

羧酸衍生物取代甲基苯基聚硅烷制备杂取代聚硅烷*

徐伟箭** 王旭东 黄翠华 梁志武 刘永利

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘 要 以甲基苯基聚硅烷(PhSiMe)_n为原料,在无水 AlCl_3 存在下,通过与酰氯、酸酐及酯的取代反应合成了氯代聚硅烷及一系列共聚物.在乙酰氯的作用下,(PhSiMe)_n 上的苯基能够被近乎完全的取代而生成氯代聚硅烷.一元酸酐(乙酸酐和丙酸酐)在用酰氧基部分取代聚硅烷上苯基的同时,进行得更多的还是 Cl 取代.而顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐和乙酸乙酯则只进行不完全的 Cl 取代,根据分子活性的不同得到取代比率各不相同的共聚物.初步分析了各反应的过程,讨论了影响反应的因素,同时对于各产物的荧光和紫外特性也进行了分析和讨论.

关键词 甲基苯基聚硅烷,取代反应,羧酸衍生物,共聚物

聚硅烷是一类具有特殊的光学、电学性质的新型聚合物^[1].由于硅原子结构的限制,使得聚硅烷的种类远不如碳高分子那样丰富多彩,而只有通过硅主链上接上不同的侧基才得到了各种不同性质的聚硅烷.一般来讲,聚硅烷的合成主要是通过 Wurtz 偶合反应^[2],电化学还原法的应用也日趋广泛^[3],但所有这些聚合方法都限制了带活性侧基的聚硅烷的直接合成.为了合成出更多不同性质的聚硅烷,另一可行的方法就是用通过对芳基聚硅烷上的芳基的置换.人们曾在 AlCl_3 的存在下将 HCl 与 $(\text{MeSiPh})_n$ 反应,而得到了 $(\text{MeSiCl})_n$ 、 $(\text{MeSiPh})_n$ 型共聚物^[4],其中有 70% 左右的 Si—Ph 键被断裂生成了 Si—Cl.另外,三氟甲磺酸(HOTf)同样可以将聚烷基苯基硅烷中的大部分 Si—Ph 键断裂(50% ~ 80%),而生成 $(\text{RSiOTf})_n$ 、 $(\text{RSiPh})_n$ 型共聚物^[5],但这种方法对低聚合度的硅烷比较有效.

由于 Si—Cl 键非常活泼,尽管氯代聚硅烷无法直接由单体聚合得到,但它却是合成其它带有官能团侧基的聚硅烷的首选原料.据报道,在 AlCl_3 或 AlBr_3 存在下,芳基取代硅烷可以与酰氯或酰溴反应,使 Si—Ar 键断裂而生成卤代硅烷^[6,7].我们将这一方法用于苯基甲基聚硅烷,制得了氯代比率较高的聚硅烷.实验发现不仅由酰氯产生的 Cl^- 能取代苯基,而且由酸酐产生的酰氧基同样也能取代苯基而生成 RCOO—Si 键,得到仍带有部分苯基的共聚物.

1 实验部分

1.1 原料

甲基三氯硅烷,化学纯(上海化学试剂一厂);镁带,含量 99%(天津化学试剂三厂);溴苯,化学纯(上海青浦合成试剂厂);甲苯,分析纯(湖南师大化学试剂厂);金属钠,化学纯(上海少云中学校办厂);醋酸酐,分析纯(广州化学试剂厂);丙酸酐、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐,分析纯(上海化学试剂一厂);乙酸乙酯,分析纯(湖南师大化学试剂厂);四氢呋喃(THF)、无水三氯化铝,分析纯(广州化学试剂厂);正己烷,分析纯(苏州正兴化工研究所).

1.2 甲基苯基二氯硅烷的合成

首先,将 15 g (0.62 mol) Mg 和 70.6 g (0.45 mol) 溴代苯在 100 mL 于 THF 中反应制得 Grignard 试剂,然后将其滴入由 60 g (0.5 mol) MeSiCl_3 与 100 mL THF 组成的混合液中,搅拌 12 h. 过滤,将溶液进行减压蒸馏,得到 50 g PhMeSiCl_2 ,产率 80%. 产物红外和核磁共振光谱与 PhMeSiCl_2 的结构相吻合.

