

含次环己基的有机硅单体 及其低聚体的合成*

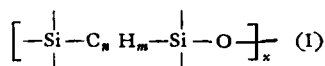
卢凤才 王葆仁 高元明 陈素明 李宗禹

(中国科学院化学研究所)

摘 要

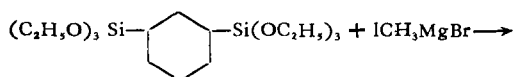
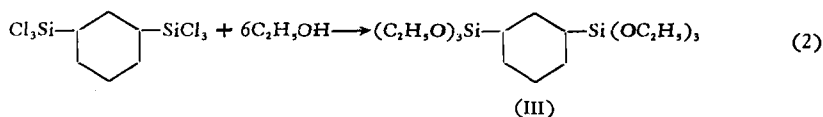
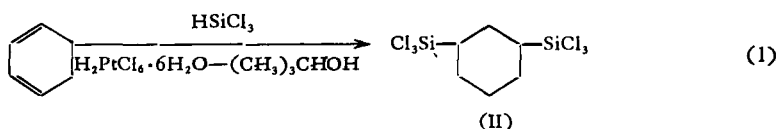
硅氯仿和环己二烯-1, 3 进行硅氢加成反应, 生成 1, 3-双(三氯硅基)环己烷, 经醇解制得 1, 3-双(三乙氧硅基)环己烷, 与溴化甲基镁反应, 制得 1, 3-双(二乙氧甲硅基)环己烷、1-(乙氧二甲硅基)-3-(二乙氧甲硅基)环己烷和 1, 3-双(乙氧二甲硅基)环己烷, 它们在盐酸溶液中分别进行水解, 得到各种含次环己基的有机硅低聚体, 其中 2, 2, 4, 4, 11, 11, 13, 13-八甲基-3, 12-二氧(杂)-2, 4, 11, 13-四硅(杂)三环[11, 3, 1, 1^{3,9}]十八烷和 D₄ 相似, 可能经开环聚合得到聚硅次环己基硅氧烷。

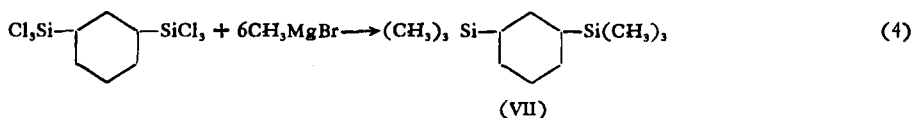
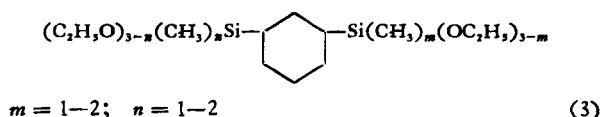
在作者的实验室中, 曾进行硅碳硅氧型高分子的研究, 它们的通式为 (I)。



其中 $-\text{C}_n\text{H}_m-$ 为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的单体及其低聚体的制备已经报道^[1-4]。考虑到高分子主链上引入环状结构, 可能提高耐热性能, 也试引入次环己基, 即 $-\text{C}_n\text{H}_m-$ 为 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ 到分子中。本文报告含次环己基的有机硅单体及其低聚体的合成。

含次环己基的有机硅单体可以通过下列路线合成:





Воронков 等^[5]曾研究过硅氯仿和环己二烯-1, 3 的加成反应, 在氯铂酸催化作用下只得到三氯硅基环己烷。他们认为这是由于环己二烯-1, 3 首先发生了歧化反应, 生成苯和环己烯, 环己烯再与硅氯仿进行加成。

本文将硅氯仿和环己二烯-1, 3 以氯铂酸-异丙醇为催化剂, 在高压釜中反应, 于 290—297°C 加热 9 小时, 就制得 1, 3-双(三氯硅基)环己烷 (II), 产率 37% 和三氯硅基环己烯, 产率 32%。

