

КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙАЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ В СИНТЕЗЕ ЛИНЕЙНЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

*Е.А. Коробова, аспирант, А.В. Гаврилова, научный сотрудник,
Л.О. Белова, доцент, А.Д. Кирилин, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений
им. К.А. Андрианова МИТХТ им. М.В.Ломоносова
e-mail: lya17@mail.ru*

Представлены результаты изучения реакции переэтерификации и ацилирования 3-аминопропилтриэтоксисилана и 2-(аминоэтил)-3-(триметоксисиллил)пропиламина. Показана возможность получения линейных и гетероциклических кремнийсодержащих продуктов независимо от числа атомов азота в молекуле. Предложены схемы процессов, протекающих при использовании синтезированных соединений на начальных стадиях получения полимеризационных клеев.

Ключевые слова: карбаминосиланы, переэтерификация, ацилирование, линейные и гетероциклические кремнийорганические продукты, полимеризационные клеи.

Карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические соединения находят широкое применение в химии и технике [1], с их помощью получают также линейные и гетероциклические продукты [2, 3].

В качестве объектов исследования были выбраны два таких соединения: 3-аминопропилтриэтоксисилан (**Ia**, продукт АГМ-9) и N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисиллил)пропил]амин (**IIa**, продукт Z-6020).

Эти соединения содержат по два реакционных центра: amino- и алкоксигруппы. Кроме того, они выпускаются в промышленном масштабе. Все это открывает новые возможности их использования, в том числе и в синтезе ранее неизвестных продуктов.

Было изучено поведение соединений **Ia** и **IIa** в реакции переэтерификации метил- и этилцеллозольвами. Выбор именно этих продуктов был связан с тем, что алкилцеллозольвы в процессах переэтерификации алкоксисиланов ранее не исследовались, а также предполагалось, что введение такого заместителя позволит в дальнейшем синтезировать соединения, обладающие повышенной растворимостью в реакциях с ангидридами кислот.

Оказалось, что взаимодействие **Ia** и **IIa** с метил- и этилцеллозольвами протекает без каких-либо отклонений от аналогичных процессов, что позволило получить ранее неизвестные карбаминосиланы **Iб,в** и **IIб,в** (Схема 1).

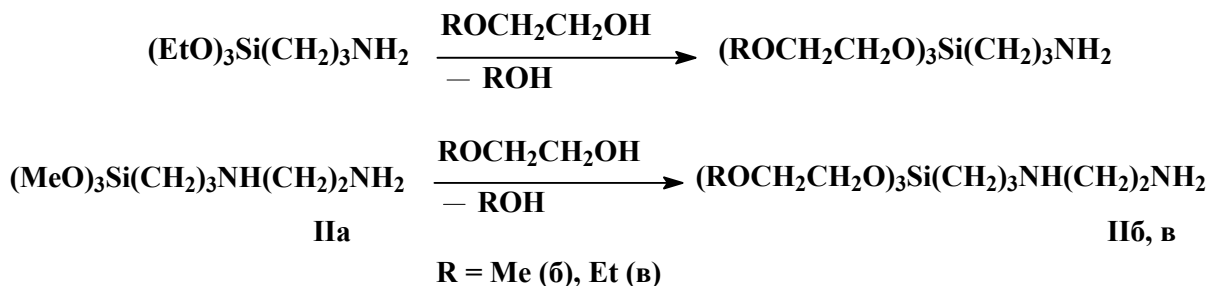


Схема 1.

Время реакции составляло 1-3 ч, а выход целевых продуктов достигал 93-98%.

Полноту протекания процесса оценивали с помощью ГЖХ, контролируя количество выделяющегося спирта и отсутствие сигналов алкоксигрупп в ¹H-ЯМР-спектрах. Строение

полученных соединений доказаны с помощью ИК- и ¹H-ЯМР-спектров, а также данных элементного анализа.

Условия реакций, выходы и некоторые физико-химические свойства синтезированных продуктов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Оптимальные условия проведения процесса переэтерификации карбаминосиланов **Ia** и **IIa**.

Ia	Загружено, моль		Выход целевого продукта, %		Условия проведения процесса		
	IIa	ЭЦ	МЦ		T _{квба} , °C	T _{пара} , °C	Время, ч
1			4.00	Iб , 93.5	120-150	70-80	3.5
1		3.38		Iв , 98.3	120-168	70-80	3.2
	1		3.55	IIб , 93.1	108-148	67-77	1.55
	1	3.48		IIв , 93.8	120-185	65-72	1.15

ЭЦ – этилцеллозольв, МЦ – метилцеллозольв

Таблица 2. Физико-химические константы и данные элементного анализа продуктов переэтерификации.

