамляющих групп. Резкое различие в реакционной способности аминосилана и дисилазана вряд ли может быть объяснено разной их способностью восстанавливаться на стадии инициирования. При этом в случае дисилазана в качестве восстановителя выступает тот же моносиламид калия, что и для аминосилана. Об образовании моносиламида калия при нагревании дисилазана со щелочью можно судить по выделению 0,09 м. аммиака на 1 м. III. Следовательно, различие на стадии инициирования может состоять только в различной концентрации моносиламида калия и скорости инициирования. Тем не менее дисилазан не вступает в реакцию при его нагревании в присутствии 1% KOH или Na до 375° .

Низкая электронная плотность на атакующем центре дисилазанильного радикала приводит к существенному снижению скорости радикального замещения углеводородных групп у атома кремния, в результате чего нарушается селективность процесса и возрастает роль реакций отрыва протона от органических групп. Соответственно увеличивается скорость реакций обрыва цепи и, возможно, ее значение превышает скорость инициирования, поэтому реакция радикального замещения для соединения III не протекает. Наряду с полярным фактором некоторое влияние оказывает также стерический фактор. Совместное влияние этих факторов и прежде всего различие в электроотрицательности силиламильного, циклосилазанильного и дисилазанильного радикалов на стадии роста цепи при каталитической конденсации органосилазанов приводит, по нашему мнению, к разной реакционной способности исследованных нами органосилазанов.

Совместная конденсация соединений III и IV, взятых в эквимольном соотношении, протекает при 250° с выделением 0,79 м. бензола на 1 м. IV и 0,15 м. толуола на 1 м. III и общей конверсией по углеводородным группам за 4 ч, равной 17%. Поскольку энергия связи N—H в исходных соединениях различна и больше в соединении IV, о чем можно судить по полосам поглощения, характерным для валентных колебаний этой связи в ИК-спектре (для соединения IV ν_{N-H} 3380 см⁻¹, для соединения III ν_{N-H} 3357 см⁻¹), то стабилизация углеводородных групп протекает преимущественно за счет протона группы NH в дисилазане с образованием менее электроотрицательного радикала. Полярный фактор в данном случае проявляется в увеличении скорости обрыва цепи и снижении общей скорости замещения углеводородных групп.

Большинство полученных в результате каталитической конденсации олигомеров представляет собой довольно высокоплавкие продукты, температуры плавления которых зависят от природы исходных циклов и их соотношения в реакционной смеси. Высокие температуры плавления и стеклования свидетельствуют о жесткой полициклической структуре олигомеров. Их ММ, определенные эбуллиоскопическим методом в бензоле, лежат в интервале $(2-3) \cdot 10^5$. В ИК-спектрах образцов олигомеров наблюдали расширение полосы поглощения, относящейся к асимметричным валентным колебаниям связи Si—N, с максимумом 930 см⁻¹ по сравнению с исходными соединениями. В ИК-спектрах присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связи N—H с максимумом 3400 см⁻¹ и деформационным колебанием NH-группы с максимумом в области 1160–1190 см⁻¹. Найдены также полосы, связанные с характеристическими колебаниями связей и отдельных фрагментов в метильной, фенильной, бензильной или аллильной группах.

ГХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, колонки: $l=0,8$ м с поропак Q, газ-носитель – аргон, температура комнатная; $l=6,0$ м с молекулярными ситами CaX. ГЖХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка: $l=2,0$ м с СКТФТ-50 на хроматоне, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 70 до 250° со скоростью 16 град/мин. Спектры ЯМР ¹H сняты на спектрометре «Hitachi – Perkin – Elmer» (60 МГц). В качестве внутреннего эталона использовали ТМС. ИК-спектры записаны на приборе UP-20 в таблетках с КBr.

Метилаллилдихлорсилан получен по методике, описанной в работе [2]. Аммонолиз метилаллилдихлорсилана с целью получения триметилтриаллилциклотрисилазана осуществлялся по методике, описанной в работе [3].

Метилбензилдихлорсилан. Из 9,5 г (0,399 моля) Mg и 50 г (0,394 моля) C₆H₅CH₂Cl в 150 мл абсолютного эфира получен раствор бензилмагнийхлорида, который прикапывали в 50%-ный эфирный раствор 58,9 г (0,394 моля) MeSiCl₃. После удаления MgCl₂ и эфира выделено 49,7 (62%) MeBzSiCl₂ с т. кип. 220–222°, n_D^{20} 1,4895, Cl = 34,53%.

Метилфенилбензилхлорсилан. Из 19 г (0,798 моля) Mg и 100 г (0,788 моля) C₆H₅CH₂Cl в 300 мл абсолютного эфира получен раствор бензилмагнийхлорида, который прикапывали в 50%-ный раствор 150,6 г (0,788 моля) MePhSiCl₂. После удаления MgCl₂ и эфира перегонкой в вакууме выделено 64,6 г (31%) MePhBzSiCl с т. кип. 147–148 град/1 тор., n_D^{20} 1,5730.

