

ZOFIA NOWAK
TADEUSZ URBĄSKI

PRÓBY OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW NITROWYCH ZAWIERAJĄCYCH W CZĄSTECZCE KRZEM

(Komunikat)

STRESZCZENIE

Przebadano reakcje nitrowania tetraalkilosilanów, alkilosiloksanów i alkoksylanów dwutlenkiem azotu. Przeprowadzono reakcje kondensacji chloroalkilosilanów z solami sodowymi nitroparafin oraz reakcje kondensacji chloroalkilosilanów z nitroalkoholami i nitrofenolami.

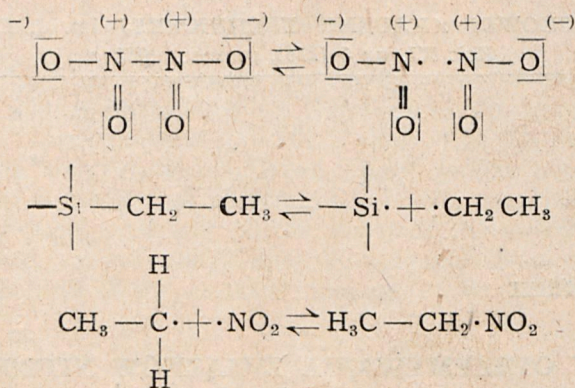
* * *

W szeroko rozbudowanej chemii związków krzemoorganicznych istnieje poważna luka w zakresie krzemoorganicznych związków nitrowych.

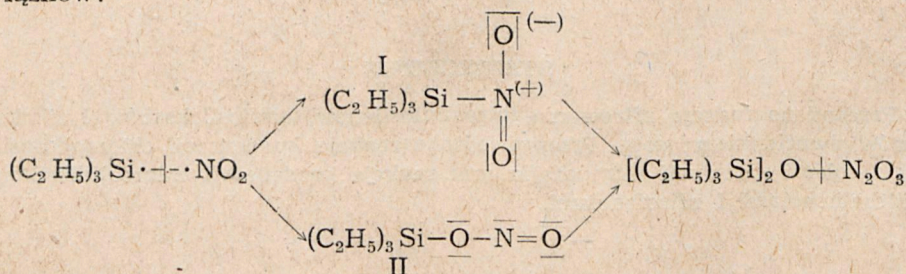
Jak wykazuje literatura, dotychczasowe prace omawiają jedynie reakcje nitrowania arylosilanów oraz nitrowania nienasyconych alkilosilanów. Brak jest w literaturze prac, które wyjaśniałyby zachowanie się tetraalkilosilanów i tetraalkoksylanów podczas procesu nitrowania kwasem azotowym lub tlenkami azotu oraz brak omówienia innych metod, prowadzących do otrzymania nitrowych pochodnych alkilo-, alkoksy- lub aroksylanów.

Przeprowadzone prace nad nitrowaniem przy użyciu czterotlenku azotu tetrametylo-, tetraetylo-, tetraetoksy- i chlorometylosilanów w środowisku bezwodnym wykazały, że nitrowanie zarówno w fazie ciekłej jak i w fazie gazowej w temp. 200°C prowadzi do tych samych produktów końcowych.

Nitrowanie tetraetylosilanu wskazuje na rodnikowy charakter procesu, czego dowodem jest powstający nitroetan. Zaproponowano następujący mechanizm procesu: pod wpływem rodników NO_2 tworzących się z dysocjacji N_2O_4 następuje zerwanie wiązania $\text{Si-C}_{\text{etyl}}$ i tworzący się rodnik C_2H_5 daje z rodnikiem NO_2 nitrometan.

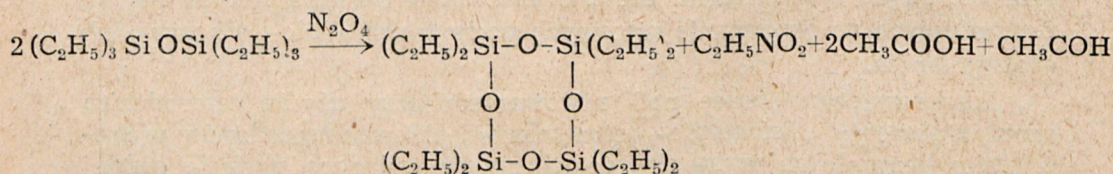


Tworzący się rodnik trójetylosililowy z NO_2 może tworzyć dwa szeregi związków:



Związków tych ze względu na ich nietrwałość nie udało się wydzielić i w wyniku reakcji otrzymano heksaetylodwusiloksan i N_2O_3 . Oderwanie drugiej grupy etylowej jest trudniejsze, czego dowodem jest tworzenie się jedynie w śladowych ilościach wyższych polimerów. Obok reakcji nitrowania przebiega reakcja utleniania i w produktach wyodrębniono aldehyd octowy i kwas octowy.