将(II)和绝对乙醇作用, 所生成的双(三乙氧硅基)环己烷经气相色谱与质谱联合分析, 其中有三个不同时间出现的气相色谱峰, 它们的分子离子峰 M^+ 都是 408, 基峰 $+\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 都是 163, 因此是邻、间、对位异构体。又经核磁共振谱分析, 化学位移 δ 在 1.18ppm 和 3.74ppm 处出现多重峰, 为了清楚地观察峰形, 将扫场宽度改为 120 赫兹, 可观察到 1.18ppm 处是由三组峰形为 1:2:1 的三组峰组成, 三组峰形积分比为 1:7:1, δ 在 1.18ppm 处峰的积分最大, 有一组小峰比 1.18ppm 小 10.5 赫兹, 另一组小峰比 1.18ppm 大 4.5 赫兹; 3.74ppm 处也是由三组峰形为 1:3:3:1 的四重峰组成, 三组峰形积分比也是 1:7:1, $\delta=3.74\text{ppm}$ 处峰的积分最大, 有一组小峰比 3.74ppm 小 20.5 赫兹, 另一组小峰比 3.74ppm 大 6 赫兹。由峰形可以证明 1.18ppm 处为异构体乙氧基中的甲基, 3.74ppm 处为乙氧基中的亚甲基。在 1.64ppm 处有一个清晰的三重峰, 它是由于(III)中六元环上 1, 3 位引进平展取代基, 2 位直立氢形成的特征谱峰, 说明含量最大的是间位异构体。

在硅氯仿和环己二烯-1, 3 发生硅氢加成反应时, 首先发生 1, 4-加成反应, 第二个硅氯仿不易加成到环的双键上, 是由于邻位的位阻与偶极排斥; 生成对位的几率也不大, 因此大多数产物是间位异构体 (III)。

将 1, 3-双(三乙氧硅基)环己烷(III)进行甲基化, 合成出 1, 3-双(二乙氧甲硅基)环己烷(IV)、1-(乙氧二甲硅基)-3-(二乙氧甲硅基)环己烷(V) 和 1, 3-双(乙氧二甲硅基)环己烷(VI)。1, 3-双(三甲硅基)环己烷 (VII) 是由 1, 3-双(三氯硅基)环己烷 直接进行甲基化而制得。

各种单体的物理常数和分析结果见表 1。

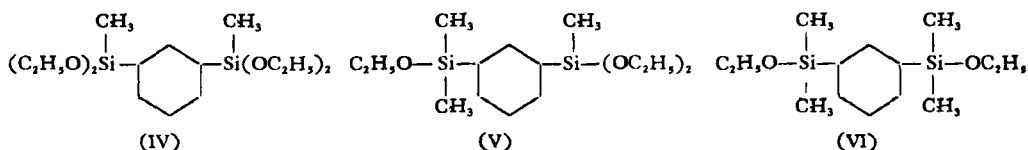


表 1 含次环己基有机硅单体的物理性质和分析结果

编 号	沸点 (°C/mm)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Si(%)	
				计算值	实验值	计算值	实验值
III	154—56/2.5	1.4359				13.75	14.32
IV	164—67/3.5	1.4415*	0.9627*	96.26	95.73	16.11	15.98
V	153—55/3.5	1.4461	0.9312	90.87	91.21	17.63	17.82
VI	144—46/3.5	1.4502	0.9109	85.48	85.18	19.47	19.20
VII**	113.5—15/3.5	1.4602*	0.8428*	74.71	74.28		

