ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+546.287

СИНТЕЗ α,ω-ДИ(АМИНО)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. АНДРИАНОВ, В. В. АСТАХИН, М. О. МЕЛИКЯН и В. К. ПЫЖОВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 IX 1970

Аммонолизом α,ω-дихлорполиорганосилоксанов с числом атомов кремния от 2 до 5 получены и охарактеризованы линейные α,ω-диамины: α,ω-ди(амино)тетраэтил-α,ω-ди(амино)диэтилдипропилдисилоксаны; α,ω-ди(амино)гексаэтил-, α,ω-ди(амино)триэтилтрипропилтрисилоксаны; α,ω-ди(амино)октаэтил-, α,ω-ди(амино)тетраэтилтетрапропилтетрасилоксаны и α,ω-ди(амино)декаэтилпентасилоксан. В качестве исходных получены и охарактеризованы α,ω-дихлордиэтилдипропилди-, α,ω-дихлортриэтилтрипропилтри-, α,ω-дихлордекаэтилпентасилоксаны.

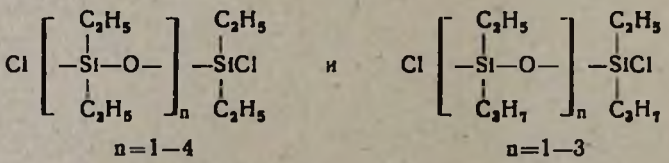
Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 5.

α,ω-Дифункциональные соединения представляют интерес как исходные вещества при получении высокомолекулярных кремнийорганических и смешанных кремнийорганических—органических полимеров методом поликонденсации. В частности, α,ω-ди(амино)полиорганосилоксаны как линейные диамины могут представить интерес в качестве исходных веществ для получения высокомолекулярных соединений полиамидного типа.

Из литературных данных известно, что при аммонолизе α,ω-ди(хлор)диметилсилоксанов получаются как циклические соединения—силазоксаны, так и линейные—диамины. Согласно этим данным, аммонолиз α,ω-ди(хлор)диметилсилоксанов с числом атомов кремния от 2 до 6 приводит к образованию циклических силазоксанов [1], а аммонолиз тех же соединений с числом атомов кремния 7 и выше — к линейным α,ω-ди(амино)диметилсилоксанам [2].

Аммонолиз 1,3-дихлор-1,1-диметил-3,3-диэтилсилоксана приводит к образованию также циклического соединения [1а].

В настоящей работе нами исследован аммонолиз α,ω-дихлордиэтилсилоксанов и α,ω-дихлорэтилпропилсилоксанов с общими формулами

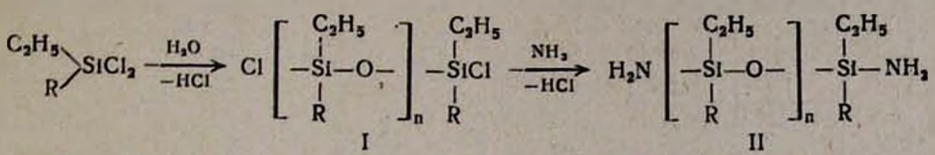


n=1—4 и n=1—3

Исходные α,ω-дихлордиалкилсилоксаны I получены неполным гидролизом диалкилдихлорсиланов по аналогии с описанным в литературе неполным гидролизом диметилдихлорсилана [3] и теломери-

зацией гексаалкилциклотрисилоксанов с диалкилдихлорсиланами, описанными нами ранее [4]. Из исходных α,ω-дихлорполиорганосилоксанов впервые нами получены и описаны α,ω-дихлордекаэтилпента-, α,ω-дихлордиэтилдипропилди-, α,ω-дихлортриэтилтрипропилтрисилоксаны. Некоторые физические константы и данные элементного анализа этих соединений приведены в таблице 2.

При исследовании аммонолиза указанных соединений было обнаружено, что в этом случае ход реакции иной, по сравнению с аммонолизом описанных в литературе соединений аналогичного порядка. Во всех случаях, судя по данным элементного анализа и ИК спектров, нами получены только линейные α,ω-диамины, согласно следующему уравнению:



I II

1. $R=C_2H_5$, n=1; 2. $R=C_2H_5$, n=2; 3. $R=C_2H_5$, n=3; 4. $R=C_2H_5$, n=4;
5. $R=C_3H_7$, n=1; 6. $R=C_3H_7$, n=2; 7. $R=C_3H_7$, n=3.

Полученные соединения жидкости. Выходы, некоторые физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице 1.

