

文章编号: 1006-9941(2017)06-0498-05

## 三甲基硅基胂的合成

丁可伟<sup>1,2</sup>, 李陶琦<sup>2</sup>, 肖啸<sup>2</sup>, 刘庆<sup>1,2</sup>, 朱勇<sup>2</sup>, 葛忠学<sup>1,2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以无水胂和三甲基氯硅烷为原料, 合成了 1,2-二(三甲基硅基)胂, 收率 83%; 再经丁基锂活化合成了三(三甲基硅基)胂, 总收率 75%; 进一步通过三(三甲基硅基)胂锂和三甲基氯硅烷的溶剂热反应合成了四(三甲基硅基)胂, 总收率 34%。通过核磁、红外、质谱和元素分析对上述产物进行了表征。分析了单(三甲基硅基)胂的自缩合反应和双(三甲基硅基)胂在热作用下的重排反应, 结果表明, 这些反应都是由三甲基硅基在胂基上的分子间和分子内迁移引起的, 并且发现 75 °C 以上双(三甲基硅基)胂就能发生异构体间的转化与平衡。

**关键词:** 三甲基硅基胂; 三甲基硅基胂锂; 三甲基硅基迁移反应; 合成

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.009

## 1 引言

胂及其衍生物既能直接应用于含能材料领域, 也可以作为结构单元进一步构建多氮高能材料<sup>[1-6]</sup>, 在有机合成中也有广泛应用<sup>[7-9]</sup>。胂在较高的温度下极易爆炸生成氨和氮气, 给其反应研究带来诸多不便<sup>[10]</sup>。有机硅基是胂的重要保护基<sup>[11]</sup>, 既能对一些反应中保护活泼氢, 又能对胂起到稳定作用, 在适当的时候又可通过酸解快速脱去<sup>[12]</sup>。因此, 硅基胂既是合成富氮材料的中间体, 又是胂的重要的模型化合物<sup>[13-14]</sup>, 在多氮高能材料的研究中有重要意义。

硅基胂的合成中常用到易燃易爆的无水胂<sup>[15-16]</sup>, 而且产物易氧化、易潮解, 分离提纯比较困难。国外对硅基胂类化合物的合成研究较多<sup>[17-23]</sup>, Wannagat 等<sup>[17]</sup>通过三苯基氯硅烷和无水胂反应, 合成了单(三苯基硅基)胂; Wannagat 和 West<sup>[17-18]</sup>通过三烷基(三甲基、二甲基乙基、二甲基丁基、三乙基、三丙基)卤硅烷和无水胂反应, 分别合成了对应的双硅基胂, 并通过不同三烷基卤硅烷的混合物和胂反应, 合成了不对称的双硅基胂<sup>[18-19]</sup>; Mitzel 等<sup>[20]</sup>通过二甲基氯硅

烷、三乙胺和无水胂反应, 合成了三(二甲基硅基)胂; Aylett 等<sup>[21]</sup>通过过量碘硅烷和胂的气相反应, 合成了四硅烷基胂。另外, 由于胂锂具有较高的反应活性, 以其为中间体, 可以合成取代基数量更多、位阻更大的硅基胂类化合物<sup>[19]</sup>。

三甲基硅基在有机硅基中位阻相对较小, 是最常用的保护基, 但在三甲基硅基胂的合成中易发生副反应, 给纯化带来不便, 目前对这方面的系统研究很少, 国内在这方面的研究报道更少。基于此, 本研究以无水胂为起始原料, 逐步引入三甲基硅基, 并通过高反应活性的胂锂克服位阻效应, 合成了二(三甲基硅基)胂、三(三甲基硅基)胂和四(三甲基硅基)胂, 对合成实验过程中发现的单(三甲基硅基)胂的自缩合反应、双(三甲基硅基)胂的异构化反应及机理进行了分析, 以期在三甲基硅基胂类化合物的合成提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

原料和试剂: 氢氧化钾、氢氧化钠、无水氯化钙、金属钠, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 水合胂(80%)、无水乙醚, 分析纯, 天津化学试剂三厂; 三甲基氯硅烷、正丁基锂, 分析纯, 美国百灵威科技有限公司; 无水乙醚经无水氯化钙干燥过夜, 加钠丝回流, 惰性气体保护下蒸出待用; 三甲基氯硅烷重蒸后使用。

主要仪器: JA 5003B 型分析天平, 上海精密科学

收稿日期: 2016-07-19; 修回日期: 2017-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助(21502148)

