

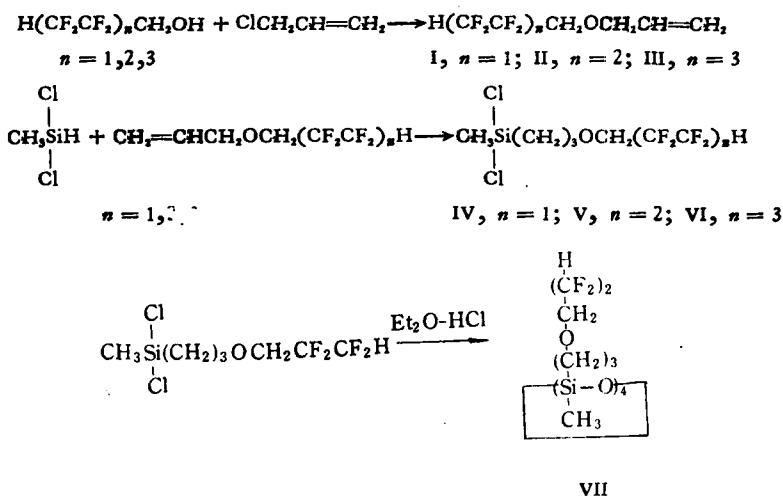
研究简报

## $\alpha$ H, $\alpha$ H, $\omega$ H-全氟烷氧丙基甲基二氯硅烷的 制备和水解反应研究\*

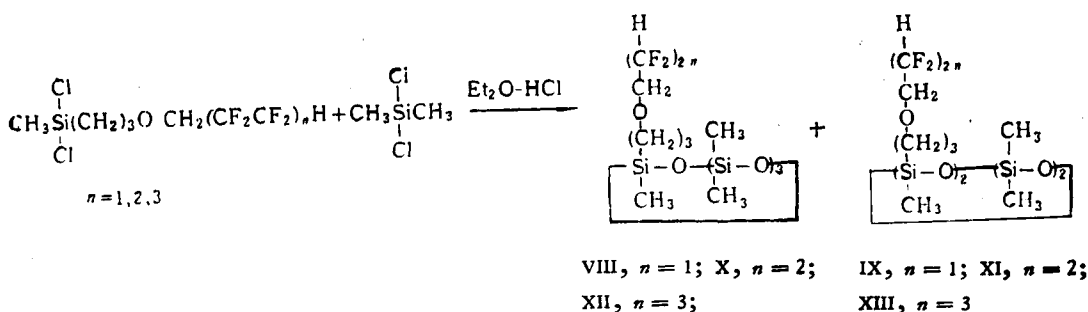
娄 峡 刘振华 卓仁禧  
(武汉大学化学系, 武汉)

**关键词** 硅氢化、烯丙基氟代烷基醚、氟代烷氧丙基硅烷、氟代烷氧丙基环四硅氧烷

我们以十六烷基三甲基氯化铵为相转移催化剂, 将四氟乙烯调聚醇与氯丙烯在氢氧化钠存在下反应, 制得三种  $\alpha$ H,  $\alpha$ H,  $\omega$ H-全氟烷基烯丙基醚 (I-III)。用甲基二氯硅烷分别与上述不饱和醚在氯铂酸催化下进行硅氢加成反应, 合成了相应的三种多氟烷氧丙基甲基二氯硅烷: 1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基甲基二氯硅烷 (IV), 1H, 1H, 5H-全氟戊氧丙基甲基二氯硅烷 (V), 1H, 1H, 7H-全氟庚氧丙基甲基二氯硅烷 (VI)。将这些硅氟单体水解缩聚或与二甲基二氯硅烷共水解缩聚, 进一步制得了七种多氟烷氧丙基取代的环四硅氧烷: 四 (1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基) 四甲基环四硅氧烷 (VII), 1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基七甲基环四硅氧烷 (VIII), 二 (1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基) 六甲基环四硅氧烷 (IX), 1H, 1H, 5H-全氟戊氧丙基七甲基环四硅氧烷 (X), 二 (1H, 1H, 5H-全氟戊氧丙基) 六甲基环四硅氧烷 (XI), 1H, 1H, 7H-全氟庚氧丙基七甲基环四硅氧烷 (XII), 二 (1H, 1H, 7H-全氟庚氧丙基) 六甲基环四硅氧烷 (XIII)。合成路线如下:



\* 1986年1月31日收到。



单体(IV-VI)及环体(VII-XIII)经 C, H, Si 元素分析和质子核磁鉴定,有预期化学结构。

### 1. 多氟烷基烯丙基醚的合成

1H, 1H, 3H-全氟丙基烯丙基醚(I): 将 1H, 1H, 3H-全氟丙醇( $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )与氯丙烯和氢氧化钠以 1:2:1 摩尔比混合于反应瓶中,加入 1—5% 摩尔的十六烷基三甲基溴化铵及 5% ( $\omega/\omega$ ) 氟醇量的水。在 50—60°C 下回流搅拌 30 小时,滤去沉淀,母液用水洗至中性,氯化钙干燥,蒸馏回收氯丙烯,分馏收集 110—112°C 馏分,得(I)。

