

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710027963.0

[51] Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 10 日

[11] 公开号 CN 101050222A

[22] 申请日 2007.5.11

[21] 申请号 200710027963.0

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 王 彪 童碧海 凌福日 方 园
孟跃中 王拴紧

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 陈 卫

权利要求书 3 页 说明书 8 页

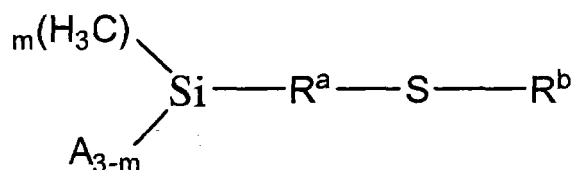
[54] 发明名称

β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂及其制备方法。本发明的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂能有效用于制备固相催化剂、回收金属吸收剂、有机聚硅氧烷与环氧树脂聚合催化剂或黏合促进剂。本发明的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂是通过含巯基的硅烷偶联剂与在一个分子中同时含有 β -二酮或 β -二酮酯和不饱和键的化合物之间的烯硫加成反应制备。该方法反应条件温和，副反应少，无小分子副产物生成，绿色无污染，转化率高(几乎 100%)，产物分离纯化方便。

1. β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂，其分子式为



其中A为1~6个碳原子的烷氧基；

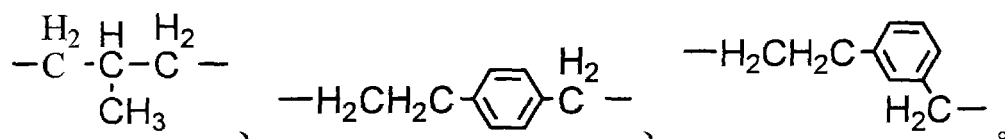
$m=0$ 、1或2；

R^a 为含1~9个碳原子的二价烃基；

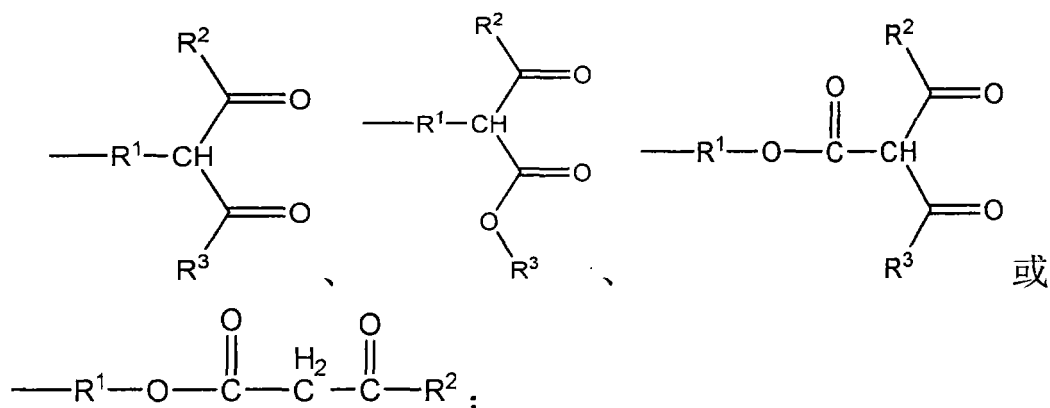
R^b 为含一个或多个 β -二酮或 β -二酮酯结构的，有4到20个碳原子的有机官能团。

2.如权利要求1所述的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂，其特征在于所述A为 $\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 或-O-。

3.如权利要求1所述的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂，其特征在于所述 R^a 为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