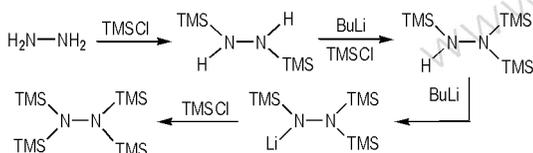
作者简介: 丁可伟(1984-), 男, 副研究员, 主要从事多氮含能材料合成研究。e-mail: dkw204@163.com

通信联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: gxz204@sina.com

仪器有限公司; AV500 型 (500MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 Bruker 公司; QP-2010 Plus 型气质联用仪, 日本岛津公司; 5700 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; Vario EL-III 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司。

## 2.2 合成路线

以无水胂为起始原料, 和三甲基氯硅烷反应, 合成出 1,2-二(三甲基硅基)胂, 再经丁基锂活化, 合成了三(三甲基硅基)胂, 最后通过三(三甲基硅基)胂锂的溶剂热反应得到四(三甲基硅基)胂。合成路线如 Scheme 1 所示。



**Scheme 1** Synthetic routes of bis, tris and tetra-(trimethylsilyl) hydrazine

## 2.3 实验过程

### 2.3.1 无水胂的合成

将 80% 的水合胂 (25 g, 0.40 mol) 加入到 250 mL 圆底烧瓶中, 然后加入氢氧化钾 (10 g, 0.17 mol), 在 0 °C 下放置过夜, 将上层清液转入另一个圆底烧瓶中, 并加入氢氧化钠 (21 g, 0.53 mol), 用氩气吹扫, 在隔绝空气的条件下回流 2 h, 降温, 常压蒸馏, 收集 114 ~ 116 °C 的馏分, 得有胺臭味的无色发烟液体 9.6 g, 收率 75 %。

### 2.3.2 1,2-二(三甲基硅基)胂的合成

氩气保护下, 将无水胂 (9.6 g, 300 mmol) 加入 250 mL 三口烧瓶中, 冰浴冷却, 加入新蒸的三甲基氯硅烷 (21.6 g, 200 mmol), 搅拌 1 h 后室温搅拌过夜, 静置, 在氩气氛中快速过滤, 将滤液在无氧条件下减压精馏, 收集 55 ~ 57 °C 的馏分 (250 Pa), 得无色透明液体 14.6 g, 收率 83%, 于无水无氧条件下保存。FT-IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2953 (C—H), 1245 (C—H), 1058 (N—N), 871 (Si—N), 831, 740 (C—H), 684, 609 (Si—C);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.43 (s, 2H, NH), 0.17 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ); MS ( $m/z$ ): 176 ( $\text{M}^+$ , 76), 161 (21), 145 (24), 132 (100), 118 (67), 88 (19), 73 (82), 59 (35), 45 (39)。

### 2.3.3 1,1,2-三(三甲基硅基)胂的合成

氩气保护下, 将 1,2-二(三甲基硅基)胂 (12.3 g,

140 mmol) 和 25 mL 无水乙醚加入 250 mL 三口烧瓶中, 搅拌, 用冰水浴冷却, 缓慢滴入  $0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的正丁基锂戊烷溶液 (60 mL, 78 mmol), 反应 0.5 h, 然后冷却至  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ , 逐滴加入新蒸三甲基氯硅烷 (8.1 g, 75 mmol), 加毕, 自由升至室温并继续反应 2 h。静置, 在氩气氛中过滤, 将滤液在无氧条件下先常压蒸馏, 除去低沸点溶剂, 然后再减压精馏, 收集 100 ~ 102 °C 的馏分 (350 Pa), 得无色透明液体 15.1 g, 收率 90%, 于无水无氧条件下保存。FT-IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (C—H), 1246 (C—H), 962 (N—N), 833, 815 (Si—N), 764, 750 (C—H), 676, 617 (Si—C);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.03 (s, 1H, NH), 0.08 (s, 27H,  $\text{CH}_3$ ); 元素分析  $\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_3$  (%): 计算值 C 43.55, H 11.30, N 11.30; 实测值 C 43.51, H 11.33, N 11.32。

