

N,N'*-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)КАРБОДИИМИД – ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИМ.Г. Шамина, студент, А.В. Гаврилова, старший научный сотрудник,**О.А. Литова, студент, А.Д. Кирилин, профессор,***В.Д. Шелудяков, профессор**кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений**им. К.А. Андрианова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова***Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии**элементоорганических соединений**e-mail: aleksandra.gavrilova@rambler.ru*

В работе представлены данные по компьютерному моделированию и расчету молекулярных и электронных структур *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимида и его *N*-метилзамещенного аналога. Изучена возможность синтеза на основе *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимида кремнийорганических олигомеров без применения органохлорсиланов, с помощью органоалкокси- и органоацилоксисиланов.

*In this work results on computational modeling and calculating of the molecular and electronic structures of *N,N'*-bis(trimethylsilyl)carbodiimide and of its *N*-methyl-substituted analog are presented. The possibility of synthesizing organosilicon oligomers based on *N,N'*-bis(trimethylsilyl)carbodiimide without application of organochlorosilanes, with the use of organoalkoxy- and organoacyloxysilanes has been studied.*

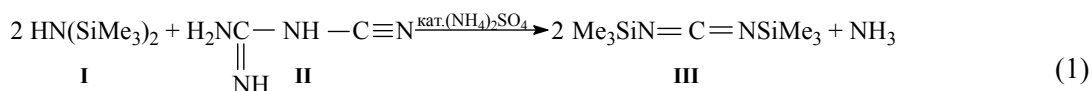
Ключевые слова: карбодиимиды, квантово-химические методы, термодинамические параметры.

Key words: carbodiimides, quantum-chemical methods, thermodynamic parameters.

Полимерные кремнийорганические карбодиимиды находят практическое применение в качестве изоляционных покрытий, компонентов высокотемпературных изделий, то есть в тех случаях, когда требуется высокая термическая устойчивость, а также устойчивость к действию жестких излучений. Кроме того, соединения такого рода являются предшественниками при получении керамических материалов [1–3].

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей строения и возможности использования *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимида в синтезе кремнийорганических олигомеров, содержащих карбодиимидные фрагменты.

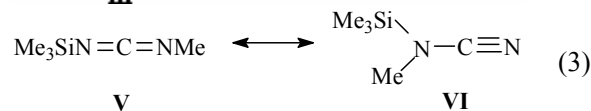
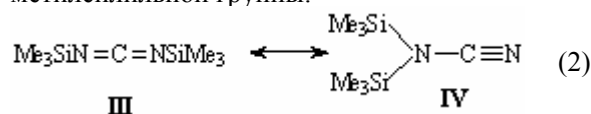
N,N'-Бис(триметилсилил)карбодиимид (III) был синтезирован из гексаметилдисилазана (I) и дициандиамида (II) [4].



Выбор именно этого метода синтеза связан с доступностью дешевого сырья, простотой практической реализации: высокая скорость реакции, практически полная конверсия реагентов, возможность визуального контроля за ходом процесса, легкость выделения целевого продукта простой перегонкой и, наконец, практически полное отсутствие побочных продуктов.

Ранее утверждалось [5], что *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимид может существовать исключительно в карбодиимидной форме III (реакция 2), в то время как его *N*-метилзамещенный аналог V – и в изомерной нитрильной форме VI тоже (реакция 3). Для уточнения этой информации мы решили осуществить моделирование и расчет молекулярных и электронных структур обоих соединений – *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимида (III) и *N*-метил-*N'*-(триметилсилил)карбодиимида (V) с целью определения термодинамических и кинетических параметров реакции *N,N'*-переноса три-

метилсилильной группы.



Построение и предварительную оптимизацию структур молекул осуществляли в рамках программного комплекса HyperChem 6.0 в приближении методов молекулярной механики с использованием силового поля MM+ и полуэмпирического метода PM3.

Основной задачей этого этапа было нахождение начальных геометрических параметров молекул, необходимых для применения в расчетах в программном комплексе Gaussian 98W. Оптимизацию структур всех молекул проводили до достижения минимума потенциальной энергии с точностью по градиенту не менее 10^{-5} ккал/моль для метода молекулярной

механики и 10^{-3} ккал/моль для метода PM3.

