



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91100585.4

[51] Int.Cl.⁵
C07F 7/08

[43] 公开日 1992年8月26日

[22] 申请日 91.1.28
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市斯大林大街 109 号
 [72] 发明人 郑国栋 肖军 闻久绵
 张金兰 徐纪平

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 宋天平 曹桂珍

说明书页数: 4 附图页数:

[54] 发明名称 合成 1-三甲硅基丙炔的新方法

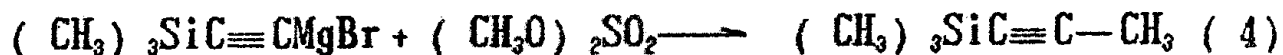
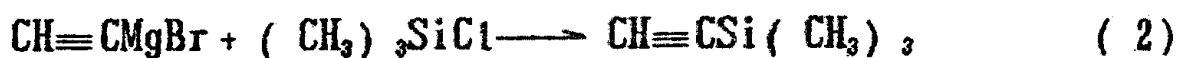
[57] 摘要

合成 1-三甲硅基丙炔的新方法, 本发明属取代的不饱和烃合成的新工艺, 以乙炔为原料, 有选择的使其一活泼氢原子发生格氏反应, 再经硅烷化反应得到 1-三甲硅基乙炔, 进而从后者出发再经过格氏反应和甲基化反应得到 1-三甲硅基丙炔, 产品含六甲基硅氧烷低于 350ppm, 纯度高于 99.5%, 满足了由阳离子复分解催化聚合反应制高分子量聚 1-三甲硅基丙炔的纯度要求。

△
20
▽

权 利 要 求 书

1、合成1-三甲硅基丙炔的方法。本发明的特征在于以乙炔为原料。先经格氏反应和硅烷化反应制取中间产物1-三甲硅基乙炔。再由1-三甲硅基乙炔经格氏反应和甲基化反应制得1-三甲硅基丙炔。反应按下列步骤进行：



合成1—三甲硅基丙炔的新方法

合成1—三甲硅基丙炔的新方法。本发明属于取代的不饱和烃的合成工艺。

1—三甲硅基丙炔(Trimethylsilylpropyne, TMSP) 沸点99—100℃/760毫米汞柱, 是新一代富氧膜材料聚1—三甲硅基丙炔(Polytrimethylsilylpropyne, PTMSP) 的单体, 迄今, 合成TMSP的方法基本有两种, 一是炔锂烃化法, 采用丙炔为原料, 在己烷中与四丁基锂反应得到Li取代的丙炔, 然后与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 反应得到1—三甲硅基丙炔(K. Takada等, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1605(1985); T. Kinoshita等, Polym. Preprints, Jpn., 35, 2170(1985)); 二是传统的格氏法, 即丙炔与格氏试剂反应生成 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, 然后再与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Me_3SiCl) 反应生成1—三甲硅基丙炔。炔锂烃化法反应使用高浓度烷基锂, 条件非常苛刻, 操作困难, 产品价格昂贵且纯属实验室法, 不宜规模生产; 而传统格氏法尽管可规模制备, 但合成过程中由 Me_3SiCl 水解付反应产生的六甲基硅氧烷(M_2 , 沸点101℃/760毫米汞柱) 的存在使产物TMSP无法用来进行阳离子复分解聚合反应而生成PTMSP气体膜材料, M_2 的沸点与TMSP的很接近, 普通的精馏柱难以分离付产物 M_2 , 用化学法分离常常引入新的杂质。