### 2.3.4 1,1,2-三(三甲基硅基)胂锂的合成

氩气保护下, 将 1,1,2-三(三甲基硅基)胂 (12.4 g, 50 mmol) 加入 250 mL 圆底烧瓶中, 冰浴冷却, 搅拌下滴加  $0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的正丁基锂戊烷溶液 (42.5 mL, 55 mmol), 反应 1 h, 然后冷却至  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在氩气手套箱中快速趁冷过滤, 得白色固体 11.7 g, 收率 92%, 于无水无氧条件下保存。 $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ )  $\delta$ : 0.07 (s, 27H,  $\text{CH}_3$ )。

### 2.3.5 四(三甲基硅基)胂的合成

氩气保护下, 将 1,1,2-三(三甲基硅基)胂锂 (10.1 g, 40 mmol) 和 100 mL 无水苯加入 150 mL Pyrex 管中, 加入新蒸三甲基氯硅烷 (4.3 g, 40 mmol), 密封, 振荡, 加热至 120 °C, 反应 48 h。然后降至室温, 过滤, 常压蒸馏除去溶剂, 将所得固体用油泵减压升华, 得固体 6.4 g, 收率 50%。FT-IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2953 (C—H), 1243 (C—H), 833 (N—N), 815, 764 (C—H), 617 (Si—C);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.06 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ); 元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4$  (%): 计算值 C 44.93, H 11.31, N 8.73; 实测值 C 45.01, H 11.39, N 8.68。

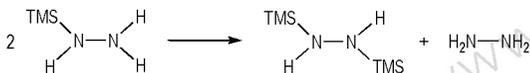
## 3 结果与讨论

通过三甲基氯硅烷和胂上的活泼氢反应来制备多硅基胂, 反应中伴生的酸被过量的胂吸收生成盐酸胂。三甲基氯硅烷的使用决定了该反应不能用水合胂替代无水胂, 而且还需要防止吸潮, 否则三甲基氯硅烷水解生成大量酸, 反过来影响生成的多硅基胂。无水胂的制备按照经典的加强碱回流的方法, 整个过程都要隔

绝空气,并在严格防护下进行。

### 3.1 单(三甲基硅基)肼的自缩合反应

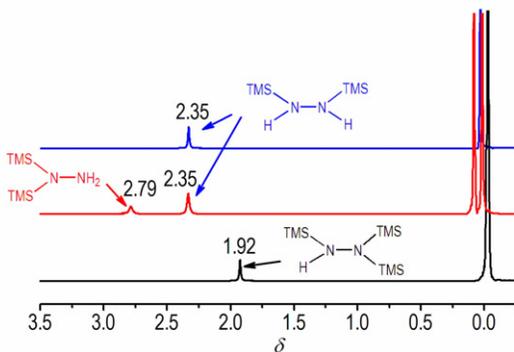
首先通过投料比的变化探索了单(三甲基硅基)肼的合成,发现三甲基氯硅烷即使与大过量的肼反应,最后也很难得到单(三甲基硅基)肼,获得的都是二(三甲基硅基)肼。这和文献报道一致<sup>[22-23]</sup>,可能是由于其极易发生自缩合反应,两分子单(三甲基硅基)肼转化为一分子1,2-二(三甲基硅基)肼,并释放出一分子肼。这种缩合反应的机理是三甲基硅基在肼上的分子间迁移,如 Scheme 2 所示。



**Scheme 2** Self-condensation reaction of mono(trimethylsilyl)hydrazine

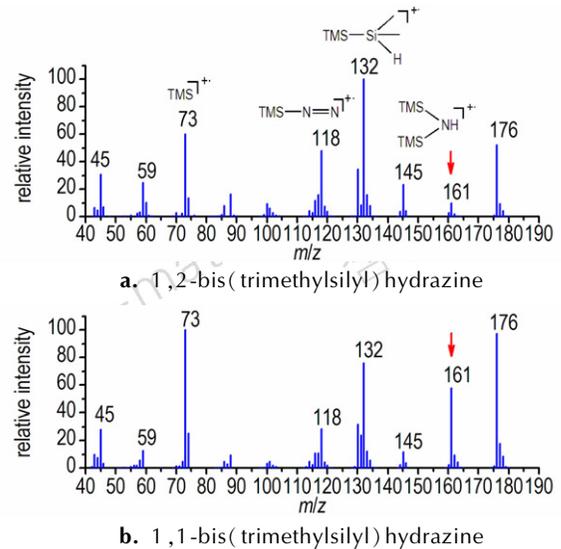
### 3.2 二(三甲基硅基)肼的合成及异构化反应

三甲基氯硅烷与无水肼在室温下反应得到1,2-二(三甲基硅基)肼。精馏是比较合适的分离方法,但要保持较低的温度下进行。1,2-二(三甲基硅基)肼上的两个活泼氢极易被空气氧化,使硅基肼变为粉色,因此整个制备过程都需要在惰性气氛中进行。