Неэмпирические расчеты проведены в рамках ограниченного метода Хартри–Фока с использованием расширенного валентно-расщепленного базиса, включающего диффузные и поляризационные d- и p-функции: 6-31G(d,p).

Учет корреляционных поправок осуществлен по теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP. Все молекулярные системы рассчитаны в основном синглетном состоянии в приближении изолированных молекул.

Таблица 1. Термодинамические параметры N,N' -переноса триметилсилильной группы реакции 2.

	Е	Н	Г
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (III)	-966.241010	-965.983531	-966.051471
$(\text{Me}_3\text{Si})_2-\text{NC}\equiv\text{N}$ (IV)	-966.2147544	-965.957748	-966.019299
Δ , ккал/моль (кДж/моль)	+16.48 (+69.22)	+16.18(+67.96)	+20.19(+84.80)

Для более точного определения соотношения изомерных форм в рассматриваемом равновесии был проведен расчет константы равновесия K_p , который показал, что в данном случае равновесие полностью смещено в сторону карбодиимида III.

Еще одним доказательством существования только карбодиимидной формы III служит расчет кинетических параметров реакции N,N' -переноса триметилсилильной группы.

На основании структур реагентов и продуктов было найдено переходное состояние (рис. 1), которому соответствует мнимая частота 313i.

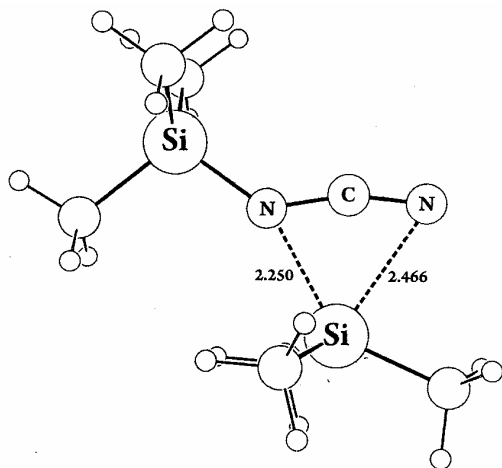


Рис. 1. Молекулярная структура переходного состояния реакции 2.

Установлено, что термодинамические параметры переходного состояния одностадийного процесса N,N' -переноса триметилсилильной группы в молекуле соединения III $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ равны: $E^\ddagger = -966.141477$ а.е.; $H^\ddagger$

Таблица 2. Термодинамические параметры N,N' -переноса триметилсилильной группы реакции 3.

	Е	Н	Г
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Me}$ (V)	-596.8204015	-596.643278	-596.697082
$(\text{Me}_3\text{Si})\text{Me}-\text{NC}\equiv\text{N}$ (VI)	-596.8099383	-596.631944	-596.684341
Δ , ккал/моль (кДж/моль)	+6.57(+27.6)	+7.11(+29.9)	+8.00(+33.6)

В рамках программного комплекса Gaussian 98W молекулярную оптимизацию проводили с повышенной точностью с использованием опции Tight.

На первом этапе исследования проводились для карбодиимида, имеющего две триметилсилильные группы в молекуле.

Полученные в приближении B3LYP/6-31G(d,p) термодинамические параметры (табл. 1) реакции 2 показывают, что более вероятным является образование изомера III с симметричным расположением триметилсилильных групп.

$= -965.886354$ а.е.; $G^\ddagger = -965.948753$ а.е.

В свою очередь, потенциальный барьер реакции составляет:

$\Delta E^\ddagger = (-966.141477 + 966.241010) \cdot 627.5095 = +62.5$ ккал/моль = 262.5 кДж/моль,

$\Delta H^\ddagger = (-965.886354 + 965.983531) \cdot 627.5095 = +61.0$ ккал/моль = 256.3 кДж/моль,

$\Delta G^\ddagger = (-965.948753 + 966.051471) \cdot 627.5095 = +64.5$ ккал/моль = 270.9 кДж/моль.

Полученные результаты указывают на то, что потенциальный барьер реакции одностадийного процесса N,N' -переноса триметилсилильной группы в молекуле соединения III $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ высок, т.е. перенос группы Me_3Si вдоль такой координаты реакции кинетически затруднен.

Подобные расчеты были выполнены и для N -метилзамещенного аналога V.