Триметилтрибензилциклотрисилазан. Над раствором 85,5 г (0,566 моля) MeBzSiCl₂ в 490 мл абсолютного бензола пропускали сухой NH₃ в течение 3 ч при интенсивном перемешивании. После удаления NH₄Cl и бензола выделено 36,1 г

(43%) соединения с т. кип. 269–272 град/3 тор. Найдено, %: C 64,21; H 7,46; Si 18,80; N 9,51; $C_{24}H_{33}Si_2N_3$. Вычислено, %: C 64,54; H 7,47; Si 18,83; N 9,16. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 940 (Si—N), 3385 (N—H). ЯМР ¹H спектр (δ.м.д.): 1,97 (CH_2), 0,03–0,05 (CH_3). Отношение интегральных интенсивностей $H(C_6H_5) : H(CH_2) : H(CH_3) = 1,60 : 0,61 : 1$ (вычислено 1,67 : 0,67 : 1).

Диметилдифенилдibenзилдисилазан. 67 г (0,247 моль) MePhBzSiCl в 400 мл бензола аминировали NH_3 по аналогичной методике. После завершения реакции замещения хлора на аминогруппу реакционную смесь кипятили 3,5 ч. Выделено 31 г (70%) соединения с т. кип. 232–234 град/1 тор, n_D^{20} 1,5977. Найдено, %: C 76,85; H 6,98; Si 13,00; N 3,17. $C_{28}H_{31}Si_2N$. Вычислено, %: C 76,86; H 7,09; Si 12,85; N 3,20. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 940 (Si—N), 3357 (N—H). ЯМР ¹H спектр (δ.м.д.): 2,2 (CH_2), 0,12 (CH_3). Отношение интегральных интенсивностей $H(C_6H_5) : H(CH_2) : H(CH_3) = 3,40 : 0,67 : 1$ (вычислено 3,33 : 0,67 : 1).

Метилдифенилбензиламиносилан. В результате аммонолиза 64,6 г (0,235 моль) MePhBzSiCl в 400 мл бензола было выделено 9,7 г (18%) соединения с т. кип. 123–125 град/1 тор. ЯМР ¹H-спектр (δ.м.д.): 2,25 (CH_2), 0,21 (CH_3). Отношение интегральных интенсивностей: $H(C_6H_5) : H(CH_2) : H(CH_3) = 3,17 : 0,60 : 1$ (вычислено 3,33 : 0,67 : 1). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1550 NH_2 .

Каталитическую конденсацию и соконденсацию проводили в колбе емкостью 25 мл, соединенной с прямым холодильником, емкостью для улавливания жидкого продукта, склянкой для улавливания NH_3 и системой для измерения объема выделившегося газа. В качестве катализатора использовали гидрат окиси калия в таблетках, наичистейший для анализа; металлический натрий, диспергированный в толуоле; бис-(триметилсилил)амид натрия, полученный по методике, описанной в работе [4]. По окончании реакции реакционную смесь растворяли в бензоле, отфильтровывали от катализатора и после удаления бензола тщательно высушивали в вакууме (1 тор) при 60°. Количество выделившегося бензола, толуола, метана, пропилена и других продуктов реакции определяли из материального дисбаланса, данных ГЖХ, ГХ и соотношения интенсивностей пиков протонов различных групп в ЯМР ¹H-спектре полученного олигомера. Для примера приводим методику.

Соконденсация trimethyltrifenylycyclotrisilazanom. 5,25 г (0,0117 моль) соединения II, 4,75 г (0,0117 моль) соединения IV и 0,1 г (1%) KOH нагревали при 250° в течение 4 ч. Выделилось 2,61 г жидкого продукта, 84 мл газа и на титрование NH_3 пошло 0,6 мл 0,1 н. H_2SO_4 . Получено 7,0 г стеклообразного олигомера, отношение интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ¹H которого равно $H(C_6H_5) : H(CH_2) : H(CH_3) = 0,72 : 0,09 : 1$. По данным ГЖХ, содержание бензола и толуола в жидких продуктах 24 и 76% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Толчинский Ю. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1290.
2. Миронов В. Ф., Непомнича В. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1959, № 7, с. 1231.
3. Жинкин Д. Я., Маркова В. Н., Соболевский В. М. ЖХОХ, 1963, т. 33, № 4, с. 1293.
4. Bailey R. E., West R. J. Organometal. Chem., 1965, v. 4, № 6, p. 430.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
20.XI.1983.

CATALYTIC CONDENSATION OF ORGANOSILAZANES WITH ALLYL AND BENZYL GROUPS AT THE SILICON ATOM AND THEIR COCONDENSATION WITH TRIMETHYLTRIPHENYLCYCLOTRISILAZANE

Zhdanov A. A., Kotrelev G. V., Kazakova V. V.,
Redkozubova Ye. P.

Summary

Condensation of trimethyltriallylcyclotrisilazane, trimethyltribenzylcyclotrisilazane, dimethyldiphenyldibenzylsilazane and methylphenylbenzylaminosilane in the presence of catalytic amounts of KOH, Na and $NaN(SiMe_3)_2$ and their cocondensation with trimethyltriphenylcyclotrisilazane have been studied. Condensation of methylallimine- and methylbenzylcyclosilazanes proceeds above 300° with elaboration of hydrocarbons and formation of solid glassy oligomers. Cocondensation with methylphenyl cyclosilazanes proceeds at 200–250° with high rate and presumable elaboration of propylene and toluene. The proposed earlier radical-chain mechanism of substitution of organic groups at silicon atom with silylaminyl or silazanyl groups has been confirmed.