* 在 25℃ 测试； ** 分析 C₁₂H₂₈Si₂： 计算值：C，63.07%； H，12.35%。
实验值：C，62.69%； H，12.18%。

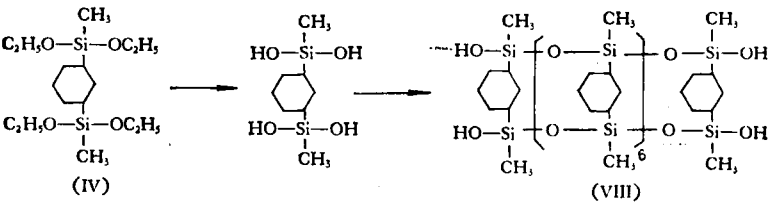
将上述的甲基化产物分别在乙醚存在下，以稀盐酸水解，结果见表 2。

表 2 水解产物的分析数据

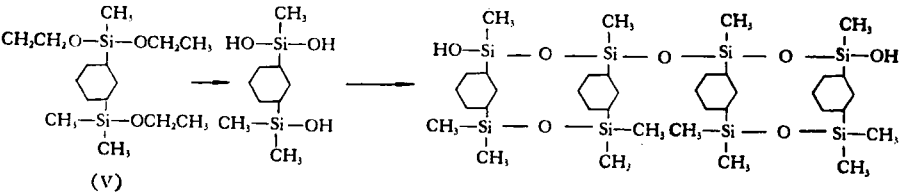
被水解物	水解产物	熔 点 (℃)	元 素 分 析 (%)						聚合度 n	分 子 量	
			计 算 值			实 验 值				计 算 值	实 验 值
			C	H	Si	C	H	Si			
IV	VIII 无色粉末	137.7±0.2	46.89	8.12	27.42	47.67	8.40	26.20	8	1639	1669
V	IX 树脂状		51.01	9.27	26.51	51.00	9.49	27.03	4	847	832
VI	X 无色结晶	107.7±0.2	56.00	10.34	26.19	55.71	10.12	25.95	2	428	428*

* 用质谱仪测定，其他分子量用 VPO 测定。

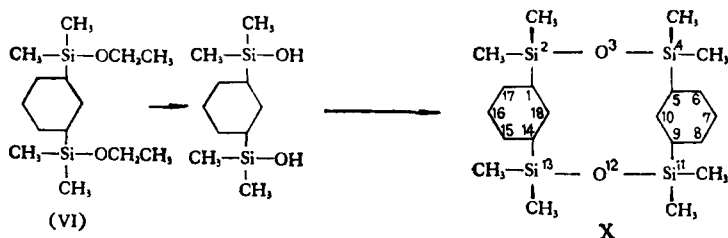
根据实验结果分析，1，3-双(二乙氧甲硅基)环己烷(IV)水解，生成八聚体(VIII)。



八聚体(VIII)经核磁共振谱分析，δ 在 3.6ppm 处出现一个峰，加入重水进行交换后，这个峰就消失，由此证明它是羟基。1-(乙氧二甲硅基)-3-(二乙氧甲硅基)环己烷(V)水解，得到四聚体(IX)，同样存在着羟基。



1,3-双(乙氧二甲硅基)环己烷(VI)水解后,生成二聚体(X),即硅氧型 D_4 中的两个氧原子被两个次环己基取代,形成 2,2,4,4,11,11,13,13-八甲基-3,12-二氧(杂)-2,4,11,13-四硅(杂)三环[11,3,1, $1^{5,9}$]十八烷。



我们对(X)进行了核磁共振谱分析,所用溶剂为 $CDCl_3$, 当以四甲基硅(TMS)为内标时,甲基被掩盖;不加 TMS, 在最高场处则可以看到两个峰,左边的一个峰, $\delta = 0.04\text{ppm}$, 右边的一个峰, $\delta = -0.02\text{ppm}$, 两个峰的积分面积相等,说明在八个甲基中,每四个甲基是相同的。从环上的H来分析, δ 在 1.74ppm 处有一个三重峰,此峰是(X)中间位引进平展取代基,10、18位直立氢的特征谱峰,可确切判断为间位异构体。

实 验 部 分

硅氯仿和环己二烯-1,3的加成反应

氯铂酸的配制 将 1 克 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶于 19.3 毫升的异丙醇中,其浓度相当于 0.1 M。

加成反应 将 12 克(0.15 克分子)的环己二烯-1,3、50.3 克(0.37 克分子)的硅氯仿和 20 滴(50 滴/毫升)氯铂酸-异丙醇溶液加入 100 毫升高压釜中,于 7.5 小时升温到 245°C ,加热 12 小时。冷却反应釜,取出反应物。除去低沸点物后,减压蒸馏得到 $101-106^\circ\text{C}/8\text{mm}$ 的产物,重 9.7 克(30%)。经分析,为三氯硅基环己烯。元素分析: $C_6H_9SiCl_3$ (计算值: Cl, 49.34%、实验值: Cl, 49.73%)。另一部分产物,沸点 $158-162^\circ\text{C}/7.5\text{mm}$, 重 15 克(29%),质谱分析: 分子离子峰, M^+ 为 350, 基峰 + $C_6H_{11}SiCl_3$ 为 217, 应为双(三氯硅基)环己烷(II)。元素分析: $C_6H_{10}Si_2Cl_6$ (计算值: Cl, 60.60%。实验值: Cl, 60.08%)。如将 12 克(0.15 克分子)的环己二烯-1,3、61 克(0.45 克分子)的硅氯仿和 20 滴氯铂酸-异丙醇溶液放入高压釜中反应,于 $290-297^\circ\text{C}$ 加热 9 小时,后处理如上所述,得到产率为 37% 的(II)。