Термодинамические параметры (табл. 2), полученные в приближении B3LYP/6-31G(d,p) для реакции 3, показывают, что и в этом случае более вероятно образование изомера с расположением триметилсилильной и метильной групп у разных атомов азота, при этом следует отметить, что разность энергий между изомерами значительно меньше, чем в случае $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$.

Согласно расчетам константы равновесия K_p следует, что и в данном случае равновесие практически полностью смещено в сторону изомера V, т.е. в системе присутствует только карбодиимидная форма.

На основании структур реагентов и продуктов было найдено переходное состояние (рис. 2), которому соответствует мнимая частота 342i.

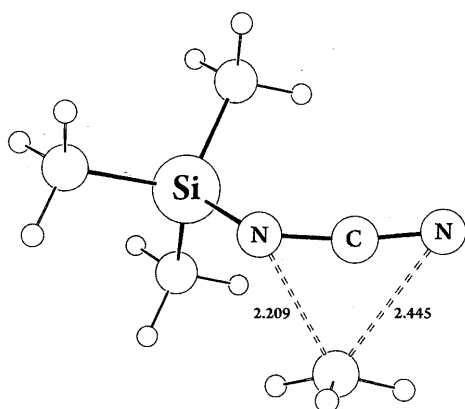


Рис. 2. Молекулярная структура переходного состояния реакции 3.

Проведенные расчеты термодинамических параметров переходного состояния одностадийного процесса N,N' -переноса триметилсилильной группы в молекуле соединения **V** $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Me}$ B3LYP/6-31G(d,p):

$$E^\# = -596.7291218 \text{ а.е.};$$

$$H^\# = -596.553233 \text{ а.е.};$$

$G^\# = -596.603001 \text{ а.е.}$ и потенциального барьера реакции:

$$\Delta E^\# = (-596.673267 + 596.820401) \cdot 627.5095 = + 57.3 \text{ ккал/моль} = 240.7 \text{ кДж/моль},$$

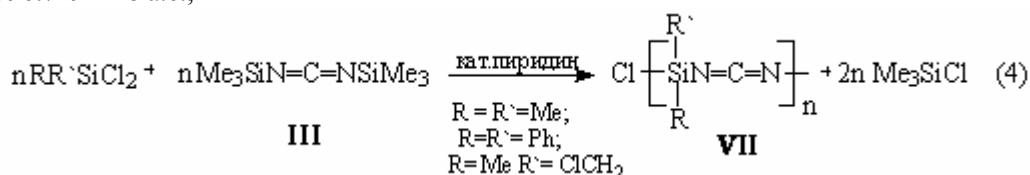
$$\Delta H^\# = (-596.499382 + 596.643278) \cdot 627.5095 = + 56.5 \text{ ккал/моль} = 237.3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^\# = (-596.551297 + 596.697082) \cdot 627.5095 = + 59.0 \text{ ккал/моль} = 247.8 \text{ кДж/моль}.$$

указывают на то, что и в этом случае процесс N,N' -переноса триметилсилильной группы в молекуле $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Me}$ затруднен (~ 239.4 кДж/моль), т.е. по данной координате реакция кинетически запрещена.

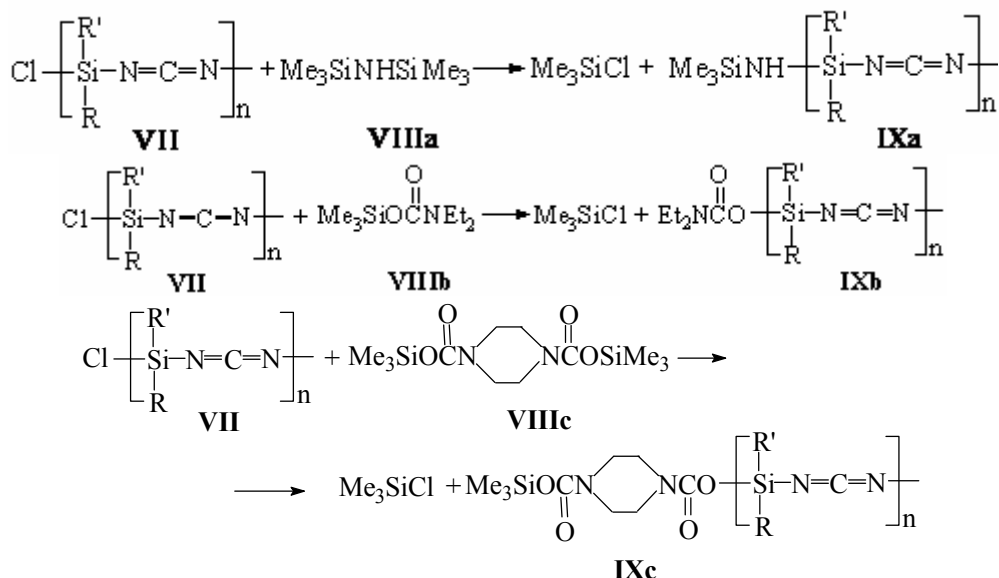
Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на то, что как в первом случае (реакция 2), так и во втором (реакция 3) возможно существование лишь карбодиимидных форм **III** и **V**.

