

1,3-二(二苯基氯硅烷基)-2,2,4,4-四苯基环二硅氮烷的合成研究

赵京波¹⁾ 谢泽民²⁾

(1) 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2) 中国科学院化学研究所, 北京 100080

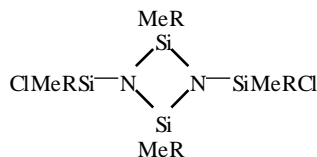
摘 要: 以 1,3-二氯-1,1,3,3-四苯基二硅氮烷(DCTPS)为原料,采用丁基锂脱氯化氢关环法,合成了 1,3-二(二苯基氯硅烷基)-2,2,4,4-四苯基环二硅氮烷(BcPTPC)。研究发现,不同溶剂中所得产物不同。在非极性溶剂中,能够顺利地得到 BcPTPC;而在极性溶剂中,得到的产物为 DCTPS 的低聚体。对于 BcPTPC 及低聚体,采用¹H-NMR、²⁹Si-NMR 谱及场解吸质谱(FD)进行了表征。

关键词: 1,3-二(二苯基氯硅烷基)-2,2,4,4-四苯基环二硅氮烷; 1,3-二氯-1,1,3,3-四苯基二硅氮烷; 关环反应
中图分类号: O 627.41

引 言

在聚硅氧烷或硅橡胶的主链中引入刚性的环二硅氮烷结构,如 1,3-二(二苯基硅烷基)-2,2,4,4-四甲基环二硅氮烷(BPTMC)或 1,3-二(二苯基硅烷基)-2,2-二甲基-4,4-二苯基环二硅氮烷(BPMPC)结构,能够大大地提高其耐热稳定性^[1]。类似地,如果将刚性更大、更为稳定的 1,3-二(二苯基硅烷基)-2,2,4,4-四苯基环二硅氮烷(BPTPC)结构引入主链,或许会得到耐热稳定性更好的聚硅氧烷。而 BPTPC 结构,可由单体 1,3-二(二苯基氯硅烷基)-2,2,4,4-四苯基环二硅氮烷(BcPTPC),经适当的聚合反应引入到聚硅氧烷主链中。然而有关 BcPTPC 的合成,目前尚未有很好的方法。

Fink^[2]等曾采用交换法,以 1,3-二(二甲基氯硅烷基)-2,2,4,4-四甲基环二硅氮烷(BcMTMC)与 Ph₂SiCl₂ 反应,合成了 BcPTPC。该反应需在高温(400)下进行。Breed 等^[3]采用 BuLi 脱氯化氢关环法,合成了一系列具有如下结构的 1,3-二(氯硅烷基)-四取代环二硅氮烷:



R = Me, Et, Vinyl, Ph,

该反应能够在较为温和的条件下进行。

采用 Breed 关环法是否能够合成 BcPTPC,尚未见报导。BcPTPC 中,硅原子上的取代基,都是体积较大的苯环或氯,这些体积较大的取代基,可能会影响关环反应的进行。本文研究了 1,3-二氯-1,1,3,3-四苯基二硅氮烷在不同溶剂中的关环反应,发现关环反应产物与溶剂的极性有关,并采用多种方法对产物的结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 原 料

丁基锂(BuLi)-正己烷溶液,自制,约含 10% (摩尔分数)的 BuOLi(以氯化苄法测定),有效 BuLi 浓度为 1.37 mol/L;1,3-二氯-1,1,3,3-四苯基二硅氮烷(DCTPS),自制^[4],熔点,118 ~ 119 ;1,3-二(二苯基氯硅烷基)-2,2-二甲基-4,4-二苯基环二硅氮烷(BcPMPC),自制^[2],熔点 102 ;溶剂如二甲苯、正己烷、四氢呋喃等均为分析纯试剂,经金属钠回流除水。

1.2 BcPTPC 的合成

在 250 mL 的三口瓶中,加入 18.0 g(0.04 mol) DCTPS,150 mL 二甲苯。在室温及 N₂ 保护下,滴加 30 mL 1.37 mol/L(0.041 mol)BuLi 及 30 mL 正己烷的混合液,滴加时间 2.5 ~ 3 h。加完后继续搅拌 2 h。回流 2 h,将低沸点溶剂蒸出,继续在 140 油浴上回流 2 h,过滤。将滤液中溶剂减压除去,得

收稿日期: 2000-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29374186)