**Fig. 1** <sup>1</sup>H NMR spectra of bis- and tris-(trimethylsilyl)hydrazines

1,2-二(三甲基硅基)肼的核磁共振谱如图1(蓝线)所示,有两组氢信号,积分面积1:9,肼基上活泼H的化学位移为2.35。1,2-二(三甲基硅基)肼的质谱如图2a所示,其分子离子峰为 $m/z$  176,同位素峰比例为 $[M]:[M+1]:[M+2]=100:18:8$ ,这和硅的同位素丰度 $[M]:[M+1]:[M+2]=100:5.1:3.4$ 是一致的。主要碎片峰 $m/z$  161, $m/z$  132, $m/z$  118和 $m/z$  73分别为双(三甲基)硅胺基、三甲基硅基-二甲基硅烷基、三甲基氮烯基和三甲基硅基碎片。



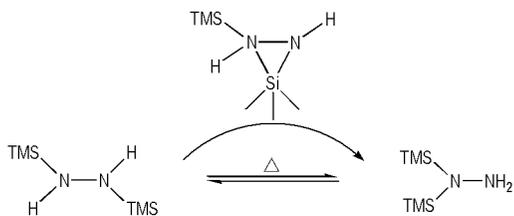
**图 2** 双(三甲基硅基)肼的质谱

**Fig. 2** Mass spectra of bis(trimethylsilyl)hydrazine

直接加热1,2-二(三甲基硅基)肼到75℃以上或者在其精馏纯化过程中温度过高,得到的都是一组结构类似的混合物,相对含量基本保持恒定,通过精馏难以将二者分离。混合物的核磁共振谱如图1(红线)所示,在1,2-二硅基肼谱图的基础上,新出现一组类似的信号峰,化学位移左移,积分面积仍为1:9。GC-MS也显示该混合物含两个组分,其一为1,2-二(三甲基硅基)肼,另一化合物质谱如图2b所示,和1,2-二(三甲基硅基)肼的质谱极其相似,由分子离子峰 $m/z=176$ 和同位素峰确定其也为二(三甲基硅基)肼的异构体。与1,2-二(三甲基硅基)肼相比,该异构体的碎片峰 $m/z=161$ 的信号强度明显提高,说明该异构体更容易形成双(三甲基)硅胺基碎片,确定该异构体为1,1-二(三甲基硅基)肼。该异构体中,1位N上的硅基对2位N上氢的屏蔽作用减弱,因此活泼氢的化学位移向低场方向移动至2.79。碎片峰 $m/z$  161的相对强度和活泼氢的化学位移可为二(三甲基硅基)肼异构体的鉴别提供重要依据。

Robert West等<sup>[24]</sup>曾报道1-甲基-1,2-二(三烷基)硅基-肼在丁基锂的催化下能快速转化为1-甲基-2,2-二(三烷基)硅基-肼,并建立平衡,该反应被认为经历了阴离子重排,而且硅基从N→N迁移比其它取代基从N→C、O→C和C→C迁移更快。本研究发现在热作用下,1,2-二(三甲基硅基)肼也可以发生异构化反应,生成1,1-二(三甲基硅基)肼,二者之间存在一定的平衡,使相对含量基本恒定。这一重排反应可能同样经历了文献报道<sup>[24]</sup>的N—Si—N三元环过渡

态,如 Scheme 3 所示,该过渡态之所以容易形成,是由于 Si 原子具有 3d 轨道,能比较容易的从四配位扩展为五配位状态。这也决定了硅基在氮原子上易发生分子内或分子间迁移反应。

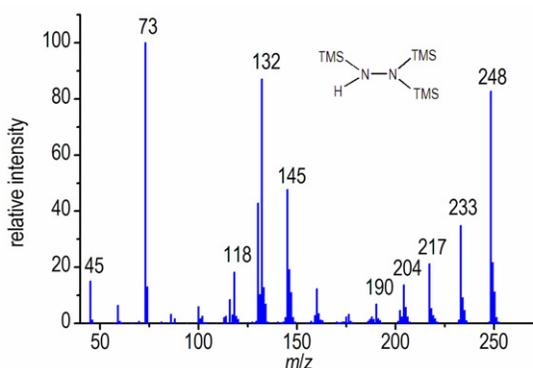


**Scheme 3** Rearrangement reaction between 1,2- and 1,1-bis(trimethylsilyl)hydrazine

### 3.3 三(三甲基硅基)肼和四(三甲基硅基)肼

三硅基肼以三个硅基作为保护基,留出一个活泼氢作为定向反应位点,是多氮材料构建中常用的中间体。即使选用有机硅基中体积最小的三甲基硅基,由于位阻效应,三(三甲基硅基)肼还是难以通过肼和氯硅烷直接反应获得,需要以具有更高活性的二(三甲基硅基)肼锂为前体,通过分步反应来制备。