相同条件下制得(II)和(III)。表 1 列出 I—III 的实验数据及相应的文献值<sup>[1]</sup>。

表 1 多氟烷基烯丙基醚 I—III 的实验数据\*

化合物	产率(%)	沸点 (°C/mmHg)	折射率 $n_D^{20}$	比重 $d_4^{20}$	克分子折射度 $MR_D$
I	70(43)	110—2/760 (110/740)	1.3501(1.3471 <sup>25</sup> )	1.1959(1.183 <sup>25</sup> )	31.0(31.3)
II	60(21)	150—2/760 (150/745)	1.3408(1.3392 <sup>25</sup> )	1.4052(1.392 <sup>25</sup> )	40.7(40.7)
III	70(24)	90—2/25 (90/25)	1.3348(1.3341 <sup>25</sup> )	1.5445(1.515 <sup>25</sup> )	49.8(50.1)

\* 括号里为文献[2]中数据。

### 2. $\alpha$ H, $\alpha$ H, $\omega$ H-全氟烷氧丙基甲基二氯硅烷的合成

1H, 1H, 3H-全氟丙基甲基二氯硅烷(IV): 在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和氯化钙干燥管的反应瓶中,加入 5—8 滴氯铂酸-异丙醇催化剂,将 86g (0.5mol) 1H, 1H,

表 2 单体 IV—VI 的实验数据\*

化合物	产率 (%)	沸点 (°C/mmHg)	折射率 $n_D^{20}$	比重 $d_4^{20}$	克分子折射度 $MR_D$	元素分析		
						C(%)	H(%)	Si(%)
IV	85	86—7/4	1.4051	1.2757	55.16(54.54)	29.75(29.28)	3.95(4.21)	5.86(5.77)
V	80	109—10/2	1.3860	1.4219	63.96(63.92)	27.48(27.93)	3.25(3.12)	7.39(7.25)
VI	50	114—16/2	1.3733	1.5138	73.30(73.51)	27.41(27.11)	2.18(2.48)	10.22(9.78)

\* 表中括号里的数据为计算值。

3H-全氟丙基烯丙基醚与 69g (0.6 mol) 甲基二氯硅烷混合于恒压滴液漏斗中,先滴加约 15ml 于反应瓶里,升温至 75℃,待反应开始,在搅拌下滴加剩余的反应混合物,维持油浴温度在 80℃,滴加完毕,85—90℃ 下搅拌 15 小时,减压蒸馏得产物 (IV) 122g.

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{0.8}$  (3H *s* SiCH<sub>3</sub>),  $\delta_{1.2}$  (2H, *m* SiCH<sub>2</sub>),  $\delta_{1.8}$  (2H, *m* SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $\delta_{3.8}$  (4H *m* CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>),  $\delta_{5.9}$  (1H *t* HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>).

单体(V)和(VI)分别由相应的多氟烷基烯丙基醚与甲基二氯硅烷在与上相同的条件下反应制得。 $^1\text{H-NMR}$  表明各种质子的积分高度比与化学结构吻合。实验数据列于表 2.

### 3. 环体的合成

四 (1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基)四甲基环四硅氧烷 (VII): 将 57.4g (0.2 mol) 1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基甲基二氯硅烷溶于 50ml 乙醚,在冰浴冷却和搅拌下,滴入装有 100ml 4.5*N* 盐酸和 100ml 乙醚的反应瓶中。2 小时滴完,继续在冰浴下搅拌半小时,室温下搅拌 2 小时。分出酸层,水洗至中性,无水硫酸钠干燥,蒸馏得环体 (VII) 91g. 1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基七甲基环四硅氧烷 (VIII) 和二 (1H, 1H, 3H-全氟丙氧丙基)六甲

表 3 环体 VII-XIII 的产率和物理常数

化合物	产率 (%)	沸点 (°C/mmHg)	折射率 $n_D^{20}$	比重 $d_4^{20}$	克分子折射度 $MR_D$		分子量*	
					实验值	计算值	实验值	计算值
VII	19.5	144—148/0.2	1.3940 <sup>25</sup>	1.2735 <sup>25</sup>	174.0	174.5	945	928
VIII	27.7	80—86/0.05—0.08	1.3977	1.0978	99.9	99.4	495	455
IX	20.2	120—124/0.05—0.08	1.3969	1.1802	125.0	124.5	616	612
X	26.1	100—103/0.1	1.3871	1.1950	109.3	108.8	578	555
XI	19.0	156—160/0.1	1.3830	1.3091	144.7	143.6	853	812
XII	21.4	105—108/0.1—0.2	1.3772 <sup>25</sup>	1.2715 <sup>25</sup>	118.5	118.2	652	655
XIII	15.0	166—169/0.2	1.3715 <sup>25</sup>	1.4105 <sup>25</sup>	162.8	162.0	1075	1012