R	№	Т.кип., °C/ мм рт.ст.	n _D ²⁰	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
Me	Iб	118-120/1	1.4341	46.28	9.38	4.49	C ₁₂ H ₂₉ NO ₆ Si	46.33	9.44	4.55
Et	Iв	128-130/1	1.4339	50.96	9.98	3.96	C ₁₅ H ₃₅ NO ₆ Si	50.83	10.17	4.01
Me	IIб	160-162/1.5	1.4980	47.43	9.67	7.90	C ₁₄ H ₃₄ N ₂ O ₆ Si	47.23	9.65	7.99
Et	IIв	125-127/1	1.4465	51.48	10.17	7.06	C ₁₇ H ₄₀ N ₂ O ₆ Si	51.25	10.05	7.12

Успешное проведение реакций переэтерификации позволило не только синтезировать ранее неизвестные карбофункциональные кремнийорганические соединения, но и изучить возможность их использования при получении полимеризационных клеев.

В качестве второго реагента при получении полимеризационных клеев была взята 1,3-диоксо-1,3-дигидро-2-бензофуран-5-кар-

боновая кислота (тримеллитовый ангидрид) (Схема 2).

Как и предполагалось, ацилирование сопровождалось хорошей растворимостью исходных продуктов, особенно при использовании бутанола или диметилсульфоксида (ДМСО) (табл. 3 и 4), и проходило с высокими выходами (в случае **Ia-в** 98%; в случае **IIa-в** 96%).

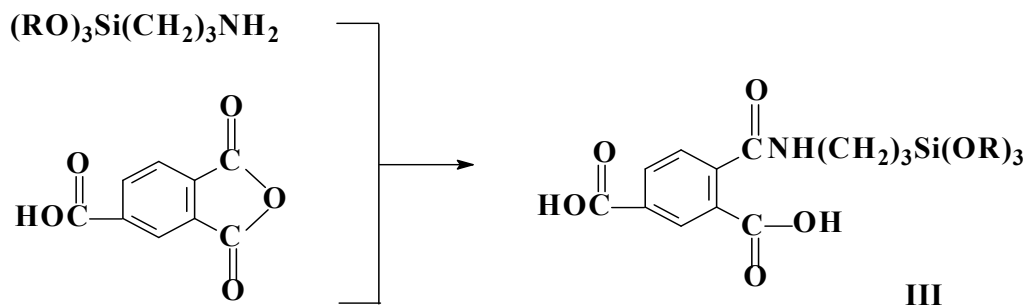


Схема 2.

Анализ полученных результатов и имеющихся литературных данных позволяют сделать предположение о существовании амидо-

имидной таутомерии у синтезированных соединений (Схема 3).

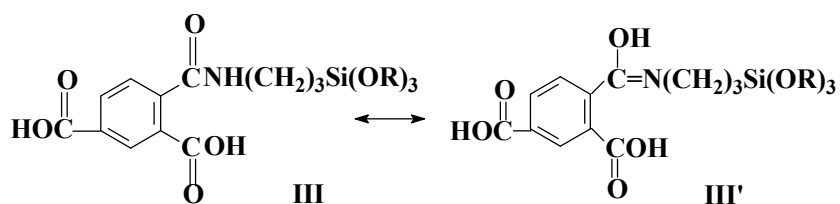


Схема 3.

Таблица 3. Ацилирование карбаминосиланов **Ia–в** (мольное соотношение карбаминосилан–тримеллитовый ангидрид 1 : 1, $T_{\text{куба}}$, 55–60°C, время реакции 4 ч).

Карбаминосилан	Используемый растворитель, % (масс.) от суммарной массы исходных реагентов*
Ia **	-
Ia	Бутанол, 30
Ia	ДМСО, 50
Iб	ДМСО, 60
Iб	Бутанол, 30
Iб ***	Бутанол, 60
Iв	Бутанол, 30
Iв	ДМСО, 60

*помимо указанных растворителей использовались также CCl_4 , MeOH, EtOH

**полного растворения ангидрида достичь не удалось

***увеличение количества растворителя не привело к существенным изменениям

Таблица 4. Ацилирование карбаминосиланов **IIa–в** (мольное соотношение карбаминосилан–тримеллитовый ангидрид 1 : 2, $T_{\text{куба}}$, 55–60°C, время реакции 5 ч).