1.3 Wurtz 偶合反应

将 10 g (0.435 mol) Na 切碎后加入 100 mL 无水甲苯中,通入 N_2 后加热至 110℃ 使 Na 熔化,搅拌形成钠的甲苯悬浮液. 30 min 内将 40 g (0.35 mol) MePhSiCl_2 与 50 mL 甲苯的混合液逐滴加入此悬浮液中,然后在 110℃ 下剧烈搅拌,3 h

* 2000-10-08 收稿,2000-12-07 修稿; ** 通讯联系人

后,停止搅拌并冷却至室温,缓慢加入 50 mL 乙醇与 200 mL 水的混合液终止反应.取上层有机层,减压(666.5 ~ 1333 Pa)蒸馏浓缩至原溶液体积的 1/3,加入 200 mL 甲醇萃取出聚合物.最后真空干燥得淡黄色固态聚硅烷 11.6 g,产率 48%.

1.4 $-(\text{MeSiPh})_n-$ 与 AlCl_3 和乙酰氯的反应

将 1.5 g $-(\text{MeSiPh})_n-$ 溶于 20 mL 干燥的正己烷中,在冰-盐水浴(0 ~ 1℃)冷却条件下加入 4 g (30 mmol) AlCl_3 ,然后搅拌并逐滴加入 2.4 g (30 mmol) 乙酰氯,溶液迅速变成褐色,2 h 后溶液变为红褐色浊液.缓慢升温至室温,继续搅拌 2 h.离心分离出溶液,沉淀物用 20 mL 正己烷洗涤,洗涤液与溶液合并.最后减压(666.5 ~ 1333 Pa)蒸除正己烷,得到 1.18 g 淡黄色固态聚硅烷.

1.5 $-(\text{MeSiPh})_n-$ 与 AlCl_3 和其它羧酸衍生物的反应

将 2 g $-(\text{MeSiPh})_n-$ 溶于 30 mL 干燥的正己烷中并加入 5.3 g (40 mmol) AlCl_3 .在室温下搅拌并逐滴加入 4 g (40 mmol) 乙酸酐,溶液变成棕色.反应 3 ~ 4 h 后离心分离出溶液,并用 30 mL 正己烷洗涤沉淀后与前者合并.在真空中蒸除正己烷得到 1.49 g 淡黄色固态聚硅烷.

分别用丙酸酐、顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐和乙酸乙酯代替乙酸酐进行上述反应,在投料摩尔比相同的情况下,分别得到 1.53、1.42、1.62 和 1.47 g 产物,所有产物均为淡黄色或略带浅灰色固态聚硅烷.

在采用邻苯二甲酸酐和乙酸乙酯作原料的反应中,反应温度为 65℃ 左右,保持正己烷的回流.

1.6 核磁、GPC、红外、紫外及荧光分析

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz) 在 Bruker AM-80 核磁共振仪上测得, CDCl_3 为溶剂. GPC 在 Waters 410 液相色谱仪上测得,采用 THF 为溶剂. IR 采用 KBr 压片法在 PE system 2000 FTIR 上测得. 紫外吸收光谱在 1100 紫外可见分光光度计上测得,荧光的激发和发射光谱在 Hitachi M-850 荧光分光光度计上测得,紫外和荧光测量的是产物聚硅烷的正己烷溶液.

2 结果与讨论

2.1 反应机理初探

采用 Wurtz 偶合法合成 $-(\text{MeSiPh})_n-$, 由于其

反应过程难以控制,使分子量分布较不均匀,同时由于我们采用乙醇和水的混合液作为反应的终止剂,使得在聚硅烷链中存在少量的 Si-O-Si 键(在 IR 谱图中表现为 1100 cm^{-1} 处特征峰),因此硅链上的甲基在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中呈现出多峰分布,其化学位移从 $-0.8 \sim 0.6$.

