

常压、70°C 下歧化制备二甲基二氯硅烷的研究

徐文媛¹ 李凤仪^{2*} 王乐夫¹ 洪三国³

(¹华南理工大学化工学院 广州 510640 ²南昌大学应用化学研究所 南昌 330047 ³江西师范大学化学学院 南昌 330027)

摘 要 采用 B3LYP/6-31G* 基组对一甲基三氯硅烷和三甲基氯硅烷在三氯化铝的催化下歧化制备二甲基二氯硅烷的反应进行了理论计算, 得出了催化剂将优先与三甲基氯硅烷作用的结论。在常压和 70°C 的温度下, 采用自己设计的玻璃反应管, 对上述反应进行了实验研究, 得出了该歧化反应的新工艺。

关键词 B3LYP/6-31G* 歧化 二甲基二氯硅烷 常压 催化剂

Study on the Preparation of Dichlorodimethylsilane by Redistribution at Atmospheric Pressure and 70°C

Xu Wenyuan¹, Li Fengyi^{2*}, Wang Lefu¹, Hong Sanguo³

(¹Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(²Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047)

(³Institute of Chemistry and Biology, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract The redistribution of trichloromethylsilane and chlorotrimethylsilane has been studied experimentally in glass reacting tube (at normal pressure and 70°C) by aluminum chloride, and has been further studied theoretically by density functional theory. The catalyst would firstly react with chlorotrimethylsilane. The data of theoretical calculations are consistent with the results of the experiments.

Key words B3LYP/6-31G*, Redistribution, Dichlorodimethylsilane, Atmospheric pressure, Catalyst

二甲基二氯硅烷(简称二甲, M_2)是使用范围最广, 应用量最大的有机硅单体。由于生产二甲普遍所用的直接合成法对二甲的选择性不够高, 满足不了市场对二甲的需求, 而且生产过程中副产的一甲基三氯硅烷(简称一甲, M_1 , 约占 5%~15%)应用有限、大量积压^[1]。如果采用歧化法, 将多余的一甲与三甲基氯硅烷(简称三甲, M_3)反应, 转化成二甲, 既可解决上述难题, 又可改善我国大量进口二甲的现状, 变废为宝^[2]。有关歧化过程的机理未见报道, 本文利用密度泛函理论(DFT)的计算结果^[3, 4]对实验研究进行指导。有关歧化反应的实验研究, 国外已有一些报道^[5~8], 但他们提出反应需要在高温(200~500°C)、高压(3~10MPa)下, 在高压反应釜或管式压力反应器中进行, 为间歇式反应工艺。由于反应条件过于苛刻, 生产危险性大、成本高, 又为间歇反应, 故难以推广。本文采用常压和 70.0°C 的低温, 采用连续式进样方式, 研究了一甲与三甲歧化制备二甲的反应。

徐文媛 女, 27 岁, 博士生, 现从事量化计算和有机硅方面的研究。E-mail: xwy1027@sina.com *联系人

2002-09-24 收稿, 2003-04-20 修回

1 实验部分

1.1 计算方法

一甲、三甲、催化剂、二甲和过渡态的几何构型用 B3LYP^[9,10]/6-31G*^[11]基组优化, 并对其单点能用 B3LYP/6-311+G**、B3LYP/6-311+G(2d,p)^[12]和 B3LYP/6-311++G(3df,3pd)基组校正。其中, 对于反应物(一甲、三甲)、催化剂(三氯化铝)和产物(二甲)及其超分子结合体的几何构型用能量梯度法全优化; 对于过渡态的几何构型则先用本征矢跟踪法(Eigenvector Following)^[13~15]优化, 再用振动分析计算验证。参考 IRC 理论^[16], 得出了歧化的内禀反应坐标途径。所有的计算是使用 G98.exe 程序, 在 PentiumIV 电脑上完成的。

1.2 试剂和仪器

一甲和三甲均为分馏车间的回流样, 由永修星火化工厂提供; 三氯化铝(化学纯)购于温州化学试剂厂; 医用液体石蜡由杭州炼油厂生产; 高纯 H_2 和 N_2 由江西省华东特种气体研究所提供。

反应管(有大、小两个型号, 小的可容纳 14g $AlCl_3$; 大的可容纳 30g $AlCl_3$)由笔者自行设计、南昌大学玻璃仪器厂加工; 102G 型气相色谱仪和 N2000 色谱工作站购于杭州科晓化工仪器设备有限公司。反应装置见图 1。

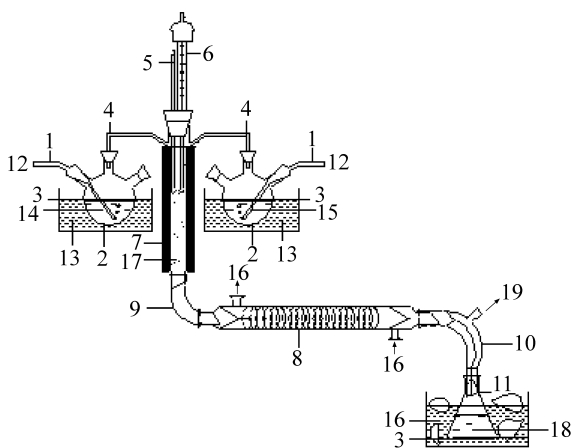


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Reaction equipments

- 1 鼓泡管; 2 三口烧瓶; 3 水槽; 4 玻璃导管; 5 温度计; 6 导电表(连接电子继电器); 7 加热带; 8 蛇形冷凝管;
9 真空管; 10 真空接液管; 11 锥形瓶; 12 干燥后的氮气; 13 液体石蜡; 14 一甲; 15 三甲; 16 冰水;
17 反应管(内装三氯化铝催化剂); 18 产物混合液; 19 气体排空

