

文章编号: 1005-8893 (2002) 01-0001-03

格氏法合成甲基环己基二甲氧基硅烷的研究^{*}

张卫红¹, 宋国强¹, 方敏², 陈涛³

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 3. 常州市药物研究所, 江苏 常州 213001)

摘要: 在一定的压力下, 以甲基三甲氧基硅烷、氯代环己烷和镁为原料通过格氏法合成甲基环己基二甲氧基硅烷。考察了溶剂、原料配比、反应温度、时间和压力等因素对产率的影响。在适宜的反应条件下, 甲基环己基二甲氧基硅烷的产率可达 90.5%。

关键词: 甲基环己基二甲氧基硅烷; 格氏反应; 合成

中图分类号: TQ 264.1

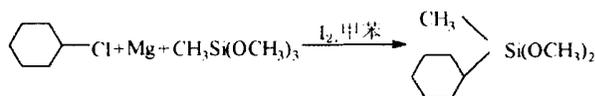
文献标识码: A

甲基环己基二甲氧基硅烷 (简称 CMMS) 是一种高效低毒的助催化剂, 它主要作为钛-镁-铝催化剂体系的给电子体, 用于丙烯聚合生产过程调节聚合物的等规度。近年来已逐步取代二苯基二甲氧基硅烷^[1], 特别是中国石化总公司和石油天然气总公司引进的大型连续环管法聚丙烯装置的陆续投产, 使 CMMS 的年进口量逐年增多。

国内有关 CMMS 的合成文献报道较少, 目前主要有 3 种方法: ① 格氏法 (或称钠缩法)^[2], 一般是由甲基三氯硅烷与甲醇反应制备甲基三甲氧基硅烷, 由溴 (氯) 代环己烷与金属镁或钠反应制备格氏试剂, 然后两者进行格氏反应制备 CMMS。② 苯环加氢法, 即先将溴代苯、甲基三氯硅烷、金属钠通过格氏法制备甲基苯基二氯硅烷, 再与甲醇反应制备甲基苯基二甲氧基硅烷, 最后在钯催化下进行高压加氢制得 CMMS。③ 硅氢加成法, 即先利用环己烯和甲基二氯硅烷在铂催化下进行硅氢加成反应制备甲基环己基二氯硅烷, 再与甲醇反应制得 CMMS。上述 3 种合成法, 存在 CMMS 产率低 (如格氏法收率约为 50%), 工艺条件复杂, 难以分离对丙烯聚合有害的微量杂质等缺点。本研究对格氏法工艺加以改进, 以氯代环己烷、镁和甲基三甲氧基硅烷为原料, 以甲苯替代传统溶剂乙醚, 在

一定压力下经一步法合成 CMMS, 文中考察了各因素对 CMMS 产率的影响。

1 实验部分



1.1 实验原理

1.2 实验操作

1.2.1 常压实验步骤

在装有球形冷凝管、气体导入管、尾气导出管、温度计、橡皮塞和磁力搅拌子的 100 mL 四口平底烧瓶中加入一定量经干燥处理的甲基三甲氧基硅烷、溶剂、金属镁和碘粉。所有仪器在使用前经过充分干燥, 然后将仪器接口密封、检漏。仪器在经过三次连续的抽气和充氮气后, 开动磁力搅拌器, 在通入氮气的同时搅拌 2 h, 以达到充分脱水的目的。然后升温到 (80~95) °C, 在升温的过程中用注射器分批加入氯代环己烷, 加料时间控制在 2 h 左右。加料毕在一定温度下反应 (2~6) h,

* 收稿日期: 2001-09-08

基金项目: 江苏石油化工学院科研基金资助

作者简介: 张卫红 (1972-), 女, 重庆江津人, 讲师, 主要从事精细有机中间体合成研究; 2- 本院化学工程系 2001 届毕业生

停止反应。待反应液冷至室温后,用注射器吸取上层悬浮液,过滤,将滤液在常压下经充填有 20 cm 的玻璃弹簧圈填料柱精馏,切取 (195 ~ 197) °C 的馏份,经核磁和气相色谱分析为 CMMS。

1.2.2 压力实验步骤

先将高压釜在 120 °C 下烘烤 2 h,然后在氮气保护下冷却到室温。将一定量的甲基三甲氧基硅烷、氯代环己烷、金属镁和少量碘粉加入高压釜内,盖紧釜盖。经 3 次抽气和氮气置换后,充入氮气使釜内压力达到 (0.3 ~ 0.4) MPa,搅拌 2 h,用 2 h 左右升温至 100 °C,维持该温度反应 3 h 至反应结束。待高压釜冷至室温后,泄压,吸出产品,后处理同 1.2.1。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择和用量的影响

甲基三甲氧基硅烷 (A)、氯代环己烷 (B) 和镁 (C) 三者的物质的量比为 1 : 1 : 1.1,反应温度 95 °C,分别选用甲苯和正庚烷为溶剂,常压下反应 3 h,得到产物结果见表 1。

