



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102898459 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201210222070. 2

(22) 申请日 2012. 07. 02

(66) 本国优先权数据

201210150195. 9 2012. 05. 16 CN

(71) 申请人 杭州师范大学

地址 310036 浙江省杭州市下沙经济开发区  
学林路 16 号

(72) 发明人 伍川 武侠 董红 蒋剑雄 曹健  
程大海

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公  
司 33109

代理人 王江成 朱实

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

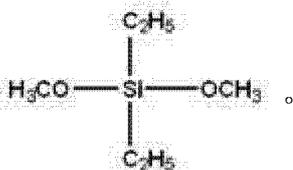
(54) 发明名称

一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及有机化学领域,为解决醇解法合成二乙基二甲氧基硅烷中面临的安全及成本方面的问题,本发明提出一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,所述的二乙基二甲氧基硅烷以乙基三甲氧基硅烷和溴乙烷为原料,通过钠缩合法制成,本方法提高了反应的可控制性,反应条件温和,工艺简单;合成混合物中二乙基二甲氧基硅烷的选择性好,收率较高,适合于大规模工业生产。

1. 一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:所述的二乙基二甲氧基硅烷以乙基三甲氧基硅烷和溴乙烷为原料,通过钠缩合法制成,二乙基二甲氧基硅烷的结构式为:



2. 根据权利要求1所述的一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于,所述的制备方法按如下步骤进行:

1) 将乙基三甲氧基硅烷和甲苯加入到容器中,搅拌并升温至  $90\sim 115^\circ\text{C}$ ,在持续搅拌条件下加入钠片并将钠片打成钠砂;

2) 将溴乙烷通过插底管加入反应体系中,控制体系温度介于  $101\sim 115^\circ\text{C}$  之间,溴乙烷的加料时间  $1.0\sim 6.0\text{h}$ ,滴加完毕后在回流状态下继续反应  $0.1\sim 6.0\text{h}$ ;

3) 将步骤2)得到的反应产物冷却至  $0\sim 50^\circ\text{C}$ ,在此温度下滴加乙醇,然后再滴加二甲基二氯硅烷,二甲基二氯硅烷的滴加时间为  $0.5\sim 4.0\text{h}$ ,二甲基二氯硅烷滴加完毕后,反应维持时间  $1.0\sim 8.0\text{h}$ ;然后采用减压抽滤方式除去反应混合物中的固体杂质,同时收集滤液,滤液即为包含本发明目标产物二乙基二甲氧基硅烷的混合溶液;

所述的甲苯用量与乙基三甲氧基硅烷用量的物质的量之比为  $0\sim 0.6:1$ ;所述的乙基三甲氧基硅烷用量与溴乙烷用量的物质的量之比为  $1.0\sim 6.0:1$ ;钠的用量与溴乙烷用量的物质的量之比为  $1.5\sim 2.5:1$ ,按照每摩尔金属钠加入  $0.1\sim 0.2\text{mol}$  乙醇的比例确定乙醇的用量,按照每摩尔金属钠加入  $0.1\sim 0.3\text{mol}$  氯原子的比例确定二甲基二氯硅烷的用量。

3. 根据权利要求1或2所述的二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:所述的乙基三甲氧基硅烷用量与溴乙烷用量的物质的量之比为  $2.9\sim 5.0:1$ ;钠的用量与溴乙烷用量的物质的量之比为  $1.9\sim 2.3:1$ 。

4. 根据权利要求2所述的二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:步骤1)中搅拌升温至  $103\sim 115^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求2所述的二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:步骤2)中所述的溴乙烷的滴加时间为  $1.5\sim 3.5\text{h}$ ,维持反应时间为  $1.0\sim 5.0\text{h}$ 。

6. 根据权利要求2所述的二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:步骤3)中在  $15\sim 45^\circ\text{C}$  温度下滴加乙醇。

7. 根据权利要求2或6所述的二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:乙醇选自无水乙醇。

8. 根据权利要求2所述的二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于:甲基氯硅烷的滴加时间为  $1.5\sim 3.5\text{h}$ ;反应维持时间为  $1\sim 6\text{h}$ 。

## 一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学领域,具体是一种含硅元素的化合物二乙基二甲氧基硅烷的合成方法。

### 背景技术

[0002] 二乙基二甲氧基硅烷是一种重要的合成单体,它的性质比较活泼,用来合成有机硅中间体及高分子聚合物,也可用作硅橡胶的结构控制剂,此外还可作为合成聚丙烯(PP)催化体系中优良的外给电子体,在提高催化剂的活性和立体选择性的同时,改善PP的综合性能。