在对各取代产物的分析中,我们发现,除 CH_3COCl 取代得到了近乎完全的氯代甲基聚硅烷外,其余都只是不完全取代的共聚物.在 $^1\text{H-NMR}$ 中,除了每种产物均由于部分 Ph 被取代而使该处的 Si-CH_3 峰位移至 $\delta = 0.8 \sim 1.6$ 外,在一元酸酐的取代产物谱中,还出现了位移在 $\delta = 2.4 \sim 3.2$ 间的与 Si-OOC 结构中羰基相连的甲基、亚甲基峰.为了解释这一反应过程,我们进一步分析了反应残渣的 IR 谱图,发现其中不仅有 R-CO-Ph 结构的特征峰,还出现了羧酸盐类的 RCOO^- 离子的特征峰,如图 1 所示.

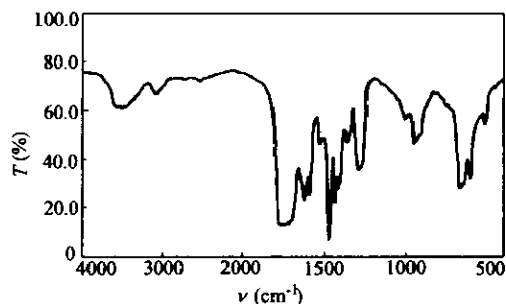


Fig. 1 Infrared absorption spectrum of the substitution reaction residue

我们初步认定该取代反应是经如图 2 所示步骤进行的(以乙酸酐的反应为例).首先, AlCl_3 与羧酸衍生物上的羰基络合生成 $[\text{AlCl}_3\text{OOCR}]^-$ 型负离子,并产生 RC^+O ,这种离子可以稳定存在于非极性溶剂中^[8,9](图 2, (1)式).随后, RC^+O 可以对硅链上的苯基进行亲电取代^[10](图 2, (4)式).同时, $[\text{AlCl}_3\text{OOCR}]^-$ 分解为 Cl^- 或 RCOO^- (图 2, (2)、(3)式),在它们的作用下,与 RC^+O 相联的苯基脱离硅原子,并生成新的 Cl-Si 或 RCOO-Si 键(图 2, (5)、(6)式).

当以酰卤为原料时,仅产生卤素负离子,但由于其电负性很强,能有效地促进硅主链上的苯基的取代反应而生成卤代聚硅烷(图 2, (5)式),取代率可达到 90% 以上.当以一元酸酐为原料时,能同时产生 RCOO^- 与 Cl^- 两种离子,在它们共同作用下,在聚硅烷主链上生成 RCOO-Si 和 Cl-Si

键.通过对各产物的¹H-NMR 谱中积分面积的计算分析,我们发现,这种由 Cl⁻ 完成的取代要远多于由 RCOO⁻ 完成的取代.即使是相对活性最大的醋酸酐,其通过 CH₃COO⁻ 完成的取代仅为 Cl⁻ 取

代的 1/3,改用反应活性较低的丙酸酐后,该比值降低到了 1/8(表 1).因此,通过这种反应,最终得到的是-(ClSiMe)_x-(RCOOSiMe)_y-(PhSiMe)_z形式的共聚物.

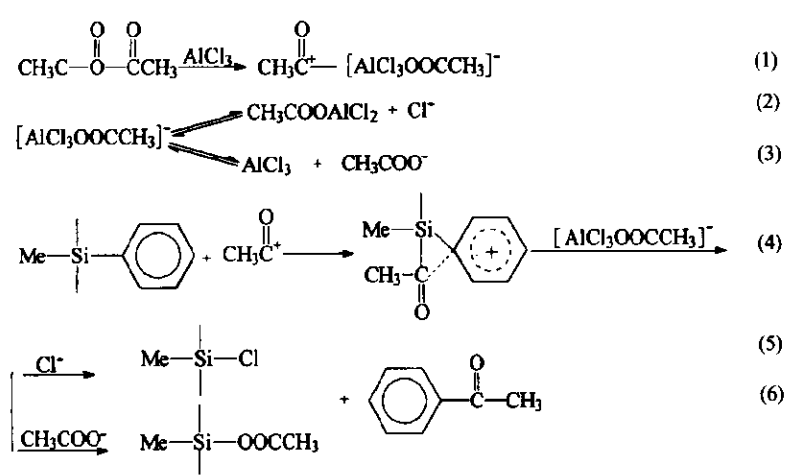


Fig.2 Substitution reaction steps of -(MeSiPh)_n by (CH₃CO)₂O

Table 1 Yield of different substituents after substitution			
Substitution reagents	Substituted ratio of phenyl (%)	Yield of RCOO—Si (%)	Yield of Cl—Si (%)
CH ₃ COCl	92	0	92
(CH ₃ CO) ₂ O	48.5	12.7	35.8
(CH ₃ CH ₂ CO) ₂ O	41.3	4.8	36.5
(=CHCO) ₂ O	72	0	72
C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	33.8	0	33.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	32.1	0*	32.1

