1,3,5,7-四异氰氧基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷合成及结构表征

吴林^a 臧雄^a 阎四海^b 唐松青^b 李战雄^{*,a}^(a) 苏州大学纺织与服装工程学院 苏州 215021)^(b) 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 以丙烯酸和 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(D₄H)等为初始原料,经酯化、硅氢加成反应制得 1,3,5,7-四(三甲基硅氧羧丙基)-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(**2**),水解 **2** 制得 1,3,5,7-四羧丙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(**3**),**3** 经 Staudinger 反应和 Curtius 重排反应制得 1,3,5,7-四异氰氧基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(**4**)。反应总收率为 14.5%,化合物结构经 ¹H NMR, ²⁹Si NMR, IR, MS 和 HRMS 确证。

关键词 合成; Curtius 重排; 环硅氧烷; 异氰酸酯

Synthesis and Characterization of 1,3,5,7-Tetraisocyanatoethyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane

Wu, Lin^a Zang, Xiong^a Yan, Sihai^b Tang, Songqing^b Li, Zhanxiong^{*,a}^(a) College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021)^(b) Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract 1,3,5,7-Tetra(trimethylsiloxysilicatecarboxypropyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (**2**) was prepared by esterification and hydrosilylation reaction using acrylic acid and 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (D₄H) as raw materials. **2** was hydrolyzed to obtain 1,3,5,7-tetracarboxypropyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (**3**) followed by Staudinger reaction and Curtius rearrangement reaction to give 1,3,5,7-tetraisocyanatoethyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (**4**) with the total yield of 14.5%. The structure of cyclosiloxane was characterized by ¹H NMR, ²⁹Si NMR, IR, MS and HR-MS techniques.

Keywords synthesis; curtius rearrangement; cyclosiloxane; isocyanate

含异氰酸酯基的聚硅氧烷或环硅氧烷同时结合了有机硅与异氰酸酯基的结构特点,具有活泼的反应性和广泛的应用性,可与醇、酚、胺、酰胺、羧基和脲基等含活泼氢的基团反应,可为合成有机硅高分子化合物提供活性交联点,是用作合成胶黏剂^[1,2]、硅橡胶^[3]、改性涂料^[4]、杀菌剂^[5,6],以及拒水剂^[7]等物质的原料。

国内外对异氰酸酯基环硅氧烷化合物的研究较少, Suyama 等^[8]由线性多异氰酸酯基硅氧烷环化合成了多异氰酸酯基环硅氧烷,并设计反应合成笼型和梯形结构聚硅氧烷。异氰酸酯基聚硅氧烷化合物的报道中,尤其对含活性基团的有机硅嵌段改性聚氨酯的研究较为热门,可获得结构与性能上的改善^[9~11], Qing 等^[12]合成了一系列氨基硅油改性聚氨酯,改善了材料的力学和表面性能。但由于聚硅氧烷与聚氨酯的相容性较差,不稳定,

成本较高等原因,其应用受到一定限制,因此很多学者致力于开发研究有机硅与多元组分共改性聚氨酯的复合材料^[13,14],如 Pathak 等^[15]以 3-丙基三甲氧基硅烷、甲基甲氧基硅烷合成环氧基封端的环四硅氧烷,再与水性聚氨酯和甲醚化六羟甲基三聚氰胺树脂共聚合成多元组份改性聚氨酯材料,包覆于铝合金的表层,提高了其耐腐蚀性和热稳定性。

异氰酸酯基通常由羰基叠氮物重排制得,而羰基叠氮物可由醛^[16,17]、酰肼^[18]、羧酸^[19]和酰氯^[20]等合成。通过以 PCl₃, PCl₅ 或氯化亚砷等将羧基环硅氧烷酰氯化、叠氮化,再经 Curtius 重排制得异氰酸酯基环硅氧烷的方法不可行,因为酰氯化剂可能会导致环硅氧烷结构的破坏^[21]。本文采用反应条件相对温和的 Staudinger 反应由羧基制备叠氮羰基环硅氧烷,经 Curtius 重排制得多

* E-mail: lizhanxiong@163.com

Received August 27, 2013; revised October 23, 2013; published online November 5, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51273140).