Вторая часть работы была посвящена изучению возможности использования N,N' -бис(триметилсилил)карбодиимида в синтезе олигомеров карбодиимидной структуры **VII**. При этом мы столкнулись с проблемой наличия остаточных количеств хлора в получаемых олигомерах.

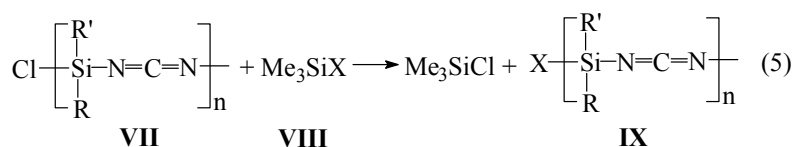


Для ее решения мы использовали реакции пересилилирования с участием высокореакционноспособных гексаметилдисилазана (**VIIIa**), триметилсилилового эфира диэтилкарбиновой кислоты (**VIIIb**) и N,N' -бис(триметилсилилокси)-

карбонил)пиперазина (**VIIIc**). Окончательное удаление образующегося триметилхлорсилана осуществляли в вакууме (1 мм рт. ст.) при нагревании (200°C).



Реакцию в общем виде можно представить следующим образом:



Полученные результаты представлены в табл. 3. Наименьшее количество остаточного хло-

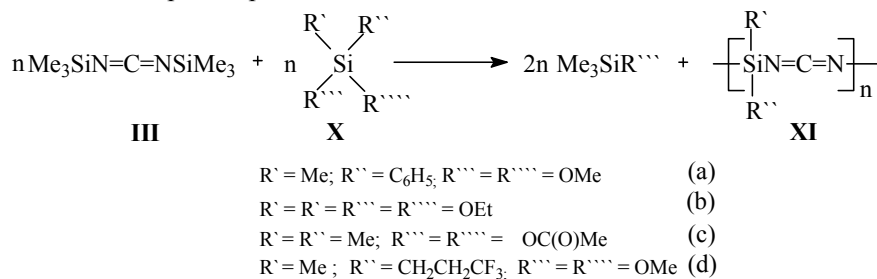
ра в олигоорганосилилкарбодиимидах наблюдалось при использовании гексаметилдисилазана.

Таблица 3. Результаты реакций пересилилирования (растворитель – толуол, количество выделившегося Me_3SiCl определяли с помощью ГЖХ) кремнийорганических олигомеров, содержащих карбодиимидные фрагменты.

№ опыта	X (в реакции 5)	Время реакции, ч	Cl, %	М.м. олигомера IX
1	Me_3SiNH	10	0.03	2220
2	$\text{Et}_2\text{NC(O)O}$	7	2.8	-
3	$\text{Me}_3\text{SiOC(O)N}$  NC(O)O	7	4.27	780

Тем не менее, поскольку полностью избавиться от хлора не удалось, был разработан метод получения олигомеров карбодиимидной

структуры без применения органохлорсиланов, с помощью органоалкокси- и органоацил-оксисиланов X.