* Yield of C₂H₅O—Si

2.2 影响反应的因素

从表 2 的 GPC 值可以看出,这种在室温下的取代反应使平均分子量降低较少,能较有效地防止在取代过程中 Si—Si 键的断裂.由于邻苯二甲酸酐和乙酸乙酯的反应是在加热条件下反应的,虽然只有少量 Cl 进行了取代,但平均分子量却有明显的下降.

如表 1 所示,酸酐产生的 RCOO⁻ 型负离子根本达不到 Cl⁻ 的取代效果.原因之一是因为 Cl⁻ 的电负性要强于 RCOO⁻,而负离子本身的空间位阻也将直接影响到取代的效果,这一点也表现在乙酸酐的 RCOO⁻ 取代比例要明显大于丙酸酐的 RCOO⁻ 取代比例.

当采用顺丁烯二酸酐为原料时,由于产生的 C⁺ 和 O⁻ 均在同一个分子上,当 C⁺ 进行亲电反应与苯基结合后,位于分子另一端的 O⁻ 很难接到硅主链上而取代掉苯基.然而通过反应(2)产生的 Cl⁻ 的氯代效率远优于乙酸酐和丙酸酐,达到了

70% 以上.这是因为顺丁烯二酸酐上与羰基相邻的碳碳双键的共轭效应增强了 C⁺ 的稳定性,从而更加有利于反应(4)的进行.对于邻苯二甲酸酐而言,进行的也是与顺丁烯二酸酐相同的 Cl 取代.虽然由于苯环的强共轭效应,大大增加了正碳离子的稳定性,但因其本身位阻太大而取代产率仅有 33.8%.因此,当采用二元酸酐为原料时,最终得到的是-(ClSiMe)_x-(PhSiMe)_y形式的共聚物.

在这几种取代物中,只有乙酸酐产生的酰氧取代基产率最高,因此我们改变了乙酸酐与原料的比率进一步研究其取代规律.如图 3 所示,在 AlCl₃ 用量 40 mmol 不变的情况下,发现当乙酸酐与 AlCl₃ 的摩尔比超过 1:1 时,RCOO—Si 的生成率基本上维持在 14%;Cl—Si 的生成率则随着乙酸酐的增加而缓慢增加,并最终维持在 40% 左右.

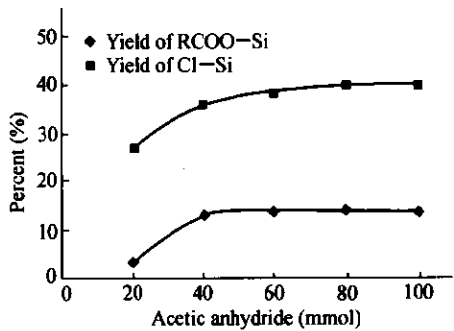


Fig.3 Yield of substituents when different quantities of acetic anhydrides were used.