国家自然科学基金(No. 51273140)资助项目。

异氰酸酯基环硅氧烷. 依次采用酯化反应、硅氢加成与水解反应制备含羧基的环四硅氧烷^[22], 然后与叠氮化钠、三苯基磷反应得到亚胺基膦烷中间体^[23,24], 进一步转化为羰基叠氮物^[25,26], 再重排得异氰酸酯基环四硅氧烷^[27~29], 产物结构经 ^1H NMR, IR, MS 和 HRMS 确证, 反应式如 Scheme 1.

1 结果与讨论

1.1 谱图解析

1.1.1 IR 谱

2 的 IR 谱中, 1635 cm^{-1} 附近的吸收峰消失, 1734 cm^{-1} 左右出现新的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰, 说明加成反应完全. **3** 的 IR 谱中, 3387 cm^{-1} 附近出现强的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰, 1716 cm^{-1} 附近出现 $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动峰, Si-O-C 吸收峰消失, 说明形成了羧基. **4** 的 IR 谱中, $2874\sim 2964\text{ cm}^{-1}$ 范围的三重峰为 C-H 伸缩振动峰, 1113 cm^{-1} 附近的为 Si-O 伸缩振动峰, 1716 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 3380 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰消失, 在 2270 cm^{-1} 附近出现 $\nu_{\text{N=C=O}}$ 伸缩振动吸收峰, 表明羧基的消失和异氰酸酯基的形成.

1.1.2 ^1H NMR 谱

4 的 ^1H NMR 谱中, $\delta 0.14$ 附近的单峰为环上 SiCH_3 的质子吸收峰, $\delta 3.73$ 附近的三重峰为与异氰酸酯基相连的亚甲基的质子吸收峰, $\delta 1.60$ 附近的三重峰为与硅相连的亚甲基的质子吸收峰.

1.1.3 MS 谱

质谱测试中, **1** 的 MS 谱出现了 m/z 167.1 和 145.1 两种离子峰, 其中 $\text{M}+\text{Na}$ (m/z 167.1) 为基峰, 145.1 处为 $\text{M}+\text{H}$ 的峰. 由于 **2** 的分子量过高, 极性较弱, 测试时较难出峰, 只得到部分片段峰, 无分子离子峰. 测试了 **2** 的 ^{29}Si NMR, 其中 $\delta -56.55$ 为与酯羰基键连的硅原子吸收峰, $\delta -32.27$ 为环体中硅的吸收峰, 两种硅峰的积分面积比接近 1:1. **3** 的 MS 谱中出现了 m/z 528.1 的分子离子峰. 目标物 **4** 的 MS 谱中在 m/z 517.1 处出现的峰为 $\text{M}+\text{H}^+$ 峰.

1.2 目标分子的合成与工艺优化

采用含铂络合物 Karstedt 催化剂催化硅氢加成反应, 避免了紫外线、 γ 射线等引发的自由基硅氢加成可能导致的烯烃自聚. 反应要求在无水条件下进行, 水的存在会导致合成产物 **2** 聚合, 甚至交联形成凝胶. 硅氢加成在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 16 h, 投料比 $n(\text{1}):n(\text{D}_4\text{H})$ 为 1.3:1 时收率最高, 达 76.0%. 温度过高易产生凝胶, 投料比过低则加成不充分, 产率较低. 通过水解反应制备 **3** 时温度不宜过高, 否则生成的羧基会催化环硅氧烷开环聚合, 生成粘稠的齐聚物, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 3 h 即可获得较高的产率. 由于 **3** 含有四个羧基, 亲水性较强, 因此常用有机溶剂很难萃取出水解物, 正丁醇可作为良好的萃取剂. 但用正丁醇萃取也存在一定弊端, 因其分子中含有极性的羟基, 与水解物之间存在氢键结合, 较难除去, 因此选用真空油泵减压除去溶剂.

