

УДК 547.1'128

СИНТЕЗ НОВЫХ 3-АМИНОПРОПИЛ (ω -АМИНОАЛКОКСИ)ТРИСИЛОКСАНОВ

©2024 г. А. Б. Васильев^a, А. В. Лукин^a, К. Ю. Иванова^{a,*}, М. В. Кузьмин^a,
О. А. Колямшин^a, Ю. Н. Митрасов^b

^aФГБОУ ВО “Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова”,
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15

^bФГБОУ ВО “Чувашский государственный педагогический университет им. И. Я. Яковлева”
Россия, 428000 Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 38

*e-mail: cool.karakyr@ya.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 11.01.2024 г.

Принята к публикации 13.01.2024 г.

Разработан одnoreакторный двухстадийный метод синтеза новых аминотрисилоксанов, заключающийся в последовательном взаимодействии дифенилсиландиола с 3-аминопропилтриэтоксисиланом и аминокспиртами.

Синтезированные ди-, тетра- и гексааминотрисилоксаны обладают широким потенциалом для использования как в органической химии, так и в химии высокомолекулярных соединений, в частности, в качестве эффективных кремнийсодержащих сшивающих агентов и модификаторов эпоксидиановых смол.

Ключевые слова: дифенилсиландиол, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 2-аминоэтанол, 3-амино-1-пропанол, аминотрисилоксаны, ИК и ЯМР ¹H спектроскопия

DOI: 10.31857/S0514749224100033, EDN: QMZWUH

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что замещенные амины широко используются для химической модификации эпоксидных полимеров с целью улучшения их эксплуатационных характеристик [1]. Весьма перспективным представляется применение аминов, содержащих силильную группу, в качестве отвердителей эпоксидиановых систем. Это обусловлено тем, что кремнийорганические полифункциональные соединения, используемые для повышения адгезионной прочности композиционных материалов, обладают высокой термо- и атмосферостойкостью, химической инертностью и устойчивостью к кислороду, озону и микроорганизмам, а также отличными

диэлектрическими свойствами [2–4]. Поэтому разработка доступных методов синтеза новых кремнийсодержащих аминов является актуальной задачей.

В связи с этим данная работа посвящена изучению реакции дифенилсиландиола с 3-(триэтоксисилил)-1-пропанаминном и аминокспиртами с целью получения ряда новых кремнийсодержащих аминов, являющихся потенциально активными сшивающими агентами и модификаторами эпоксидиановых смол [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описано взаимодействие между 3-аминопропилтриэтоксисиланом (1) и ди-

1025

фенилсиландиолом (**2**), однако продукт реакции не был подробно охарактеризован [7]. В настоящей работе нами изучена данная реакция с целью установления структуры образующегося соединения. Процесс проводили в мольном соотношении 2:1 при постепенном повышении температуры от 100 до 150°C с одновременной отгонкой выделяющегося этилового спирта. По данным ИК и ЯМР ^1H спектров, продуктом реакции является 3,3'-(3,3-дифенил-1,1,5,5-тетраэтокситрисилоксан-1,5-диил)бис(пропан-1-амин) (**3**), который образуется с выходом 99.5% в виде светло-желтой маслянистой жидкости (схема 1). Чистоту образующегося диаминотрисилоксана **3** контролировали методом ТСХ, состав определяли на основании данных элементного анализа, а строение подтверждали методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

В ИК спектре соединения **3** аминогруппа характеризуется полосами поглощения с максимумами 3368, 3292 и 1591 см^{-1} , соответствующими валентным и деформационным колебаниям N—H связей, а силоксановая связь — интенсивной полосой поглощения валентных колебаний связи Si—O—Si в области 1068, 1050 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H имеются сигналы протонов аминопропильной группы при атоме кремния (мультиплеты с δ 0.54, 1.39 и 2.48 м.д.), а также этоксигруппы (триплет при 1.06 м.д. и квадруплет при 3.44 м.д., $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц).

