

УДК 547.1'128:541.64

ОЛИГОМЕРНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ АМИНОСПИРТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

© 1995 г. М. И. Школьник*, Д. У. Мурачашвили**, Л. М. Хананашвили**, В. М. Копылов*, Н. И. Цомая**, И. Б. Сокольская*

* Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

** Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
380028 Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 3

Поступила в редакцию 31.03.94 г.

Взаимодействием (3-глицидоксипропил)пентаметилдисилоксана или 1.3-бис-(глицидоксипропил)тетраметилдисилоксана с некоторыми аминами в среде этанола синтезированы соответствующие аминоспирты (выход 91 - 98%) и изучена кинетика их образования.

Карбофункциональные кремнийорганические соединения используют как исходные полупродукты в синтезе полимеров с органико-неорганическими цепями молекул. Из таких соединений кремнийсодержащие аминоспирты, в частности, нашли применение в производствах кремнийорганических олигомеров и полимеров [1 - 3]. Одной из реакций, приводящих к образованию кремнийорганических аминоспиртов, является реакция кремнийорганических эпоксидов с аминами [4 - 6].

Нами исследовано взаимодействие (3-глицидоксипропил)пентаметилдисилоксана (I) [7] и 1.3-бис-(глицидоксипропил)тетраметилдисилоксана (II) [7] с диэтиламином, аллиламином, анилином и этиламином при различных молярных соотношениях. Полученные продукты были охарактеризованы методом ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , а также данными элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker AM-360".

ИК-спектры снимали на спектрофотометрах ИКС-29 и "SPECORD" в области 4000 - 400 cm^{-1} для растворов образцов в CCl_4 .

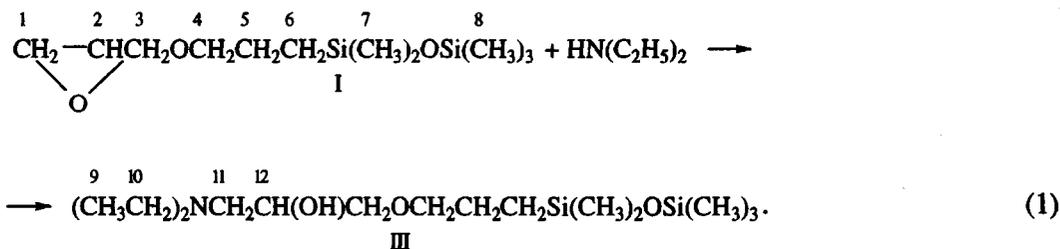
Хроматографический анализ исходных реагентов и продуктов реакции проводили на приборе ЛХМ-80, модель 2 (колонка 3000 × 4 мм, насадка Chromosorb-W, фаза - 5 мас. % кремнийорганического полимера SE-30, газ-носитель - гелий).

Количественное определение концевых групп проводили по методикам [8, 9].

Реакции кремнийорганических моно- и диэпоксидов с аминами осуществляли в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с щелочной трубкой, при 40 - 50°C в инертной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

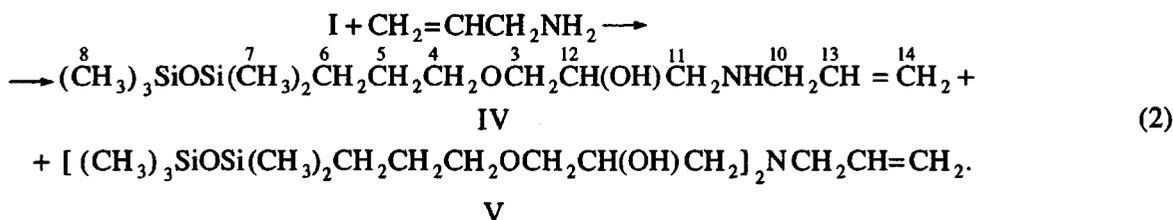
Установлено, что взаимодействие соединения I с диэтиламином протекает преимущественно с образованием продукта α -присоединения (III) по схеме



Строение соединения III подтверждено спектроскопией ЯМР ^{13}C (табл. 1).