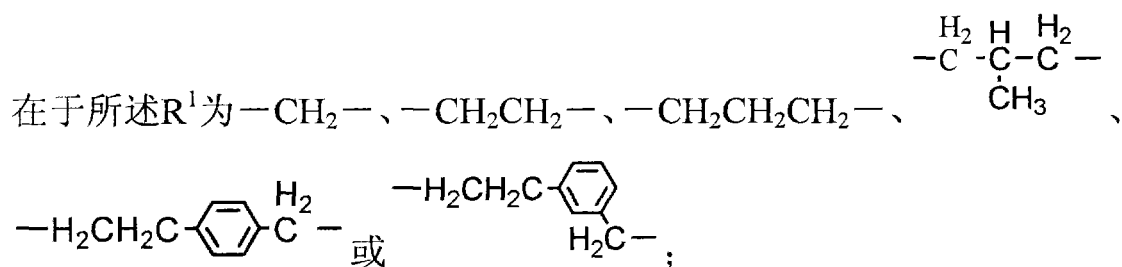


4.如权利要求1所述的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂，其特征在于所述 R^b 为



其中， R^1 为含1~9个碳原子的二价烃基， R^2 、 R^3 均为含1~6个碳原子的一价烃基。

5.如权利要求4所述的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂，其特征



所述 R^2 、 R^3 为 $\text{CH}_3\text{---}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{CF}_3\text{---}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{---}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{---}$ 。

6.权利要求1所述 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂的制备方法，其特征在于包括如下步骤：1摩尔份带烯键的 β -二酮，加入1~2摩尔份带巯基的硅烷偶联剂，加入0.01~0.05摩尔份的引发剂或紫外光照引发，并加入有机溶剂溶解，氮气保护下，在20~100℃的温度下，反应0.5~8小时，蒸除有机溶剂，得到 β -二酮修饰的硅烷偶联剂。

7.如权利要求6所述的制备方法，其特征在于所述引发剂为偶氮类引发剂、有机过氧类引发剂或氧化还原引发剂。

8.如权利要求7所述的制备方法，其特征在于所述偶氮类引发剂

为偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈；所述有机过氧类引发剂为异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、苯甲酰、过氧化二异丙苯或过氧化二叔丁基；所述氧化还原引发剂为过氧化苯甲酰-**N,N**-二甲基苯胺或 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ -偶氮二异丁腈。

9.如权利要求6所述的制备方法，其特征在于所述有机溶剂为极性非质子型溶剂。

10.如权利要求9所述的制备方法，其特征在于所述极性非质子型溶剂为苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、丙酮、乙腈、二甲基亚砷、**N,N**-二甲基甲酰胺或六甲基邻酰三胺。

β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种硅烷偶联剂，具体的说，涉及一种 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂及其制备方法。

背景技术

β -二酮化合物的酮式与烯醇式之间存在互变，借助于其光致互变异构的光化学性质，广泛地用作光稳定等功能材料；同时它是一类最典型的金属螯合剂之一，可以有效地萃取多种常见金属离子；它与稀土的螯合物具有荧光量子效率高(理论可达 100%)，发光色彩纯(半峰宽仅为 (10nm 左右)，热稳定性好等优点。近年来，已成为荧光材料和电致发光材料研究的重点； β -二酮的过渡金属配合物具有容易合成及较高催化活性的优点，成为催化剂研究的热点。

迄今为止，功能化硅烷偶联剂已经被广泛用于固相催化、溶液中金属回收、有机聚硅醚和环氧树脂聚合催化、发光、传感等，但这远远没有发挥它们在这些应用领域的全部潜力。

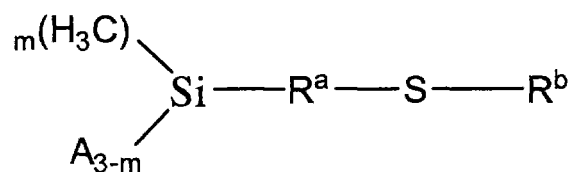
β -二酮修饰的硅烷偶联剂能用于催化、金属离子吸收、光电材料和粘合促进剂等，是一种相当重要的溶胶-凝胶材料前体。目前这类硅烷偶联剂有三种制备方法：1.利用氯丙基三甲氧基硅烷与 β -二酮碱金属盐之间的亲核取代反应制备。这种方法的缺点是由与二酮异构化，得到的是C-烷基化(22-78%)和O-烷基化(78-22%)混合产物。(W.