Тетра- и гексааминотрисилоксаны получали реакцией переэтерификации диаминотрисилоксана **3** с 2-аминоэтанолом и 3-амино-1-пропанолом по аналогии с методами из литературы [8, 9]. Процесс проводили при температурах 170–190°C и мольных соотношениях реагентов,

равных 1:2 и 1:4. Контроль за протеканием реакций осуществляли по количеству выделяющегося этанола. В результате с высоким выходом были получены тетра- и гексааминотрисилоксаны **4a,b** и **5a,b** соответственно (схема 2).

Аминотрисилоксаны **4a,b** и **5a,b** представляют собой маслянистые прозрачные жидкости. В ИК спектрах по мере увеличения количества аминогрупп в составе аминотрисилоксанов повышается интенсивность полос поглощения валентных колебаний N—H-связей в области 3367–3369 и 3285–3298 см^{-1} . Напротив, интенсивность полос поглощения валентных колебаний C—H-связей метильных групп при 2972 см^{-1} и деформационных — при 1389 см^{-1} в тетрааминотрисилоксанах **4a,b** уменьшается, а в гексааминотрисилоксанах **5a,b** они исчезают, что свидетельствует о полном замещении этоксигрупп в диаминотрисилоксане **3** на 2-аминоэтоксильные и 3-аминопропоксильные фрагменты. Это также подтверждается данными ЯМР ^1H спектров, в которых наблюдается уменьшение интенсивности сигналов этоксигрупп при 1.06 м.д. (сигналы CH_3 -группы) и при 3.44 м.д. (сигналы CH_2O -группы) в спектре соединения **4a** и их исчезновение в спектре соединения **5a**. При этом в спектрах аминотрисилоксанов **4a** и **5a** появляются сигналы этиленовых групп 2-аминоэтоксигрупп в виде 2 триплетов при 2.55 и 3.34 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ 5.6 Гц. Аминогруппа проявляется в виде уширенного синглета в области 2.84–3.09 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на Фурье-спектрометре серии “ФТ-801” (Россия), спектры ЯМР ^1H

Схема 1

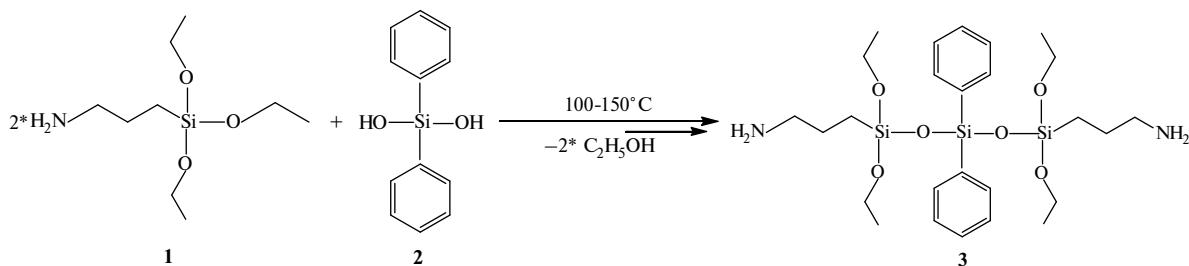
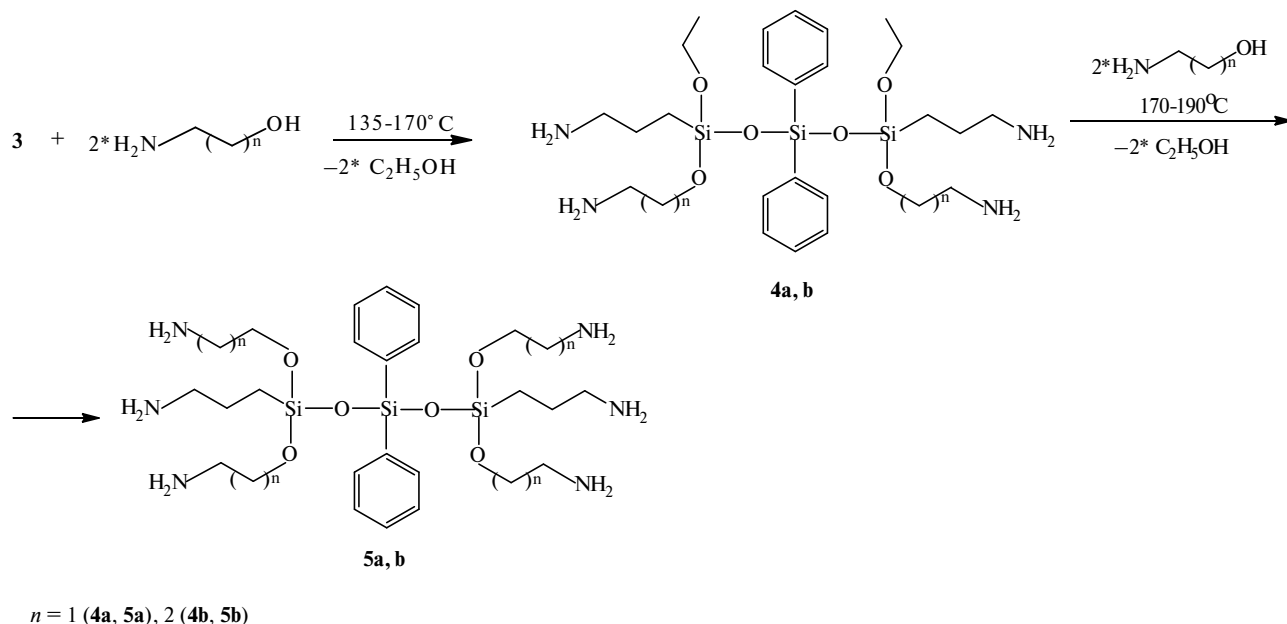