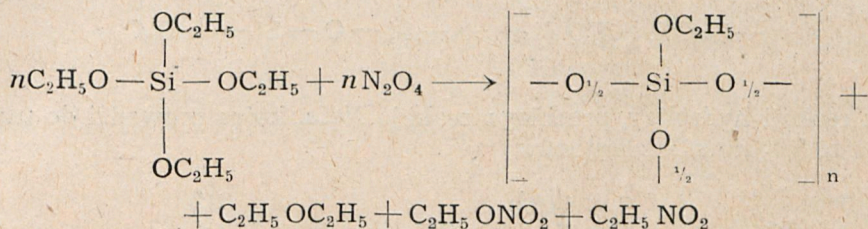
Nitrowanie heksaetylodwusiloksanu prowadzi do oderwania po jednej grupie etylowej od atomów krzemu i utworzenia cyklicznego ośmioczłonowego pierścienia szczególnie trwałego dla siloksanowych połączeń.



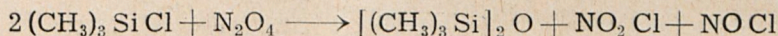
Przeprowadzona w tych samych warunkach reakcja tetrametylosilanu z czterotlenkiem azotu wykazała, że wiązanie $\text{Si-C}_{\text{metyl}}$ jest w tej reakcji szczególnie trwałe i podczas gdy tworzenie heksaetylodwusiloksanu zachodzi ilościowo, heksametylosilan tworzy się jedynie w śladowych ilościach.

Nitrowanie tetraetoksylanu wykazało, że wiązanie Si-O w tych związkach ulega łatwo zrywaniu pod wpływem tlenków azotu i w wyniku reakcji tworzy się polimer. W produktach reakcji wykryto również eter

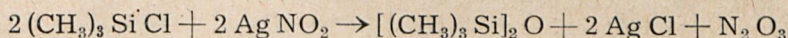
etylowy, którego obecność można wytłumaczyć zrywaniem nie tylko wiązania Si-O, ale również wiązania C-O.



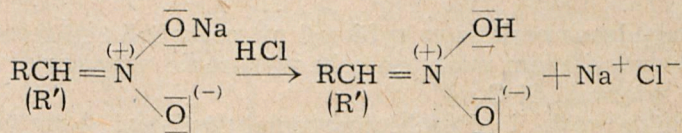
W chloroalkilosilanach pod wpływem czterotlenku azotu przede wszystkim następuje odczepienie chlorowca i w wyniku reakcji trójmetrylochlorosilanu z N_2O_4 w temp. 15°C otrzymano heksametylodwusiloksan oraz chlorek nitrylu i nitrozyłu.



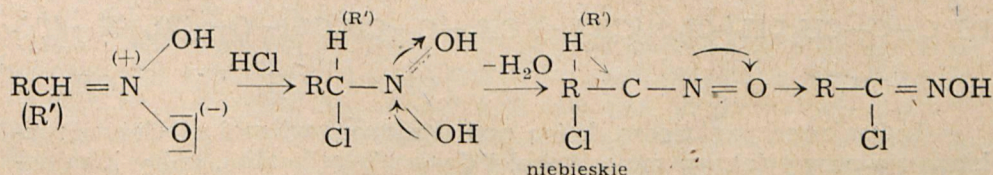
Dalszym dowodem powstawania nietrwałych związków I, II jest reakcja trójmetrylochlorosilanu z AgNO_2 w środowisku bezwodnego eteru, gdzie w wyniku reakcji otrzymuje się heksametylodwusiloksan i N_2O_3 .



