

文章编号:1001-2486(2007)05-0031-04

## 二羟基苯氧基硅烷合成途径设计及产物表征\*

洪晓斌, 谢 凯, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘 要:**用 Hyperchem 7.0 软件的半经验分子轨道法(Semi-empirical-AM1)和分子力学(Molecular Dynamics)法计算了二羟基苯氧基硅烷不同合成过程反应的焓变,对反应途径进行优选,计算了产物的 IR 谱图,并与实验结果进行了对比。研究表明,以对苯二酚与二乙氧基硅烷进行反应制备二羟基苯氧基硅烷在热力学上是有利的,可得到目标产物;Hyperchem 7.0 软件用于新型有机硅化合物合成途径优化及产物表征具有一定的应用价值。

**关键词:**分子设计;生成热;焓变;环氧树脂;改性

**中图分类号:**0641 **文献标识码:**A

## Molecule Design of the Synthesis Route of Dihydroxydiphenoxymethyl Silane and Its Characterization

HONG Xiao-bin, XIE Kai, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Enthalpy change for different synthesizing route of dihydroxydiphenoxymethyl silane was calculated with semi-empirical-AM1 and Molecular Dynamics by means of HyperChem7.0. The theoretical calculation gave optimized synthesizing route and IR spectra of the novel target compound. It showed that synthesis of dihydroxydiphenoxymethyl silane by dimethyldiethoxyalkoxy silane was favorable according to thermodynamic calculation results. The target compound can be obtained in the synthesizing experiment. Hyperchem7.0 was useful in synthesis and characterizing of novel organic compound.

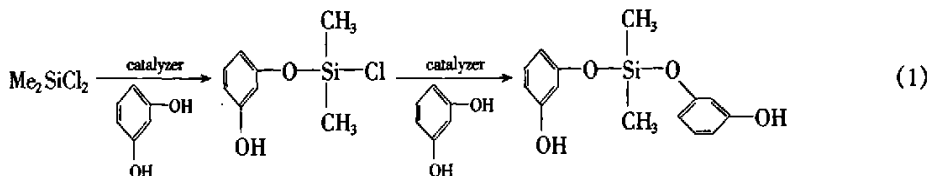
**Key words:** molecule design; heat of formation; entropy change; epoxy resin; modification

用有机硅改性环氧树脂是近年来发展起来的既能降低环氧树脂内应力,又能增加环氧树脂韧性、耐高温性等性能的有效途径。但普通改性用聚硅氧烷由于柔顺性好,玻璃化温度低,改性环氧树脂后会造成本体系的玻璃化温度降低<sup>[1-3]</sup>。本文针对普通聚硅氧烷的不足,合成含两个活性酚羟基的新型有机硅二羟基苯氧基硅烷,用于环氧树脂的改性,在不降低体系玻璃化温度的前提下改善环氧树脂的性能。采用 Hyperchem 7.0 软件估算所合成物质的标准生成焓,对反应途径及产物 IR 谱图进行预测,并与实验结果进行比较。

