

# Органическая химия

## Organic chemistry

Научная статья

УДК 547.245

DOI: 10.14529/chem250406

### ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА ТРИФЕНИЛСИЛАНОЛОМ

**В.В. Семенов**

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия

**Аннотация.** Показано, что трифенилсиланол способен заместить одну или две этоксигруппы в 3-аминопропилтриэтоксисилане. 3-Аминопропил(трифенилсилика)(диэтокси)силан  $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{EtO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  и 3-аминопропилбис(трифенилсилика)(этокси)силан  $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2(\text{EtO})\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  получены с выходами 56 и 27 %. 3-Аминопропил(трифенилсилика)(диэтокси)силан не подвергается гидролизу водой в дioxane. Добавление катализатора  $\text{Bu}_4\text{NF}$  приводит к образованию 3-аминопропил(трифенилсилика)(дигидрокси)силана  $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  и продукта его конденсации до полимера  $\text{HO}[(\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2)\text{O}]_n\text{H}$ . Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

**Ключевые слова:** 3-аминопропилтриэтоксисилан, трифенилсиланол, реакции замещения.

**Благодарности.** Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.4 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF---2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

**Для цитирования:** Семенов В.В. Переэтерификация 3-аминопропилтриэтоксисилана трифенилсиланолом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 50–53. DOI: 10.14529/chem250406

Original article

DOI: 10.14529/chem250406

### TRANSESTERIFICATION OF 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE WITH TRIPHENYLSILANOL

**V.V. Semenov**

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract.** It has been shown that triphenylsilanol is capable of replacing one or two ethoxy groups in 3-aminopropyltriethoxysilane. 3-Aminopropyl(triphenylsiloxy)(diethoxy)silane  $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{EtO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  and 3-aminopropylbis(triphenylsiloxy)(ethoxy)silane  $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2(\text{EtO})\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  have been obtained, yielding 56% and 27%. 3-Aminopropyl(triphenylsiloxy)(diethoxy)silane is not subject to hydrolysis by water in dioxane. Addition of the  $\text{Bu}_4\text{NF}$  catalyst results in formation of 3-aminopropyl(triphenylsiloxy)(dihydroxy)silane  $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  and its condensation product to polymeric  $\text{HO}[(\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2)\text{O}]_n\text{H}$ . The compounds are characterized by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy.

**Keywords:** 3-aminopropyltriethoxysilane, triphenylsilanol, substitution reactions

© Семенов В.В., 2025.

**Acknowledgments.** The studies were carried out in the context of the state assignment (Topic No. 45.4 “Chemistry of Functional Materials”, reg. No. 0094-2016-0012) using the equipment of the shared-use center “Analytical Center of the IMC RAS” at the G.A. Razuvayev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences with the support of the grant “Ensuring the Development of the Material and Technical Infrastructure of Centers for Shared Use of Scientific Equipment” (Unique identifier RF----2296.61321X0017, Agreement Number 075-15-2021-670)

**For citation:** Semenov V.V. Transesterification of 3-aminopropyltriethoxysilane with triphenylsilanol. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):50–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250406

## Введение

3-Аминопропилтриэтиоксисилан (АПТЭС) представляет собой один из наиболее важных и доступных мономеров для золь-гель процессов [1–5]. Многие приложения требуют негидролизующихся мономеров. Так, с целью допирования органических и силиконовых полимеров флуоресцирующими ингредиентами в работе [6] были получены координационные соединения европия(III) и эрбия(III), содержащие в лиганде *tris*(триметилсилокси)силильную группу. Синтез лиганда производили взаимодействием ацетилацетона с 3-аминопропил\text{Me}\_3\text{SiO})\_3\text{Si}-\text{CH}\_2\text{CH}\_2\text{CH}\_2-\text{NH}\_2. Получающаяся смесь изомеров 4-(3'-*tris*(триметилсилокси)силилпропилимин)пент-2-ен-2-ола ( $\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OH}$  (90 %) и 4-(3'-*tris*(триметилсилокси)силилпропиламин)пент-3-ен-2-она ( $\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (10 %) взаимодействовала с безводными изопропилатами  $\text{Eu}(\text{OPr})_3$  и  $\text{Er}(\text{OPr})_3$ , давая *tris*[4-(3'-*tris*(триметилсилокси)силилпропилимин)пент-2-ен-2-олят] европия(III) и эрбия(III), которые представляли собой устойчивые на воздухе перегоняющиеся в вакууме прозрачные жидкости, обладающие растворимостью в полимеризующихся под действием света полиорганосилоксановых каучуках и олигоэфириуретан-акрилатах. Переэтерификация АПТЭС триметилсиланолом изучалась ранее в работе [7]. В настоящем исследовании представлены сведения о переэтерификации АПТЭС трифенилсиланолом. В отличие от триметилсиланолятных трифенилсиланолятных производных кремнийорганического амина способны эффективно поглощать в УФ области спектра и передавать полученную световую энергию на лиганд и люминесцирующий катион редкоземельного металла.

## Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений в виде жидкой пленки между пластиналами  $\text{KBr}$ ,  $\text{CaF}_2$  регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  регистрировали на приборе Bruker Avance DPX-200 (200 МГц) при 25 °C, внутренний стандарт  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

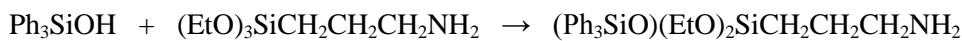
**3-Аминопропил(трифенилсилокси)(диэтокси)силан (I).** Раствор 2,73 г ( $9,88 \cdot 10^{-3}$  моль)  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  и 2,86 г ( $1,29 \cdot 10^{-2}$  моль) АПТЭС в 25 мл толуола нагревали при кипении 20 ч, толуол отгоняли при атмосферном давлении, избыточный АПТЭС – в вакууме. В остатке получили вязкую жидкость, из которой через 12 ч выпало 0,24 г кристаллов гексафенилдисилоксана. Остаток разбавили гексаном, отфильтровали, фильтрат упарили и перегнали в условиях молекулярной дистилляции. Получили 2,34 г ( $5,52 \cdot 10^{-3}$  моль, 56 %) соединения I в виде бесцветной вязкой жидкости,  $n_{D}^{20}$  1,4980. Найдено, %: C 66,42; H 7,69; Si 12,05.  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}_2$ . Вычислено, %: C 66,47; H 7,36; Si 12,44. ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3380 (сл N-H), 3070, 3065, 3020 (C-H фенил), 2980, 2930, 2895 (C-H алкил), 1965, 1900, 1830, 1600, 1830, 1600, 1490, 1440, 1395, 1300, 1190, 1165, 1130, 1080, 1030, 1000, 965, 870, 800, 750, 720, 520. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , δ, м. д.: 0,52; 0,56; 0,57; 0,60 (кв., 2H,  $\text{CH}_2\text{-Si}$ ); 0,96 (с., 2H,  $\text{NH}_2$ ); 1,08; 1,11; 1,15 (т., 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ); 1,35; 1,40; 1,42; 1,44; 1,47 (п., 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,48; 2,51; 2,55 (т., 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,67; 3,70; 3,74; 3,77 (кв., 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ); 7,26–7,65 (м., 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**3-Аминопропилбис(трифенилсилокси)(этокси)силан (II)** получали аналогично. Выход 27 %. Найдено, %: C 72,10; H 6,37; Si 11,92.  $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Si}_3$ . Вычислено, %: C 72,20; H 6,36; Si 12,35. ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3370, 3290 (NH), 3070, 3065, 3020 (CH фенил), 2980, 2930, 2890 (CH алкил), 1965, 1890, 1835, 1600 (Ph), 1500, 1440 (SiPh), 1395, 1200, 1160 (SiOEt), 1140 (SiPh), 1090 (SiOSi), 1010, 970 (SiOEt) 870, 800, 750 (SiOEt), 730, 540. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , δ, м. д.: 0,57 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 0,88 (м., 2H,  $\text{NH}_2$ ); 1,00; 1,15; 1,23 (т., 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,43 (м., 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,34; 2,50; 2,67 (т., 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,61; 3,76; 3,78; 3,89 (кв., 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 7,37; 7,65 (м., 30H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