1,3-双(三乙氧硅基)环己烷(III)

在装有搅拌器、迴流冷凝管和滴液漏斗的三口瓶中,放置 105.2 克(0.30 克分子)的双(三氯硅基)环己烷,不断剧烈搅拌,以油浴加热维持温度在 $140-150^\circ\text{C}$ 之间,逐滴滴加绝对乙醇 41.4 克(0.9 克分子)。滴加完毕,迴流 3 小时,先蒸去低沸点物,再减压蒸馏,得到沸点为 $154-156^\circ\text{C}/2.5\text{mm}$ 的产物, n_D^{20} 1.4359; 重 101.9 克(83%)。质谱分析: 分子离子峰, $M^+ = 408$, 基峰 + $Si(OC_2H_5)_3$ 为 163。元素分析: $C_{18}H_{40}Si_2O_6$ (计算值: Si,

13.75%。实验值: Si, 14.32%)。

1, 3-双(乙氧二甲硅基)环己烷(VI)

于上述同样装置中,加入 74.3 克(0.182 克分子)的 1, 3-双(三乙氧硅基)环己烷, 逐滴滴加 360 毫升(0.853 克分子)的溴化甲基镁的乙醚溶液(经分析),滴加速度以维持缓慢迴流为准。滴加完毕,迴流 10 小时。冷却,倾出乙醚溶液,残渣以乙醚提取三次,合并乙醚溶液,蒸去乙醚后进行减压蒸馏,余液在 4mm 汞柱下全部蒸出,再以分馏柱减压分馏,得到沸点为 144—46°C/3.5mm 的产物(VI)。 n_D^{20} 1.4502, d_4^{20} 0.9109, 重 16.5 克(31.5%)。MR_D 85.18 (计算值: 85.48)。质谱分析: 分子离子峰 $M^+ = 288$, 基峰 +Si(CH₃)₂·(OC₂H₅)为 103。元素分析: C₁₄H₃₂Si₂O₂ (计算值: Si, 19.47%。实验值: Si, 19.20%)。此外,还得到沸点为 153—55°C/3.5mm 的(V),重 16.8 克(29%)。 n_D^{20} 1.4461, d_4^{20} 0.9312, MR_D 91.21 (计算值: 90.87)。质谱分析: 分子离子峰 $M^+ = 318$, 基峰 + Si(CH₃)(OC₂H₅)₂ 为 133。

1-(乙氧二甲硅基)-3-(二乙氧甲硅基)环己烷(V)。

于同样装置中,按制备(VI)的操作,使 0.1 克分子的 1, 3-双(三乙氧硅基)环己烷和 0.4 克分子的溴化甲基镁的乙醚溶液反应,得到沸点为 153—55°C/3.5mm 的产物(V),重 9.0 克(28%)。元素分析: C₁₅H₃₄Si₂O₃ (计算值: Si, 17.63%。实验值: Si, 17.82%)。此外,还得到沸点为 164—67°C/3.5mm 的产物, n_D^{25} 1.4415, d_4^{25} 0.9627, 重 7.0 克(20.1%)。MR_D 95.73 (计算值: 96.26)。质谱分析: 分子离子峰 $M^+ = 348$, 基峰 +Si(CH₃)(OC₂H₅)为 133。元素分析: C₁₆H₃₆Si₂O₄ (计算值: Si, 16.11%。实验值: Si, 15.98%)。从分析结果判断,它是 1, 3-双(二乙氧甲硅基)环己烷(IV)。

1, 3-双(三甲硅基)环己烷(VII)

在同样装置中,加入 32.1 克(0.092 克分子)的双(三氯硅基)环己烷,逐滴滴加 200 毫升(0.75 克分子)的溴化甲基镁的乙醚溶液,滴加完毕,迴流 20 小时,蒸去乙醚,加入 100 毫升无水苯,再迴流 8 小时。冷却,以冰冻的 5% 盐酸水解,分层,用 10% 碳酸氢钠溶液中和,然后用水洗至中性。干燥后蒸去苯。减压分馏,得到沸点为 113.5—15°C/3.5mm 的产物(VII)。 n_D^{25} 1.4602, d_4^{25} 0.8428, 重 12 克(57.4%)。MR_D 74.28 (计算值: 74.71)。元素分析: C₁₂H₂₈Si₂ (计算值: C, 63.07%; H, 12.35%。实验值: C, 62.69%; H, 12.18%)。