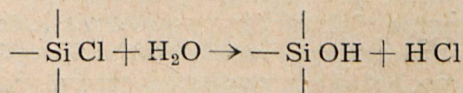
Przeprowadzone badania nad reakcją soli sodowych nitroalkanów z trójmetrylochlorosilanem wykazały, że śladowe ilości chlorowodoru powstającego z hydrolizy trójmetrylochlorosilanu prowadzą do tworzenia się siloksanów, wyjściowych nitroparafin oraz aldehydów lub ketonów. Zaproponowano następujący mechanizm reakcji: pod wpływem tworzącego się chlorowodoru zachodzi acidifikacja soli nitroalkanów



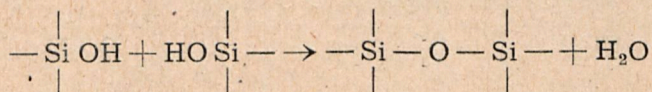
Utworzony nitroalkan z chlorowodorem daje przejściowe barwne połączenie, przy czym wydziela się cząsteczka wody



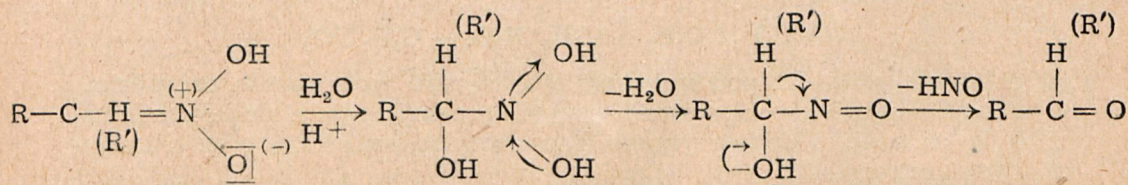
Wydzielona woda powoduje dalszą hydrolizę trójmetrylochlorosilanu, przy czym wydziela się chlorowódór



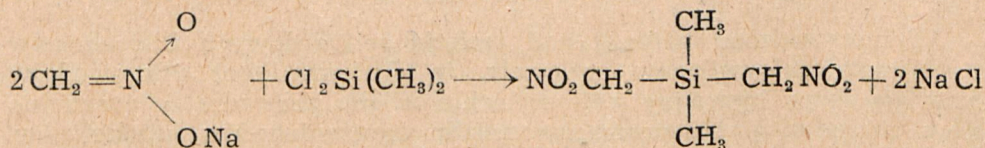
Utworzony silanol jest nietrwały i kondensuje się na siloksan



Obok reakcji hydrolizy, przebiega reakcja Nefa, która prowadzi do utworzenia aldehydów lub ketonów



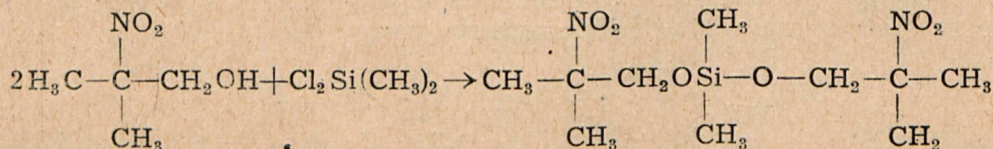
Reakcje soli nitroalkanów z chloroalkilosilanami prowadzone w obecności pirydyny jako akceptora chlorowodoru mają inny przebieg. W toku reakcji nie zauważono tworzenia się nietrwałych niebieskich połączeń, a w wyniku reakcji tworzy się, jak wskazuje analiza, prawdopodobnie dwu-(nitrometylo)-dwumetylosilan:



Dokładne określenie budowy tego związku jest przedmiotem obecnych badań.

Przeprowadzone reakcje estryfikacji nitroalkoholi i nitrofenoli z dwuchlorodwumetylosilanem miały na celu wykazanie wpływu grupy $-\text{NO}_2$ na trwałość wiązania Si-O.