Scheme 1

采用两步法合成 **4**。其中, 第一步 Staudinger 反应放热, 而羰基叠氮物受热易热解, 因此要求在低温和干燥条件下反应, Staudinger 反应温度设定为 -5 和 -10 $^{\circ}\text{C}$ 时得到 **4** 的产率分别为 26.0% 和 31.0%, 当温度控制在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产率可达 44.0%, 且产物红外曲线中 NCO 吸收峰为强峰。Staudinger 反应在低温下进行还可以减少中间体提前热解生成 NCO, 避免在水洗时生成伯胺^[30,31]、缩合生成脲, 从而提高了产率。

2 结论

由上述 6 步反应制得了 1,3,5,7-四异氰氧基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷, 但总产率较低。得到三种新的具有环四硅氧烷为骨架的中间体, 其结构经 ^1H NMR, IR, MS 等确证。优化了反应工艺, 避免通过以 PCl_3 等酰氯化剂将羧基环硅氧烷酰氯化、叠氮化, 再重排得到异氰酸酯基时发生开环反应。提供了一种新的合成多异氰酸酯基环硅氧烷的合成路线, 且目标物结构新颖, 应用广泛, 为一系列新物质材料的合成与研究提供了新的思路。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

美国 Thermo Electron 公司 NICOLET 5700 智能型红外光谱仪, KBr 压片; 北京科仪电光 XT5A 显微熔点测定仪; 美国 Varian 公司 INOVA-400 型核磁共振仪(溶剂: CDCl_3 , CD_3COCD_3 , 内标: TMS); 瑞士 Bruker 公司 Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪(溶剂: CDCl_3 , 内标: TMS); 美国 Thermo Fisher 公司 TSQ Quantum Access MAX 三重四极杆液质联用仪(ESI); 美国 AB SCIEX 公司 Triple tof 5600 液质联用高分辨质谱仪(ESI); 美国 Agilent 公司 6890 型气相色谱仪($50\sim 250$ $^{\circ}\text{C}$ 每分钟程序升温 10 $^{\circ}\text{C}$)。

所用试剂与溶剂均为市售分析纯或化学纯, 其中正庚烷、甲苯和丙酮使用前均需纯化(干燥)处理, 其它试剂不经处理直接使用。

3.2 实验方法

3.2.1 丙烯酸三甲基硅酯(**1**)的合成

将 2.9 g (40 mmol) 丙烯酸, 0.01 g 对苯二酚与 20 mL 甲苯投入 50 mL 圆底烧瓶, 氮气保护, 搅拌下加入 1.6 g (40 mmol) 氢氧化钠, 110 $^{\circ}\text{C}$ 回流 8 h, 分去生成的水。降温至 50 $^{\circ}\text{C}$, 加入 4.6 g 三甲基氯硅烷(42.4 mmol), 回流 1 h, 升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 回流 10 h。降至室温, 水洗(20 mL $\times$ 3), 干燥, 过滤, 减压蒸馏得 4.2 g 淡黄色透明液体 **1**, 产率 72.8%。b.p. 116 $\sim$ 117 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 6.13 (dd, $J=10.3, 7.0$ Hz, 1H, CH), 5.89 (d, $J=$

10.3 Hz, 2H, CH_2), 0.06 (s, 9H, CH_3); IR (KBr) ν : 3030, 2925, 1705, 1635, 1045 cm^{-1} ; ESI-MS (70 eV) m/z (%): 167.1 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 100), 145.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 23); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SiO}_2\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 167.0499, found 167.0517.