Карбаминосилан	Используемый растворитель, % (масс.) от суммарной массы исходных реагентов
IIa	ДМСО, 74
IIa	Бутанол, 50
IIб	Бутанол, 50
IIб	ДМСО, 52
IIв	Бутанол, 30
IIв	ДМСО, 50

За ходом протекания процесса следили с помощью газожидкостной хроматографии. Оптимальные соотношения тримеллитовый ангидрид – карбаминосилан составляли 1 : 1 в случае соединений **Ia–в** и 2 : 1 в случае соединений **IIa–в**. Строение полученных продуктов ацилирования **IIIa–в**, **IVa–в** были доказаны с использованием ИК- и ^1H -ЯМР-спектров и их сравнением с литературными данными, а также подтверждены результатами элементного анализа (табл. 5).

Возможность перехода амидокислоты **III** в имидную форму **III'** (Схема 3) объясняет и последующие превращения, имеющие место на

стадии получения полимеризационных клеев.

Поскольку, известно, что конденсация карбоксильных групп между собой не протекает в отсутствие катализатора [4], то имидная форма **III'**, пожалуй, служит одним из наиболее возможных вариантов, позволяющих объяснить образование воды, без которой дальнейшие превращения становятся просто не осуществимыми.

Кроме того, в молекулах **III** и **III'** одновременно присутствуют алкокси- и карбоксильные группы, что способствует и легкому образованию [5] кремнийсодержащих лактонов **V**, **V'** (Схема 4).

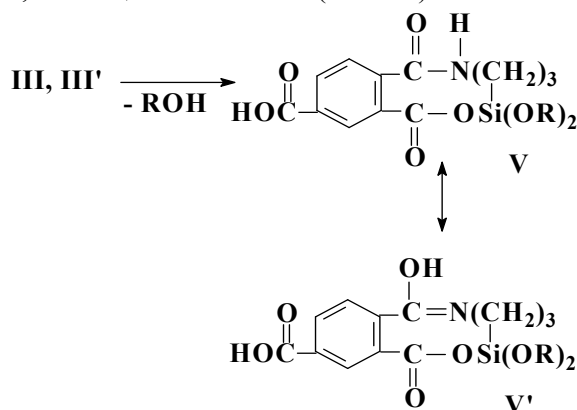
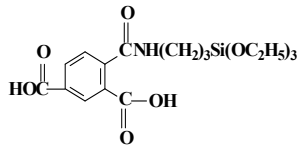
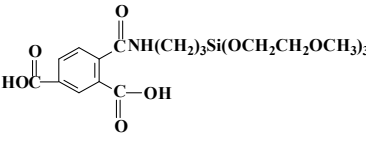
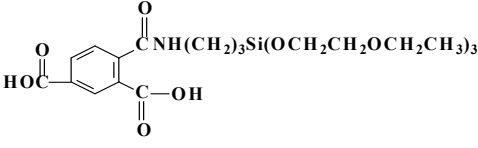
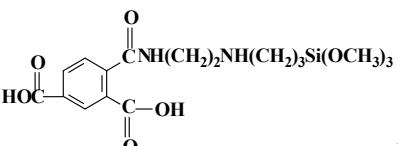
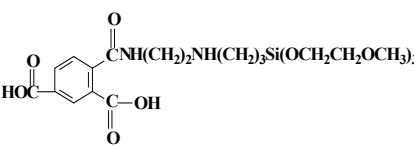
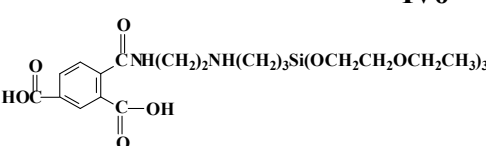


Схема 4.

Таблица 5. Физико-химические константы и данные элементного анализа неперегоняющихся продуктов ацилирования IIIa–в, IVa–в.

