



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106928268 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710134989.9

(22)申请日 2017.03.08

(71)申请人 山东博苑医药化学有限公司

地址 262725 山东省潍坊市寿光市侯镇项目区大九路西500米新沙路北

(72)发明人 李成林 汪清民 翟永利 楚荣强

(74)专利代理机构 北京冠和权律师事务所
11399

代理人 李建华

(51) Int. Cl.

C07F 7/12(2006.01)

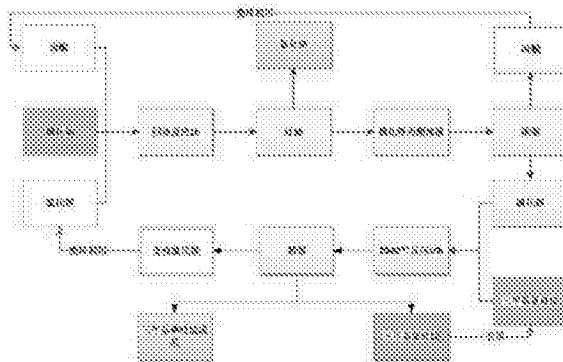
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种制备三甲基碘硅烷的新方法

(57)摘要

本发明涉及一种反应条件温和、工艺简单、操作安全、收率高且三废极少的三甲基碘硅烷的制备工艺,以无水碘化钠、无水氯化锂、三甲基氯硅烷为原料,在干燥的氮气气氛中合成三甲基碘硅烷。本方法改变了传统六甲基二硅烷、六甲基二硅氧烷制备碘硅烷的复杂工艺,反应条件温和,操作安全,避免使用高危化学品金属钾、钠的危险,同时也避免了高温加碘难题,整个生产循环过程,产出只有三甲基碘硅烷产品和副产氯化钠,无其它三废的产生,工艺绿色环保。



1. 一种三甲基碘硅烷的制备方法,包括如下步骤:

(1) 无水碘化锂的制备:向无水氯化锂的有机溶剂中加入无水碘化钠,在20-60℃下反应1-3小时;得到无水碘化锂;

(2) 三甲基碘硅烷的制备:将无水碘化锂和三甲基氯硅烷以摩尔比1:1-1:3的比例在20-80℃反应8-10h,制得三甲基碘硅烷。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:上述步骤(1)中有机溶剂选自甲苯,环己烷,氯仿,二氯甲烷,乙酸乙酯,丙酮,乙醇之一或其混合物。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:上述步骤(1)中还包括在反应完成后,滤出不溶于有机溶剂的氯化钠。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:上述步骤(1)中蒸出的有机溶剂回收利用。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在上述步骤(2)中加入季铵盐类催化剂。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述催化剂为四丁基碘化铵。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在上述步骤(2)中精馏后制得三甲基碘硅烷成品,含量大于99%。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:制备的三甲基碘硅烷的转化率达到99%,纯度99%以上。

一种制备三甲基碘硅烷的新方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化工产品的制备方法,尤其涉及一种制备三甲基碘硅烷的新方法,属于化学合成领域。

背景技术

[0002] 三甲基碘硅烷在药物合成以及有机合成领域常作为氨基、羟基、巯基等官能团的保护试剂,由于其活性高、反应条件温和等优点使其具有广泛的应用,尤其是在药物合成中,如头孢吡肟、头孢匹罗的合成中。市售的三甲基碘硅烷含有很多低沸点的杂质(如四甲基硅烷和二甲基二碘硅烷),这种含杂质的产品不利于头孢菌素的合成,还有可能形成用药后的副作用。目前三甲基碘硅烷的合成方法有10多种,目前较实用且易于工业化的合成方法是六甲基二硅氧烷与碘和铝粉的反应,以及六甲基二硅烷与碘的反应。

[0003] 专利CN1962668A中提到了一种三甲基碘硅烷的合成方法,先将铝粉、六甲基二硅氧烷和碘在反应釜中进行反应,蒸馏取得三甲基碘硅烷粗品。然后将三甲基碘硅烷粗品置于釜中,加入铜粉,升温,收集馏分,制得精制的三甲基碘硅烷,纯度99.0%以上,收率约66%,收率极低。且碘和铝固固反应生成的三碘化铝覆盖在碘和铝粉的表面,阻碍了进一步的反应。