Схема 2



снимали на спектрометре Bruker DRX500 (500.13 МГц) в ДМСО- d_6 или $CDCl_3$, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Элементный анализ осуществляли на анализаторе фирмы Perkin Elmer 2400 CHN.

В работе использовали коммерческие реагенты. Исходные реагенты: 3-аминопропилтриэтоксисилан (ОАО “Алтайхимпром”), дифенилсиландиол (ООО “ГРАНХИМ”), моноэтаноламин (ПАО “Казаньоргсинтез”), 3-амино-1-пропанол (Sigma-Aldrich).

3,3'-(3,3-Дифенил-1,1,5,5-тетраэтокситрисилоксан-1,5-диил)бис(пропан-1-амин) (3). Смесь 88.54 г (0.4 моль) 3-(триэтоксисилил)-1-пропанамина, 43.26 г (0.2 моль) дифенилсиландиола и 0.2 г антиоксиданта (SONGNOX™21B) нагревали в колбе, снабженной мешалкой и насадкой Вюрца для отгонки этилового спирта, при интенсивном перемешивании и постепенном повышении температуры от 100°C до 150°C. Отгонка этилового спирта начиналась при 100–110°C и заканчивалась в течение 30–40 мин. Выход 112.84 г (99.5%), светло-желтое прозрачное масло, n_D^{20} 1.5089. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3368, 3292, 1591 (N–H), 3071, 3051, 1486, 776, 698 (C_6H_5), 1068, 1050 (Si–O–Si), 2972, 1389 (CH_3), 2925, 2882, 1429 (CH_2). Спектр ЯМР 1H

(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.52–0.56 м (4H, $2CH_2Si$), 1.06 т (12H, $4CH_3CH_2O$, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц), 1.34–1.43 м (4H, $2CH_2CH_2CH_2Si$), 2.48 т (4H, $2NCH_2CH_2CH_2Si$, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц), 3.44 к (8H, $4CH_3CH_2O$, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц), 7.21–7.60 м (10H, $2C_6H_5$). Найдено, %: С 55.48; Н 8.38; N 5.06. $C_{26}H_{46}N_2O_6Si_3$. Вычислено, %: С 55.08; Н 8.18; N 4.94.

