

1,3-二[3-(环氧乙基甲氧基)丙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的合成

方进, 刘秀英*, 潘金鹏

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 采用1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和烯丙基缩水甘油醚为原料, 以氯铂酸为催化剂, 以四氢呋喃为溶剂, 在温和条件下经硅氢加成合成了1,3-二[3-(环氧乙基甲氧基)丙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。产物经红外光谱、核磁共振氢谱和质谱表征。考查了催化剂用量、反应温度、溶剂、原料摩尔比和反应时间等因素对反应转化率的影响。当1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和烯丙基缩水甘油醚的摩尔比为1:3, 催化剂用量为1,1,3,3-四甲基二硅氧烷质量的0.016%, 在0-10℃下于四氢呋喃溶剂中搅拌反应12 h, 产物摩尔转化率可达89.5%。

关键词: 1,3-二[3-(环氧乙基甲氧基)丙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷; 硅氢加成; 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷; 烯丙基缩水甘油醚

中图分类号: O 626.15

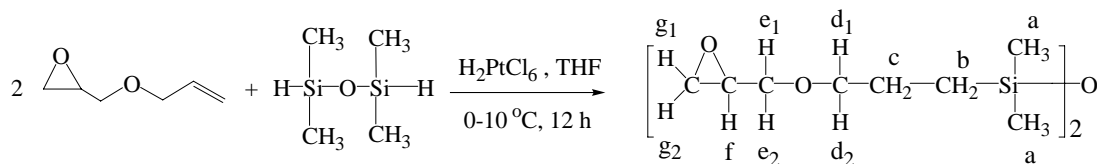
文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2014)06-0061-03

环氧烷基二硅氧烷是一类端基含环氧基反应性官能团的有机硅二聚体, 是制备有机硅和聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯及环氧树脂等的嵌段或接枝共聚物的原料之一^[1-8]。由这类二聚体形成的共聚物在分子结构中含有Si-O-Si链, 因而在成膜性能、抗水性能、介电性能以及耐热耐寒等方面有较好的特性^[2-9]。

合成这类端基为反应性官能团的二硅氧烷的方法通常有硅氢加成法、钠缩合法及取代反应法等, 例如, 柴子斌、Speier、Yarosh等通过硅氢加成法合成了双羟丙基和双乙烯基等封端的1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷^[10-13]; Watanabe、任海云和方少明等则分别用钠缩合法合成了1, 3-双苯基、1, 3-双乙烯基和1, 3-双羟丙基等四甲基二硅氧烷^[14-17]; 姜红芹、游革新等用取代反应法合成了端双羟丙基、端双羟丁基等四甲基二硅氧烷^[8, 18]; 彭万华等也采用取代法合成了烯丙基二硅氧烷^[9]。

本文拟通过硅氢加成反应合成双环氧烷基封端的二硅氧烷, 即1,3-二[3-(环氧乙基甲氧基)丙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷, 文献虽曾报道了该化合物的合成, 但需在甲苯体系中高温条件下经硅氢加成得到, 且产率不高^[2]。本文探索在温和条件下较高产率地合成该化合物的方法, 拟采用1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(TMDS)和烯丙基缩水甘油醚为原料, 反应式如下:



1 实验部分

1.1 原料与仪器

TMDS: 工业纯, 质量分数 ≥ 98.0%; 烯丙基缩水甘油醚: 工业纯, 质量分数 ≥ 99.5%; 氯铂酸 (H₂PtCl₆ · 6H₂O): 分析纯; 其他试剂为化学纯。

NICOLET 170SX FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); ADVANCE III 400 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)。TRACEMS2000 色谱-质谱联用仪(美国 Finnigan 公司)。GC9790 型气相色谱仪(海温岭仪器厂)。

*通讯作者: 刘秀英 (1971-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 有机合成。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51103110)。