Urbaniak, U. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.*, 1991,1221)。2.利用乙烯基β-二酮与氢硅烷之间的氢硅化反应,该反应必须用贵金属催化剂催化,且有些情况下会发生氢硅烷与羰基之间的反应。(H. Yoshioka, K. Sato, M. Yamaya, A. Itagaki, *Eur. Pat. Appl.* 268387 1987 (CA. 110,75793j))。3.利用乙烯基硅烷与β-二酮的卤代芳烃衍生物之间的偶联反应,该反应也需要贵金属催化(T. T. H. Tran, C. Sanchez, L. Nicole, *Fr. Demande* 2869036 2005 (CA 2005-2563726))。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种能有效用于制备固相催化剂、回收金属吸收剂、有机聚硅氧烷与环氧树脂聚合催化剂或黏合促进剂的β-二酮修饰的含硫硅烷偶联剂。

本发明的β-二酮修饰的含硫硅烷偶联剂,其分子式为



其中A为1~6个碳原子的烷氧基;

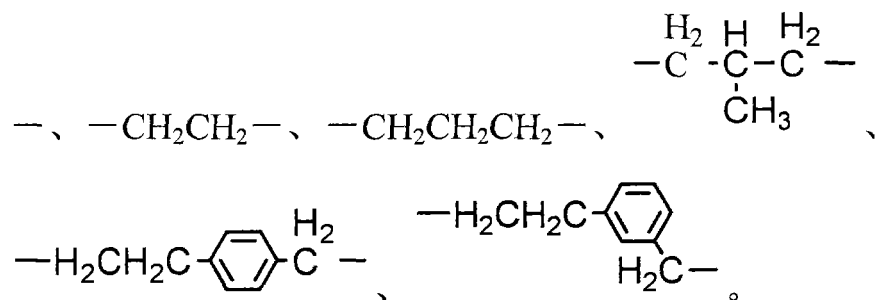
m=0、1或2;

R^a为含1~9个碳原子的二价烃基;

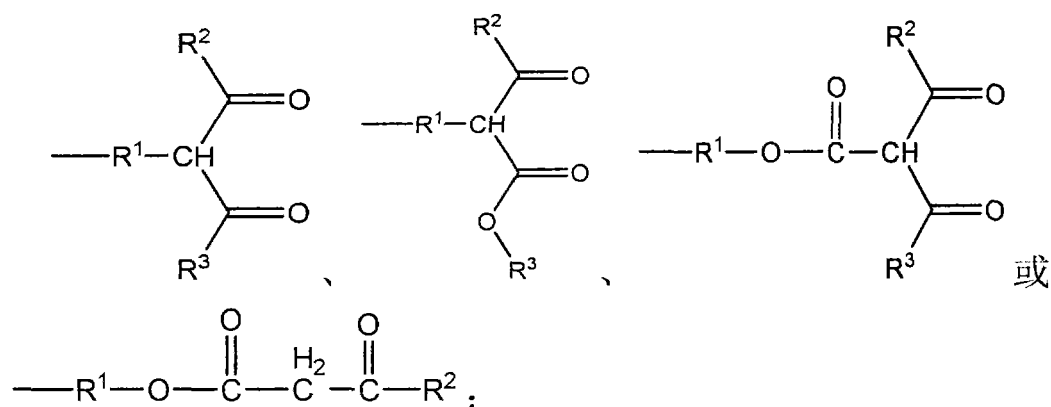
R^b为含一个或多个β-二酮或β-二酮酯结构的,有4到20个碳原子的有机官能团。

在上述β-二酮修饰的含硫硅烷偶联剂中,所述A优选CH₃O-、CH₃CH₂O-、CH₃CH₂CH₂O-、CH₃CH₂CH₂CH₂O-、(CH₃)₂CHO-、CH₂=C(CH₃)O-、CH₃CH=C(CH₃)O-或O-。