三(三甲基硅基)肼的核磁共振谱如图 1 所示,有两组氢信号,积分面积 1:27,由于三个硅基对活泼氢的屏蔽作用更强,相较于二(三甲基硅基)肼,活泼氢的化学位移向高场方向移动至 1.92。三(三甲基硅基)肼的质谱如图 3 所示,其分子离子峰为  $m/z$  248,同位素峰比例为  $[M]:[M+1]:[M+2]:[M+3]=100:26:13.5:2.5$ ,和硅的同位素丰度一致。



**图 3** 三(三甲基硅基)肼的质谱

**Fig. 3** Mass spectrum of tris(trimethylsilyl)hydrazine

四(三甲基硅基)肼由于取代基的位阻更大,即便以较高反应活性的肼锂为底物,也需要在溶剂热反应的高温高压条件下才能生成。四(三甲基硅基)肼由

于肼上活泼氢都被取代,缺少反应位点,在多氮材料研究中一般不常用。

## 4 结论

(1) 以无水肼为起始原料,与三甲基氯硅烷反应,合成了 1,2-二(三甲基硅基)肼,进一步以高反应活性的肼锂为前体,合成了具有较高位阻的三(三甲基硅基)肼和四(三甲基硅基)肼,总收率依次为 83%、75%、34%。

(2) 探讨了单(三甲基硅基)肼的自缩合反应、双(三甲基硅基)肼的重排反应,表明这些反应的机理都是三甲基硅基在肼基上的分子间或分子内迁移,并发现 75 °C 以上双(三甲基硅基)肼就能发生异构体间的转化与平衡。

### 参考文献:

- [1] 汪惠英,文亮,杨红伟,等. 硝仿肼的合成工艺与晶体结构[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 43-59.  
WANG Hui-ying, WEN Liang, YANG Hong-wei, et al. Synthesis technique and crystal structure of HNF[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(6): 43-59.
- [2] ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, HUO Huan, et al. A novel energetic material hydrazinium 3, 5-dinitroamino-1, 2, 4-triazole: synthesis and properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 576-578.
- [3] 许诚,毕福强,张敏,等. 3,3'-二硝胺基-4,4'-偶氮呋咱二肼盐的合成、表征及性能研究[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(1): 98-101.  
XU Cheng, BI Fu-qiang, ZHANG Min, et al. Synthesis, characterization and properties of dihydrazinun salt of 3,3'-bis(nitramino)-4,4'-azofurazan[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(1): 98-101.
- [4] Hammerl A, Klapötke T M, Nöth H.  $[N_2H_5]_2^+[N_4C-NN-CN_4]^{2-}$ : A new high-nitrogen high-energetic material[J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(14): 3570-3575.
- [5] 乔小晶,郝志坚,樊帆,等. 高氯酸碳酰肼类配合物的比热容研究[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 103-106.  
QIAO Xiao-jin, HAO Zhi-jian, FAN Fan, et al. Specific heat capacities of carbohydrazide perchloric acid coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 103-106.
- [6] 王为强,薛云娜,梅苏宁,等. 双肼基均四嗪十氢十硼酸盐的合成[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 428-429.  
WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, MEI Su-ning, et al. Synthesis of dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine decahydrodecaborate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 428-429.
- [7] Furst A, Berlo R C, Hooton S, et al. Hydrazine as a reducing agent for organic compounds (catalytic hydrazine reductions)[J]. *Chemical Reviews*, 1965, 65(1): 51-68.
- [8] Tian M, He Y, Zhang X, et al. Synthesis of pyrazolo[5,1-a]isoindoles and pyrazolo[5,1-a]isoindole-3-carboxamides through one-pot cascade reactions of 1-(2-bromophenyl)buta-