Реакцию соединения I с аллиламином проводили

при молярном соотношении исходных реагентов 1 : 1, 1 : 4 и 2 : 1. При этом наблюдалось образование продуктов как моно- (IV), так и диприсуединения (V):

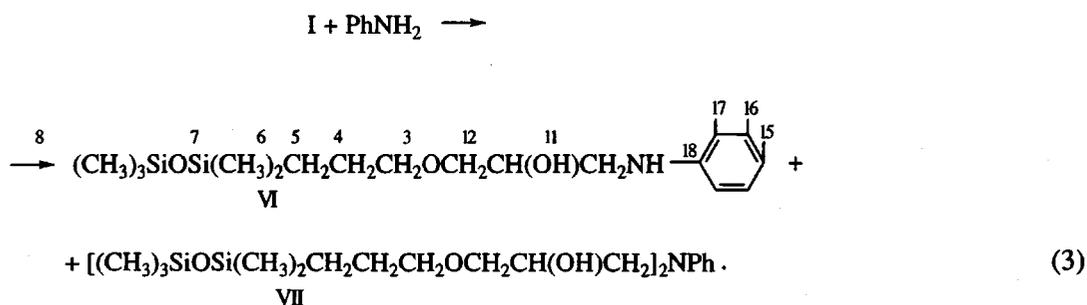


(Здесь и далее нумерация атомов углерода в продуктах моно- и диприсуединения одинакова.)

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ. Было найдено, что при всех соотношениях реагентов реакция практически протекает до конца. При четырехкратном избытке аллиламина соединение I расходуется практически полностью за 1.5 - 2 ч и реакция присоединения проходит преимущественно по одной связи N-H. При эквимольном соотношении исходных веществ реакция проходит за 3.5 ч с образованием продуктов моно- и диприсуединения (IV и V). При

соотношении соединение I : аллиламин = 2 : 1 полное исчерпание эпоксидной группы происходит через 11 ч после начала реакции и образуется в основном соединение V. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений IV и V присутствуют сигналы, соответствующие атомам углерода C(10)-C(14) (табл. 1), что свидетельствует о протекании реакции по схеме (2).

Реакцию соединения I с анилином проводили при молярных соотношениях 1 : 1 и 2 : 1. В ходе реакции образуются продукты моно- (VI) и диприсуединения (VII) по схеме



При молярном соотношении соединения I с анилином 1 : 1 соединение I вступает в реакцию полностью, а анилин на 92%. При этом образуется преимущественно продукт моноприсуединения VI (91%), остальное - продукт диприсуединения VII. Спектры ЯМР ^{13}C соединений VI и VII, судя по появлению сигналов C(11), C(12) и C(18), соответствуют предложенным структурам.

Различие в реакционной способности атомов водорода аминной группы анилина значительно выше, чем в аллилаmine. Так, при эквимольных количествах исходных реагентов соотношение продуктов моно- и диприсуединения в реакционных смесях для анилина и аллиламина составляет примерно 97 : 3 и 76 : 24 соответственно.

В общем виде взаимодействие анилина и аллиламина с соединением I можно описать как двухступенчатый процесс уравнениями (4) и (5), а диэтиламина с соединением I - как одноступенчатый уравнением (4)



где D - анилин, F - соединение I.

Учитывая, что с анилином при молярном соотношении 1 : 1 и с аллиламином - при 4 : 1 продукты диприсуединения образуются в незначительных количествах, вкладом второй стадии можно пренебречь, и тогда значения констант скоростей k_1

Таблица 1. Параметры спектров ЯМР ^{13}C соединений I - XII (растворитель CDCl_3)

Соединение	Химический сдвиг δ_{C} , (м. д.) для атомов											
	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
I*	71.9	74.1	24.0	15.0	0.3	2.0	-	-	-	-	-	-
II*	72.3	74.6	24.4	15.0	0.8	-	-	-	-	-	-	-
III	73.8	74.1	23.9	14.5	0.3	2.0	12.1	57.1	47.5	67.3	-	-
IV	74.2	74.1	23.6	14.5	0.3	2.0	-	52.4	52.5	69.1	137.4	115.5
V	73.7	74.4	23.6	14.5	0.3	2.0	-	58.5	52.0	68.8	135.9	117.3
VI**	73.4	74.2	23.8	14.5	0.4	2.0	-	-	47.1	68.9	-	-
VII**	73.3	74.2	23.7	14.5	0.4	2.0	-	-	47.2	68.7	-	-
VIII	73.5	74.3	23.5	14.3	0.3	-	11.9	56.2	47.3	68.7	-	-
IX	74.2	74.5	23.9	15.2	0.7	-	11.7	58.7	49.6	68.9	-	-
X	73.6	74.3	23.9	14.6	0.8	-	-	58.6	52.4	68.9	137.2	115.8
XI	73.4	74.2	23.8	14.5	0.6	-	-	58.6	51.7	68.5	135.1	118.8
XII**	73.5	74.3	23.9	14.6	0.5	-	-	-	47.2	69.2e	-	-

* C(1) и C(2) - 43.5 и 50.7 м. д. (I); 44.0 и 51.1 м. д. (II).