本发明的目的是采用合适的工艺路线, 廉价而便利地生产出含 M_2 低且适合进行阳离子复分解催化聚合反应的TMSP。

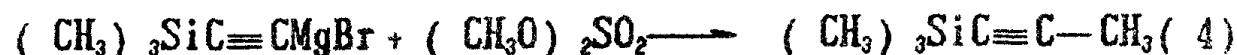
本发明设计的工艺路线的巧妙之处就在于从廉价的乙炔出发,

经格氏反应和硅烷化反应先制取中间产物三甲硅基乙炔(Trimethylsilylacetylene, TMSA), 它的沸点是52°C/760毫米汞柱, 因此在这段反应里, 即便生成M₂, 也容易由普通的柱分馏将其分离, 所得较纯的TMSA既可直接用作单体供催化聚合或共聚合制备功能高分子, 在本发明中, 又可以以它为原料再经格氏反应和甲基化反应制备TMSP, 最终产物的分离纯化已简化为TMSP与TMSA分离, 由于两者之间沸点相差48°C, 可由普通的分馏柱进行分离, 从而保证了产品TMSP中很低的M₂含量, 同时未反应的TMSA可循环使用。

本发明由于设计了先合成中间产物TMSA, 再合成TMSP的工艺路线因而它既适用于实验室合成高纯TMSP, 又可满足规模生产高纯TMSP的工艺要求。

本发明较详细的描述是: 以乙炔为原料, 有选择地使其中一个活泼氢原子反应, 合成出三甲硅基乙炔, 然后再通过格氏反应和甲基化反应两步得到经普通柱分馏可除去付产物M₂(含量低于350ppm), 纯度高于99.5wt%的TMSP。

本发明由乙炔制取TMSP反应的示意式如下述:



反应(1)是在乙炔饱和的四氢呋喃(THF)中进行的, 反应温度10—30°C, 反应过程中一边滴加稍过量的C₂H₅MgBr(EtMgBr)的THF溶液, 一边通入气体乙炔, 滴完后, 再滴加适量的Me₃SiCl溶

液进行反应(2)，反应物室温放置过夜，然后以电解质溶液分开有机层，干燥后的有机层进行柱分离收集52℃/760毫米汞柱的馏分即得中间产物TMSA，在含有EtMgBr的无水THF溶液里，通过滴加等当量的TSMA进行反应(3)，回流后，再滴加稍过量的 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ，长时间回流，进行反应(4)，然后加电解质水溶液分出有机层，干燥后分馏取99—100℃馏份即为高纯TMSP。产率60%。

按本发明工艺所得TMSP产品，经 ^1H -NMR， ^{13}C -NMR和质谱分析证明，其结构组成与标准的TMSP一致。

由本发明方法制备的TMSP的纯度与聚合性能与文献比较见表1

表1 TMSP纯度与性能比较

项目	文献方法	本发明方法
TMSP含量(wt%)	95.922	99.780
M_2 含量(wt%)	3.840	0.032
其它杂质含量	0.239	0.187
聚合反应性能	不能进行	反应性能好
		可制得 $M_n > 5 \times 10^5$ 的PTMSP

本发明的实施例如下，

实施例1 (1) 1-三甲硅基乙炔(TMSA)的制备，

20℃下在300毫升无水THF溶液中通入乙炔至饱和，滴加0.63摩尔的EtMgBr的THF溶液，滴完后继续通乙炔半小时，然后滴加75毫升 Me_2SiCl (0.59摩尔)，20℃下反应10小时，放置过夜，然后加

电解质水溶液分出有机层，用无水 Na_2SO_4 干燥，分馏得TMSA，沸点 52°C ，产率50%，

(2) TMSP的制备：

20°C 下在含有0.41摩尔 EtMgBr 的无水THF溶液里滴加等当量的TMSA，加完后回流1小时，滴加稍过量的 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ，再回流10小时，回收未反应的TMSA重复使用，加电解质水溶液分出有机层，用无水 Na_2SO_4 干燥后分馏取 $99-100^\circ\text{C}$ 馏份为TMSP，产率60%。

实施例2，反应均在 15°C 下进行，其它操作同实施例1。

实施例3，反应均在 30°C 下进行，其他操作同实施例1。

实施例4，反应均在 10°C 下进行，其他操作同实施例1。