3.2.2 1,3,5,7-四(三甲基硅氧基)-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(**2**)的合成

将 1.9 g (13 mmol) **1** 和 2 mL 甲苯投入 10 mL 圆底烧瓶, 加热至 90 $^{\circ}\text{C}$, 加入 0.1 mg Karstedt 催化剂, 搅拌下滴加 0.6 g (2.5 mmol) D_4H , 90 $^{\circ}\text{C}$ 回流 16 h。减压除去甲苯和过量的 **1**, 得 1.6 g 淡黄色透明液体 **2**, 产率 76.5%。b.p. 132 $\sim$ 133 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.19 (t, $J=7.5$ Hz, 8H, SiCH_2), 2.41 (t, $J=7.6$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 0.10 (s, 12H, SiCH_3), 0.19 $\sim$ 0.38 (m, 36H, COOSiCH_3); ^{29}Si NMR (CDCl_3 , 80 MHz) δ : -56.55 [4Si , $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], -32.27 (4Si , O_2SiCH_3); IR (KBr) ν : 2977, 1734, 1270, 1206, 1101, 1076, 907 cm^{-1} .

3.2.3 1,3,5,7-四羧丙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(**3**)的合成

将 0.8 g (10 mmol) **2** 投入 10 mL 的圆底烧瓶, 加热至 60 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌下滴加 2 mL 去离子水, 60 $^{\circ}\text{C}$ 回流 3 h, 降至室温, 正丁醇萃取, 水洗, 干燥, 减压除正丁醇, 得 0.3 g 淡黄色透明液体 **3**, 产率 59.5%。b.p. 127 $\sim$ 128 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.79 (s, 4H, COOH), 2.38 (q, $J=7.6$ Hz, 8H, SiCH_2), 3.65 (t, $J=6.5$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 0.11 (s, 12H, SiCH_3); IR (KBr) ν : 3387, 2964, 1716, 1270, 1102, 1083 cm^{-1} ; EI-MS (70 eV) m/z (%): 528.1 (M^+ , 100); HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$): 527.0898, found 527.0887.

3.2.4 1,3,5,7-四异氰氧基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(**4**)的合成

将 1.1 g (2 mmol) **3** 和 6 mL 丙酮投入 50 mL 圆底烧瓶, 氮气保护, 搅拌下加入 2.1 g (8 mmol) 三苯基膦, 0.6 g (8 mmol) 叠氮化钠, -20 $^{\circ}\text{C}$ 下滴加 1.072 g (8 mmol) N -氯代丁二酰亚胺的 14 mL 丙酮溶液, 滴完升温至 -8 $^{\circ}\text{C}$, 保温反应 2 h。减压除丙酮, 正庚烷萃取(7 mL $\times$ 3), 合并萃取液, 水洗、干燥, 得淡黄色透明溶液。

10 mL 正庚烷投入 100 mL 圆底烧瓶, 氮气保护, 加热至 68 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌下滴加上述萃取液。68 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 2 h 后, 减压除正庚烷, 得 0.45 g 白色粉末 **4**, 产率 44.0%。m.p. 162 $\sim$ 164 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.60 (t, $J=6.5$ Hz, 8H, SiCH_2), 3.73 (t, $J=18.7$ Hz, 8H, CH_2NCO), 0.14 (s, 12H, SiCH_3); IR (KBr) ν : 2962, 2869, 2270, 1269, 1113, 1087 cm^{-1} ; ESI-MS (100 eV) m/z (%): 517.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_4\text{O}_8\text{Na}$ ($[\text{M}+$

Na]⁺): 539.0876, found 539.0863.

