ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2023, том 93, № 7, с. 1057–1060

УДК 546.287;547.1’128’333.2

НОВЫЕ БИС-(N,N-ДИЭТИЛАМИНО)(ФЕНЭТИЛ)-МЕТИЛСИЛАН И 1,2-БИС-(N,N-ДИЭТИЛАМИНО)-1,2-ДИ(ФЕНЭТИЛ)-1,2-ДИМЕТИЛДИСИЛАН

© 2023 г. Ю. В. Хорошавина[1,*], В. А. Алексеева[1], Л. В. Осетрова[1]

[1] Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева, у л. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия
**e-mail: julhor@yandex.ru*

Поступило в редакцию 26 апреля 2023 г.
После доработки 28 июня 2023 г.
Принято к печати 30 июня 2023 г.

Получены новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди-(фенэтил)-1,2-диметилдисилан – продукты взаимодействия диэтиламина и (фенэтил)метилдихлорсилана. Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{29}Si.

Ключевые слова: бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан, 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди-(фенэтил)-1,2-диметилдисилан, метил(фенэтил)дихлорсилан

DOI: 10.31857/S0044460X23070090, **EDN:** HGNLEY

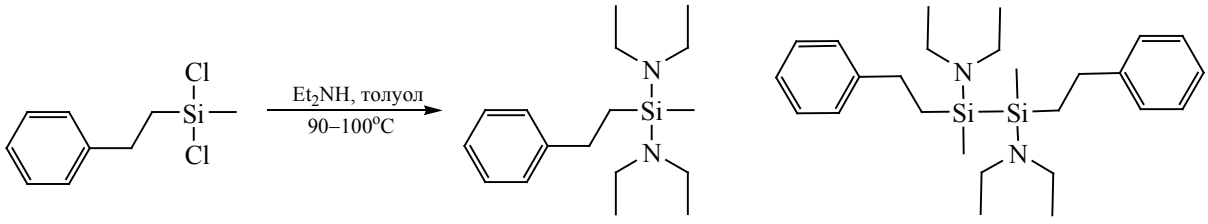
Кремнийазотсодержащие органические соединения находят применение во многих сферах деятельности: различных областях медицины, сельском хозяйстве, современных наукоемких технологиях, при производстве синтетических материалов. Они используются в органическом синтезе в качестве силилирующих агентов, синтонов, лигандов при получении комплексных соединений, находят применение в качестве вулканизующих агентов силиконовых каучуков [1–5].

Соконденсацией аминосиланов с силанолами и силоксандиолами получают как полимеры, так и циклосилоксаны [6, 7]. Ранее мы сообщали об использовании различных диаминодиалкилсиланов в качестве агентов конденсации α,ω-дигидроксиолигосилоксанов, образующихся в результате реакции гидролитической поликонденсации различных хлорсиланов, было показано, что конденсация протекает в мягких условиях и приводит к образованию силоксанов заданной молекулярной массы [8].

В данной работе нами получены новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан – перспективные агенты конденсации продуктов гидролиза метил(фенэтил)-дихлорсилана [α,ω-дигидроксиолигометил(фенэтил)силоксанов] с целью получения полиметил-(фенэтил)силоксанов и полидиметилметил(фенэтил)силоксанов, обладающих высокими термо- и радиационной стойкостью [9]. Мономер для получения этих каучуков – метил(фенэтил)дихлорсилан – единственный продукт реакции гидросилилирования стирола метилдихлорсиланом в присутствии платинового катализатора, комплекса тетракистрифенилфосфина платины [10].

Известно, что наиболее общим и распространенным методом синтеза диаминосиланов является взаимодействие вторичных аминов с галогенсиланами [11, 12] в присутствии сильных оснований, например диэтиламина, для связывания образующегося галогеноводорода.

Схема 1.



1 **2**

Реакцию метил(фенэтил)дихлорсилана с диэтиламином проводили в инертной атмосфере, подавая хлорсилан по каплям в смесь толуола и диэтиламина, при этом диэтиламин брали в 4-кратном избытке. По окончании подачи реакционную массу выдерживали 1.5–2 часа при 90–100°C. Охлажденную смесь отфильтровывали от объемного осадка солянокислого диэтиламина. Толуол отгоняли при нормальных условиях, продукт выделяли вакуумной перегонкой. В результате реакции был получен бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан **1** с выходом 85% (схема 1).