表 1 溶剂对反应的影响

溶剂	CMMS 产率 / %	CMMS 选择性 / %
正庚烷	74.4	90.5
甲苯	76.0	92.9

从表 1 可以看出,正庚烷和甲苯都适于作反应的溶剂。但是与正庚烷相比,甲苯价格便宜,反应过程缓和,副反应少,因此以下实验选择了甲苯作为溶剂。改变甲苯用量,反应温度 85 °C,其他条件固定不变,得到的实验结果见表 2。由表中数据可知,适宜的溶剂用量宜控制在 (10 ~ 15) mL / 0.1 mol A。

表 2 甲苯用量对反应的影响

甲苯用量 / (mL / 0.1 mol A)	产率 / %
0	57.8
10	89.7
15	86.6

2.2 反应温度的影响

在甲苯加入量 15 mL / 0.1 mol A,改变反应温度,其他条件不变的情况下,得到的实验结果如表 3 所示。

表 3 温度对反应的影响

反应温度 / °C	产率 / %
80	24.5
85	86.6
90	76.7

从表中数据可以看出,温度太低时反应比较缓慢,CMMS 的产率较低。温度太高的话,反应加剧,副反应同时加快,CMMS 的产率反而降低。因此,本实验条件下的较佳温度为 85 °C。

2.3 原料配比的影响

在反应温度 85 °C,其他条件同 2.2 的情况下,考察了原料对比对 CMMS 产率的影响,实验结果见表 4。从中可知,在氯代环己烷和镁加入量一定的条件下,随着甲基三甲氧基硅烷加入量的增加,CMMS 的产率不断增加,但加入过多的甲基三甲氧基硅烷,CMMS 的产率增加不多,而且会增加后处理的成本。因此,甲基三甲氧基硅烷、氯代环己烷和镁的物质的量比宜为 1.0 ~ 1.2 : 1 : 1.1。

表 4 原料对比对反应的影响

原料配比 / mol	产率 / %
0.8 : 1 : 1.1	77.4
1 : 1 : 1.1	86.6
1.2 : 1 : 1.1	90.5

2.4 反应时间的影响

在 A : B : C 分别为 1 : 1 : 1.1 和 1.2 : 1 : 1.1,固定其他反应条件,考察了反应时间对 CMMS 产率的影响,见表 5。

表 5 反应时间对反应的影响

反应时间 / h	CMMS 产率 / %	
	1 : 1 : 1.1	1.2 : 1 : 1.1
2	81.2	86.6
3	86.7	90.5
4	75.6	80.3

从上表可以看出,对于配比在 1.0 ~ 1.2 : 1 : 1.1 下,产物 CMMS 的产率均随反应时间的延长而增加,达到最大值后因副反应的影响而减小,且减小的幅度较大。因此,在上述选定的适宜条件下,反应时间宜控制在 3 h。

2.5 压力对反应的影响

在不加溶剂,反应温度 100 °C,其他条件固定不变,通过实验对比了压力对 CMMS 产率的影响,结果见表 6。从中可以看出,加压可提高反应的温度,减小副反应的影响,增加产物的产率,而且可

以不使用溶剂, 简化后处理过程。

表 6 压力对反应的影响

压力/MPa	产率, %	选择性, %
0.1	60.7	85.5
0.3~0.4	86.2	91.8

3 结 论

在一定的压力下, 由甲基三甲氧基硅烷、氯代环己烷、镁和一定量的甲苯经一步法工艺, 可以获得较高产率的 CMMS。在原料配比 1.2 : 1 : 1.1 及

85 °C 下反应 3 h 得到 CMMS 的产率为 90.5%, 高于传统的格氏法工艺, 而且增加了工艺的安全性, 后处理比较简单。提高反应压力, 可以提高产物的产率和选择性, 且使后处理过程进一步简化。

参考文献:

- [1] 张卫红, 宋国强, 张灏. 二环己基二甲氧基硅烷的合成 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (2): 17-19.
- [2] Band E I, Eberhart S T. Synthesis of Alkyl Cycloalkyl Di-alkoxysilanes [P]. US: 4777278, 1987-10-08.

Study on Synthesis of Methylcyclohexyldimethoxysilane by Grignard Reaction

ZHANG Wei-hong¹, SONG Guo-qiang¹, FANG Ming², CHEN Tao³

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 3. Changzhou Medical Institute, Changzhou 213001, China)

Abstract: At a pressure, methylcyclohexyldimethoxysilane is prepared by reaction of methyltrimethoxysilane with cyclohexyl chloride Grignard reagents in a pot. Factors of influence such as solvent type and amount, molar ratio of raw materials, reaction temperature, time and pressure are investigated. In suitable conditions, yield of the title compound can reach 90.5%.

Key words: methylcyclohexyldimethoxysilane; Grignard reaction; preparation