1.2 实验方法

在装有回流冷凝管、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中,加入四氢呋喃(THF)溶剂 44 mL、氯铂酸 5.5 mg 和烯丙基缩水甘油醚 88.9 mL (0.75 mol),在冰水浴中磁力搅拌 2-3 min 使氯铂酸溶解且使混合均匀。同时,为防止反应过程中温度急剧上升,将 44.2 mL TMDS (0.25 mol)用 44 mL THF 稀释,并用滴液漏斗于 1 h 内滴加到反应体系中。在此期间控制反应体系温度在 0-10℃,并保持搅拌。滴加完后继续在 0-10℃搅拌反应 12 h。反应结束后,常压蒸馏回收 THF 和 TMDS,再减压蒸馏得到 1,3-二[3-(环氧乙基甲氧基)丙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。产物经气相色谱分析,摩尔转化率为 89.5%。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz), δ: 0.021 (s, 12H, -CH₃(a)), 0.454-0.497 (t, 4H, -CH₂-(b)), 1.531-1.609 (m, 4H, -CH₂-(c)), 2.571-2.590 (m, 2H, -CH₂(g₁/g₂)), 2.758-2.781 (m, 2H, -CH₂(g₁/g₂)), 3.101-3.140 (m, 2H, -CH-(f)), 3.335-3.378(q, 2H, -CH₂-(e₁/e₂)), 3.384-3.412(q, 2H, -CH₂-(d₁/d₂)), 3.425-3.452(q, 2H, -CH₂-(d₁/d₂)), 3.659-3.696 (q, 2H, -CH₂(e₁/e₂))。MS(*m/z*): 363.0 (M+1)。IR, ν/cm^{-1} : 3053、1253 (-CH₂-), 2959、2927 (-CH₃), 1105 (C-O-C), 1049 (Si-O-Si), 836、794 (Si-CH₃)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量的影响

以 THF 为反应溶剂,当原料 TMDS 与烯丙基缩水甘油醚的摩尔比为 1:2.3,反应温度为 0-10℃,反应时间为 2 h 时,改变氯铂酸用量,其对产物转化率的影响如图 1。当催化剂用量为 TMDS 质量的 0.008% 时,转化率小于 30%;增加催化剂用量时,产物转化率大幅提高,当用量为 0.016% 时,转化率达到 81.5%;继续增加用量时,转化率变化平缓,且总体上略降。因此选择催化剂的用量为 TMDS 质量的 0.016%。

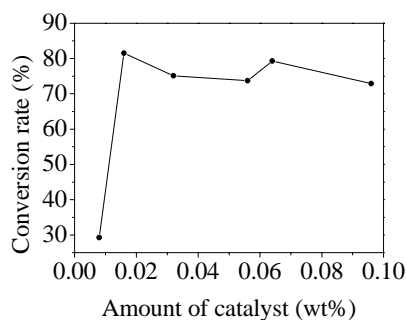


图 1 催化剂用量对转化率的影响

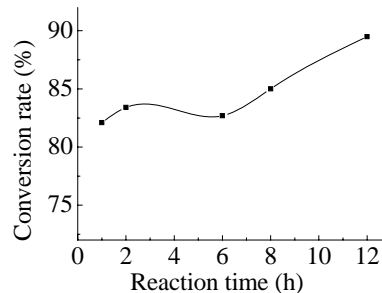


图 2 反应时间对转化率的影响

表 1 反应温度对转化率的影响

	Temperature(°C)				
	0-10	20	30	40	50
转化率/%	83.4	74.9	76.1	77.6	79.8

表 2 原料摩尔比对收率的影响

	n (TMDS) / n (烯丙基缩水甘油醚)				
	1:2	1:2.3	1:3	1:4	1:6
转化率/%	69.4	81.5	83.4	77.8	82.9

2.2 反应温度的影响

本反应为放热反应,若不采用溶剂,则在滴加原料的过程中,体系温度急剧上升至 100℃ 以上。为控制反应的进行,采用低沸点的 THF 为反应溶剂;同时将原料 TMDS 用溶剂稀释后再采用滴加的方式加入。

固定催化剂的用量为 TMDS 质量的 0.016%,TMDS 与烯丙基缩水甘油醚的摩尔比为 1:3,反应时间为 2 h,THF 为溶剂,考查了反应温度对产物转化率的影响,结果如表 1,当反应在低温 0-10℃ 下进行时可达到较高的转化率。与已有文献需在 110℃ 的高温等条件下制备相比,本方法具有反应条件温和、能耗低、无需氮气保护和产物转化率高等特点^[2]。

2.3 反应物摩尔比的影响

在最佳催化剂用量和反应温度下,固定反应时间为 2 h,以 THF 为溶剂,考查了 TMDS 与烯丙基缩水甘油醚用量对产物转化率的影响,如表 2,当两者摩尔比为 1:3,即烯丙基缩水甘油醚过量 50% 时,转化率最高,可达 83.4%。

2.4 反应时间的影响

以 THF 为溶剂,采用最佳催化剂用量、原料用量摩尔比和反应温度时,反应时间对产物转化率的影响

如图2,当反应时间为1-6 h时,转化率变化不大;继续延长反应时间,转化率大幅增大;反应时间为12 h时,转化率可达89.5%。

3 结论

以TMDS与烯丙基缩水甘油醚为原料,分别采用氯铂酸和THF为催化剂和反应溶剂,合成了1,3-二[3-(环氧乙基甲氧基)丙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。当TMDS与烯丙基缩水甘油醚摩尔比为1:3,催化剂用量为TMDS质量的0.016%时,在0-10℃下反应12 h,产物摩尔转化率可达89.5%。该合成方法具有反应条件温和、能耗低和转化率较高的优点。

