

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(трифенилсилокси)(диэтоксисилан $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{EtO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и 3-аминопропилбис(трифенилсилокси)(этоксисилан $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2(\text{EtO})\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ получены с выходами 56 и 27 %. 3-Аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилан не подвергается гидролизу водой в диоксане. Добавление катализатора Bu_4NF приводит к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)(дигидроксисилана $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 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-AMINOPROPYLTRIETHOXYSIANE 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 Bu_4NF catalyst results in formation of 3-aminopropyl(triphenylsiloxy)(dihydroxy)silane $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 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

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. Razuvaev 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-Аминопропилтриэтоксисилан (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 *трис*(триметилсилокси)силильную группу. Синтез лиганда производили взаимодействием ацетилацетона с 3-аминопропил*трис*(триметилсилокси)силаном $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Получающаяся смесь изомеров 4-(3'-*трис*(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'-*трис*(триметилсилокси)силилпропиламин)пент-3-ен-2-ола $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (10 %) взаимодействовала с безводными изопропилатами $\text{Eu}(\text{OPr}^i)_3$ и $\text{Er}(\text{OPr}^i)_3$, давая *трис*[4-(3'-*трис*(триметилсилокси)силилпропилимин)пент-2-ен-2-оляты] 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 олигоэфируретан-акрилатах. Перезтерификация АПТЭС триметилсиланолом изучалась ранее в работе [7]. В настоящем исследовании представлены сведения о перезтерификации АПТЭС трифенилсиланолом. В отличие от триметилсиланолятных трифенилсиланолятные производные 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 пластинами KBr, CaF_2 регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Спектры ЯМР ^1H в растворе CDCl_3 регистрировали на приборе Bruker Avance DPX-200 (200 МГц) при 25 °С, внутренний стандарт Me_4Si .

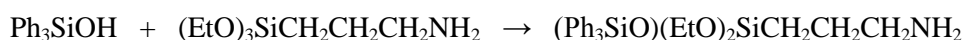
3-Аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилан (I). Раствор 2,73 г ($9,88 \cdot 10^{-3}$ моль) Ph_3SiOH и 2,86 г ($1,29 \cdot 10^{-2}$ моль) АПТЭС в 25 мл толуола нагревали при кипении 20 ч, толуол отгоняли при атмосферном давлении, избыточный АПТЭС – в вакууме. В остатке получили вязкую жидкость, из которой через 12 ч выпало 0,24 г кристаллов гексафенилдиэтоксисилана. 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, %: С 66,42; Н 7,69; Si 12,05. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}_2$. Вычислено, %: С 66,47; Н 7,36; Si 12,44. ИК-спектр, 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 ^1H , δ , м. д.: 0,52; 0,56; 0,57; 0,60 (кв., 2H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 0,96 (с., 2H, 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, CH_2); 2,48; 2,51; 2,55 (т., 2H, CH_2N); 3,67; 3,70; 3,74; 3,77 (кв., 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 7,26–7,65 (м., 15H, C_6H_5).

3-Аминопропилбис(трифенилсилокси)(этоксисилан (II) получали аналогично. Выход 27 %. Найдено, %: С 72,10; Н 6,37; Si 11,92. $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 72,20; Н 6,36; Si 12,35. ИК-спектр, 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 ^1H , δ , м. д.: 0,57 (м., 2H, CH_2Si); 0,88 (м., 2H, NH_2); 1,00; 1,15; 1,23 (т., 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,43 (м., 2H, CH_2); 2,34; 2,50; 2,67 (т., 2H, CH_2N); 3,61; 3,76; 3,78; 3,89 (кв., 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 7,37; 7,65 (м., 30H, C_6H_5).