## 1 计算方法及设计思路

## 1.1 合成途径设计

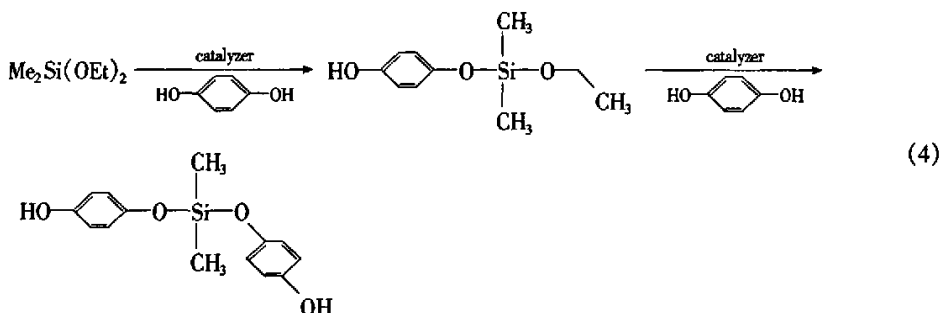
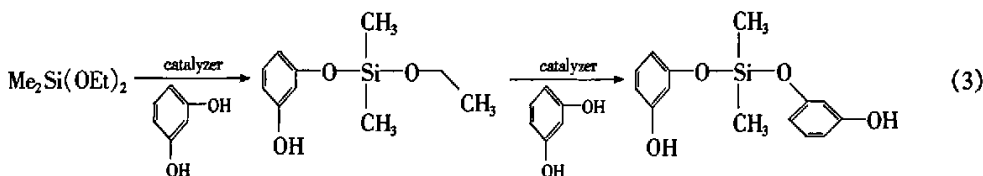
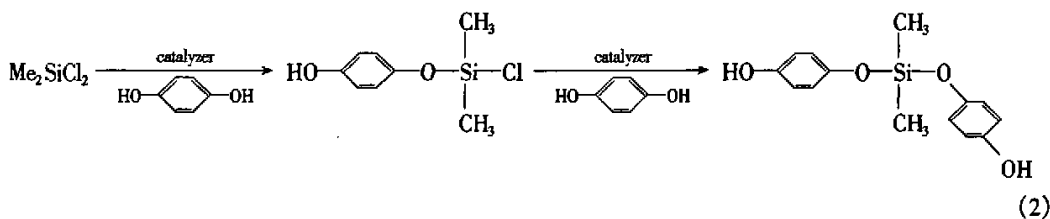
二羟基苯氧基硅烷可由二酚或多酚化合物与含活性官能团的硅烷生成。根据有机硅单体的化学性质<sup>[4-5]</sup>,反应可选用氯硅烷或有机烷氧基硅烷作为含活性官能团的硅源等。选取二甲基二氯硅烷或二甲基二乙氧基硅烷与间苯二酚或对苯二酚反应,反应如下:



\* 收稿日期:2007-02-10

基金项目:国家 863 高技术资助项目(2002AA333140)

作者简介:洪晓斌(1972—),女,副教授,在职博士生。



## 1.2 计算方法

Hyperchem 7.0 是常用的分子设计和模拟软件,主要有三种常用的研究分子性质的理论方法:从头计算法、半经验分子轨道法和分子力学法。半经验分子轨道法(Semi-empirical)以量子力学为基础,目前所形成的一系列忽略微分重叠等方法考虑了双原子重叠之外的所有相互作用,具有较高的计算精度和可重复性,是在有机化学领域应用较多的方法,分子力学法应用也较多<sup>[6-7,9-11]</sup>。

本研究由分子设计软件 Hyperchem 7.0 的 semi-empirical-AM1 和 Molecular Dynamics 算法计算上述(1)~(4)反应中反应物及生成物的生成热(Heat of Formation),计算反应的焓变。由于反应(1)~(4)都是以取代度相同、结构相近的硅烷单体为原料进行的亲核取代反应,反应前后分子的混乱程度变化相对较小,由  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  得知,  $\Delta H$  越小,则该反应过程在热力学上越有利。

计算及操作步骤如下:双击 Hyperchem 7.0 执行程序图标,点击 Try 进入工作区窗口,点击 File,选择 Start Log 选项,建立计算结果数据文件(文本文件,储存路径可由操作者选定);选择 Build-default Element,画出各反应物及产物的结构图,优化后点击 Setup 选择 semi-empirical-AM1 和 Compute 菜单中的 Molecular Dynamics 进行反应物及产物的热力学计算;选择 Compute 下拉菜单,点击 Vibration,计算产物红外光谱。计算完毕点击 File,选择 Stop Log 选项,关闭数据文件。打开文本文件,选择所需的热力学计算结果及红外光谱数据,用 Excel 绘制红外光谱图。