[0004] 专利CN105237559A中公开一种三甲基碘硅烷的制备方法,在氮气的保护下,无水氯化铝与六甲基二硅氧烷搅拌升温至40-50℃,然后分批加入碘单质油浴125-140℃回流反应1-1.5小时,装置改为蒸馏装置,常压蒸馏,收集106-107℃馏分,得三甲基碘硅烷。纯度99%以上,收率约96%。该方法中采用分批加碘的方式,增加了操作的危险性并且还污染了操作环境危害操作人员的身体健康。

[0005] 专利CN101230072A中提到一种三甲基碘硅烷的制备方法,(1)六甲基二硅烷投入反应釜,搅拌并加热至65-95℃后,分批加入精碘,碘加完后体系在100-110℃回收反应5-7小时。六甲基二硅烷与精碘的质量比为1:1.8-1:1.62;(2)向(1)中回流的三甲基碘硅烷粗品中加入铜粉回流至无色后,蒸馏得到三甲基碘硅烷。铜粉与原料六甲基二硅烷的质量之比为0.01-0.02。收率约99.8%,含量大于99%。该反应中存在的不足是:采用高温分批加碘,不易操作且对操作人员带来危害;采用六甲基二硅烷成本较高。

[0006] 专利CN102718790A中,提到了一种三甲基碘硅烷的制备工艺:(1)制备六甲基二硅烷:先向搅拌釜内投入间二甲苯和金属钾,混合搅拌;然后向搅拌釜内滴加三甲基氯硅烷,反应结束后停止搅拌,将釜内物料导入水洗釜;(2)水洗:向水洗釜中加入水,结束后静置沉降,产生的液体精馏,固体残渣回收。(3)精馏:将清液投入精馏塔釜内,间歇采出六甲基二硅烷和中间馏份,再采出间二甲苯;(4)碘硅烷合成:将精馏产出的六甲基二硅烷投至反应釜内并加入碘,在0-0.02Mpa微正压系统内生成三甲基碘硅烷。收率约为94%。该方法中采用高危险化学品金属钾,操作不安全。

[0007] 本发明人的早期专利CN104926851A涉及一种三甲基碘硅烷的制备方法,以六甲基二硅氧烷和碘为反应原料;在反应过程中将单质碘溶于六甲基二硅烷中,以滴加的方式进

行反应。保证碘不污染环境也不危害操作人员,且反应速度快,收率高,生成的三甲基碘硅烷不用精制,直接蒸馏,纯度就高达99.6%以上。

[0008] 另一早期专利CN104926850A涉及一种三甲基碘硅烷的制备方法,以六甲基二硅氧烷、铝粉和碘为反应原料;在反应过程中将单质碘溶于六甲基二硅氧烷中,以滴加的方式进行反应,所述铝粉为超细铝粉。研究发现采用超细铝粉反应速度很快,且反应很彻底,反应收率远远高于普通铝粉;铝粉越细,反应速度越快,收率越高。该方法中昂贵的碘不过量,便宜的铝粉过量,生成的三甲基碘硅烷不用精制,直接蒸馏,纯度就高达99.3%。

[0009] 然而上述方法存在分批加碘的不安全问题;使用高危化学品金属钠钾的不安全问题;操作工艺复杂、不易操作、收率低、三废较多等各种问题。研究重点集中于提供一种反应条件温和、工艺简单、操作安全、收率高且三废极少的三甲基碘硅烷的制备工艺。

发明内容

[0010] 本发明的发明目的在于解决现有技术中存在分批加碘的不安全问题;使用高危化学品金属钠钾的不安全问题;操作工艺复杂、不易操作、收率低、三废较多等各种问题。本发明提出了一种反应条件温和、工艺简单、操作安全、收率高且三废极少的三甲基碘硅烷的制备工艺。

[0011] 本发明的主要技术方案为:以无水碘化钠、无水氯化锂、三甲基氯硅烷为原料,在干燥的氮气气氛中合成三甲基碘硅烷。

[0012] 本发明采用如下具体的技术方案:

[0013] 一种三甲基碘硅烷的制备方法,包括如下步骤:

[0014] (1) 无水碘化锂的制备:向无水氯化锂的有机溶剂中加入无水碘化钠,二者摩尔比为1:1-1.1:1,优选1.05:1,在20-60℃下反应1-3小时;得到无水碘化锂。

[0015] (2) 三甲基碘硅烷的制备:将无水碘化锂和三甲基氯硅烷以摩尔比1:1-1:3的比例在20-80℃反应8-10h,制得三甲基碘硅烷。

[0016] 上述步骤(1)中有机溶剂选自甲苯,环己烷,氯仿,二氯甲烷,乙酸乙酯,丙酮,乙醇之一或其混合物。

[0017] 上述步骤(1)中还包括在反应完成后,滤出不溶于有机溶剂的氯化钠。

[0018] 上述步骤(1)中蒸出的有机溶剂回收循环利用。

[0019] 进一步在上述步骤(2)中加入季铵盐类催化剂,所述催化剂可以为四丁基碘化铵,催化剂的用量为反应原料总重量的1%-3%。

[0020] 在上述步骤(2)中精馏后制得三甲基碘硅烷成品,含量大于99%。

[0021] 本发明进一步还包括步骤(3)氯化锂的循环利用:制备三甲基碘硅烷的副产氯化锂、碘化锂混合物经溶解、脱色、烘干,然后再与碘化钠反应将其中的氯化锂转变成碘化锂循环利用。

[0022] 制备的三甲基碘硅烷的转化率达到99%,纯度99%以上。

[0023] 具体工艺过程:(1) 无水碘化锂的制备:向无水氯化锂的有机溶剂中加入无水碘化钠(摩尔比为1:1-1.1:1),加后20-60℃反应1-3小时;反应完成后,滤出不溶于有机溶剂的氯化钠,滤液浓缩干得到碘化锂,干燥后得到无水碘化锂。蒸出的有机溶剂回收循环利用。

(2) 三甲基碘硅烷的制备:无水碘化锂和三甲基氯硅烷(摩尔比1:1-1:3)在季铵盐类催化剂

或无催化剂的存在下20—80℃反应10h,制得三甲基碘硅烷粗品,精馏后制得三甲基碘硅烷成品,含量大于99%。(3)氯化锂的循环利用:制备三甲基碘硅烷的副产氯化锂、碘化锂混合物经溶解、脱色、烘干,然后再与碘化钠反应将其中的氯化锂转变成碘化锂循环利用。

[0024] 本发明具有以下优点:

[0025] (1) 工艺简单,易操作,改变了传统六甲基二硅烷、六甲基二硅氧烷制备碘硅烷的复杂工艺。

[0026] (2) 反应条件温和,操作安全,避免使用高危化学品金属钾、钠的危险,同时也避免了高温加碘难题。

[0027] (3) 过程中实现了三种物料的循环利用:制备碘化锂时蒸出的有机溶剂可循环利用;氯化锂在整个反应过程中无损失,可循环使用;三甲基碘硅烷精馏时蒸出的三甲基氯硅烷可套用至下批反应。物料的循环利用可降低生产成本。

[0028] (4) 有机溶剂可以是甲苯,环己烷,氯仿,二氯甲烷,乙酸乙酯,丙酮,乙醇,等。

[0029] (5) 采用的催化剂是季铵盐,分子筛。

[0030] (6) 整个生产循环过程,产出只有三甲基碘硅烷产品和副产氯化钠,无其它三废的产生,工艺绿色环保。

[0031] 本发明提供了一种工艺简单安全、易于操作的三甲基碘硅烷的合成路线。三甲基碘硅烷的转化率能达到99%,单批收率达到94%—97%,套用后收率可达到99%以上,纯度99%以上。过程中实现了三种物料的循环利用:制备碘化锂时蒸出的有机溶剂可循环利用;氯化锂在整个反应过程中无损失,可循环使用;三甲基碘硅烷精馏时蒸出的三甲基氯硅烷可套用至下批反应。物料的循环利用可降低生产成本。整个过程中只有副产氯化钠废物的产出,对环境无污染且易处理。

附图说明

[0032] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图和具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的保护范围。此外应理解,在阅读本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明做各种改动或修改,这些等价形式同样属于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0034] 实施例1:

[0035] 实验条件:a)无水氯化锂与无水碘化钠投料比为摩尔比1:1,反应温度60℃;b)碘硅烷合成时,碘化锂与三甲基氯硅烷投料比1:2,反应温度60℃,催化剂用量2.5%。

[0036] (1) 无水碘化锂的制备:向30.29g氯化锂的300ml丙酮溶液中分次加入107.32g碘化钠(摩尔比1:1),滴完后反应1小时;反应完成后,滤出氯化钠;滤液浓缩蒸干得到碘化锂,烘干后得到无水碘化锂质量94g(98.04%),收率96%。蒸出的丙酮回收、除水后循环利用。

[0037] (2) 三甲基碘硅烷的制备:将94g碘化锂、154.78g三甲基氯硅烷(摩尔比1:2)以及2.5%的催化剂四丁基碘化铵于反应瓶中,氮气气氛下,一定温度反应10h,制得三甲基碘硅烷粗品,精馏后制得三甲基碘硅烷成品136.71g,纯度99.20%,收率95.48%;。

[0038] (3) 氯化锂的循环再利用:制备三甲基碘硅烷的副产氯化锂经三甲基氯硅烷洗涤、过滤、烘干重34.5g;然后按照步骤(1)中相同的方法,用步骤(1)中回收干燥后的丙酮溶解,分次加入106.13g碘化钠丙酮溶液反应将其中的氯化锂转变成碘化锂,经过滤、浓缩、干燥后得到92g碘化锂,含量97.60%,回收率97.4%,进行循环利用。蒸出的丙酮回收、除水后循环利用。

[0039] 实施例2:

[0040] 实验条件:实例1回收碘化锂以及三甲基氯硅烷的循环利用,其他条件同实例1,验证物料循环利用能提高三甲基碘硅烷收率,但对产品质量无影响。

[0041] (1) 三甲基碘硅烷的制备:将实例1中回收氯化锂制备的碘化锂92g,73.58g新三甲基氯硅烷,77.57g实例一蒸出的三甲基氯硅烷馏分和氯化锂洗涤后三甲基氯硅烷母液以及2.5%的催化剂四丁基碘化铵于反应瓶中,氮气气氛下,一定温度下反应10h,制得三甲基碘硅烷粗品,精馏后制得三甲基碘硅烷成品133.22g,纯度99.32%,收率:98.56%。

[0042] (2) 氯化锂的循环再利用:制备三甲基碘硅烷的副产氯化锂35g,用三甲基氯硅烷洗涤、过滤、烘干;然后按照无水碘化锂的制备方法,用丙酮(实例一步骤(3)回收除水的丙酮)溶解,滴加99.57g碘化钠丙酮溶液反应将其中的氯化锂转变成碘化锂,经过滤、浓缩、干燥后得到88.46g碘化锂,含量98.00%,回收率96.54%,进行循环利用。蒸出的丙酮回收、除水后循环利用。

[0043] 实施例3:

[0044] 实验条件:a)无水氯化锂与无水碘化钠投料比为摩尔比1.05:1,反应温度60℃;b)碘硅烷合成时,碘化锂与三甲基氯硅烷投料比1:1.2,反应温度60℃,催化剂用量2.5%。

[0045] (1) 无水碘化锂的制备:向44.81g氯化锂的丙酮溶液中分次加入151.19g碘化钠(1.05:1),滴完后反应1小时;反应完成后,滤出氯化钠;滤液浓缩蒸干得到碘化锂,烘干后得到无水碘化锂质量134.12g(97.80%),收率98%。蒸出的丙酮回收、除水后循环利用。无水氯化锂与无水碘化钠投料比1.05:1,碘化锂转化率比实例1有所提高。

[0046] (2) 三甲基碘硅烷的制备:将134.12g碘化锂、128.21g三甲基氯硅烷(摩尔比1:1.2)以及2.5%的催化剂四丁基碘化铵于反应瓶中,氮气气氛下,一定温度反应10h,制得三甲基碘硅烷粗品,精馏后制得三甲基碘硅烷成品188.78g,纯度99.51%,收率95.8%。碘化锂与三甲基氯硅烷投料比1:1.2时,产品收率无明显提高,但含量有所提高。副产氯化锂回收利用。

[0047] 实施例4:

[0048] 实验条件:a)无水氯化锂与无水碘化钠投料比为摩尔比1.05:1,反应温度60℃;b)碘硅烷合成时,碘化锂与三甲基氯硅烷投料比1:1.2,室温反应,催化剂用量2.5%。

[0049] (1) 无水碘化锂的制备:向44.81g氯化锂的丙酮溶液中分次加入151.19g碘化钠(1.05:1),滴完后反应1小时;反应完成后,滤出氯化钠;滤液浓缩蒸干得到碘化锂,烘干后得到无水碘化锂质量134.44g(97.65%),收率98.08%。蒸出的丙酮回收、除水后循环利用。

[0050] (2) 三甲基碘硅烷的制备:将134.44g碘化锂、128.31g三甲基氯硅烷(摩尔比1:1.2)以及2.5%的催化剂四丁基碘化铵于反应瓶中,氮气气氛下,室温下反应10h,制得三甲基碘硅烷粗品,精馏后制得三甲基碘硅烷成品79.4g,纯度98.86%,收率40%。

[0051] 实施例5:

[0052] 实验条件:a)无水氯化锂与无水碘化钠投料比1.05:1,反应温度60℃;b)碘硅烷合成时,碘化锂与三甲基氯硅烷投料比1:1.2,60℃反应,不用催化剂。(1)无水碘化锂的制备:向44.81g氯化锂的丙酮溶液中分次加入151.19g碘化钠(1.05:1),滴完后反应1小时;反应完成后,滤出氯化钠;滤液浓缩蒸干得到碘化锂,烘干后得到无水碘化锂质量134.80g(97.46%),收率98.15%。蒸出的丙酮回收、除水后循环利用。

[0053] (2)三甲基碘硅烷的制备:将134.80g碘化锂、128.42g三甲基氯硅烷(摩尔比1:1.2)于反应瓶中,氮气气氛下,60℃下反应10h,制得三甲基碘硅烷粗品,精馏后制得三甲基碘硅烷成品179.51g,纯度99.04%,收率90.53%。

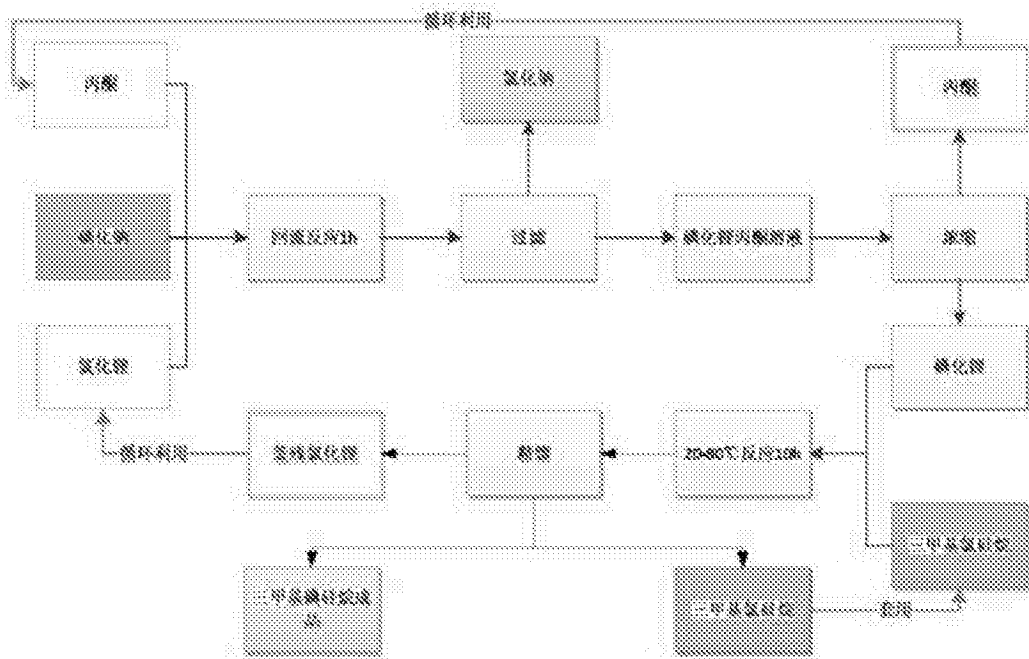


图1