Формула	n_D^{20}	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
		С	Н	Н		С	Н	Н
 <p style="text-align: center;">IIIa</p>	1.4875	52.28	6.58	3.39	C ₁₈ H ₂₇ NO ₈ Si	52.11	66.67	33.36
 <p style="text-align: center;">IIIб</p>	1.4848	50.08	6.60	2.78	C ₂₁ H ₃₃ NO ₁₁ Si	50.34	6.43	2.89
 <p style="text-align: center;">IIIв</p>	1.4751	52.83	7.20	2.57	C ₂₄ H ₃₉ NO ₁₁ Si	52.34	7.21	2.38
 <p style="text-align: center;">IVa</p>	*	49.26	6.32	6.76	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₈ Si	49.05	6.57	6.40
 <p style="text-align: center;">IVб</p>	*	50.53	7.01	5.12	C ₂₃ H ₃₈ N ₂ O ₁₁ Si	50.83	77.27	55.01
 <p style="text-align: center;">IVв</p>	*	53.04	7.53	4.76	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₁ Si	53.24	77.59	44.04

* вязкая жидкость

Наличие гидроксильной и карбоксильной групп в имидоформах III', V' определяет последующую межмолекулярную (или внутримолекулярную) конденсацию с выделением воды (Схема 5).

Появление же в реакционной массе воды, в свою очередь, направляет процесс в сторону образования дисилоксановых звеньев через стадии гидролиза алкоксигрупп [6], либо силалактонной группировки [5] (Схема 6).

Аналогичные рассуждения можно привести и для соединения IIIa и продуктов его переэтерификации.

Таким образом, установлено, что метил- и этилцеллозолы вступают в реакции переэтерификации с карбаминосиланами без каких-либо отклонений от известных ранее процессов, а получаемые при этом продукты обладают хорошей растворимостью в процессе их ацилирования с помощью тримеллитового ангидрида. На основании полученных результатов и имеющихся литературных данных впервые предложены схемы превращений, протекающих на начальных стадиях получения полимеризационных клеев.

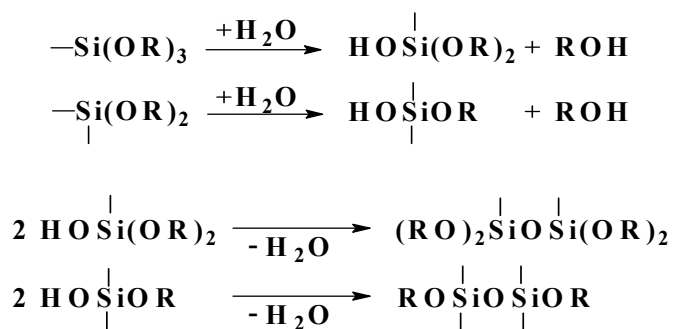
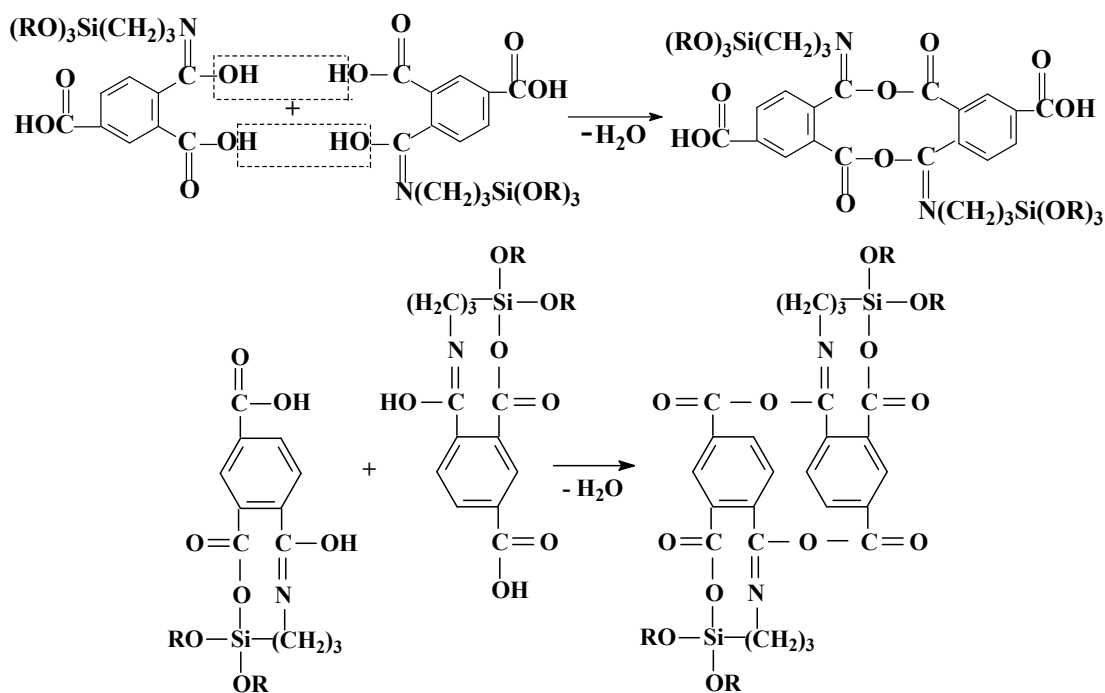


Схема 6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получали на приборе Specord IR-75 в тонком слое. Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker WP-80 с рабочей частотой 80 МГц, растворитель и внутренний стандарт – трихлорметан-D.