Образование диаминосилана **1** подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{29}Si. В спектре ЯМР ^{1}H соединения **1** присутствуют нескольких групп мультиплетных сигналов. Протоны фенильного кольца резонируют мультиплетом при 7.3–7.4 м. д. Метиленовые протоны фенэтильного заместителя, соседствующие с кремнием, проявляются триплетом при 1.4 м. д., а метиленовые протоны, ближние к фенильному кольцу, – триплетом при 2.9 м. д с J 8.8 Гц. Протонам этильных групп при атоме азота соответствует триплет при 1.25 м. д. и квартет при 3.1 м. д. с J 7.2 Гц. Протоны метильной группы при атоме кремния регистрируются синглетным сигналом при 0.3 м. д.

В спектре ^{13}C ЯМР диаминосилана **1** присутствуют сигналы метильной группы у атома кремния при –3.3 м. д., атомов углеродов фенильного кольца в области 125.2–145.8 м. д., метиленовых групп при 30.0 и 17.5 м. д. Этильной группе при атоме азота соответствуют сигналы при 15.5 и 39.1 м. д. В спектре ЯМР ^{29}Si соединения **1** присутствует сигнал при –5.2 м. д.

При проведении реакции с 2-кратным количеством диэтиламина основным продуктом реакции с выходом 83% является 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан **2**, диаминосилан **1** образуется в количестве 3%. При использовании в качестве акцептора выделяющейся соляной кислоты триэтиламина основным продуктом является 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан **2** (70%), диаминосилан **1** образуется в количестве 25%. Преимущественное образование дисилана **2** в реакции с триэтиламином объясняется тем, что диэтиламин работает и как аминирующий агент, и как акцептор соляной кислоты, превосходя триэтиламин в этой роли.

Образование диаминосилана **2** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{29}Si. Химический сдвиг кремния в спектре ЯМР ^{29}Si соединения **2** регистрируется при 11.5 м. д. Спектры ЯМР ^{1}H соединений **1** и **2** практически идентичны и отличаются только положением сигнала метильной группы у атома кремния: 0.6 м. д. в случае дисилана **2**. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** сигнал метильной группы у атома кремния расположен при –0.2 м. д., сигналы фенильного кольца регистрируются в области 125.7–143.8 м. д. Сигналы метиленовых групп расположены при 29.3 и 19.7 м. д. Этильные группы при атоме азота проявляются сигналами при 19.7 и 39.6 м. д.

Таким образом, изучена реакция метилфенэтилдихлорсилана и диэтиламина, позволяющая получить с хорошим выходом новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтиламин, диэтиламин (99.5%, Компонент-реактив), толуол (АО «Вектон») – коммерче-

ские продукты. Метил(фенэтил)дихлорсилан был получен по методике [13].

Спектры ЯМР ^{29}Si, ^{13}C и ^{1}H снимали на спектрометре Bruker Spectrospin AM-500 при частоте 500.0 (^{1}H), 125.77 (^{13}C), 99.37 (^{29}Si) МГц с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, растворитель – $CDCl_3$.

Бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан (1). К раствору 412 мл (4 моль) диэтиламина в 1800 мл толуола при перемешивании добавляли 195 мл (1 моль) хлорсилана. Полученную смесь нагревали при 100°C в течение 1 ч, затем оставляли для охлаждения до комнатной температуры. Получившийся объемный осадок отфильтровывали. Толуол отгоняли при атмосферном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Выход 85%, т. кип. 178–181°C (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4936, d_{20}^{20} 0.9105. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 0.3 с ($C\underline{H}_3Si$), 1.3 т ($C\underline{H}_3CH_2N$, *J* 7.2 Гц), 1.5 т (2H, $CH_2C\underline{H}_2Si$, *J* 8.8 Гц), 2.9 т (2H, $C\underline{H}_2CH_2Si$, *J* 8.8 Гц), 3.1 к ($CH_3C\underline{H}_2N$, *J* 7.2 Гц), 7.3–7.4 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м. д.: –3.3 ($Si\underline{C}H_3$), 15.5 ($NCH_2\underline{C}H_3$), 17.5 ($CH_2\underline{C}H_2Si$), 30.0 ($\underline{C}H_2CH_2Si$), 39.1 ($N\underline{C}H_2CH_3$), 125.7 (C^{para}), 127.7 ($2C^{orto}$), 128.2 ($2C^{мета}$), 145.8 ($C_{четв}$). Спектр ЯМР ^{29}Si: δ_{Si} –5.22 м. д. Найдено, %: C 70.30; H 11.21; N 9.32; Si 9.62. Вычислено, %: C 70.99; H 10.95; N 9.59; Si 9.59. *M* 292.