第一作者: 男,1965 年生,副教授,工学博士

白色固体物质。经正辛烷-甲苯混合溶剂重结晶,得无色针状晶体 BcPTPC 11.7 g,熔点:258.0 ~ 260.0

。

类似地,以四氢呋喃-正己烷混合溶剂(体积比为 2:1),代替上述的二甲苯-正己烷混合溶剂进行关环反应,得到的为低聚物。

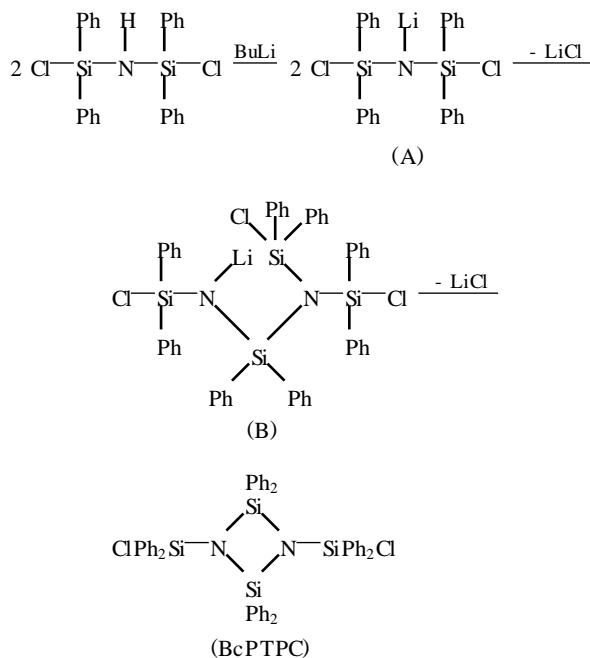
1.3 测试方法

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 光谱采用 Unity 200 兆超导核磁谱仪测定,溶剂为 DCCl_3 。其中 $^1\text{H-NMR}$ 谱以四甲基硅为外标, $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱以六甲基硅醚为外标,作为化学位移的零点。六甲基硅醚在以四甲基硅为外标时,其自身硅的化学位移在 $\delta = 6.97$ 处^[5]。场解吸质谱(FD)采用 Finnigan MAT90 质谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 非极性溶剂中的关环反应

在非极性溶剂如二甲苯-正己烷混合溶剂中,采用 BuLi 脱 HCl, DCTPS 可以顺利地关环生成 BcPTPC,产率可达 73.2%。其反应过程如下:

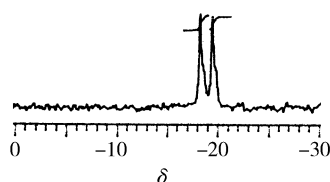
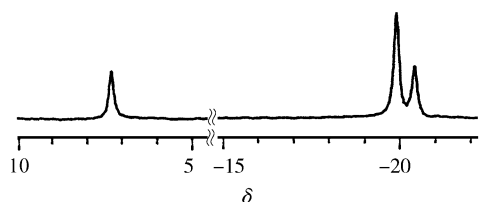


反应分两步进行。第一步是在较低的温度下滴加 BuLi,形成 DCTPS 的氮锂盐(A);第二步是在较高的温度下,氮锂盐(A)缩合,形成二聚体氮锂盐(B),再经关环得到 BcPTPC。在反应的第一步, BuLi 很容易夺取氮上的氢,形成氮锂盐(A),而 Si—Cl 键则由于硅上苯环等取代基的空间位阻,及 Si—Cl 键的

$d-p$ 双键性质,活性较低,不易被 BuLi 进攻。非极性溶剂中,反应的第一步,无论是在 $-25 \sim -50$ 的低温下进行,还是在室温 25°C 下进行,氮上的提氢反应都是主要的,反应温度对产率都无影响。在反应的第二步,随着温度的逐渐升高, DCTPS 的氮锂盐(A)之间脱 LiCl 形成(B)。非极性溶剂中,(B)的分子内反应更为有利,(B)经脱除 LiCl 后形成 BcPTPC。非极性溶剂还使得一些副反应(如 Si—Cl 与 BuLi 或与 BuLi 溶液中的 BuOLi 等杂质之间的副反应)受到抑制。

