

硅-芳键的断裂反应

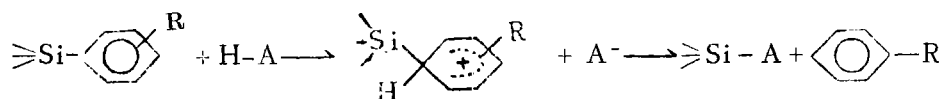
周秀中 张增佑 梁 格 郭聪元
磨强中 谢庆兰 徐善生

(南开大学化学系元素有机化学研究所)

摘 要

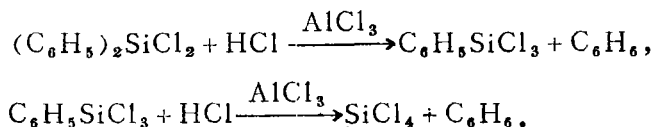
利用等摩尔竞争法我们研究了五种芳基三甲基硅烷与氯化氢的非均相断裂反应。用气体色谱法对各竞争反应产物进行定量分析, 求出各断裂产物的相对性产率, 结果表明其活性顺序是与相应的均相断裂反应相一致的。

硅-芳键可为多种亲电试剂所断裂, 文献上已有报导^[1], 反应按芳环上一般亲电取代反应历程进行:

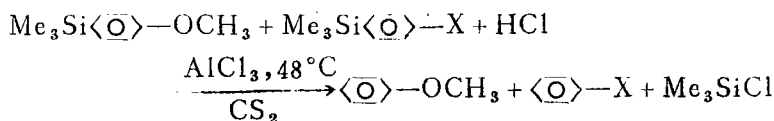


但反应多在均相条件下进行, 而非均相断裂反应报导甚少^[2,3]。

我们发现在催化剂三氯化铝的存在下通入干燥的氯化氢可使硅-芳键顺利地发生断裂^[4]:



为了了解底物结构对该断裂反应活性的影响, 我们选择了五种芳基三甲基硅烷 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{O})-\text{X}$ (其中 $\text{X} = -\text{OCH}_3, -\text{CH}_3, -\text{SiMe}_3, -\text{Cl}, -\text{H}$), 并以反应最快的 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{O})-\text{OCH}_3$ 为参照物, 研究它分别与另外四种芳基硅化合物进行的等摩尔竞争反应:



以 $\text{Me}_3\text{Si}-\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$ 100% 断裂时作为反应终点 (色谱峰消失), 用气相色谱仪对产物进行定量分析, 求出参照物的断裂产物 $\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$ 和待测物的断裂产物 $\langle\text{O}\rangle-\text{X}$ 的摩尔数相对值之比的百分数, 我们称它为“选择性产率”, 用符号 $S_Y(X)$ 表示.

$$S_Y(X) = \frac{\text{Mr}(\langle\text{O}\rangle-\text{X})}{\text{Mr}(\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3)} \times 100\%$$

式中: $\text{Mr}(\langle\text{O}\rangle-\text{X})$ 为反应终点时待测物 $\text{Me}_3\text{Si}-\langle\text{O}\rangle-\text{X}$ 的断裂产物 $\langle\text{O}\rangle-\text{X}$ 的摩尔数相对值.

$\text{Mr}(\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3)$ 为反应终点时参照物 $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$ 的断裂产物 $\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$ 的摩尔数相对值.

$$\text{而} \quad \text{Mr} = \frac{A}{f_M}$$

A ——色谱峰面积,

f_M ——相对摩尔应答值.

从待测物的 $S_Y(X)$ 值即可得知苯环上的取代基 X 对硅-芳键断裂反应选择性的影响的相对定量关系.

实验和结果

(一) 仪器和试剂

1. 气相色谱仪: Sp-2305 全型.
2. 积分仪: Sj-1 数字积分仪 (北京朝阳自动化仪表厂生产).
3. 样品: 五种不同的取代芳基三甲基硅烷均按文献方法用三甲基氯硅烷与相应的格氏试剂反应制备, 产物经精密分馏, 在本实验色谱条件下基本为单峰, 它们的物理常数如下:

化 合 物	沸 点		熔 点		折 光 率		参 考 文 献
	测定值	文献值	测定值	文献值	测定值	文献值	
$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$	112-4°C/ 20mm	220.5°C	—	—	$n_D^{25} 1.5025$	$n_D^{20} 1.5033$	[2]
$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$	83-4°C/ 20mm	192°C	—	—	$n_D^{25} 1.4909$	$n_D^{25} 1.4910$	[3]
$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle$	169-171°C	171.1- 171.3°C	—	—	$n_D^{25} 1.4900$	$n_D^{20} 1.4902$	[5]
$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{Cl}$	103-5°C/ 20mm	119-20°C/ 50mm	—	—	$n_D^{25} 1.5089$	$n_D^{20} 1.5108$	[6]
$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{SiMe}_3$			92-4°C	88°C			[6]

断裂产物的样品苯甲醚、甲苯、氯苯、苯均为市售试剂, 经分馏后在本实验色谱条件下均为单峰.