1,2-Бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан (2) получали аналогично из 1800 мл толуола, 206 мл (2 моль) диэтиламина и 195 мл (1 моль) хлорсилана. Выход 83%, т. кип. 142°C (1 мм рт. ст.), n_D^{25} 1.5027, d_{20}^{25} 0.905. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 0.6 с (CH_3Si), 1.3 т ($C\underline{H}_3CH_2N$, *J* 7.2 Гц), 1.4 т (2H, $CH_2C\underline{H}_2Si$, *J* 8.8 Гц), 2.9 т (2H, $C\underline{H}_2CH_2Si$, *J* 8.8 Гц), 3.1 к ($CH_3C\underline{H}_2N$, *J* 7.2 Гц), 7.3–7.4 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м. д.: –0.3 ($SiCH_3$), 15.5 ($NCH_2\underline{C}H_3$), 19.7 ($CH_2\underline{C}H_2Si$), 29.3 ($\underline{C}H_2CH_2Si$), 39.6 ($N\underline{C}H_2CH_3$), 125.7 (C^{para}), 127.7 ($2C^{orto}$), 128.3 ($2C^{мета}$), 143.8 ($C_{четв}$). Спектр ЯМР ^{29}Si: δ_{Si} 11.5 м. д. Найдено, %: C 70.51; H 10.91; N 6,54; Si 12.91. Вычислено, %: C 70.91; H 10.0; N 6.36; Si 12.73. *M* 440.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хорошавина Юлия Владимировна, ORCID: http://orchid.org/0000-0001-7925-879X

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wannagat U.* The Silicon-Nitrogen Bond. Biochemistry of Silicon and Related Problems. New York: Plenum Press, 1978. P. 77. doi 10.1007/978-1-4613-4018-8_3
2. *Sauer R.O., Hasek R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 241. doi 10.1021/ja01206a028.
3. *Bowser J.R., Bringley J.F.* // Synth. React. Inorg. Metal Org. Chem. 1985. Vol. 15. N 7. P. 897. doi 10.1080/00945718508060606
4. *Walter S., Klingebiel U.* // Coord. Chem. Rev. 1994. Vol. 130. P. 481. doi 10.1016/0010-8545(94)80011-1
5. *Сысоев С.В., Никулина Л.Д., Косинова М.Л., Рахлин В.И., Цырендоржиева И.П., Лис А.В., Воронков М.Г.* // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 12. С. 1452; *Sysoev S.V., Nikulina L.D., Kosinova M.L., Rukhlin V.I., Tsirendorzhieva I.P., Lis A.V., Voronkov M.G.* // Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 12. P. 1324. doi 10.1134/S0020168511110227
6. *Pike R.* // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26. P. 232. doi 10.1021/jo01060a057
7. *Pike R.* // J. Polym. Sci. 1961. Vol. 50. P. 151. doi 10.1002/pol.1961.1205015318
8. *Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Фурсенко А.В., Неверовская А.Ю.* Пат. РФ 2463319 (2012) // Б. И. 2012. № 28.
9. *Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Французова Ю.В., Фурсенко А.В.* Пат. РФ 2462484 (2011) // Б. И. 2012. № 27.
10. *Fink W.* // Helv. Chim. Acta. 1971. Vol. 54. N 5. P. 1304. doi 10.1002/hlca.19710540510
11. *Jung E.A., Park Y.T* // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. Vol. 33. N 6. P. 2031. doi 10.5012/bkcs.2012.33.6.2031.
12. *Passarelli V., Benetollo F., Zanella P., Carta G., Rossetto G.* // Dalton Trans. 2003. N 7. P. 1411. doi 10.1039/b212705a
13. *Французова Ю.В., Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 285; *Frantsuzova Yu.V., Khoroshavina Yu.V., Nikolaev G.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. № 2. P. 277. doi 10.1134/S1070363214020200

New Bis-(*N*,*N*-Diethylamino)(phenethyl)methylsilane and 1,2-Bis-(*N*,*N*-diethylamino)-1,2-di(phenethyl)-1,2-dimethyldisilane

Yu. V. Khoroshavina[a],*, V. A. Alekseeva[a], and L. V. Osetrova[a]

[a] *S.V. Lebedev Scientific Research Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, 198035 Russia*
**e-mail: julhor@yandex.ru*

Received April 26, 2023; revised June 28, 2023; accepted June 30, 2023

New bis-(*N*,*N*-diethylamino)(phenethyl)methylsilane and 1,2-bis-(*N*,*N*-diethylamino)-1,2-di(phenethyl)-1,2-dimethyldisilane were synthesized by reacting (phenethyl)methyldichlorosilane with diethylamine. Structure of the obtained compounds was confirmed by ^{1}H, ^{13}C, and ^{29}Si NMR spectroscopy data.

Keywords: bis-(*N*,*N*-diethylamino)(phenethyl)methylsilane, 1,2-bis-(*N*,*N*-diethylamino)-1,2-di(phenethyl)-1,2-dimethyldisilane, methyl(phenethyl)dichlorosilane