[0003] Field, Leslie D 等人(Field, Leslie D.; Messerle, Barbara A.; Rehr, Manuela; Soler, Linnea P.; Hambley, Trevor W. Cationic Iridium(I) Complexes as Catalysts for the Alcoholysis of Silanes. *Organometallics*, 2003, 22(12): 2387-2395)以二乙基硅烷( $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ )和甲醇作为原料, $[\text{Ir}(\text{BPM})(\text{CO})_2]^+(\text{BPh}_4)^-$ 作为催化剂,四氢呋喃(THF)作为溶剂,在空气气氛和 $40^\circ\text{C}$ 进行醇解反应,得到二乙基二甲氧基硅烷( $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ )含量为80%的合成产物。Nagai Yoichiro 等人(Nagai, Yoichiro; Ojima, Iwao; Kogure, Tetsuo. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 1974-42615 A, 19740422)以 $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ 和甲醇为原料, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ 为催化剂,在冰水浴中反应,获得 $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 含量为99%的合成产物。但采用醇解反应工艺制备 $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 时,不仅使用易燃的 $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ 作为原料,而且反应过程中还需使用昂贵的Ir或Rh金属络合物作为催化剂,反应过程存在安全隐患且成本较高。

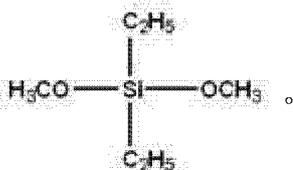
[0004] 除醇解反应外,钠缩合法(Wurtz 反应)也可用于制备 $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ ,其以乙基三甲氧基硅烷和溴乙烷为原料,通过在金属钠缩合作用下生成二乙基二甲氧基硅烷。与醇解法所用原料 $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ 相比,乙基三甲氧基硅烷更稳定且更安全;另一方面,钠缩合反应不使用昂贵的Ir或Rh等金属及其络合物作为催化剂,具有成本上的优势。但钠缩合反应过程中,如果反应过程控制不当,还可能生成三乙基甲氧基硅烷副产物。二乙基二甲氧基硅烷的常压沸点为 $130^\circ\text{C}$ (Emeleus, H. J. *Journal of the Chemical Society* 1947, P1592-1594),三乙基甲氧基硅烷的常压沸点为 $141^\circ\text{C}$ (Mironov, I. V.; *Zhurnal Obshchei Khimii* 1981, V51(12), P2700-2704),两者沸点较接近,采用精馏方法进行分离提纯时,存在一定的困难。

### 发明内容

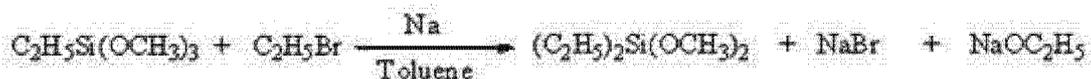
[0005] 为解决醇解法合成二乙基二甲氧基硅烷中面临的安全及成本方面的问题,本发明提出一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,本方法提高了反应的可控制性,反应条件温和,工艺简单;合成混合物中二乙基二甲氧基硅烷的含量较高,适合于大规模工业生产。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法,所述的二乙基二甲氧基硅烷以乙基三甲氧基硅烷和溴乙烷为原料,通过钠缩合法制成,二乙基

二甲氧基硅烷的结构式为：



[0007] 本发明反应方程式如下式所示：



一种二乙基二甲氧基硅烷的制备方法，所述的制备方法按如下步骤进行：

1) 将乙基三甲氧基硅烷和甲苯加入到容器中，搅拌升温至 90~115℃，作为优选，温度为 103~115℃；在持续搅拌条件下加入钠片，并将钠片打成钠砂，作为优选，将新切的钠片在机械搅拌作用下打成钠砂；

2) 将溴乙烷通过插底管加入到反应体系中，控制体系温度介于 101~115℃ 之间，溴乙烷加料时间为 1.0~6.0h，滴加完毕后保持反应混合物回流，滴加完毕后在回流状态下继续反应 0.1~6.0h；作为优选，溴乙烷的加料时间为 1.5~3.5h，继续反应时间为 1~5h；溴乙烷通过插底管进入反应体系后，在反应温度下汽化，与液相中的乙基三甲氧基硅烷进行气液反应；如果不通过插底管而采用滴加方式将溴乙烷滴加到热的反应体系中，溴乙烷一接触到热的物料即汽化，反应是在乙基三甲氧基硅烷表面进行，导致大部分溴乙烷尚未反应就发生汽化，以蒸汽形式离开反应体系，目标产物二乙基二甲氧基硅烷收率低，溴乙烷浪费严重，因此溴乙烷必须采用插底管加料。