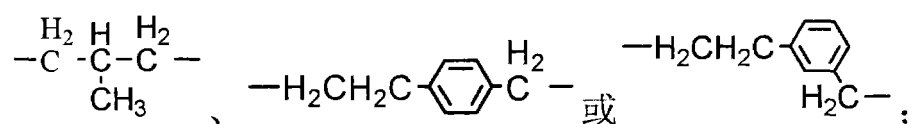
在上述 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂中, 所述 R^a 优选 $-\text{CH}_2$



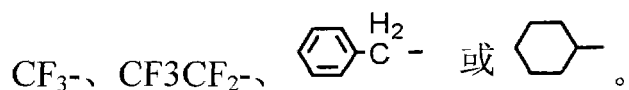
在上述 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂中, 所述优选 R^b 为



其中, R^1 为含1~9个碳原子的二价烃基, R^2 、 R^3 均为含1~6个碳原子的一价烃基。 R^1 优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



所述 R^2 、 R^3 优选 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



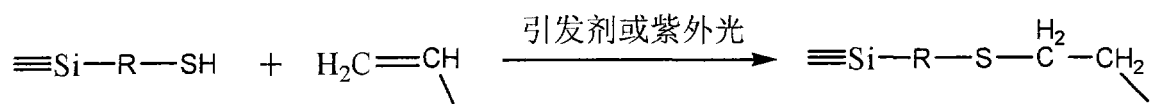
上述 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂的制备方法, 包括如下步骤: 1摩尔份带烯键的 β -二酮, 加入1~2摩尔份带巯基的硅烷偶联剂, 加入0.01~0.05摩尔份的引发剂或紫外光照引发, 并加入有机溶剂溶解, 氮气保护下, 在20~100℃的温度下, 反应0.5~8小时, 蒸

除有机溶剂，得到 β -二酮修饰的硅烷偶联剂。

在上述制备方法中，所述引发剂为偶氮类引发剂、有机过氧类引发剂或氧化还原引发剂。偶氮类引发剂优选偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈；所述有机过氧类引发剂优选异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、苯甲酰、过氧化二异丙苯或过氧化二叔丁基；所述氧化还原引发剂优选过氧化苯甲酰-N,N-二甲基苯胺或 $K_2S_2O_8$ -NaHSO₃-偶氮二异丁腈。

在上述制备方法中，所述有机溶剂为极性非质子型溶剂，优选苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、丙酮、乙腈、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或六甲基邻酞三胺。

反应可用下式表示：



本发明的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂至少含有一个 β -二酮或 β -二酮酯结构和一个可水解的基团。这种硅烷偶联剂通过 β -二酮或 β -二酮酯结构的配位键很容易与金属化合物形成配合物，同时通过可水解基团的反应，它也很容易与无机化合物或含活泼氢的化合物结合。另外，通过水解、共聚反应， β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂还可引入到聚有机硅烷的主链上。由于以上原因，这种硅烷偶联剂可以在很多领域得到应用。例如：

(1) 负载型催化剂：各种反应的负载型催化剂可以通过用本发明的 β -二酮修饰的含硫硅烷偶联剂来处理载体（二氧化钛、二氧化硅、分子筛）的表面，然后再用金属化合物处理该表面改性过的载体，在

载体表面生成金属配合物而制备。

(2) 金属化合物的吸收与回收：金属可以通过将上述表面用偶联剂处理过的载体用含金属化合物的溶液浸渍而吸收和回收。回收可以是连续进行或分批进行。对废水中有用金属或有害金属的回收将是非常有效的。

(3) 聚合催化剂：该硅烷偶联剂与金属化合物反应，这样就增强了硅和金属之间的相互作用，并且偶联剂吸收并稳定了金属，从而增强其催化有机聚硅氧烷和环氧树脂聚合的活性。