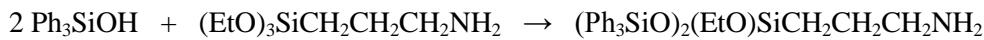
**Гидролиз 3-аминопропил(трифенилсилокси)(диэтокси) силана (I).** Соединение I 1,45 г ( $3,42 \cdot 10^{-3}$  моль) растворили в 20 мл диоксана, добавили 0,50 г ( $2,78 \cdot 10^{-2}$  моль)  $\text{H}_2\text{O}$ . Через 5 суток диоксан и воду удалили в вакууме. Получили прозрачную бесцветную жидкость, ИК-спектр которой оказался полностью идентичным спектру исходного соединения I. Соединение снова растворили в 20 мл диоксана, добавили 0,50 г  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,01 г  $\text{Bu}_4\text{NF}$ . Через 1 ч из раствора начал выпадать белый осадок. Через 4 суток раствор сдекантировали с осадка и упарили в вакууме. Получили 0,98 г полимера IV в виде белой смолы, которая при последующем вакуумировании превратилась в твердое вещество, плотно прилипшее к стенкам колбы и нерастворимое в эфире, хлороформе, ацетонитриле, плохо растворимое в бензоле и толуоле. ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3380, 3290 (NH), 3130, 3065, 3030, 3010 (CH фенил), 1665, 1590, 1510, 1445 (SiPh), 1125, 1100 (SiPh), 1050 (SiOSi), 1000, 750, 725 (SiPh), 710, 525, 475, 440. Осадок промыли эфиром, высушили в вакууме, получили 0,14 г ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль, 10 %) 3-аминопропил(трифенилсилокси)(дигидрокси) силана ( $\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (III). ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3740 (OH), 3370, 3300 (NH), 3270 (с., ушир., SiOH), 3075, 3065, 3020 (CH, фенил), 1660, 1600, 1435 (SiPh), 1310, 1265, 1230, 1190, 1130 (SiPh), 1035 (SiO), 935, 765, 725 (SiPh), 465. Найдено, %: C 63,51; H 6,20; Si 14,81.  $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Si}_3$ . Вычислено, %: C 63,76; H 6,37; Si 14,20.

### Обсуждение результатов

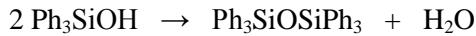
Реакция АПТЭС с небольшим избытком трифенилсиланола в кипящем толуоле привела к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)бис(триэтокси) силана с выходом 56 %. Длительным нагреванием раствора в толуоле (20 ч) 3 молей трифенилсиланола с 1 молем АПТЭС удалось заместить только 2 диэтоксигруппы у атома кремния. И в том, и в другом случае наблюдалась побочная реакция конденсации трифенилсиланола до гексафенилдисилоксана, который выделялся в виде белого кристаллического осадка из реакционной смеси после удаления толуола.



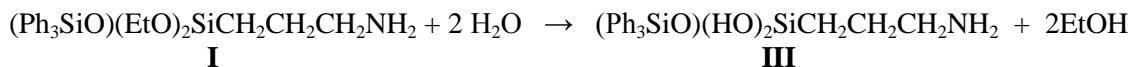
I



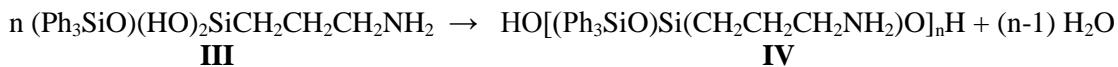
II



Соединение I представляло собой бесцветную прозрачную жидкость, соединение II по внешнему виду напоминало вазелин. Они были очищены от примесей молекулярной дистилляцией. Оба соединения устойчивы на воздухе. Диэтоксипроизводное I не подвергалось гидролизу избытком воды в растворе диоксана. Добавление в качестве катализатора фтористого тетрабутиламмония привело к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)(дигидрокси) силана (III) и продукта его конденсации до полимера (IV).