1, 3-双(二乙氧甲硅基)环己烷(IV)的水解

将 9.5 克的 8N 盐酸和 19 克的乙醚加入装有搅拌器、迴流冷凝管和滴液漏斗的 100 毫升三口瓶中,用冰水浴冷却,逐滴加入 4.7 克(0.0135 克分子)的 1, 3-双(二乙氧甲硅基)环己烷,滴加完毕,搅拌迴流 3 小时,冷却,分出醚层,水层用两份乙醚提取两次,合并乙醚溶液,依次用水、10% 碳酸氢钠溶液洗涤,最后用水洗至中性。干燥,蒸去乙醚,得到白色固体,经石油醚纯化,熔点 137.7°C,重 2.23 克(81%)。用 VPO 测定分子量为 1669 (计算值: 1639),相当于八聚体(VIII)。元素分析: C₆₄H₁₃₂Si₈O₈ (计算值: C, 46.89%; H, 8.12%; Si, 27.42%。实验值: C, 47.67%; H, 8.40%; Si, 26.20%)。

1-(乙氧二甲硅基)-3-(二乙氧甲硅基)环己烷(V)的水解

将 9.5 克(0.0298 克分子)的(V)在 19 克的 8N 盐酸和 38 克的乙醚溶液中按上述方

法水解,蒸去乙醚后,得到树脂状物。经纯化,重 4.54 克(71.8%)。用 VPO 测定分子量为 832 (计算值: 847)相当于四聚体 (IX)、元素分析: $C_{36}H_{78}Si_8O_7$ (计算值: 51.01%; H, 9.27%; Si, 26.51%。实验值: C, 51.00%; H, 9.49%; Si, 27.03%)。

1, 3-双(乙氧二甲硅基)环己烷 (VI) 的水解

将 2.1 克(0.0073 克分子)的 (VI) 在 4 克的 8N 盐酸和 8 克的乙醚溶液中按水解(IV)的方法进行水解,得到 1.4 克白色固体,经丙酮重结晶,熔点 107.7°C,重 1.1 克(71%)。用质谱仪测定分子量为 428 (计算值: 428),相当于二聚体 (X)。元素分析: $C_{20}H_{44}Si_4O_2$ (计算值: C, 56.00%; H, 10.34%; Si, 26.19%。实验值: C, 55.71%; H, 10.12%; Si, 25.95%)。

致谢: 质谱分析、元素分析和分子量测定分别由张文倍、贺玉珍、曲冠芝和杨国仪同志测试, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Wang Bao-jen, Zheng Yu-jue, Huang Shih-tang and Lin I., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 30, 525.
- [2] 王葆仁、郑友菊、黄志镠、林一, 化学学报, **1962**, 28, 57.
- [3] 聂绪宗、王葆仁, 高分子通讯, **1963**, 5(1), 27.
- [4] Wang Bao-jen, Nieh Shu-tsung, *Scientia Sinica*, **1964**, 13, 737.
- [5] Воронков, М. Г., Романова, Н. Г., *ЖОХ*, **1958**, 28(8), 2122.

SYNTHESIS OF SILICON MONOMERS AND OLIGOMERS CONTAINING CYCLOHEXYLENE RING

Lu Fengcai, Wang Baoren, Gao Yuanming,
Chen Suming and Li Zongyu
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

1,3-Bis (trichlorosilyl) cyclohexane was obtained by addition $HSiCl_3$ to cyclohexadiene-1,3 in the presence of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ in isopropyl alcohol. The new compound was ethanolysed and methylated to form di-methyl tetra-ethoxy disilyl, tri-methyl tri-ethoxy disilyl and tetra-methyl di-ethoxy disilyl cyclohexanes.

The di- to tetra-functional monomers were hydrolysed by hydrochloric acid in ether. The di-functional monomers yielded cyclic dimer similar to octamethylcyclotetrasiloxane, and the tri-functional monomer, a cyclic tetramer, while in the case of tetra-functional monomer, a cyclic octamer was obtained. All these compounds have not been reported in literature.