(4) 黏合促进剂：该偶联剂用于提高树脂黏合到玻璃底物上的结合强度和防水性能。这可通过用该偶联剂处理玻璃底物，然后用金属化合物处理，最后将树脂加到玻璃底物上。这样的处理能确保树脂和玻璃底物之间的界面完全反应。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1. 本发明的 β - 二酮修饰的含硫硅烷偶联剂能有效用于制备固相催化剂、回收金属吸收剂、有机聚硅氧烷与环氧树脂聚合催化剂或黏合促进剂。

2. 本发明的 β - 二酮修饰的含硫硅烷偶联剂是通过含巯基的硅烷偶联剂与在一个分子中同时含有 β - 二酮或 β - 二酮酯和不饱和键的化合物之间的烯硫加成反应制备。该方法反应条件温和，副反应少，无小分子副产物生成，绿色无污染，转化率高(几乎100%)，产物分离纯化方便。

具体实施方式

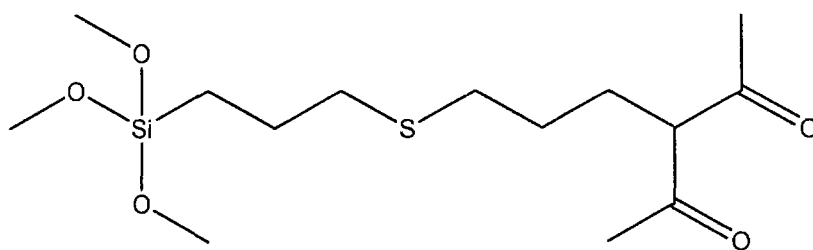
实施例 1

将 14 克 3-烯丙基-2, 4-戊二酮, 20 克 3-巯丙基三甲氧基硅烷, 0.5 克偶氮二异丁腈, 200 毫升甲苯, 放入 250 毫升三口烧瓶中, 在氮气保护下搅拌均匀, 85℃下反应 6 小时, 减压蒸除甲苯后得到产物 (I)。

¹H NMR (CDCl₃, δ /ppm): 0.652(t, 2H), 1.411(m, 2H), 1.574(m, 2H), 1.830(m, 2H), 2.085(s, 6H), 2.248(m, 2H), 2.435(m, 2H), 3.468(s, 9H), 3.553(t, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃, δ /ppm): 8.6, 22.5, 26.7, 26.2, 28.68, 31.2, 34.8, 50.4, 77.0, 203.0;

MS (EI): 测量值 m/z=336(M⁺), 计算值 336.524。



(I)

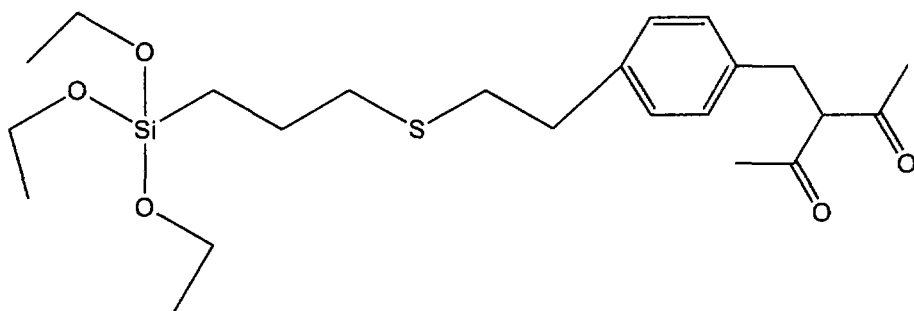
实施例 2

21 克 3-对乙烯苯甲基-2, 4-戊二酮, 24 克 3-巯丙基三乙氧基硅烷, 0.5 克过氧化苯甲酰, 200 毫升乙腈, 放入 250 毫升三口烧瓶中, 在氮气保护下搅拌均匀, 80℃下反应 4 小时, 减压蒸除乙腈后得到产物 (II)