\* 分子量用 QX-08 型汽相渗透仪测定。

表 4 环体 VII-XIII 的核磁数据\*

化合物	$\delta_{0.1}$	$\delta_{0.65}$	$\delta_{1.7}$	$\delta_{3.6}$	$\delta_{5.1}$
VII	12H, <i>s</i> , 4SiCH <sub>3</sub>	8H, <i>m</i> , 4SiCH <sub>2</sub>	8H, <i>m</i> , 4SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	16H, <i>m</i> , 4CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	4H, <i>t</i> , 4HCF <sub>2</sub>
VIII	21H, <i>s</i> , 7SiCH <sub>3</sub>	2H, <i>m</i> , SiCH <sub>2</sub>	2H, <i>m</i> , SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4H, <i>m</i> , CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	1H, <i>t</i> , HCF <sub>2</sub>
IX	18H, <i>s</i> , 6SiCH <sub>3</sub>	4H, <i>m</i> , 2SiCH <sub>2</sub>	4H, <i>m</i> , 2SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	8H, <i>m</i> , 2CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	2H, <i>t</i> , 2HCF <sub>2</sub>
X	21H, <i>s</i> , 7SiCH <sub>3</sub>	2H, <i>m</i> , SiCH <sub>2</sub>	2H, <i>m</i> , SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4H, <i>m</i> , CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	1H, <i>t</i> , HCF <sub>2</sub>
XI	18H, <i>s</i> , 6SiCH <sub>3</sub>	4H, <i>m</i> , 2SiCH <sub>2</sub>	4H, <i>m</i> , 2SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	8H, <i>m</i> , 2CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	2H, <i>t</i> , 2HCF <sub>2</sub>
XII	21H, <i>s</i> , 7SiCH <sub>3</sub>	2H, <i>m</i> , SiCH <sub>2</sub>	2H, <i>m</i> , SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4H, <i>m</i> , CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	1H, <i>t</i> , HCF <sub>2</sub>
XIII	18H, <i>s</i> , 6SiCH <sub>3</sub>	4H, <i>m</i> , 2SiCH <sub>2</sub>	4H, <i>m</i> , 2SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	8H, <i>m</i> , 2CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	2H, <i>t</i> , 2HCF <sub>2</sub>

\* 质子核磁共振谱用 Varian EM-360 型核磁共振仪测定。

基环四硅氧烷(IX): 在装有搅拌器, 冷凝管及滴液漏斗的 1000ml 三颈瓶中, 加入 200ml 4.5N 盐酸, 300ml 乙醚和 30ml 乙醇。冰浴冷却和搅拌下, 滴加 0.2mol 单体 (VI) 和 0.8mol 二甲基二氯硅烷的乙醚溶液。滴毕, 继续搅拌半小时, 然后室温下再搅拌 2—3 小

表 5 环体 VII—XIII 的元素分析数据\*

化合物	C(%)	H(%)	Si(%)	F(%)
VII	35.68(36.36)	5.23(5.23)	12.25(12.15)	32.05(32.87)
VIII	33.80(34.33)	6.54(6.65)	23.89(24.71)	15.43(16.71)
IX	35.43(35.28)	5.94(5.92)	18.49(18.36)	25.12(24.84)
X	33.05(32.48)	5.56(5.45)	20.37(20.25)	26.41(27.40)
XI	33.03(32.51)	4.82(4.46)	14.05(13.83)	36.34(37.40)
XII	31.20(31.18)	4.82(4.62)	16.98(17.16)	35.69(34.82)
XIII	30.60(30.83)	3.61(3.58)	11.12(11.09)	44.01(45.05)

\* 括号里为计算值。

时。分出酸层, 有机层用水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 蒸馏得环体 (VIII) 25.2g, (IX) 12.4g。环体 (X) 和 (XI), (XII) 和 (XIII) 分别由单体 (V) 和 (VI) 与二甲基二氯硅烷在与上相同的条件下制得。它们的实验数据及质子化学位移分别列于表 3、4、5。

## 参 考 文 献

- [1] 陈镜泓, 化学通报, 1964, 9, 45.  
 [2] Steward, O. W. and Pierce, O. R., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 2943—7.

## STUDY ON THE PREPARATION AND HYDROLYSIS OF $\alpha$ H, $\alpha$ H, $\omega$ H-PERFLUOROALKOXYPROPYLME- THYLDICHLOROSILANE

LOU Xia, LIU Zhenhua and ZHUO Renxi

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

## ABSTRACT

In this paper, we wish to report the preparation of three new  $\alpha$ H,  $\alpha$ H,  $\omega$ H-perfluoroalkoxypropylmethylchlorosilanes, e.g. 1H, 1H, 3H-perfluoropropoxypropylmethylchlorosilane, 1H, 1H, 5H-perfluoropentoxypropylmethylchlorosilane and 1H, 1H, 7H-perfluoroheptoxypropylmethylchlorosilane. Upon hydrolysis or cohydrolysis of these fluoroalkoxypropylmethylchlorosilane monomers with dimethylchlorosilane, seven  $\alpha$ H,  $\alpha$ H,  $\omega$ H-perfluoroalkoxypropylmethylcyclotetrasiloxanes were obtained. The chemical structures of these new organosilicon compounds were confirmed.

**Key words** Hydrosilylation, Allyl fluoroalkyl ether, Fluoroalkoxypropylsilane, Fluoroalkoxypropylcyclotetrasiloxane