3,3'-(1,5-Бис(2-аминоэтокс)-3,3-дифенил-1,5-диэтокситрисилоксан-1,5-диил)бис(пропан-1-амин) (4a). К 113.38 г (0.2 моль) диаминотрисилоксана 3 при 90–110°C приливали 24.26 г (0.4 моль) 2-аминоэтанола и при интенсивном перемешивании постепенно повышали температуру до 170°C. При этом начиналась отгонка этилового спирта, которая заканчивалась через 1 ч. Выход 119.04 г (99.7%), светло-желтое прозрачное масло, n_D^{20} 1.5024. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3367, 3298, 1591 (N–H), 3070, 3051, 1473, 767, 698 (C_6H_5), 1070, 1049 (Si–O–Si), 2972, 1389 (CH_3), 2925, 2876, 1429 (CH_2). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.52–0.60 м (4H, $2CH_2Si$), 1.06 т (6H, $2CH_3CH_2O$, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц), 1.34–1.42 м (2H, $2NCH_2CH_2CH_2Si$), 2.48 т (4H, $NCH_2CH_2CH_2Si$, $^3J_{HH}$ 7.0 Гц), 2.55 т (4H, $2OCH_2CH_2NH_2$, $^3J_{HH}$ 5.8 Гц), 3.34 т (4H, $2OCH_3CH_2NH_2$,

$^3J_{\text{HH}}$ 5.8 Гц), 3.44 к (4Н, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 7.21–7.61 м (10Н, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: С 50.45; Н 8.19; N 9.76. $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 52.31; Н 8.10; N 9.39.

3,3'-(1,5-Бис(3-аминопропокси)-3,3-дифенил-1,5-диэтокситрисилоксан-1,5-диил)-бис(пропан-1-амин) (4b). К 113,38 г (0.2 моль) диаминотрисилоксана **3** при 90–110°C приливали 30.04 г (0.4 моль) 3-амино-1-пропанола и при интенсивном перемешивании постепенно поднимали температуру до 190°C в течение 1 ч и выдерживали ее до прекращения отгонки этилового спирта. Выход 124.4 г (99.5%), светло-желтое прозрачное масло, n_D^{20} 1.5027. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3371, 3295, 1591 (N–H), 3070, 3055, 1477, 741, 698 (C_6H_5), 1070 (Si–O–Si), 2971, 1388 (CH_3), 2925, 2877, 1429 (CH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.62–0.65 м (4Н, $2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.23 т (6Н, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9 Гц), 1.65–1.74 м (8Н, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.68 т (4Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.80 т (4Н, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 3.09 уш.с (8Н, 4NH_2), 3.79–3.88 м (8Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 7.26–7.58 м (10Н, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: С 54.85; Н 8.40; N 8.44. $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 53.81; Н 8.39; N 8.96.

2,2',2'',2'''-((1,5-Бис(3-аминопропил)-3,3-дифенилтрисилоксан-1,1,5,5-тетраил)тетракис(окси))тетраэтанамин (5a). К 113,38 г (0.2 моль) диаминотрисилоксана **3** при 90–110°C приливали 48.86 г (0.8 моль) 2-аминоэтанол и при интенсивном перемешивании постепенно повышали температуру реакционной массы до 180°C в течение 2.5 ч до прекращения отгонки этилового спирта. Выход 123.25 г (98.4%), светло-желтое прозрачное масло, n_D^{20} 1.5153. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3369, 3285, 1591 (NH_2), 3069, 3048, 1472, 767, 699 (C_6H_5), 1075, 1043 (Si–O–Si), 2972, 1389 (CH_3), 2925, 2863, 1429 (CH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 0.54 м (4Н, $2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.39 м (4Н, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.48 т (4Н, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.55 т (4Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}}$ 5.7 Гц), 3.33 т (4Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}}$ 5.7 Гц), 7.35–7.59 м (10Н, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: С 49.35; Н 8.34; N 13.00. $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_6\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 49.81; Н 8.04; N 13.40.