[0008] 3) 将步骤 2) 得到的反应产物冷却至 0~50℃，作为优选，温度为 15~40℃，在此温度下滴加乙醇；按照每摩尔金属钠加入 0.1~0.2 mol 乙醇的比例确定乙醇的用量；再滴加二甲基二氯硅烷，按照每摩尔金属钠加入 0.1~0.3 mol 二甲基二氯硅烷的比例确定二甲基二氯硅烷的用量，二甲基二氯硅烷的滴加时间为 0.5~4h，二甲基二氯硅烷滴加完毕后，反应维持时间 1~8h；作为优选，二甲基二氯硅烷的滴加时间为 1.5~3.5h；反应维持时间为 1~6h。然后采用减压抽滤方式除去反应混合物中的固体杂质，同时收集滤液，滤液是包含本发明目标产物二乙基二甲氧基硅烷的混合溶液，采用化工领域公知的精馏或减压精馏等分离提纯方法，对滤液进一步分离提纯后可得到二乙基二甲氧基硅烷。滴加一定数量的乙醇是为了中和过量的金属钠，维持反应一定时间后，再滴加一定量的甲基氯硅烷是为了中和生成的醇钠；作为优选，乙醇选自无水乙醇。

[0009] 所述的甲苯用量与乙基三甲氧基硅烷用量的物质的量之比为 0~0.6:1；所述的乙基三甲氧基硅烷用量与溴乙烷用量的物质的量之比为 1.0~6.0:1，钠的用量与溴乙烷用量的物质的量之比为 1.5~2.5:1；作为优选，所述的乙基三甲氧基硅烷的用量与溴乙烷用量的物质的量之比为 2.9~5.0:1；钠的用量与溴乙烷用量的物质的量之比为 1.9~2.3:1；本发明所述的物质的量之比均为摩尔比。

[0010] 本发明以乙基三甲氧基硅烷和溴乙烷为原料，通过钠缩合法制备一种二乙基二甲氧基硅烷，通过改变原料配比、加料时间、反应温度，溶剂用量等参数，进一步提高目标产物收率。在钠缩合法合成二乙基二甲氧基硅烷中，以甲苯作为溶剂，以乙基三甲氧基硅烷作为

反应原料,将金属钠分散在乙基三甲氧基硅烷中,形成钠砂,然后与溴乙烷发生缩合反应,得到含有二乙基二甲氧基硅烷的合成粗产物,合成粗产物经公知的固液分离方法收集滤液,滤液再经公知的精馏等液液分离方法即可分离得到二乙基二甲氧基硅烷。

[0011] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

(1) 反应条件温和,工艺简单;

(2) 本发明克服了常规钠缩合反应中生成一取代产物选择性低的缺点,通过调整原料配比、溴乙烷的加料方式及加料速率,抑制二取代产物的生成,得到不含三乙基甲氧基硅烷的合成产物,提高了反应的可控制性。

[0012] (3) 合成混合物中二乙基二甲氧基硅烷的选择性好,收率较高,非常适合于大规模工业生产。

### 具体实施方式

[0013] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明,但实施例不是对本发明保护范围的限制,实施例中所用的原料均为市购产品。

#### [0014] 实施例 1

在装有回流冷凝管、机械搅拌器及 Pt-100 铂电阻的干燥 250mL 四口烧瓶中,加入 20g (0.2171 mol) 甲苯,119.8g (0.7973 mol) 乙基三甲氧基硅烷,在搅拌下加入 12.7g (0.5524 mol) 新切的钠片,升温至 109℃,将钠片打成钠砂;在 3.5h 内,将 29.5g (0.2707 mol) 溴乙烷通过插底管加入反应体系中,控制反应温度介于 107~111℃,滴加完毕后在回流状态下继续反应 3.5h,待冷却至 18.4℃后,慢慢加入 5.0mL (0.0857 mol) 乙醇中和过量的金属钠;然后将 8.7g (0.0674 mol) 二甲基二氯硅烷在 1.5h 内滴加到混合物中,以中和生成的醇钠;滴加完毕后,再在该温度下继续反应 3h。然后将反应混合物减压抽滤,得到含二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷以及少量缩聚产物和甲苯所组成的混合物 98.8 g。滤液采用 GC-MS 进行分析(面积归一法),二乙基二甲氧基硅烷质量分数为 19.31%,三乙基甲氧基硅烷分数为 0%,选择性为 100%,二乙基二甲氧基硅烷收率为 47.53%。