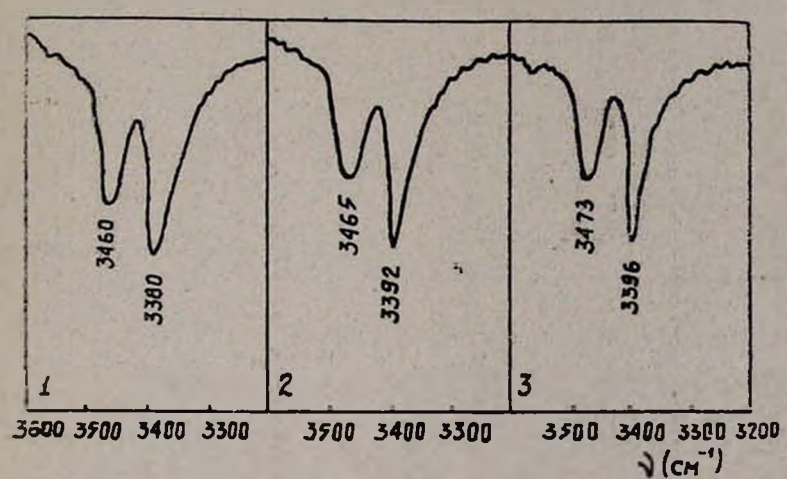


Рис. ИК спектры ди(амино)этилпропилсилоксанов:
1 — $H_2N[Si(C_2H_5)(C_3H_7)O]Si(C_2H_5)(C_3H_7)NH_2$;
2 — $H_2N[Si(C_2H_5)(C_3H_7)O]_2Si(C_2H_5)(C_3H_7)NH_2$;
3 — $H_2N[Si(C_2H_5)(C_3H_7]O]_3Si(C_2H_5)(C_3H_7(NH_2$.

ИК спектры ди(амино)этилпропилсилоксанов (рис.) указывают на отсутствие деформационных колебаний в области ~905 и ~1170 $см^{-1}$, характерных для группы >NH. Наличие валентных колебаний в области 3380—3396 и 3460—3473 $см^{-1}$, характерных для группы NH_2, подтверждает линейный характер указанных соединений.

Таблица 1

Вещества II	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Выход, %	Анализ, %							
								C		H		Si		N	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$R=C_2H_5$, n=1	56/0,5	$C_8H_{24}N_2OSi_2$	1,4362	0,9089	63,44	63,54	52,5	44,36	43,58	10,81	10,97	25,29	25,48	12,65	12,69
$R=C_2H_5$, n=2	98/0,5	$C_{12}H_{34}N_2O_2Si_3$	1,4377	0,9272	91,29	91,44	86,6	44,77	44,66	10,47	10,62	26,23	26,11	8,27	8,68
$R=C_2H_5$, n=3	144—145/1	$C_{16}H_{44}N_2O_3Si_4$	1,4400	0,9391	119,1	119,34	64,7	45,63	45,22	10,28	10,43	26,30	26,44	6,54	6,59
$R=C_2H_5$, n=4	154—155/0,5	$C_{20}H_{54}N_2O_4Si_5$	1,4413	0,9478	146,92	147,24	64,5	45,61	45,57	10,54	10,32	26,13	26,64	4,99	5,31
$R=C_3H_7$, n=1	68/2	$C_{10}H_{28}N_2OSi_2$	1,4390	0,8959	72,94	72,80	72,5	48,03	48,32	11,46	11,35	22,83	22,60	11,2	11,2
$R=C_3H_7$, n=2	106—107/2	$C_{15}H_{36}N_2O_2Si_3$	1,4404	0,9136	105,3	105,33	84,4	49,59	49,39	11,02	11,06	23,46	23,10	7,26	7,67
$R=C_3H_7$, n=3	153—155/1	$C_{20}H_{48}N_2O_3Si_4$	1,4423	0,9223	138,00	137,86	82,7	49,83	49,94	10,72	10,90	23,28	23,35	5,84	5,82

Таблица 2

Вещества I	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ, %							
							C		H		Si		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$R=C_2H_5$, n=4	172—175/1—2	$C_{20}H_{50}Cl_2O_4Si_5$	1,4436	1,0033	149,70	150,40	42,36	42,44	9,29	8,9	24,55	24,81	12,35	12,53
$R=C_3H_7$, n=1	58/1,5	$C_{10}H_{24}Cl_2OSi_2$	1,4410	0,9974	76,09	75,96	42,56	41,79	8,8	8,4	19,91	19,54	24,57	24,67
$R=C_3H_7$, n=2	92/1	$C_{15}H_{36}Cl_2O_2Si_3$	1,4429	0,9857	108,55	108,49	44,06	44,63	9,33	8,98	20,70	20,87	18,05	17,56

ИК спектры сняты Л. В. Хажакяном, за что авторы выражают ему благодарность.