4. 溶剂: 二硫化碳(分析纯), 使用前用 5 A 型分子筛处理脱水。

(二) 色谱条件

1. 检测器: 氢火焰离子化检测器。

2. 柱及固定相:

前段: 5%OV-101/chromosorbW AW-DMCS(80—100目) 2m×φ4mm, 不锈钢柱;

后段: 1.5%XE-60+1.5%OV-17/chromosorbG(80—100目)2m×φ4mm, 不锈钢柱。

3. 柱温: 115°C, 到七分半时开始升温至145°C(升温速度为40°C/分)。

4. 汽化温度: 210°C。

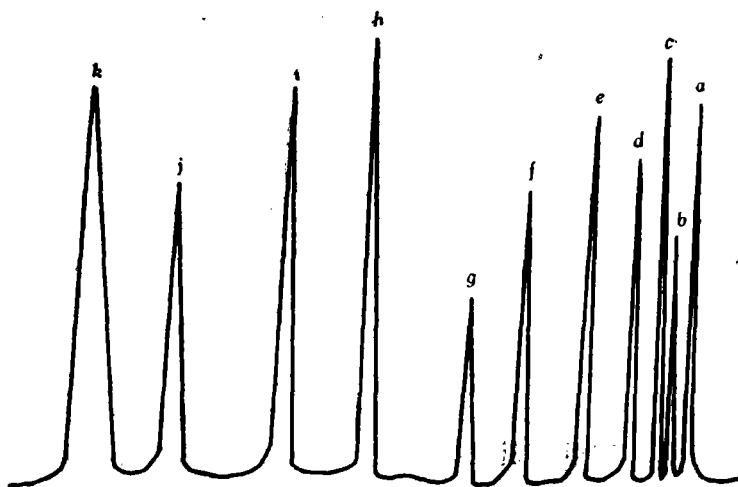
5. 检测器温度: 200°C。









6. 载气: N₂, 流速为37毫升/分(115°C时)。

7. 燃气: H₂, 流速为60毫升/分。

8. 助燃气: 空气, 流速为700毫升/分。

在此标准色谱条件下, 反应物及产物的色谱图如下:



编号	化 合 物	保留时间	编号	化 合 物	保留时间
a	(CH ₃) ₃ SiCl	1' 35"	g	(CH ₃) ₃ Si- 	8' 58"
b	(CH ₃) ₃ Si-O-Si(CH ₃) ₃	1' 53"	h	(CH ₃) ₃ Si-  -CH ₃	9' 28"
c	C ₆ H ₆	2' 8"	i	(CH ₃) ₃ Si-  -Cl	12' 2"
d	 -CH ₃	2' 53"	j	(CH ₃) ₃ Si-  -OCH ₃	15' 1"
e	 -Cl	4' 1"	k	(CH ₃) ₃ Si-  -Si(CH ₃) ₃	16' 41"
f	 -OCH ₃	5' 36"			

(三) 相对摩尔应答值 f_M' 的测定

依次准确称取 Me₃Si<○>-SiMe₃, Me₃Si<○>-OCH₃, Me₃Si<○>-Cl,

$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$, $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle$, $\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$, $\langle\text{O}\rangle-\text{Cl}$, $\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$, $\langle\text{O}\rangle$ 九种化合物各一定量于一个10毫升容量瓶中, 以二硫化碳稀释至刻度得混和标样。摇匀后用微量注射器取 $1\mu\text{l}$ 在标准色谱条件下进样, 由积分仪得出各色谱峰面积数, 以色谱图中保留时间居于中间位置的 $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$ 为内标, 计算其它八种化合物的相对摩尔应答应值。

计算公式:

$$f'_M(i) = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{M_i}{M_s} \cdot \frac{W_s}{W_i}$$

式中: A ——峰面积(积分数值),

M ——分子量,

W ——称样量,

i ——待测物,

s ——内标物(即 $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$)。

以不同重量比配制了五组混合标样, 求出 f'_M , 各取其五次实验的平均值, 测定结果如下:







化 合 物	f'_M	化 合 物	f'_M
$\langle\text{O}\rangle$	0.5863	$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$	1.0000
$\langle\text{O}\rangle-\text{CH}_3$	0.6848	$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{Cl}$	0.9083
$\langle\text{O}\rangle-\text{Cl}$	0.5950	$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$	0.8668
$\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$	0.5826	$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{SiMe}_3$	1.2773
$\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle$	0.8673		




(四) $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{X}$ 的断裂反应相对活性 $S_y(\text{X})$ 值的测定