III

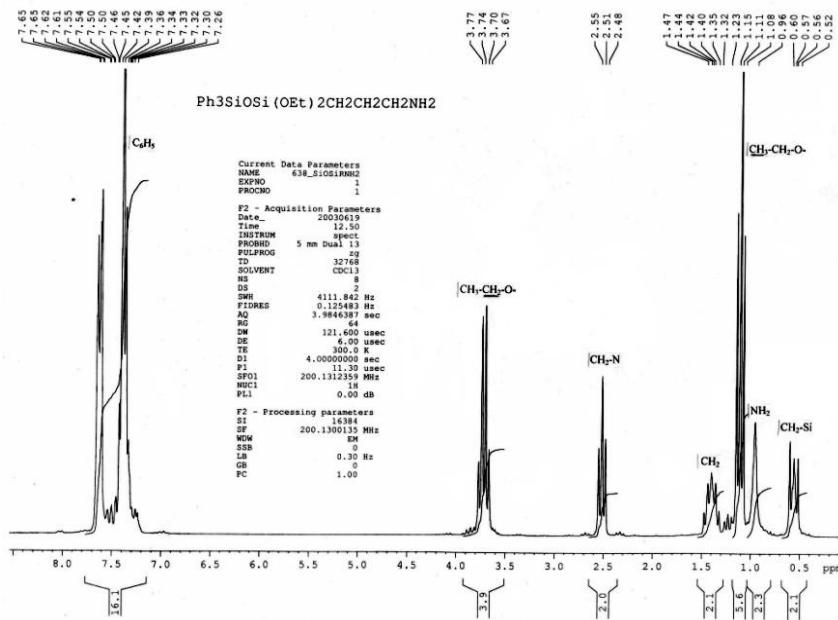


IV

В ИК-спектрах соединений I–IV присутствовали две малоинтенсивные полосы поглощения аминной группы в области  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , серия полос, относящихся к колебаниям связи C–H фенильного радикала  $3070$ – $3020 \text{ cm}^{-1}$ . Полосы  $1440$  и  $1130 \text{ cm}^{-1}$  характеризовали фрагмент SiPh. Группа EtO- представлена 4 полосами  $1160$ ,  $965$ ,  $800$  и  $470 \text{ cm}^{-1}$ , силоксановая связь – интенсивной полосой  $1080$ – $1030 \text{ cm}^{-1}$ . Увеличение количества фенильных групп при переходе от соединения I к соединению II наглядно проявилось в возрастании интенсивности полос поглощения связей C–H фенильных групп. В спектре силандиола III присутствовала широкая интенсивная полоса поглощения с центром при  $3270 \text{ cm}^{-1}$ , принадлежащая валентным колебаниям связи O–H в гидроксильных группах у атома кремния. Гидроксильные группы связаны водородными связями. Острая полоса поглощения свободных OH групп при  $3740 \text{ cm}^{-1}$  имела малую интенсивность. Аминная группировка проявилась в виде двух пиков  $3370$  и  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , наложенных на широкую полосу связей O–H. В полимере IV содержание гидроксильных группировок во много раз меньше, поэтому соответствующая полоса поглощения имела малую интенсивность.

В спектре ПМР соединения I (см. рисунок) резонансы протонов группы  $\text{CH}_2$ , располагающейся у атома кремния, представлены квадруплетом 0,52; 0,56; 0,57; 0,60 м. д., протоны аминной группы – синглетом 0,96 м. д. Интенсивный триплет 1,08; 1,11; 1,15 м.д. соответствует шести протонам этоксизаместителя  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ . Располагающийся справа в более слабом поле пентет 1,35; 1,40; 1,42; 1,44; 1,47 м.д. принадлежит срединной метиленовой группе 3-аминопропильного фрагмента.

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Триплет 2,48; 2,51; 2,55 м.д. соответствует группировке  $\text{CH}_2\text{N}$ , а квадруплет 3,67; 3,70; 3,74; 3,77 м.д. метиленовой группе у атома кислорода этоксизаместителя  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ . Интенсивный мультиплет 7,26–7,65 м.д. характеризует 15 протонов 3 фенильных заместителей.



Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР 3-аминопропил(трифенилсилокси)(диэтокси)силана  
(Ph<sub>3</sub>SiO)(EtO)<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (I)

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность замещения этокси групп в 3-аминопропилтриэтоксисилане на один или два объемистых трифенилсилокси заместителя. Монозамещенное производное стабилизировано и не гидролизуется водой в растворе диоксана без добавления катализатора. Несмотря на большую молекулярную массу дизамещенное производное не проявляет склонности к кристаллизации.

#### Список источников

1. Hench L.L., West J.K. // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 33. DOI: 10.1021/cr00099a003.
2. Corriu R.J.P., Leclercq D. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. P. 1420. DOI: 10.1002/anie.199614201.
3. Khimich N.N. Glass Phys. Chem. 2004. V. 30. P. 430. DOI: 10.1023/B:GPAC.0000045925.84139.eb.
4. Zolotareva N.V., Semenov V.V. // Rus. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 964. DOI: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004364.
5. Семенов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 19. DOI: 10.14529/chem210402.
6. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Efimova Yu.A., Domrachev G.A. // Rus. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. P. 783. DOI: 10.1134/S107032840810014X.
7. Ковязин В.А., Копылов В.М. // Журн. общей химии. 1992. Т. 62. С. 842.

**Семёнов Владимир Викторович** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.

Статья поступила в редакцию 17 января 2025 г.

The article was submitted 17 January 2025.