** C(15) - 117.2 ± 0.5 м. д.; C(16) - 128.1 ± 0.1 м. д.; C(17) - 113.2 ± 0.2 м. д.; C(18) - 148.8 ± 0.1 м. д.

для реакции (4) могут быть вычислены по формуле (6) для анилина и по формуле (7) для аллиламина и диэтиламина

$$k_1 = P / \{ (100 - P) [F]_0 \}, \text{ л/моль с}; \quad (6)$$

$$k_1 = \{ 1 / [F]_0 \} \{ P / (100 - P) \},$$

$$k_1 = \left(\ln \frac{100R - P}{400 - P} \right) / \{ [D]_0 - [F]_0 \}. \quad (7)$$

Здесь P - конверсия соединения I (%); $[D]_0$ и $[F]_0$ - исходные концентрации (моль/л) амина и соединения I соответственно; а $R = [D]_0 / [F]_0$.

Значения k_1 для всех рассмотренных реакций приведены в табл. 2. Сопоставление значений констант скоростей первой стадии показывает, что они очень близки и несколько уменьшаются в ряду $\text{AlNH}_2 > \text{PhNH}_2 > \text{Et}_2\text{NH}$.

По уравнению (8), выведенному в соответствии с работой [10], для параллельно-последовательной двухступенчатой реакции были определены соотношения констант скоростей первой и второй стадий процесса x и далее из соотношений $x = k_1/k_2$ рассчитаны значения констант k_2 (табл. 2)

$$\eta_1 = \frac{\epsilon_\infty}{1/x - 1} [1 - \epsilon_\infty^{1/x-1}], \quad (8)$$

где $\eta_1 = [A_1]/[D]_0 = \{ [F]_0/[D]_0 \} m / (m + 2)$; $\epsilon_\infty = [D]_\infty/[D]_0 = 1 - \{ [F]_0/[D]_0 \} (m + 1) / (m + 2)$; $m = [A_1]_\infty/[A_2]_\infty$.

Найдено, что в случае анилина значение k_2 значительно меньше, чем в случае аллиламина (табл. 2).

В ИК-спектрах соединений III - VII отсутствуют полосы поглощения в области 3060 и 915 cm^{-1} ,

характерные для эпоксидных групп [11], появляется интенсивный пик в области 3400 cm^{-1} , соответствующий вторичным гидроксильным группам.

В спектрах ЯМР ^1H соединений III - VII (табл. 3) в области сильных полей появляются сигналы H(5) метиленовых протонов (1.6 - 1.7 м.д.) в виде двух наложенных триплетов с соседними H(4) и H(6) метиленовыми протонами при 3.0 - 3.5 и 0.5 - 0.6 м.д. соответственно. В соединениях IV и V обнаруживаются сигналы для H(13) и H(14) в области около 5.6 и 5.0 м.д. соответственно. Сигналы в области слабых полей (7.0 м.д.) принадлежат протонам ароматического ряда (соединения VI и VII).

Данные по идентификации и выходам соединений I - VII приведены в табл. 4.

Взаимодействие соединения II с диэтиламином и этиламином проводили при значительном избытке амина, в результате образовывались соот-

Таблица 2. Константы скоростей k_1 , k_2 реакций соединения I с аминами в соответствии со схемами (4) - (5). Расчет - по уравнениям (6) - (8)

D	F : D	$[A_1]_\infty$	$[A_2]_\infty$	$[F]_0$	$[D]_0$	$k_1 \times 10^{-4}$	$k_2 \times 10^{-4}$
						л/(моль с)	
AlNH_2	1 : 4	93	7	0.735	2.961	16.44	4.66
	1 : 1	63	37	0.818	0.818	16.44	4.66
	2 : 1	5	95	0.825	0.415	16.44	4.66
Et_2NH	1 : 2	98	-	0.772	1.544	7.78	-
PhNH_2	1 : 1	91	9	0.932	0.466	14.1	0.37
	2 : 1	2	98	0.932	0.587	14.1	0.37