Реакцию осуществляли путем нагревания эквимольных количеств исходных реагентов до прекращения выделения низкокипящего продукта. Преимуществом данного метода является простота исполнения и априорное получение олигоорганосилилкарбодиимидов, не содержащих хлор.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Spersord 75 IR в тонком слое (для жидкостей) и в вазелиновом масле (для кристаллических соединений). Спектры ^1H -ЯМР записывали на спектрометре Bruker WP-300 с рабочей частотой 300 МГц, растворитель и внутренний стандарт – трихлорметан-*D*. Элементный анализ выполняли на C,H,N,S-элементном анализаторе Thermo Finnigan (Италия).

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 (колонок 1500×3 мм из нержавеющей стали, неподвижная фаза – SE-30 на Chromaton N-AW, газ-носитель – гелий).

Молекулярно-массовые характеристики

исследовали методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе, оснащенном колонкой для эксклюзионной хроматографии Waters UltraStyragel 103 A, насосом Knauer WellChom K-120 с фотометрическим детектированием на длине волны 254 нм. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран, градуировку проводили по полистирольным стандартам с молекулярными массами 580, 1700, 5050, 11600 Да.

N,N'-Бис(триметилсилил)карбодиимид (III)

Смесь 42.03 г (0.5 моль) дициандиамида (II) и 177.34 г (1.1 моль) гексаметилдисилазана (I) (в присутствии каталитических количеств сульфата аммония) перемешивали при нагревании в течение 24 ч. Температура в ходе процесса повышалась от 110 до 160°C. Фракционированием выделили 169.50 г (91%) *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимида (III), т. кип. 163–164°C, n_D^{20} 1.4350. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2200 (C=N). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 0.20 (с, 3H, SiCH₃). Найдено, %: C 44.96; H 9.67; N 14.97. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}_2$. Вычислено, %: C 45.14; H 9.74; N 15.04.

Олигдиметилсилилкарбодиимид (VII)

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, головкой полной конденсации и непрерывной подачей азота, загрузили 39.04 г (0.21 моль) *N,N'*-бис(триметилсилил)-

карбодиимида (**III**), 27.05 г (0.21 моль) диметилдихлорсилана и каталитические количества пиридина. Реакционную массу перемешивали при нагревании до прекращения выделения низкокипящего триметилхлорсилана. Вакуумированием (2 мм рт. ст.) выделили соединение **VII**. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2080-2160 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 0.26 (с, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (с, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $M_n = 1200$ -1500.

Реакции пересилилирования для удаления остаточных количеств хлора были проведены аналогичным образом.

Олигометилфенилсилилкарбодиимид (**XI**)

В колбу, снабженную термометром, головкой полной конденсации и непрерывной

подачей азота, загрузили 25.64 г (0.14 моль) *N,N'*-бис(триметилсилил)карбодиимида (**III**) и 25.07 г (0.14 моль) метилфенилдиметоксисилана (**Xa**). Реакционную массу нагревали до прекращения выделения триметилметоксисилана, вакуумировали (2 мм рт. ст.) для полного удаления низкокипящих продуктов и выделяли олигометилфенилсилилкарбодиимид **XI**. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2120-2180 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 0.21 (с, 3H, SiCH_3), 7.27 (5H, SiPh).

Аналогично были проведены эксперименты, где в качестве исходных реагентов использовались тетраэтоксисилан (**Xb**), диметилдиацетоксисилан (**Xc**) и метилтрифторпропилдиметоксисилан (**Xd**), соответственно.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Inorganic solid-state chemistry with main group element carbodiimides / R. Riedel [et al.] // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 2964–2979.
2. Синтез и модификация полисилилкарбодиимидов // А. Б. Колесникова, М. Ю. Митрофанов, Е. А. Грузинова, А. М. Музофаров // Высокомолек. соед. Серия А. – 2007. – Т. 49, № 9. – С. 1628–1634.
3. Панкратов, В. А. Поликарбодиимиды / В. А. Панкратов // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 12. – С. 1185–1203.
4. Востоков, И. А. Взаимодействие Si-, Ge- и Sn-органических соединений с дициандиамином. Новый способ получения кремнийорганических карбодиимидов / И. А. Востоков, Ю. И. Дергунов, А. С. Гордеев // Ж. общей химии. – 1976. – Т. 47, № 8. – С. 1769–1771.
5. Козюков, В. П. Кремнийсодержащие карбодиимиды и цианамиды / В. П. Козюков, С. В. Шелудякова, В. Ф. Миронов. – М.: НИИТЭХИМ, 1976. – 40 с.