References

- [1] Kim, E. S.; Kim, E. J.; Lee, T. H.; Yoon, J. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2563.
- [2] Kim, E. S.; Kim, H. S.; Jung, S. H.; Yoon, J. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2782.
- [3] Koßmehl, G.; Neumann, W. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1371.
- [4] Noble, K. L. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *32*, 135.
- [5] Hu, Y.-G.; Xu, J.; Chen, X.-B.; Qu, Y.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*(11), 1854 (in Chinese).
(胡扬根, 徐靖, 陈小保, 屈永年, 有机化学, **2009**, *29*(11), 1854.)
- [6] Sun, Y.; Ding, M.-W.; Liu, Z.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*(8), 818 (in Chinese).
(孙勇, 丁明武, 刘钊杰. 有机化学, **2003**, *23*(8), 818.)
- [7] Zhang, C.-Y.; Zhang, X.-Y.; Dai, J.-B.; Bai, C.-Y. *Prog. Org. Coat.* **2008**, *63*, 239.
- [8] Suyama, K.; Gunji, T.; Arimitsu, K.; Abe, Y. *J. Organomet.* **2006**, *25*, 5587.
- [9] Wang, L.; Shen, Y.-D.; Lai, X.-J.; Li, Z.-J.; Liu, M. *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 469.
- [10] Rahman, M. M.; Chun, H. H.; Park, H. J. *Coat. Technol. Res.* **2011**, *8*(3), 389.
- [11] Yen, M. S.; Tsai, P. Y.; Hong, P. D. *Colloids Surf., A* **2006**, *279*, 1.
- [12] Qing, Y.-J.; Quan, Y.-W.; Zhang, J.-S.; Chen, Q.-M. *J. Nanjing Univ. (Nat. Sci.)* **2002**, *38*(2), 205 (in Chinese).
(秦玉军, 全一武, 张俊生, 陈庆民, 南京大学学报, **2002**, *38*(2), 205.)
- [13] Jiang, X.-B.; Zhu, X.-L.; Zhang, Z.; Kong, X.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*(9), 1117 (in Chinese).
(姜绪宝, 朱晓丽, 张召, 孔祥正, 化学学报, **2011**, *69*(9), 1117.)
- [14] Sow, C.; Riedl, B.; Blanchet, P. *J. Coat. Technol. Res.* **2011**, *8*(2), 211.
- [15] Pathak, S. S.; Sharma, A.; Khanna, A. S. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *65*, 207.
- [16] Sarkar, S. D.; Studer, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*(9), 1995.
- [17] Arote, N. D.; Akamanchi, K. G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5662.
- [18] Sprecher, H.; Pérez-Payán, M. N.; Weber, M.; Yilmaz, G.; Wille, G. *J. Flow Chem.* **2012**, *1*, 21.
- [19] Nowrouzi, N.; Jonaghani, M. Z. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 443.
- [20] Swetha, M.; Ramana, P. V.; Shirodkar, S. G. *Org. Prep. Proced. Int.* **2011**, *43*, 349.
- [21] Lai, G.-Q. *Organic Silicon Chemistry and Technology*, Chemical Industry Press, Beijing, **2011**, p. 28 (in Chinese).
(来国桥, 有机硅化学与工艺, 化学工业出版社, 北京, **2011**, p. 28.)
- [22] Woodward, K. J.; Edmund, R. M. *EP 0196169*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1986**, *106*, 20115].
- [23] Stute, A.; Heletta, L.; Frohlich, R.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739.
- [24] Bellucci, M. C.; Volonterio, A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4735.
- [25] Akhlaghinia, B.; Rouhi-Saadabad, H. *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 182.
- [26] Froeyen, P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *89*(1~4), 57.
- [27] Banert, K.; Berndt, C.; Hagedorn, M.; Liu, H. L.; Anacker, T.; Friedrich, J.; Rauhut, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4718.
- [28] Mujde, N.; Ozcan, S.; Balci, M. *Phytochem. Lett.* **2011**, *4*, 408.
- [29] Tarwade, V.; Dmitrenko, O.; Bach, R. D.; Fox, J. M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8189.
- [30] Wang, X.; Li, J.-Z.; Zhao, N.; Wan, X.-B. *Org. Lett.* **2011**, *13*(4), 710.
- [31] Ma, B.; Lee, W. C. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 386.

(Li, L.; Fan, Y.)