对于上述方法得到的 BcPTPC,用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱进行了表征。在 BcPTPC 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,仅在 $\delta = 6.88 \sim 7.58$ 处出现数组多重峰,为环内及环外硅上苯环取代基的化学位移。图 1 为 BcPTPC 的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱。其中在 $\delta = -18.22$ 处及 $\delta = -19.43$ 处有两个单峰,分别代表环内及环外硅的化学位移。为了弄清楚哪种硅的化学位移处在更高场的位置,研究了 1,3-二(二苯基氯硅烷基)-2,2-二甲基-4,4-二苯基环二硅氮烷的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱。图 2 为 BcPMPC 的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图,其中 $\delta = -20.43$ 处单峰为环内二苯基亚硅烷基 ($=\text{N}-\text{SiPh}_2-\text{N}=\text{N}$) 中硅的化学位移; $\delta = -19.92$ 处单峰为环外二苯基氯硅烷基 ($=\text{N}-\text{SiPh}_2\text{Cl}$) 上硅的化学位移; $\delta = 7.30$ 处单峰为环内二甲基亚硅烷基 ($=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{N}$) 上硅的化学位移。三者的峰面积比约为 1:2:1。苯基取代硅的化学位移与甲基取代硅相比,处在更为高场的位置,因为苯环与硅原子形成 $d-p$ 键,使硅原子上的电子云密度增加,从而使化学位移趋向高场。环外二苯基氯硅烷基 ($=\text{N}-\text{SiPh}_2\text{Cl}$) 中硅的化学位移与环内二苯基亚硅烷基的硅相比,处在较低场的位置,这可能是因为氯原子具有较强的电负性,使得环外硅上的电子云密度更低,因此化学位移处在低场。由以上的分析可以判断,图 1 中,处在 $\delta = -18.22$ 处的单峰,对应于环外氯硅烷基上硅的化学位移; $\delta = -19.43$ 处的单峰对应于环内亚硅烷基 ($=\text{N}-\text{SiPh}_2-\text{N}=\text{N}$) 中硅的化学位移。

场解吸质谱(FD 质谱)能够确定 BcPTPC 分子离子峰。BcPTPC 的 $M+1$ 峰位于 $m/e = 827$ 处。FD 质谱图中,除了分子离子峰外, $M+1$ 及 $M-1$ 峰有时也很强。由于场解吸质谱所用的电离能量低,仅 10 eV,因此所得质谱图上仅出现分子离子峰,或 $M+1$ 、 $M-1$ 峰,而无碎片峰。

图 1 BcPTPC 的²⁹Si-NMR 谱图Fig. 1 ²⁹Si-NMR spectrum of BcPTPC图 2 BcPMPC 的²⁹Si-NMR 谱图Fig. 2 ²⁹Si-NMR spectrum of BcPMPC

通过元素分析可以进一步确定 BcPTPC 的结构,元素分析结果(质量分数)如下:

元素分析(%)	C	H	N	Cl
理论值:	69.84	4.84	3.38	8.58
实测值:	69.40	4.85	3.06	8.50

实测与理论计算的完全一致。

2.2 极性溶剂中的关环反应

DCTPS在极性溶剂(如四氢呋喃-正己烷混合溶剂)中,以 BuLi 进行脱 HCl 的关环反应较之在非极性溶剂中要复杂得多。极性溶剂使得 Si—Cl 与 BuLi 中的一些杂质,如 BuOLi(摩尔分数约 10%)等之间的副反应变得容易进行。尽管反应的第一步在较低的温度如 -50 ~ -60 下进行,氮上的提氢反应仍是主要的,生成 DCTPS 的氮锂盐(A);随着反应温度由低向室温及回流温度升高,DCTPS 的氮锂盐(A)之间会发生缩聚反应,生成 DCTPS 的低聚体。同时,低聚体中的 Si—Cl 键也会与 BuLi 溶液中的杂质如 BuOLi 等发生副反应。

低聚物的结构通过 GPC、¹H-NMR、²⁹Si-NMR 谱及 FD 等进行表征。在低聚物的 GPC 谱图(图略)中,有两个峰,分别位于 366 及 569 处。由于是相对分子量,与真实值存在着一定的差距。为此,作者研究了低聚物的 FD 质谱。图 3 为低聚物的 FD 质谱图。其中出现多种产物的分子离子峰,或 M+1、M-1 峰,丰度较强的峰为 1274、1316、1352 及 1761、1802 等处。

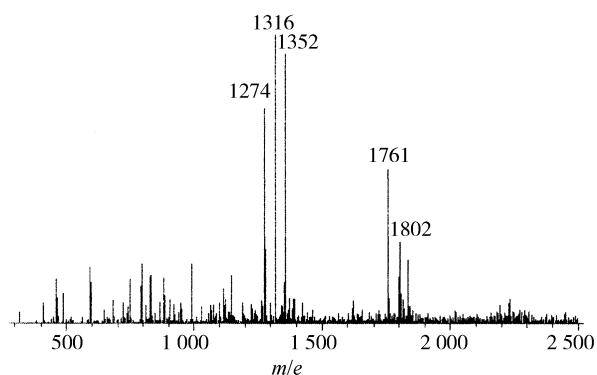
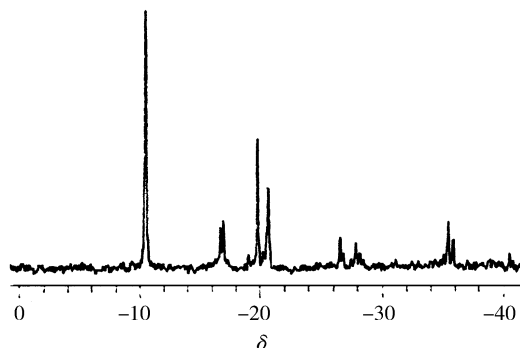