## 1.3 计算结果及分析

用 Hyperchem 7.0 计算以上各个反应的焓变,并以此来判断各个反应的难易程度,若反应过程  $\Delta H$  大,则反应不易发生。不同合成途径(1)~(4)中反应物、一取代产物和二取代产物生成热及反应的焓变计算结果如表 1 所示。由表 1 数据可知,对于一取代反应过程,合成途径(1)、(2)焓变高,反应不易发生;对于二取代反应过程,合成途径(4)反应的焓变最小;合成途径(4)反应过程总的焓变值最小,说明按照合成途径(4),采用间苯二酚或对苯二酚与二甲基二乙氧基硅烷反应在热力学上是相对有利的。

表1 反应途径(1)~(4)反应过程的焓变(理论计算结果)

Tab.1 Entropy change of reaction route (1)~(4) (theoretically calculated results)

反应途径	反应物生成热(kcal/mol)	生成物生成热(kcal/mol)	$\Delta H_1$ (kcal/mol)	$\Delta H_2$ (kcal/mol)	$\Delta H_{\text{总}}$ (kcal/mol)
(1)	二氯硅烷/ -109.08	单取代产物/ -138.23	5.23	13.75	18.98
	间苯二酚/ -56.87	双取代产物/ -158.86 氯化氢/ -22.49			
(2)	二氯硅烷/ -109.08	单取代产物/ -133.39	1.2	-1.89	-0.69
	对苯二酚/ -48.0	双取代产物/ -160.79 氯化氢/ -22.49			
(3)	二甲基二乙氧基硅烷/ -153.05	单取代产物/ -163.54	-12.46	2.71	-9.75
	间苯二酚/ -56.87	双取代产物/ -158.86 乙醇/ -58.84			
(4)	二甲基二乙氧基硅烷/ -153.05	单取代产物/ -159.60	-17.35	-10.00	-27.35
	对苯二酚/ -48.0	双取代产物/ -160.79 乙醇/ -58.84			

$\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  及  $\Delta H_{\text{总}}$  分别为单取代、双取代反应阶段及整个反应的焓变。

## 2 实验验证结果及产物的红外光谱表征

### 2.1 验证实验

分别采用合成途径(2)及合成途径(4)进行二羟基苯氧基硅烷的合成实验。

由于使用的酚类单体含有两个可反应基团,为防止聚合等副反应的发生,反应时二氯硅烷或二乙氧基硅烷与对苯二酚以1:2摩尔比称量,将硅烷滴加入对苯二酚,回流条件下反应10~12h。按照合成途径(4)进行反应时,由于二乙氧基硅烷活性较氯硅烷低,反应时需加入适量催化剂<sup>[4]</sup>。测试产物红外光谱,并与Hyperchem 7.0 振动光谱计算结果进行对比。

### 2.2 产物的红外光谱表征

由hyperchem计算产物和二取代产物的红外光谱图如图1所示。计算给出的二取代产物特征峰中,峰强相对较大的峰有:811 $\text{cm}^{-1}$ 、961 $\text{cm}^{-1}$ 、1219 $\text{cm}^{-1}$ 、1274 $\text{cm}^{-1}$ 、1326 $\text{cm}^{-1}$ 、1456 $\text{cm}^{-1}$ 、1540 $\text{cm}^{-1}$ 、1561 $\text{cm}^{-1}$ 、1724 $\text{cm}^{-1}$ 、1764 $\text{cm}^{-1}$ 、1804 $\text{cm}^{-1}$ 、1897 $\text{cm}^{-1}$ 、3127 $\text{cm}^{-1}$ 、3247 $\text{cm}^{-1}$ 、3235 $\text{cm}^{-1}$ 、3335 $\text{cm}^{-1}$ 及3447 $\text{cm}^{-1}$ 等。