Экспериментальная часть

Неполный гидролиз диэтилдихлорсилана. К раствору 707 *г* диэтилдихлорсилана в 700 *мл* эфира медленно в течение 2 часов прибавлялась смесь 60,75 *г* воды и 60 *мл* диоксана (из расчета 0,75 моля воды на 1 моль дихлорида). После отгонки эфира и диоксана остаток фракционирован на колонке. Выделены следующие фракции:

1) 69°/1—2 *мм* — 150 *г*; n_D^{20} 1,4370; % Cl: найдено 27,31. $C_8H_{20}Cl_2OSi_2$. Вычислено %: Cl 27,34 (1,3-дихлортетраэтилдисилоксан). Лит. данные: т. кип. 85—90°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4363 [5].

2) 99°/1—2 *мм* — 99,8 *г*; n_D^{20} 1,4390; % Cl: найдено 19,96. $C_{12}H_{30}Cl_2O_2Si_3$. Вычислено %: Cl 19,61 (1,5-дихлоргексаэтилтрисилоксан). Лит. данные: т. кип. 90—131°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4393 [5].

3) 132°/1—2 *мм* — 39 *г*; n_D^{20} 1,4416; % Cl: найдено 14,67. $C_{16}H_{40}Cl_2O_3Si_4$. Вычислено %: Cl 15,29 (1,7-дихлороктаэтилтетрасилоксан). Лит. данные: т. кип. 131—145°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4398 [5].

4) 172—175°/1—2 *мм* — 18,4 *г* (1,9-дихлордекаэтилпентасилоксан).

Физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице 2.

Неполный гидролиз этилпропилдихлорсилана. По аналогии с гидролизом диэтилдихлорсилана, из 186 *г* этилпропилдихлорсилана при фракционировании выделены следующие фракции:

1) 58°/1,5 *мм* — 36 *г* (1,3-дихлордиэтилдипропилдисилоксан).

2) 92°/1 *мм* — 15,3 *г* (1,5-дихлортриэтилтрипропилтрисилоксан).

Физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице 2.

1,7-Дихлортетраэтилтетрапропилтетрасилоксан. Получен теломеризацией триэтилтрипропилциклотрисилоксана с этилпропилдихлорсиланом и описан нами раньше [4].

α,ω-Ди-(амино)диалкилсилоксаны (II). В колбу с обратным холодильником, охлаждаемым ацетоном и твердой двуокисью углерода, конденсировался аммиак. При перемешивании из капельной воронки медленно прибавлялся соответствующий α,ω-дихлордиалкилсилоксан в избыток аммиака и затем в 2-кратном количестве по отношению к хлориду абсолютный эфир. Холодильник заменялся охлаждаемым проточной водой. Перемешивание продолжалось до испарения аммиака. Образующийся при реакции хлористый аммоний отделялся фильтрацией. После отгонки эфира, продукт перегонялся в вакууме-

α,ω-ДИ(АМИНА)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. АНДРИАНОВ, В. В. АСТАХИН, М. О. МЕЛИКЯН и В. К. ПЫЖОВ

Аннотация

Описано получение α,ω-ди(амина)полиорганосилоксанов из α,ω-ди(хлора)полиорганосилоксанов.

Этим методом получены и описаны α,ω-ди(амина)тетраэтилдисилоксан, α,ω-ди(амина)гексаэтилтрисилоксан, α,ω-ди(амина)октаэтилтетрасилоксан, α,ω-ди(амина)гексаэтилциклотрисилоксан, α,ω-ди(амина)тетраэтилдифенилдисилоксан, α,ω-ди(амина)тетраэтилдиметилдисилоксан и α,ω-ди(амина)тетраэтилтетраметилтетрасилоксан. Впервые получены и описаны α,ω-дихлортетраэтилдисилоксан, α,ω-дихлортетраэтилдифенилдисилоксан и α,ω-дихлортетраэтилдиметилдисилоксан.

ЛИТЕРАТУРА

1. а) *Н. Н. Соколов*, ЖОХ, 29, 258 (1959); б) *C. R. Krüger, E. G. Rochow*, Angew. Chem., 74, 491 (1962); в) *C. R. Krueger, E. G. Rochow*, Inorgan. Chem., 2, 1295 (1963); г) *J. G. Murray, R. K. Griffith*, J. Org. Chem., 29, 1215 (1964).
2. *К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, В. Н. Таланов*, Изв. АН СССР. ОХН, 1963, 2045.
3. *W. Pantnode, D. F. Wilcock*, J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
4. *К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов*, Арм. хим. ж., 21, 317 (1968).
5. *А. А. Жданов К. А. Андрианов, А. А. Богданова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1261.