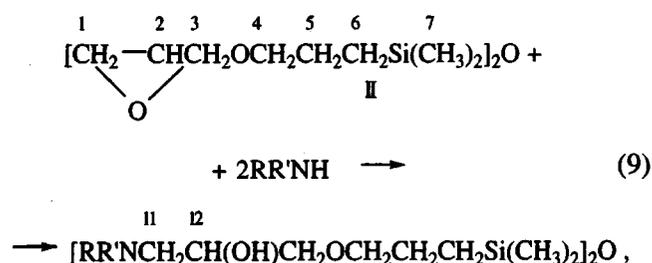
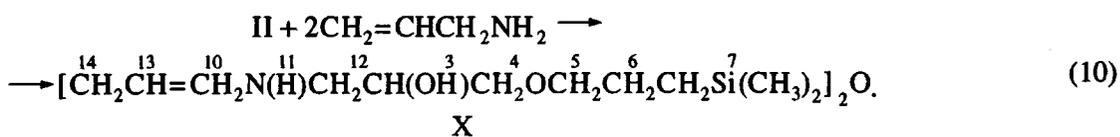
Таблица 3. Параметры спектров ЯМР ¹H соединений I - XII (растворитель CDCl₃)

Соединение	Химический сдвиг δ _H , (м. д.) для атомов											
	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	H(12)	H(13)	H(14)
I*	3.5	3.4	1.7	0.5	0.1	0.2	-	-	-	-	-	-
II*	3.6	3.4	1.7	0.6	0.1	-	-	-	-	-	-	-
III	3.6	3.5	1.7	0.6	0.1	0.1	0.9	2.5	2.4	3.9	5.6	5.0
IV	3.5	3.3	1.7	0.6	0.1	0.2	-	3.2	2.7	4.0	5.7	5.1
V	3.5	3.3	1.7	0.6	0.1	0.2	-	3.2	2.7	4.0	-	-
VI**	3.4	3.3	1.6	0.5	0.1	0.2	-	-	3.0	3.9	-	-
VII**	3.5	3.3	1.6	0.5	0.1	0.1	-	-	3.0	3.9	-	-
VIII	3.6	3.4	1.7	0.6	0.1	-	0.8	2.4	2.3	4.0	-	-
IX	3.5	3.4	1.7	0.6	0.1	-	0.9	2.7	2.5	4.0	-	-
X	3.5	3.4	1.7	0.6	0.1	-	-	2.7	2.6	4.0	5.9	5.1
XI	3.4	3.3	1.6	0.5	0.1	-	-	2.5	2.4	4.0	5.9	5.2
XII**	3.5	3.4	1.7	0.6	0.1	-	-	-	3.1	4.0	-	-

* H(1) - 2.4 м. д., H(2) - 2.9 м. д.

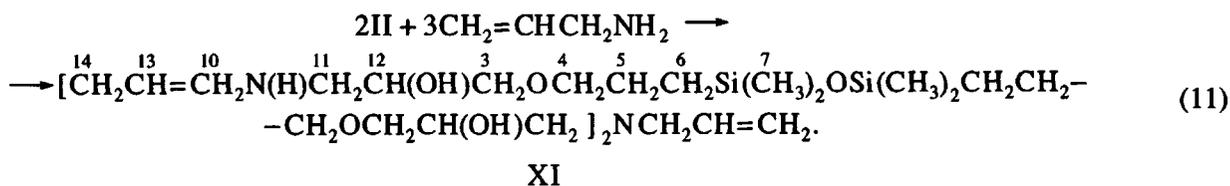
** H(15) - 7.1 ± 0.1 м. д.; H(16) - 6.5 ± 0.1 м. д.; H(17) - 7.1 ± 0.1 м. д.; H(18) - 6.6 ± 0.2 м. д.

ветствующие кремнийорганические диаминогликоли VIII, IX

где R = R' = ⁹CH₃¹⁰CH₂- (VIII); R = ⁹CH₃¹⁰CH₂-, R' = H (IX).В спектрах ЯМР ¹³C этих соединений найдены сигналы атомов углерода C(12) с δ = 68.7 и 68.9 м.д., C(10) и C(11) с δ 58.7 и 49.6 м.д. соответственно.Соединение II с четырехкратным избытком аллиламина реагирует, по-видимому, с образованием продукта диприсоединения X. В спектрах ЯМР ¹³C обнаруживаются сигналы атомов углерода C(10) и C(11) со значениями δ = 58.6 и 52.4 м.д.