Table 2 GPC,¹H-NMR and IR data of the polysilanes substituted by acid anhydrides

Substitution reagents	Resultant polysilanes	GPC <i>M_n</i> (g/mol)	¹ H-NMR	IR (cm ⁻¹)
	(-PhSiMe) _n	5310	Ph:7.22, Me:0.19	2969(m, CH), 1724(w, Ph), 1586(w, Ph-H), 1446, 1442(m, C=C), 1248(s, Si-CH ₃), 1102(w, Si-O-Si), 769(s, Si-C), 734, 700(s, Si-Si)
(CH ₃ CO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y (-CH ₃ COOSiMe) _z	4920	Ph:7.23, Si-CH ₃ :1.26, 0.66, 0.18, OOC-CH ₃ :2.61	2959, 2934 (m, CH), 1692 (s, C=O), 1594 (w, Ph-H), 1483, 1440 (m, C=C), 1251, 1247 (s, Si-CH), 1190 (m, Si-Ph), 1161 (m, COO-Si), 1104 (w, Si-O-Si), 774 (s, Si-C), 734, 700(s, Si-Si), 469(m, Si-Cl)
(C ₂ H ₅ CO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y (-C ₂ H ₅ COOSiMe) _z	5000	Ph: 7.22, Si-CH ₃ : 1.23, 0.82, 0.19, OOC-CH ₂ : 3.13, 3.04, 2.95, 2.86, OOC-~ CH ₃ :2.42, 2.33	2960, 2931 (m, CH), 1689 (s, C=O), 1600 (m, Ph-H), 1486, 1440 (m, C=C), 1250, 1246 (s, Si-CH), 1189 (m, Si-Ph), 1160 (m, COO-Si), 1100(w, Si-O-Si), 774(s, Si-C), 732, 770(s, Si-Si), 467(m, Si-Cl)
(=CHCO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	4500	Ph:7.23, Si-CH ₃ :1.25, 0.68, 0.30	2956, 2928 (m, CH), 1708 (w, Ph), 1600 (w, Ph-H), 1486, 1464, 1440 (m, C=C), 1252 (s, Si-CH), 1186 (m, Si-Ph), 1108 (w, Si-O-Si), 770 (s, Si-C), 734, 700 (s, Si-Si), 468(m, Si-Cl)
C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	2950	Ph:7.24, Si-CH ₃ :1.28, 0.91, 0.33	2960 (m, CH), 1738, 1704 (w, Ph), 1588 (w, Ph-H), 1486, 1440 (m, C=C), 1248 (s, Si-CH), 1190 (m, Si-Ph), 1100 (w, Si-O-Si), 774 (s, Si-C), 734, 700 (s, Si-Si), 468 (m, Si-Cl)
CH ₃ COOC ₂ H ₅	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	3400	Ph:7.24, Si-CH ₃ : 1.62, 1.25, 0.92, 0.29	2958 (m, CH), 1738, 1708 (w, Ph), 1591 (w, Ph-H), 1480, 1443 (m, C=C), 1249 (s, Si-CH), 1190 (m, Si-Ph), 1100 (w, Si-O-Si), 773 (s, Si-C), 734, 700 (s, Si-Si), 470(m, Si-Cl)
CH ₃ COCl	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	4250	Ph:7.22, Si-CH ₃ : 1.71, 1.22, 0.79, - 0.03	2957, 2926 (m, CH), 1440 (w, C=C), 1250 (s, Si-CH), 1183(w, Si-Ph), 1100(w, Si-O-Si), 770(s, Si-C), 732, 687(s, Si-Si), 473(m, Si-Cl)

2.3 紫外与荧光特性

我们对由 Wurtz 偶合反应得到的(-MeSiPh)_n和经羧酸衍生物取代后的产物进行了紫外和荧光分析,发现它们的正己烷溶液均在近紫外区表现出较强的荧光,表 3 列出了所有这些聚合物的荧光激发、发射波长以及与荧光激发相应的紫外吸收波长.比较紫外吸收波长,可以看出,取代后聚硅烷的 UV 峰相对于原聚合物均发生了较明显的紫移.尽管取代不完全,各取代产物的 UV 峰仍表现出较明显的差别.由酰氯取代产生的全氯代聚硅烷的 UV 吸收在 210 nm,随着氯代比率的降低 [(=CHCO)₂0.72%, C₆H₄(CO)₂O 33.8%],其吸收峰明显红移到 257 nm 和 263.5 nm.当聚硅烷中出现 RCOO 取代基时,随着 COO—Si 键的增多,吸收峰进一步红移至 283 nm 和 296 nm.虽然目前人们并不能彻底解释聚硅烷的电子光谱,但这一现