#### [0015] 实施例 2

在装有回流冷凝管、机械搅拌器及 Pt-100 铂电阻的干燥 500mL 四口烧瓶中,加入 20g (0.2171 mol) 甲苯,159.8g (1.0636 mol) 乙基三甲氧基硅烷,在搅拌下加入 12.0g (0.5220 mol) 新切的钠片,升温至 103℃,将钠片打成钠砂;在 2.5h 内,将 29.8g (0.2734mol) 溴乙烷通过插底管加入反应体系中,控制反应温度介于 101~105℃,滴加完毕后在回流状态下继续反应 2.5h,待冷却至 38℃后,慢慢加入 4.0mL (0.0685 mol) 乙醇中和过量的金属钠;然后将 7.8g (0.0604 mol) 二甲基二氯硅烷在 2.5h 内滴加到混合物中,以中和生成的醇钠;滴加完毕后,再在该温度下继续反应 2h。然后将反应混合物减压抽滤,得到含二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、甲苯以及少量缩聚产物所组成的混合物 107.3g。滤液采用 GC-MS 进行分析(面积归一法),二乙基二甲氧基硅烷质量分数为 18.71%,三乙基甲氧基硅烷 0%,选择性为 100%,二乙基二甲氧基硅烷收率为 49.50%。

#### [0016] 实施例 3

在装有回流冷凝管、机械搅拌器及 Pt-100 铂电阻的干燥 500mL 四口烧瓶中,加入 199.6g (1.3285 mol) 乙基三甲氧基硅烷,在搅拌下加入 12.4g (0.5394 mol) 新切的钠片,

升温至 103℃,将钠片打成钠砂;在 2.5h 内,将 29.1g(0.2671 mol)溴乙烷通过插底管加入反应体系中,控制反应温度介于 107~111℃,滴加完毕后在回流状态下继续反应 5 h,待冷却至 40℃后,慢慢加入 6.0mL(0.1028 mol)乙醇中和过量的金属钠;然后将 20.0g(0.1550 mol)二甲基二氯硅烷在 3.5h 内滴加到混合物中,以中和生成的醇钠;滴加完毕后,再在该温度下继续反应 1h。然后将反应混合物减压抽滤,得到含二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、甲苯以及少量缩聚产物所组成的混合物 118.9g。滤液采用 GC-MS 进行分析(面积归一法),二乙基二甲氧基硅烷质量分数为 20.71%,三乙基甲氧基硅烷质量分数为 0%,选择性为 100%,二乙基二甲氧基硅烷收率为 62.17%。

#### [0017] 实施例 4

在装有回流冷凝管、机械搅拌器及 Pt-100 铂电阻的干燥 500mL 四口烧瓶中,加入 40g(0.4341 mol)甲苯,159.8g(1.0636 mol)乙基三甲氧基硅烷,在搅拌下加入 13.0g(0.5655 mol)新切的钠片,升温至 109℃,将钠片打成钠砂;在 1.5h 内,将 29.1g(0.2671 mol)溴乙烷通过插底管加入反应体系中,控制反应温度介于 107~111℃,滴加完毕后在回流状态下继续反应 1.5 h,待冷却至 32.6℃后,慢慢加入 5mL(0.0857 mol)乙醇中和过量的金属钠;然后将 15.1g(0.1170 mol)二甲基二氯硅烷在 3.0h 内滴加到混合物中,以中和生成的醇钠;滴加完毕后,再在该温度下继续反应 4h。然后将反应混合物减压抽滤,得到含二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷以及甲苯,少量缩聚产物所组成的混合物 120.9g。滤液采用 GC-MS 进行分析(面积归一法),二乙基二甲氧基硅烷质量分数为 17.23%,三乙基甲氧基硅烷的质量分数为 0%,选择性为 100%,二乙基二甲氧基硅烷收率为 52.60%。

#### [0018] 实施例 5

在装有回流冷凝管、机械搅拌器及 Pt-100 铂电阻的干燥 250mL 四口烧瓶中,加入 40.1g(0.4352 mol)甲苯,119.7g(0.7967 mol)乙基三甲氧基硅烷,在搅拌下加入 13.5g(0.5872 mol)新切的钠片,升温至 115℃,将钠片打成钠砂;在 2.5h 内,将 29.0g(0.2661 mol)溴乙烷通过插底管加入反应体系中,控制反应温度介于 113~115℃,滴加完毕后在回流状态下继续反应 2 h,待冷却至 35.8℃后,慢慢加入 6.0mL(0.1028 mol)乙醇中和过量的金属钠;然后将 7.9g(0.0612 mol)二甲基二氯硅烷在 1.5h 内滴加到混合物中,以中和生成的醇钠;滴加完毕后,再在该温度下继续反应 6h。然后将反应混合物减压抽滤,得到含二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷以及甲苯,少量缩聚产物所组成的混合物 112.3g。滤液采用 GC-MS 进行分析(面积归一法),二乙基二甲氧基硅烷质量分数为 20.26%,三乙基甲氧基硅烷质量分数为 0%,选择性为 100%二乙基二甲氧基硅烷收率为 57.66%。