图 3 关环低聚物的 FD 质谱图(THF-正己烷溶剂体系)

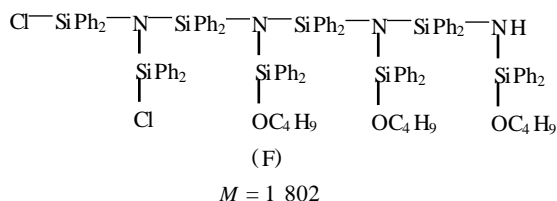
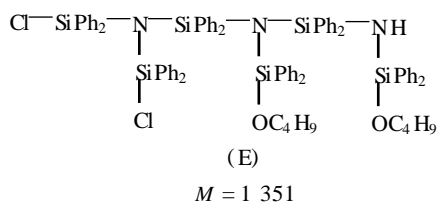
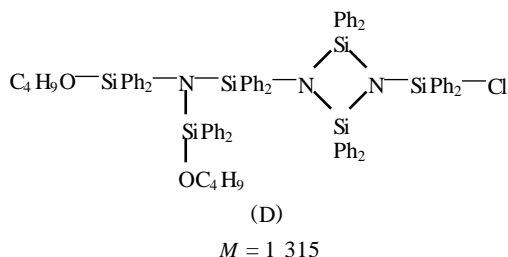
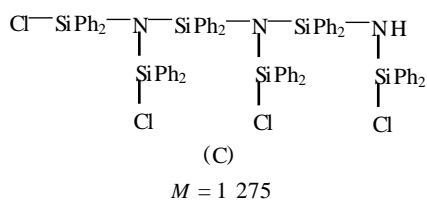
Fig. 3 FD spectrum of oligomers of the ring-closure reaction in THF-hexane solvent

另外还对低聚物进行了¹H-NMR、及²⁹Si-NMR 谱表征。低聚物的¹H-NMR 谱图(图略)中,出现的质子峰有: = 6.86 ~ 7.59 (—C₆H₅) ; = 2.40 ~ 2.51、2.68 ~ 2.76、2.88 (—O—CH₂—) ; = 0.54 ~ 0.62、0.86 ~ 0.93、1.02 ~ 1.17 (—CH₃, —CH₂—), 说明低聚物中有烷氧基存在。图 4 为低聚物的²⁹Si-NMR 谱图。根据 DCTPS (= -14.29, 为 —NH—SiPh₂Cl 上的硅峰)、BcPTPC 等化合物的²⁹Si-NMR 谱,认为低聚物中,各种化学位移与可能含有的基团的对应关系为: = -10.22 处峰对应 (ClSiPh₂)₂N—; = -16.45、-16.68 峰对应 =N—SiPh₂Cl; = -19.54 及 = -20.33 处峰对应于氯硅烷基取代的环二硅氮烷结构,前者对应于环外 =N—SiPh₂Cl,后者对应于环内 =N—SiPh₂—N=; = -35.37、-35.83 峰对应于 =N—SiPh₂—O—结构中的硅。

图 4 关环低聚物的²⁹Si-NMR 谱图
(THF-正己烷溶剂体系)Fig. 4 ²⁹Si-NMR spectrum of oligomers of the ring-closure reaction in THF-hexane solvent

由以上的 FD 质谱及¹H-NMR、²⁹Si-NMR 谱研

究后认为,在 THF-正己烷混合溶剂中,进行 DCTPS 的脱 HCl 反应时,得到的低聚物中可能含有如下结构的化合物:



它们能够很好地与 FD 峰对应(如表 1 所示)。

表 1 DCTPS 低聚体的 FD 峰与结构的关系

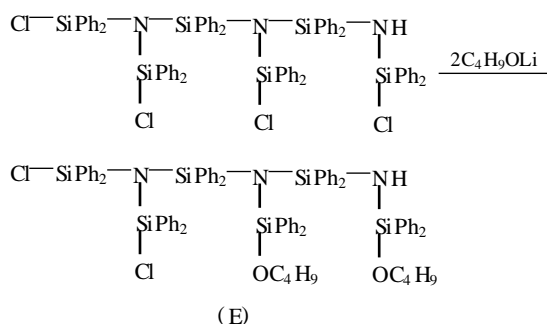
Table 1 Relationship of FD peaks with the structure of oligomers of DCTPS