Table 3 UV, fluorescence emission and excitation spectra data of the polysilanes

Substitution reagents	Resultant polysilanes	UV (nm)	Fluor EM ^a (nm)	Fluor EX ^b (nm)
	(-PhSiMe) _n	315.5	354.6	422.7
(CH ₃ CO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y (-CH ₃ COOSiMe) _z	296	351.0	405.4
(C ₂ H ₅ CO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y (-CH ₃ COOSiMe) _z	283	365.1	411.4
(=CHCO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	257	358.6	403.5
C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	263.5	349.3	379.7
CH ₃ COOC ₂ H ₅	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	253.5	349.4	379.5
CH ₃ COCl	(-PhSiMe) _x (-ClSiMe) _y	210	275.6	308.8

^a Peak position in the emission spectrum;

^b Peak position in the excitation spectrum

象可以认为是Si—Cl键和Si—OOC键的 σ 电子对对Si主链上的 σ 电子云产生吸引,改变了Si主链上的电子云密度和电子离域造成的^[11],另外,Cl和O上的孤对电子与Si上的3d轨道间的 $p\pi-d\pi$ 配键对此也有较大贡献.其中Cl的影响比RCOO的影响更大,这就造成了这些取代产物的UV峰相对于 $(-\text{MeSiPh})_n$ 发生了不同波长的紫移.同样,它们的荧光激发和发射波长均表现出了与紫外相同的变化趋势.

综上所述,甲基苯基聚硅烷在 AlCl_3 的存在下,可以和酰氯进行较完全的取代反应,生成氯代甲基聚硅烷;与相对活性较差的酸酐进行取代时,不仅Cl作为主要活性基团接到Si主链上,酰氧基也同样能取代Ph而产生RCOO侧基.同时,负离子的稳定性以及空间位阻对取代产物的结构也有较大的影响.由于取代产物和取代比率的不同,所得聚硅烷表现出了不同的紫外和荧光特性.

REFERENCES

- 1 Miller R, Michl J. *Chem Rev*, 1989, 89: 1359 ~ 1410
- 2 Schinozaki T. *Nikkei New Materials*, 1988, 40: 40 ~ 43
- 3 Umezawa M, Takeda M, Ichikawa H, Ishikawa T, Koizumi T, Nonaka T. *Electrochim Acta*, 1991, 36: 621 ~ 624
- 4 West R. J. *Organomet Chem*, 1986, 300: 327 ~ 331
- 5 Uhlig W. J. *Organomet Chem*, 1991, 402: 45 ~ 49
- 6 Herzog U, Brendler E, Roewer G. J. *Organomet Chem*, 1996, 511: 85 ~ 89
- 7 Herzog U, Roewer G. J. *Organomet Chem*, 1997, 544: 217 ~ 222
- 8 Boer P. J. *Am Chem Soc*, 1968, 90: 6706 ~ 6710
- 9 Olah G A, Comisarow M B. J. *Am Chem Soc*, 1966, 88: 4442 ~ 4446
- 10 Hoffman H M R, Tsuchida T. J. *Am Chem Soc*, 1977, 99: 6008 ~ 6011
- 11 Takao Itoh. J. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 3079 ~ 3082

SYNTHESIS OF HETEROSUBSTITUTED POLYSILANES THROUGH THE SUBSTITUTION OF POLYMETHYLPHENYLSILANES BY DERIVATIVES OF CARBOXYLIC ACID

XU Weijian, WANG Xudong, HUANG Cuihua, LIANG Zhiwu, LIU Yongli

(The College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract The polysilanes containing chlorine were synthesized by the substitution reactions using polymethylphenylsilane and acetyl chloride, anhydride or ester as reactants in the presence of anhydrous AlCl_3 . The acetyl chloride can lead a nearly complete substitution of phenyl groups with chlorine on silicon atoms. The monobasic anhydrides (acetic and propionic anhydrides) can introduce some acyloxy groups to the polymer, while more phenyl groups were still replaced by Cl. The maleic and *o*-phthalic anhydrides and $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ only lead to partly chlorine-substituted polysilanes. The possible reaction mechanisms were suggested, and the influence factors on the reactions were discussed. The UV and fluorescence characters of these polysilanes were studied as well.

Key words Polymethylphenylsilane, Substitution, Derivative of carboxylic acid, Copolymer