3,3',3'',3'''-((1,5-Бис(3-аминопропил)-3,3-дифенилтрисилоксан-1,1,5,5-тетраил)тетракис(окси))тетракис(пропан-1-амин) (5b). К 113,38 г (0.2 моль) диаминотрисилоксана **3** при 90–110°C приливали 60.08 г (0.8 моль) 3-амино-1-пропанола и при интенсивном перемешивании постепенно повышали температуру реакционной массы до 190°C в течение 1.5 ч до прекращения отгонки этилового спирта. Выход 133.25 г (97.5%), светло-желтое прозрачное масло, n_D^{20} 1.5080. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3370, 3286, 1591 (N–H), 3069, 3049, 1472, 740, 698 (C_6H_5), 1071 (Si–O–Si), 2925, 2869, 1428 (CH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.62–0.66 м (4Н, $2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.65–1.75 м (12Н, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.68 т (8Н, $4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.81 т (4Н, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 2.84 уш.с (16Н, 8NH_2), 3.79–3.88 м (8Н, $4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.26–7.58 м (10Н, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: С 53.11; Н 8.04; N 12.76. $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_6\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 52.75; Н 8.56; N 12.30.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последовательным взаимодействием дифенилсиландиола с 3-аминопропилтриэтоксисиланом и различными аминспиртами синтезирован ряд новых аминотрисилоксанов — потенциально активных сшивающих агентов и модификаторов эпоксидиановых смол. Молекулярное строение и химическая структура полученных соединений доказаны с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, включающих ЯМР ^1H , ИК спектроскопию и элементный анализ. Полученные аминотрисилоксаны могут найти применение в препаративном синтезе при получении кремнийорганических полифункциональных соединений и в качестве эффективных сшивающих агентов при создании новых композиционных материалов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FEGR-2023-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильев Андрей Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-0355-6335>

Лукин Алексей Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5899-3813>

Иванова Кристина Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5982-0570>

Кузьмин Михаил Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3880-9510>

Колямшин Олег Актарьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3473-1827>

Митрасов Юрий Никитич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4083-7863>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanova K.Yu., Kuzmin M.V., Rogozhina L.G., Patianova A. O., Semenov V.L., Alexandrov R.I. *Chimica Techno Acta*. **2021**, 8, 1–5.

doi 10.15826/chimtech.2020.7.4.09

2. Ефремов А.А., Загидуллин А.И., Колпакова М.В. [и др.]. *Клеи. Герметики. Технологии*. **2008**, 4, 12–17.

3. Ning X., Ishida H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 1121–1129. doi 10.1002/pola.1994.080320614

4. Zhu L., Shi T., Zhang L., Qian Y., Yang L. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2017**, 54, 967–977. doi 10.1080/10601325.2017.1387489

5. Ivanova K.Yu., Kuzmin M.V., Kol'tsov N.I. *Chimica Techno Acta*. **2020**, 7, 199–203. doi 10.15826/chimtech.2021.8.3.05

6. Иванова К.Ю., Кузьмин М.В., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. *Бутлеровские сообщ.* **2020**, 64, 28–32. doi 10.37952/ROI-jbc-01/20-64-11-28

7. Гарипов Р.М. *Дисс. ... докт. хим. наук*, Казань, **2004**.

8. Kovyazin V.A., Boev V.V., Kopylov V.M., Sokol'skaya I.B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 216–222. doi 10.1134/S1070363208020114

9. Брайнин Л.Б., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. *ЖПХ*, **1974**, 47, 1807–1809.

Synthesis of New 3-Aminopropyl(ω-aminoalkoxy)trisiloxanes

A. B. Vasiliev^a, A. V. Lukin^a, K. Y. Ivanova^{a,*}, M. V. Kuzmin^a, O. A. Kolyamshin^a, and Yu. N. Mitrasov^b

^aChuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovsky prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia

^bChuvash State Pedagogical University named after I.Y. Yakovlev, Cheboksary, 38 K. Marx street, 428000 Russia

*e-mail: cool.karakyrat@ya.ru

Received December 22, 2023; revised January 11, 2024; accepted January 13, 2023

A one-pot, two-stage method for the synthesis of new aminotrisiloxanes has been developed, which consists of the sequential reaction of diphenylsilanediol with 3-aminopropyltriethoxysilane and amino alcohols. The synthesized di-, tetra-, and hexaaminotrisiloxanes have broad potential for use in both organic and macromolecular chemistry, in particular, as effective silicon-containing cross-linking agents and modifiers of epoxy resins.

Keywords: diphenylsilanediol, 3-aminopropyltriethoxysilane, 2-aminoethanol, 3-amino-1-propanol, aminotrisiloxanes, IR- and ¹H NMR-spectroscopy