- 2,3-dien-1-ones with isocyanide and hydrazine or acetohydrazide[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2015, 80(15): 7447-7455.
- [9] Buscemi S, Pace A, Piccionello A P, et al. Fluorinated heterocyclic compounds. An effective strategy for the synthesis of fluorinated Z-oximes of 3-perfluoroalkyl-6-phenyl-2H-1,2,4-triazin-5-ones via a ring-enlargement reaction of 3-benzoyl-5-perfluoroalkyl-1,2,4-oxadiazoles and hydrazine[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(8): 3288-3291.
- [10] 禹天福, 吴志坚. 空间环境下无水肼和甲基肼的爆炸危险性[J]. 火箭推进, 2001(6): 1-5.  
YU Tian-fu, WU Zhi-jian. Explosive potential of hydrazine and MMH in the space environment[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2001(6): 1-5.
- [11] Eaborn, C. Organosilicon compounds[M]. London: Butterworths, 1960.
- [12] Ebsworth, E A V. Volatile silicon compounds[M]. New York: Pergamon, 1963.
- [13] Kataria J, Vasisht S K, Sharma A, et al. Silyl stabilized azanes; reactions of lithiumbis (trimethylsilyl) hydrazine with trialkyltin halides[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690: 1507-1510.
- [14] Zdilla M J, Verma A K, Lee S C. Iron-mediated hydrazine reduction and the formation of iron-arylimide heterocubanes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(4): 1551-1562.
- [15] 胡长诚. 国外水合肼无水肼制备及提纯方法研发进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(4): 1-5.  
HU Chang-cheng. Foreign research and development progress of preparation and purification methods for hydrazine hydrate and anhydrous hydrazine[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2005, 3(4): 1-5.
- [16] Welsh T W B, Broderon H J. Anhydrous hydrazine. IV. Chemical reactions in anhydrous hydrazine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1915, 37(4): 825-832.
- [17] Wannagat U, Liehr W. Hydrazin-silicium-verbindungen[J]. *Angewandte Chemie*, 1957, 69(24): 783-783.
- [18] West R. 1, 2-Anionic rearrangements of organosilicon and germanium compounds[J]. *Advances in Organometallic Chemistry*, 1977, 16: 1-31.
- [19] Wannagat U, Niederprum H. Darstellung mehrfach silyl-substituierter stickstoff-verbindungen mit hilfe von lithiumphenyl[J]. *Angewandte Chemie*. 1959, 71(18): 574-574.
- [20] Mittel N W, Bissinger P, Schmidbauer H. Synthesis and structure of (hydrosilyl)hydrazines[J]. *Chemische Berichte*, 1993, 126(2): 345-350.
- [21] Aylett B J. The silyl group as an electron acceptor[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1956, 2(5-6): 325-329.
- [22] Wannagat U. The chemistry of silicon-nitrogen compounds[J]. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1964, 6: 225-278.
- [23] Wannagat U, Liehr W. Hydrazin-silicium-verbindungen. I. Mono- und bis-(triorganosilyl)-hydrazine [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1958, 297: 129-136.
- [24] West R, Ishikawa M, Bailey R E. New anionic rearrangements. IV. Kinetics of catalyzed anionic rearrangement of bis(organosilyl)methylhydrazines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(16): 4072-4076.

## Synthesis of Trimethylsilylhydrazine

DING Ke-wei<sup>1,2</sup>, LI Tao-qi<sup>2</sup>, XIAO Xiao<sup>2</sup>, LIU Qin<sup>1,2</sup>, ZHU Yong<sup>2</sup>, GE Zhong-xue<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China; )

**Abstract:** Using anhydrous hydrazine and trimethyl chlorosilane as raw materials, 1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazine was synthesized with the yield of 83%. Then through activation of butyllithium, tris(trimethylsilyl)hydrazine were synthesized with the total yield of 75%. Further through solvothermal reaction of lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazine and trimethyl chlorosilane, tetra(trimethylsilyl)hydrazine were synthesized with the total yield of 34%. Their structures were characterized by means of NMR, IR, MS and elemental analysis. The self-condensation reaction of mono(trimethylsilyl)hydrazine and rearrangement reaction of bis(trimethylsilyl)hydrazine induced by heat action were analyzed. Results show that these reactions are caused by the inter- and intra-molecular migration of trimethylsilyl group on hydrazine, and isomerization of bis(trimethylsilyl)hydrazine could occur above 75 °C.

**Key words:** trimethylsilylhydrazine; lithiated trimethylsilylhydrazine; trimethylsilyl migration; synthesis

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.009