参考文献:

- [1] 柴子斌. 反应性官能基硅氧烷的合成与表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2011. 1-68.
- [2] Zhu X L, Zhang M, Zhang Q S, et al. Synthesis and characterization of bis(methoxyl hydroxyl)-functionalized disiloxane and polysiloxane oligomers derivatives therefrom[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 1993-2001.
- [3] 李拥有, 盘毅, 谢凯. 端环氧基聚二甲基硅氧烷的合成及表征[J]. *精细化工中间体*, 2004, 34(1): 23-25.
- [4] 黄良仙, 安秋凤, 杨刚, 等. 环氧改性硅油的制备与表征及应用进展[J]. *日用化学工业*, 2007, 37(3): 189-211.
- [5] 李晓茹, 丛丽晓, 张圣有, 等. 聚硅氧烷改性环氧树脂的研究进展[J]. *有机硅材料*, 2005, 19(5): 33-36.
- [6] 张亚光, 李会录, 樊淑兰, 等. 聚硅氧烷改性环氧树脂的研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2012, 1: 61-63.
- [7] 郑钦健, 李航昱, 陈少鹏, 等. 含氨基聚硅氧烷改性环氧树脂[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2005, 44(3): 399-402.
- [8] 姜红芹, 张墩明, 蒋锡群, 等. 1,3-双(3-羟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的制备[J]. *精细化工*, 2004, 21(3): 232-234, 240.
- [9] 彭万华, 赵永镇. 烯丙基二硅氧烷的合成及其自由基聚合反应[J]. *化学通报*, 1998, 7: 40-42.
- [10] 柴子斌, 吴清洲, 陈关喜, 等. 羟基保护-硅氢加成合成1,3-双(γ -羟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷[J]. *精细化工*, 2010, 27(9): 86-89.
- [11] Speier J L, Webster J A, Barnes G H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part III the use of group VIII metal catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, (04): 974-979.
- [12] Yarosh O G, Zhilitskaya L V, Yarosh N K, et al. 3-Bis[2-(ethynyldimethylsilyl)vinyl]tetramethyldisiloxane and macro-cyclic polyunsaturated siloxanes on its basis[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, 75(8): 1230-1233.
- [13] Tadashi O, Mikami R. Method for the preparation of carbinol group-containing organopolysiloxane. US: 5395955A[P], 1995-03-07.
- [14] Watanabe H. Phenylazotriorganosilanes as silylated phenyldiazones: a convenient precursor for phenyldiazene [J]. *J Organo-metallic Chemistry*, 1980, 195: 363.
- [15] 姜亚, 吴清洲, 陈关喜, 等. 1,3-二苯基-1,1,3,3-四(二甲基硅氧基)二硅氧烷的合成与表征[J]. *有机硅材料*. 2010, 24(5): 263-266.
- [16] 任海云, 兰支利, 尹笃林. 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙炔基二硅氧烷的合成[J]. *化工之友*, 2006, 8: 54-56.
- [17] 方少明, 侯守君, 程海军, 等. 合成1,3-二(3-羟丙基)四甲基二硅氧烷的新方法[J]. *合成化学*, 1996, 4(3): 265-266.
- [18] 游革新, 赵耀明, 刘海敏, 等. 二-(4-羟基丁基)四甲基二硅氧烷的合成研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2003, 32(3): 6-8, 53.

Preparation of 1,3-bis-[(3-oxiranylmethoxy-propyl)]-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane

FANG Jin, LIU Xiu-ying, PAN Jin-peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: 1,3-bis-(3-oxiranylmethoxy-propyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane was synthesized in mild condition via hydrosilylation reaction between 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane and allyl glycidyl ether. Tetrahydrofuran was used as solvent and chloroplatinic acid as catalyst. The products was characterized by IR, ¹H NMR and the mass spectrometry. The effects of the reaction conditions including the catalyst dosage, the reaction temperature, the solvent, the molar ratio of reactants and the reaction time on conversion rates were investigated. The molar conversion rate could reach 89.5% when the reaction conditions were as followings: the molar ratio of 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane to allyl glycidyl ether was 1:3, the amount of the catalyst was 0.016% based on the weight of 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane, and the reaction was stirred at 0-10℃ for 12 h in tetrahydrofuran.

Key words: 1,3-bis-[(3-oxiranylmethoxy-propyl)]-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane; Hydrosilylation; 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane; Allyl Glycidyl Ether