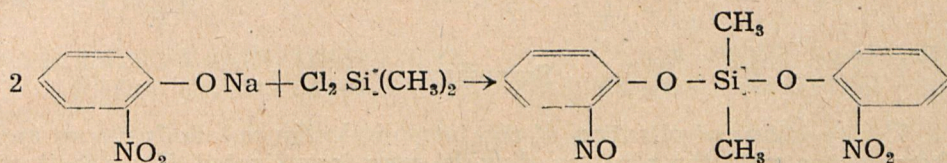
W wyniku reakcji dwuchlorodwumetylosilanu: 2-metylo, 2-nitro, 1-propanolem otrzymano dwu/2-metylo, 2-nitro-propoksy/dwumetylosilan:



Związek ten jest cieczą, która pod wpływem wilgoci powietrza rozkłada się na wyjściowy nitroalkohol i dwumetylosilandioli, który kondensuje następnie na polimer silikonowy. Grupa $-\text{NO}_2$ jak się okazało zmniejsza stabilność wiązania Si-O. Nietrwałość związków można wytłumaczyć wpływem elektroujemnego podstawnika, jakim jest $-\text{NO}_2$, który powoduje zmniejszenie zageszczenia elektronów przy atomie krzemu, a tym samym czyni go podatnym na działanie czynników nukleofilowych takich, jak jony wodorotlenowe pochodzące z cząsteczek wody.

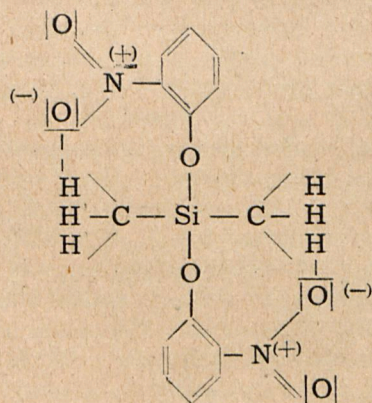
Położenie grupy $-\text{NO}_2$ w nitrofenolach ma decydujący wpływ na stabilność otrzymanych z nich nitrofenoksylanów. Okazało się, że dwu-(paranitrofenoksy)-dwumetylosilan jest nietrwały i hydrolizuje pod wpływem wilgoci atmosferycznej z utworzeniem *p*-nitrofenolu i silandiolu, który kondensuje następnie na polimer silikonowy.

Trwałość wiązania Si-O u pochodnych orto-nitrofenolu jest znacznie większa i związek otrzymany w reakcji:



jest stosunkowo trwały i w bardzo małym stopniu hydrolizuje pod wpływem wilgoci powietrza, a całkowita hydroliza następuje dopiero pod wpływem gotowania z wodą.

Jedynie racjonalnym tłumaczeniem stabilności ortopochodnych jest założenie, że między tlenem grupy nitrowej i wodorem grupy metylowej wytwarza się mostek wodorowy. W konsekwencji wytworzonego mostka powstaje pierścień ośmioczłonowy, w którym napężenie wiązań jest minimalne i związek ten jest trwały.



Analiza widmowa z podczerwieni zdaje się potwierdzać słuszność wysuniętej hipotezy. Pochodne 2,4-dwunitrofenolu i pikrynianu są mniej trwałe niż pochodna *o*-nitrofenolu, ale znacznie trwalsze niż pochodna *p*-nitrofenolu nie mogąca tworzyć mostka wodorowego ze względów przestrzennych. Mniejszą stabilność dwu-(2,4-dwunitrofenoksy) dwumetylosilanu oraz dwu-(2, 4, 6-trójnunitrofenoksy) dwumetylosilanu w porównaniu z dwu-(*o*-nitrofenoksy) dwumetylosilanem można wytłumaczyć oddziaływaniem ujemnego efektu mezomerycznego grupy nitrowej w położeniu para i efektu zmiennej polarności, które powodują zmniejszenie zagęszczenia elektronów przy atomie krzemu i stwarzają warunki dla nukleofilowego ataku jonów hydroksylowych.

Краткое содержание

В статье представлены итоги испытания реакции нитрирования перекисью азота тетраалкилосиланов, алкилосилоксанов и алкоксисиланов. Рассмотрены реакции конденсации хлороалкилосиланов с натриевыми солями нитропарафинов и реакции конденсации хлороалкилосиланов с нитроспиртами и нитрофенолами.

Summary

The reactions of nitration of the tetraalkylosilanes, alkylosilanes and alkoxylosilanes with the nitrogen dioxide were investigated. The reactions of the condensation of the chloroalkylosilanes with the sodium salts of the nitroparaffins and reactions of the condensation of the chloroalkylosilanes with the nitroalcohols and nitrophenols were performed.