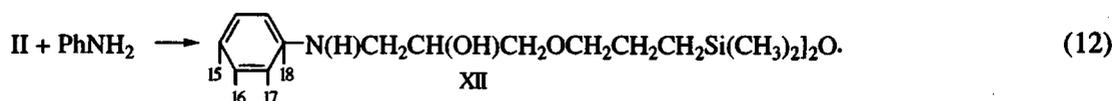
При соотношении аллиламин: соединение II = 2 : 1 образуется смесь продуктов XI со

средней степенью поликонденсации, равной двум.

В спектре ЯМР ¹³C соединения XI (табл. 1) появляются сигналы атомов углерода C(10) и C(11) с δ = 58.6 и 51.7 м.д., что свидетельствует о диме-ризации по двум направлениям с образованием групп -CH₂-N(H)CH₂- и -CH₂N(CH₂)₂. Сигнал с δ = 68.5 м.д. соответствует атому углерода C(12).

Соединение II с анилином, как при избытке последнего, так и при эквимолярном со-

отношении, образует продукт диприсоединения



Данные по идентификации и выходам полученных кремнийорганических аминоспиртов VIII - XII приведены также в табл. 4.

Полученные результаты показывают, что при взаимодействии 3-глицидоксипропилдиметилсилоксанов с первичными аминами реакционная способность атомов водорода аминной группы существенно различается, причем это отличие в значительной степени зависит от природы органического радикала у атома азота, на что указы-

вает состав продуктов реакций. При взаимодействии дифункционального кремнийорганического эпоксида с первичным амином заметно увеличивается вероятность присоединения к атому азота с образованием продуктов моно- и диприсоединения, в то время как реакция моноэпоксида протекает преимущественно с образованием целевого продукта, выход которого существенно зависит от соотношения реагентов.

Таблица 4. Количество исходных веществ, выход и данные анализа соединений III - XII*

Соединение	Количество вещества, моли		Выход, %	d_{20}^4	n_D^{20}	ММ**
	эпоксид	амин				
III	0.100	0.200	98	0.9236	1.4429	340/335
IV	0.119	0.467	93	0.8579	1.4420	290/319
V	0.034	0.017	95	0.9272	1.4492	600/581
VI	0.031	0.031	91	1.1090	1.4809	380/355
VII	0.044	0.022	98	0.9575	1.4860	590/617
VIII	0.025	0.100	98	0.9793	1.4911	540/508
IX	0.040	0.245	97	0.9631	1.4661	450/452
X	0.025	0.100	96	1.0373	1.4731	520/476
XI	0.050	0.100	98	1.0310	1.4710	885/895
XII	0.050	0.100	94	1.1210	1.5141	610/540

* Элементный состав соединений III - XII соответствует вычисленному.

** В числителе - найдено эбуллиоскопически, в знаменателе - вычислено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка 55-25431 Япония. 1980 // РЖХим. 1981. 23Т622П.
2. Заявка 64-22916 Япония. 1989 // РЖХим. 1990. 1С565П.
3. Заявка 19-5133 Япония. 1989 // РЖХим. 1990. 7С696П.
4. Papini A., Ricci A., Taddei M., Seconi G., Dembech P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. № 10. P. 2261.
5. Пат. 4877855 США. 1989 // РЖХим. 1988. 23С635П.
6. Заявка 62-283123 Япония. 1987 // РЖХим. 1988. 24Т566П.
7. Plueddemann E.P., Fanger G. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 83. P. 2632.
8. Lay R.R. // Analyt. Chem. 1964. V. 36. P. 667.
9. Крешков А.П., Борк В.А., Бондаревская Е.А., Мышляева Л.В., Сявцилло С.В., Шемятенкова В.Т. Руководство по анализу кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962.
10. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.
11. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертли Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.

Oligomeric Organosilicon Aminoalcohols on the Basis of Epoxide-Containing Organosiloxanes

M. I. Shkol'nik*, D. U. Murachashvili**, L. M. Khananashvili**, V. M. Kopylov*, N. I. Tsomaya**, and I. B. Sokol'skaya*

*Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Shosse Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

** State University, pr. Chavchavadze 3, Tbilisi, 380028 Georgia

Abstract - Oligomeric organosilicon aminoalcohols have been synthesized by interactions of (3-glycidoxypropyl)pentamethyl disiloxane or 1,3-bis-(glycidoxypropyl)tetramethyl disiloxane with amines in an ethanolic medium (yield 91 - 98%). The reaction kinetics has been studied.