按照合成途径(2)合成的产物红外光谱谱图如图2所示。谱图在966.9 $\text{cm}^{-1}$ 、1024 $\text{cm}^{-1}$ 、1126 $\text{cm}^{-1}$ 、1315 $\text{cm}^{-1}$ 、1437 $\text{cm}^{-1}$ 、2236 $\text{cm}^{-1}$ 、2291 $\text{cm}^{-1}$ 、2917 $\text{cm}^{-1}$ 、3426 $\text{cm}^{-1}$ 等处有吸收峰。3426 $\text{cm}^{-1}$ 处宽峰可能是酚O-H的伸缩振动峰,966.9 $\text{cm}^{-1}$ 处中等强度的吸收峰是 $\gamma_{\text{Si-O-Ar}}$ 的伸缩振动峰。按照合成途径(2)合成的一取代产物和二取代产物均应存在 $\gamma_{\text{Si-O-Ar}}$ 和 $\gamma_{\text{O-H}}$ 的伸缩振动,所不同的是二取代产物在425~625 $\text{cm}^{-1}$ 处不存在Si-Clt的振动峰,而图2中在该区域存在明显的特征峰,说明其具有一取代特征。按照途径(4)合成的产物红外光谱谱图如图3所示。谱图在845 $\text{cm}^{-1}$ 有中等强度的吸收峰,是 $\gamma_{\text{Si(CH}_3)_2}$ 的特征峰;987 $\text{cm}^{-1}$ 有中等强度的吸收峰,为 $\gamma_{\text{Si-O-Ar}}$ 的伸缩振动;在3360 $\text{cm}^{-1}$ 处有一宽峰,为 $\gamma_{\text{O-H}}$ 的伸缩振动;在1180 $\text{cm}^{-1}$ 处有强的吸收峰,是 $\delta_{\text{C-OH}}$ 的伸缩振动;

在1262 $\text{cm}^{-1}$ 和845 $\text{cm}^{-1}$ 处有 $\gamma_{\text{Si(CH}_3)_2}$ 的伸缩振动。按照途径(4)合成的一取代产物和二取代产物均存在 $\gamma_{\text{Si-O-Ar}}$ 和 $\gamma_{\text{O-H}}$ 的伸缩振动,不同的是一取代产物在950 $\text{cm}^{-1}$ 附近存在Si-OEt的振动峰,在1150 $\text{cm}^{-1}$ 和1080 $\text{cm}^{-1}$ 附近存在Si-OEt强双峰,而图3中不存在Si-OEt的相应振动峰,说明产物主要为二取代产物。

由以上结果分析可知,与计算得到的二取代产物红外谱图图1比较,按照合成途径(4)制备的产物的红外谱图图3与之更为接近,按照合成途径(2)以对苯二酚与二氯硅烷进行反应所得产物谱图与计算

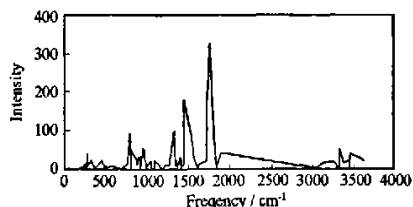


图1 对苯二酚二取代产物 IR 谱图(理论值)

Fig.1 IR spectra of double-substituted

1,4-Dihydroxybenzene (theoretic result)

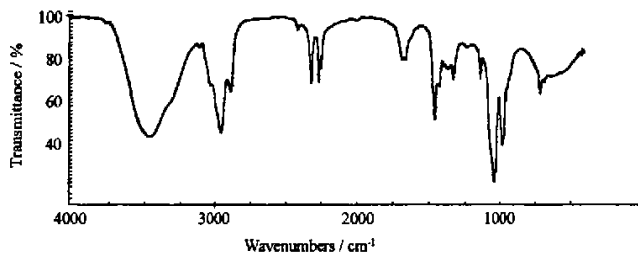


图2 合成途径(2)产物红外光谱图(实验结果)

Fig.2 IR spectra of products from synthesizing route (2) (experimental result)