Все исходные соединения и растворители перед использованием тщательно очищали и осушали. Синтетические операции, выделение и отбор проб для анализа всех веществ проводили в атмосфере сухого азота. Состав реакционных смесей и чистых соединений контролировали методом ГЖХ на приборе Shimadzu G-8 (колонки 1500×3 мм из нержавеющей стали, неподвижная фаза – SE-30 на Chromaton N-AW, газ-носитель – гелий).

3-[Трис(2-этоксипропил)силил]пропиламин (Iв). Смесь 25 г (0.1129 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана и 34.39 г (0.3816 моль) этилцеллозольва кипятили с насадкой полной конденсации до прекра-

щения выделения этанола. Фракционированием выделили 39.25 г (98.3%) соединения **Iв** с т. кип. 128-130°C / 1 мм рт. ст. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3360 и 3280 (NH_2), 1580 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.56 т (2H, SiCH_2), 1.06 т (9H, CH_3CH_2), 1.43 м (2H, SiCH_2CH_2), 2.54 т (2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.40 м (12H, CH_2OCH_2), 3.78 т (6H, SiOCH_2).

Аналогично было получено соединение **Iб** (табл. 1, 2).

N-{3-[Трис(2-этоксипропил)силил]пропил}-1,2-этандиамин (Iв). Смесь 25 г (0.1124 моль) N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амина **IIа** и 35.26 г (0.3912 моль) этилцеллозольва кипятили с насадкой полной конденсации до прекращения выделения этанола. Фракционированием выделили 41.83 г (93.8%) соединения **Iв** с т. кип. 125-127°C / 1 мм рт. ст. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3340 и 3280 (NH_2), 1580 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.61 т (2H, SiCH_2), 1.15 т

(9H, CH_3CH_2), 1.56 м (2H, SiCH_2CH_2), 2.56 м (2H, NCH_2), 2.61 м (2H, NCH_2CH_2), 2.71 т (2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.51 м (12H, CH_2OCH_2), 3.85 т (6H, SiOCH_2).

Аналогично было получено соединение **IIб** (табл. 1, 2).

4-([3-(Триэтоксисил)пропил]амино}карбонил)изофталевая кислота (IIIа). К смеси 17.36 г (0.0904 моль) 1,3-диоксо-1,3-дигидро-2-бензофуран-5-карбоновой кислоты в 11.21 г диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании добавляли 20 г (0.0904 моль) 3-аминопропилтриэтокси-

силана **Ia**. Реакционную массу перемешивали в течение 5 ч при 55-60°C. Вакуумированием в мягких условиях (20 мм рт. ст.) выделили 36.6 г (98%) соединения **IIIа** в виде вязкого маслообразного вещества. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 1680 (C=O), 1540 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.35 т (2H, SiCH_2), 0.85 т (9H, CH_3CH_2), 1.41 м (2H, SiCH_2CH_2), 3.27 м (2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.46 к (6H, CH_3CH_2) и сигналы трех ароматических протонов замещенного бензольного кольца.

Аналогично были получены соединения **IIIа-в**, **IVа-в** (табл. 5).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Моцарев, Г.И. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны / Г.И. Моцарев, М.В. Соболевский, В.Р. Розенберг. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
2. Синтез и химические свойства силлипиперазинов и производных 1,6-диокса-3,8-диаза-5,10-дисилациклодекан-2,7-диона / А.Д. Кирилин, А.А. Докучаев, И.А. Менчайкина, Е.А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 10. – С. 2407–2414.
3. Взаимодействие диметилхлорметилхлорсилана с О-силуриетанами и никотингидразидом в присутствии гексаметилдисилазана / А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Л.А. Жвакина, Е.А. Чернышев // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 10. – С. 1631–1634.
4. Неницеску, К.Д. Органическая химия / К.Д. Неницеску. – М. : Иностранная литература, 1963. – 863 с.
5. Рыбалка, И.Г. Синтез и свойства силалактонов и силалактамов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1979. – 24 с.
6. Ворнков, М.Г. Силоксановая связь / М.Г. Ворнков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. – М. : Наука, 1976. – 413 с.