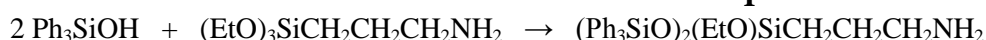
Гидролиз 3-аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилана (I). Соединение I 1,45 г ($3,42 \cdot 10^{-3}$ моль) растворили в 20 мл диоксана, добавили 0,50 г ($2,78 \cdot 10^{-2}$ моль) H_2O . Через 5 суток диоксан и воду удалили в вакууме. Получили прозрачную бесцветную жидкость, ИК-спектр которой оказался полностью идентичным спектру исходного соединения I. Соединение снова растворили в 20 мл диоксана, добавили 0,50 г H_2O и 0,01 г Bu_4NF . Через 1 ч из раствора начал выпадать белый осадок. Через 4 суток раствор сдантировали 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, 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)(дигидроксисилана ($\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (III). ИК-спектр, 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

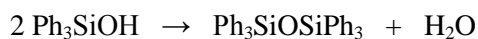
Реакция АПТЭС с небольшим избытком трифенилсиланола в кипящем толуоле привела к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)бис(триэтоксисилана с выходом 56 %. Длительным нагреванием раствора в толуоле (20 ч) 3 молей трифенилсиланола с 1 молем АПТЭС удалось заместить только 2 диэтоксигруппы у атома кремния. 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.



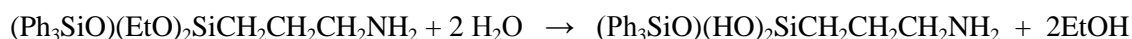
I



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)(дигидроксисилана (III) и продукта его конденсации до полимера (IV).



I

III



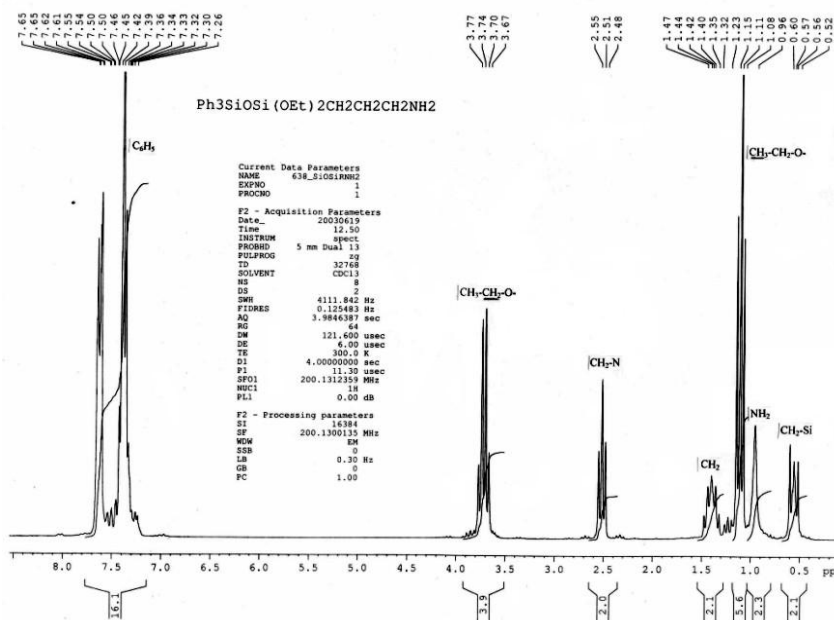
III

IV

В ИК-спектрах соединений I–IV присутствовали две малоинтенсивные полосы поглощения аминной группы в области 3300 cm^{-1} , серия полос, относящихся к колебаниям связи C–H фенильного радикала $3070\text{--}3020 \text{ cm}^{-1}$. Полосы 1440 и 1130 cm^{-1} характеризовали фрагмент SiPh. Группа EtO- представлена 4 полосами 1160 , 965 , 800 и 470 cm^{-1} , силоксановая связь – интенсивной полосой $1080\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$. 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 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 cm^{-1} имела малую интенсивность. Аминная группировка проявилась в виде двух пиков 3370 и 3300 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 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 CH_2N , 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 ^1H -ЯМР 3-аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилана
($\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{EtO})_2\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ (**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 гидролизруется 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., Leclercg 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.