¹H NMR (CDCl₃, δ /ppm): 0.61(t, 2H), 1.21(t, 9H), 1.62(m, 2H), 2.12(s, 6H), 2.42(t, 2H), 2.78(t, 2H), 2.90(d, 2H), 3.07(t, 2H), 3.75(m, 6H), 3.92(t, 1H), 6.97(d, 2H), 7.15(d, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃, δ /ppm): 10.5, 18.1, 26.0, 27.8, 31.6, 33.1, 35.4, 36.1, 58.4, 76.0, 128.6, 131.7, 136.0, 137.4, 207.0;

MS (EI): 测量值 m/z=455(M⁺), 计算值 454.694。



(II)

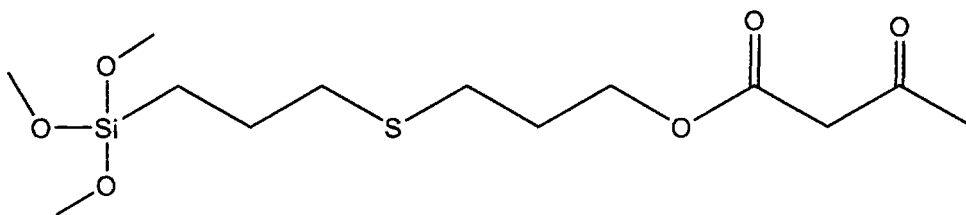
实施例 3

14 克乙酰乙酸烯丙酯, 20 克 3-巯丙基三甲氧基硅烷, 0.5 克过氧化二月桂酰, 200 毫升四氢呋喃, 放入 250 毫升三口烧瓶中, 在氮气保护下搅拌均匀, 65℃下反应 6 小时, 减压蒸除四氢呋喃后得到产物 (III)。

¹H NMR (CDCl₃, δ /ppm): 0.649(t, 2H), 1.611(m, 2H), 2.07(m, 2H), 2.19(s, 3H), 2.41(t, 6H), 2.60(t, 2H), 3.39(s, 2H), 3.44(s, 9H), 3.95(t, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃, δ /ppm): 9.0, 26.0, 27.4, 30.0, 32.7, 35.2, 50.1, 50.4, 63.7, 171.0, 201.0;

MS (EI): 测量值 m/z=338(M⁺), 计算值 338.498。



(III)

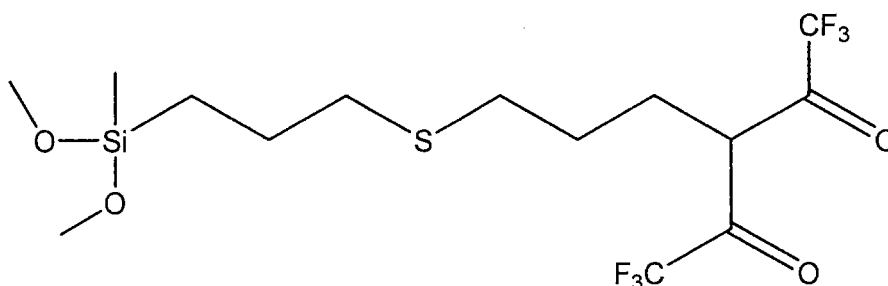
实施例 4

26 克 3-烯丙基-1, 5-六氟-2, 4-戊二酮, 18 克 3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷, 0.5 克偶氮二异庚腈, 200 毫升苯, 放入 250 毫升三口烧瓶中, 在氮气保护下搅拌均匀, 80℃下反应 5 小时, 减压蒸除苯后得到产物 (IV)。

¹H NMR (CDCl₃, δ /ppm): 0.1(bs, 3H), 0.72(t, 2H), 1.75(m, 2H), 1.87(m, 2H), 2.09(m, 2H), 2.40(t, 2H), 2.61(t, 2H), 3.45(s, 6H), 4.27(t, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃, δ /ppm): -5.3, 13.8, 25.6, 29.4, 32.6, 35.0, 50.0, 64.3, 104.0, 111.8, 119.0, 126.2, 197.0;

MS (EI): 测量值 m/z=444(M⁺), 计算值 444.476。



(IV)