在一个约10毫升的二口桶形反应器中, 准确加入4克 $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3$ (约0.022摩尔) 和等摩尔 $\text{Me}_3\text{Si}\langle\text{O}\rangle-\text{X}$, 加入10毫升二硫化碳, 再加入相当于两种反应物总重百分之一的无水三氯化铝。装上导气管和回流冷凝管, 将反应器置于控制温度在 $48^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的液体石蜡浴中, 开动电磁搅拌, 恒温后开始均匀地通入干燥的 HCl 气, 流速用泡瓶控制。

在反应初期约每10分钟取样一次(取一小滴样品, 溶于1毫升无水 CS_2 中), 进行色谱分析以观察反应进行的程度(注意取样时防止产物的水解)。当反应接近终点时, 尽量减慢通入 HCl 气的速度, 增加取样频率(一般每二分钟一次), 直到反应到达终点。

对反应达到终点时的样品进行色谱分析, 从 $\text{Mr}(\langle\text{O}\rangle-\text{X})$ 和 $\text{Mr}(\langle\text{O}\rangle-\text{OCH}_3)$ 的计算求出 $S_y(\text{X})$ 值, 测定三次取平均值, 测定结果见下表:

实验号	反应物称样量(克)(摩尔数)		AlCl ₃ 用量(克) (百分含量)	X 代表基团	摩尔比		色谱测定值		终点时产物摩尔 数相对值M _r		S _v (X)值	
	Me ₃ Si-  -OCH ₃	Me ₃ Si-  -X			计算值	Me ₃ Si-  -X Me ₃ Si-  -OCH ₃	 -OCH ₃	 -X	测定值	平均值		
I	3.0118 (0.01670)	2.7442 (0.01670)	0.0587 (1.02%)	-CH ₃	1.0000	1.0106	50700	9632	19.00	19.00	19.04	
									19.12	7.924	9.085	
II	3.9996 (0.02218)	4.3396 (0.02220)	0.0900 (1.007%)	-SiMe ₃	1.0009	0.9931	54154	5582	10.31	9.020		
									5.050	4.950	4.990	
III	4.0006 (0.02218)	3.3369 (0.02220)	0.0735 (1.002%)	-H	1.0009	1.0141	121353	6019	4.960	1.590		
									1.704	1.642		
IV	4.0006 (0.02218)	4.0998 (0.02219)	0.0815 (1.01%)	-Cl	1.0005	0.9979	38663	659	1.632			

* Me₃Si--SiMe₃ 断裂产物为 MeSi--X, 它进一步断裂的产物 C₆H₆ 的相对摩尔数, 已加入 M_r(Me₃Si--X) 之中。

结 论

选择一适当的参照物研究了它分别与其它芳基三甲基硅烷在 $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$ 作用下的等摩尔竞争断裂反应,利用气相色谱法对断裂产物进行定量分析,根据产物分析的数据求得其相应的 $S_y(X)$ 值,结果表明:苯环上不同取代基 X 对硅-芳键为 $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$ 断裂的相对活性影响,其顺序为 $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{SiMe}_3 > -\text{H} > -\text{Cl}$. 它们的定量关系约为 $100:19:9:5:1.6$. 这个顺序是符合于芳环上基团的极性效应对亲电取代反应的影响的. 其中三甲硅基($-\text{SiMe}_3$)的 +I 效应虽大于甲基($-\text{CH}_3$),但由于 Si 的 $3d$ 轨道与苯环的 π 轨道作用($d\pi-p\pi$)而引起的 -T 效应,两种相反效应作用的结果使其影响介于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{H}$ 之间,这个顺序与文献上报导的其它亲电试剂 ($\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) 对硅-芳键均相断裂反应的活性顺序也是一致的[7].

参 考 文 献

- [1] Eaborn, C., *J. Organomet. Chem.*, **100**, 43—57 (1975).
- [2] Benkeser, R. A., *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4528—4531 (1953).
- [3] Henry Gilman, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2066—2069 (1949).
- [4] 本实验室工作, 化学通报, 待发表.
- [5] Clark H. A., *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3798—3803 (1951).
- [6] Artus Bygden., *Inaug. Diss. Uppsala*, **189** (1916) *C. A.*, **46**, 7066e.
- [7] Eaborn, C., *J. Chem. Soc.*, 4858 (1956).

THE CLEAVAGE OF ARYL-SILICON BONDS

Zhou Xiuzhong, Zhang Zengyou, Liang Ge, Guo Congyuan,
Me Qiangzhong, Xie Qinglan and Xu Shansheng

(The Institute of Elemento-Organic Chemistry, Department
of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

By means of equimolecular competing reaction we investigated the cleavage of five aryl trimethyl silanes by hydrogen chloride.

The cleavage products were quantitatively analyzed by gas chromatography. The selective yield of every cleavage product showed that the reactive sequence was in accordance with the result of corresponding homogeneous cleavage.