(<i>m/e</i>)	峰的类型	相对强度/ %	对应结构
1 274	M - 1	72.55	C
1 316	M + 1	100.0	D
1 352	M + 1	91.00	E
1 802	M	27.40	F

FD 只能确定化合物的分子离子峰,或 $M + 1$ 、 $M - 1$ 峰,而对化合物中的取代基如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 等所处的位置则无法确定。因此如上表示的化合物(C)、(D)、(E)、(F),仅是一种可能的结构,实际化合物可能是它们的异构体。由以上的研究还可发

现,极性溶剂中所得到的低聚物,主要是三聚体和四聚体。它们可能是开链结构,也可能含有环二硅氮烷结构。

低聚体在形成过程中,可与 BuLi 溶液中的 BuOLi 杂质反应,生成 BuO 基取代的产物:



3 结 论

(1) 采用 1,3-二氯-1,1,3,3-四苯基二硅氮烷为原料,以 BuLi 脱 HCl 进行关环反应,该反应在非极性溶剂中进行时,得到高产率的 BcPTPC。在非极性溶剂中,BuLi 溶液中的杂质如 BuOLi 等,不会对产物的结构产生影响。

(2) 将 DCTPS 在极性溶剂如 THF-正己烷混合溶剂中,进行上述关环反应,得到的产物为 DCTPS 的低聚体,主要是三聚体和四聚体;且在极性溶剂中,BuLi 溶液中的杂质如 BuOLi 等会与低聚体中的 $\text{Si}-\text{Cl}$ 发生反应,生成各种丁氧基取代的低聚体。

参 考 文 献

- [1] 谢泽民,李其山,王金亭,等. 环二硅氮烷化学的研究: 主链含环二硅氮烷硅橡胶的合成与性能. 高分子通讯,1979(4):215
- [2] Fink W. Beitrage zur Chemie der Si—N—Bindung: XVI Umsilylierungen an 1,3-Bis-dimethylchlorosilyl-1,3-diazar-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan. Helv Chem Acta,1968,51(7):1743
- [3] Breed L W, Wiley J C. New Cyclodisilazane Derivatives. Inorg Chem,1972,11(7):1634
- [4] Wannagat U, Bogusch E. 1,3-Dihalogendisilazane. Mh Chem,1971,102:1806
- [5] Patai S, Rappoport Zvi. The Chemistry of Organic Silicon Compounds: Part I. Chichester: John Wiley & Sons Interscience Pub, 1989. 511

Synthesis of 1,3-bis(chlorodiphenylsilyl)-2,2,4,4-tetraphenylcyclodisilazane by a ring-closure method

ZHAO Jing-bo¹⁾ XIE Ze-min²⁾

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2) Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: 1,3-bis(chlorodiphenylsilyl)-2,2,4,4-tetraphenylcyclodisilazane (BcPTPC) was synthesized by the ring-closure reaction of 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraphenyldisilazane (DCPTPS) with BuLi as dehydrochlorination agent. This reaction was highly influenced by the polarity of the solvents used. In non-polar solvents such as xylene-hexane mixture solvent, the ring-closure reaction of DCPTPS can smoothly take place, and the BcPTPC yield is nearly 73.2%. In polar solvent such as THF-hexane mixture solvent, the products of the dehydrochlorination reaction are almost the oligomers of DCPTPS. BcPTPC and the oligomers were characterized by ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR spectrum, and field desorption mass spectrum.

Key words: 1,3-bis(chlorodiphenylsilyl)-2,2,4,4-tetraphenylcyclodisilazane; 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraphenyldisilazane; ring-closure reaction

(上接第 46 页)

Preparation of the thermal transfer ink ribbon and study on its properties

YIN Yao-bing¹⁾ ZHANG Yu-chuan²⁾ ZHANG Mo-jun²⁾

(1) Handan College of Agriculture, Hebei Yongnian 057150; 2) Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A kind of thermal transfer ink ribbon was prepared. Effects of grinding time and dispersant on the dispersion of the carbon black were investigated. Effects of the heat capacity and structure of the ink on the thermal transfer efficiency and other properties of the ribbon were also discussed. Thermal transfer ink ribbon while being used to print bar codes with the magnification $M=0.76$ could be satisfactorily read out by bar code users. This study paves the way for developing thermal transfer ink ribbon.

Key words: thermal transfer ink ribbon; thermal transfer efficiency; ink layer; bar code