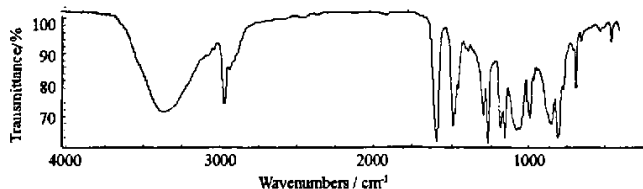


图3 合成途径(4)产物红外光谱图(实验结果)

Fig.3 IR spectra of products from synthesizing route (4) (experimental result)

得到的二取代产物谱图差别较大。此外,若产物为二取代产物(含二官能度酚羟基),则可使环氧树脂固化<sup>[12]</sup>。验证实验中将合成途径(2)所得产物按一定比例加入双酚 F 环氧树脂,不能使树脂固化,说明了其单官能度特征。由于氯硅烷是反应活性较大的有机硅单体<sup>[4-5]</sup>,且反应过程氯硅烷少量水解产生 HCl 对取代反应有催化作用,但该二取代反应难以发生,其原因除热力学上不利之外,氯硅烷的沸点较低,在常压条件下反应,反应体系温度较低是另一个可能的影响因素。合成途径(4)所得产物可使双酚 F 环氧树脂固化,说明该产物为二酚羟基取代产物。该类型产物含有刚性较大的苯环和可与环氧树脂反应的活性基团,有利于在增韧改性的同时提高环氧树脂的热性能<sup>[13-14]</sup>。

### 3 结论

(1)以对苯二酚与二氯硅烷进行反应制备二羟基苯氧基硅烷,二取代反应难以发生;以对苯二酚与二乙氧基硅烷进行反应制备二羟基苯氧基硅烷的反应在热力学上是有利的,可得到二取代产物;

(2)用 Hyperchem 软件的 Semi-empirical-AM1 及 Molecular Dynamics 算法对有机硅的合成反应途径进行优选,其计算结果与实验相吻合,可较好地解释实验现象;

(3)用 Hyperchem 软件计算 IR 结果与实测结果有一定的对应性,可对合成产物进行辅助表征;该软件用于新型化合物合成途径优化及产物表征具有一定的应用价值。

### 参考文献:

- [1] Ho T H, Wang C S. Modification of Epoxy Resins with Polysiloxane Thermoplastic Polyurethane for Electronic Encapsulation[J]. *Polymer*, 1996, 37(13): 2733 - 2742.
- [2] Kumar S A, Narayanan T S. Thermal Properties of Silicized Epoxy Interpenetrating Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 45(4): 323 - 330.
- [3] Yorkgitis E M. Siloxane Modified Epoxy Resins[J]. *Advances in Polymer Science*, 1995, 72: 79 - 83.
- [4] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 149 - 154.
- [5] 冯春祥, 宋永才. 元素有机化合物及其聚合物[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1997: 202 - 218.
- [6] 柯柯文, 高金森, 徐春明. 利用 Hyperchem 获取反应过渡态的方法[J]. *计算机与应用化学*, 2003, 20(4): 536 - 539.
- [7] Levine I N. *Quantum Chemistry* [M]. Allyn and Bacon: Upper Saddle River, 2000: 313 - 388.
- [8] 陈小莲. 非线性光学材料 C<sub>60</sub> 衍生物的合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
- [9] 李慧萍. 黄酮类化合物对氧化性自由基清除作用的研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2003.
- [10] 戴李宗, 许一婷, Gal J Y, 等. 取代聚苯胺的聚集态结构[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(3): 237 - 242.
- [11] 卢加春, 张利兴, 徐元植. 二乙三胺三乙酸系配体分离铜的理论计算[J]. *计算机与应用化学*, 1999, 16(1): 14 - 18.
- [12] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 36 - 52.
- [13] Minagawa N. Heat Resistant Resin Composition[P]. JP 2001329172, 2001.
- [14] 来国桥, 颜立成, 倪勇, 等. 有机硅改性环氧树脂在油墨中的应用[J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(1): 131 - 134.