2 结果与讨论

2.1 理论研究

反应物、产物中关键原子的编号见式(1)和式(2)所示。其中式(1)表示三氯化铝与三甲的作用过程; 式(2)表示三氯化铝与一甲的作用过程。图中 R1、P1、R2 和 P2 为式中反应箭头两边的两种物质的超分子结合体。关键原子的几何构型参数(由 Chem3D^[17]软件转化而来)列在表 1 中。

过渡态 TS1 和 TS2 的几何结构和关键原子编号见图 2 所示。其全优化的构型参数列在表 1

中。观察表 1 中的数据,可以发现过渡态的各个键长均居于其相应的反应物和产物之间。沿着从反应物(R1、R2) 过渡态(TS1、TS2) 产物(P1、P2)的路径,键长有先增大后减小或先减小后增大的趋势。此即说明各关键原子之间有断键(增大时)或成键(减小时)的趋势。振动分析计算表明各过渡态的本征矢量中有且仅有一个负值,而且各过渡态的振动模式矢量(见图 2)表明全优化所得的 TS1 和 TS2 有向其各自反应物(R1、R2)和产物(P1、P2)振动的趋势。TS1 和 TS2 的 IRC 路径曲线(图略)表明各过渡态有走向其各自反应物和产物的趋势。这都表明优化所得过渡态是可信的。

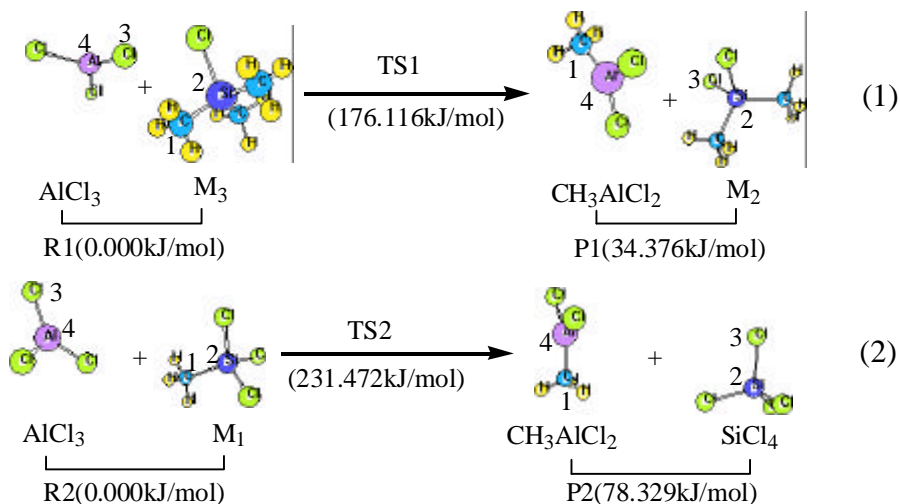


表 1 R1、TS1、P1、R2、TS2 和 P2 的几何构型参数(6-31g*基组)
 Tab.1 Geometric parameters of R1, TS1, P1, R2, TS2 and P2 (at 6-31g* level)

	R1	TS1	P1	R2	TS2	P2
键长/nm						
Si ² -C ¹	0.1869	0.2534	0.7648	0.1859	0.2263	0.7883
Cl ³ -Si ²	0.4582	0.2690	0.2091	0.8418	0.2292	0.2108
Al ⁴ -Cl ³	0.2121	0.2212	0.8090	0.2086	0.2246	0.8097
C ¹ -Al ⁴	0.4006	0.2053	0.1872	0.6206	0.2068	0.1943
键角/°						
Cl ³ -Si ² -C ¹	58.1	76.7	92.2	45.6	89.5	90.8
Al ⁴ -Cl ³ -Si ²	58.4	76.3	60.4	57.6	84.8	87.5
C ¹ -Al ⁴ -Cl ³	72.5	99.0	80.8	111.7	96.0	85.8
Si ² -C ¹ -Al ⁴	73.6	82.7	71.9	128.7	89.8	94.8
二面角/°						
Al ⁴ -Cl ³ -Si ² -C ¹	-135.7	-31.9	-5.7	59.6	0.0	3.9
Cl ³ -Si ² -C ¹ -Al ⁴	19.2	33.9	156.7	-18.3	0.0	-16.6
Si ² -C ¹ -Al ⁴ -Cl ³	-140.8	-41.0	-5.9	77.1	0.0	4.3
C ¹ -Al ⁴ -Cl ³ -Si ²	16.9	40.1	155.6	-11.5	0.0	-16.1

采用 6-31G*基组优化所得式(1)和式(2)的活化能 $E_{a1}(=E_{\text{TS1}}-E_{\text{R1}})$ 和 $E_{a2}(=E_{\text{TS2}}-E_{\text{R2}})$ (见表 2)分别为 176.116 和 231.472 kJ·mol⁻¹。 E_{a1} 远小于 E_{a2} , 说明三氯化铝与三甲的作用要比一甲的作用容易进行。也即表明, 当三甲、一甲与三氯化铝混合时, 三氯化铝将优先与三甲作用。既然如此, 可将三甲先与 AlCl₃ 作用, 增加三甲与催化剂的接触机会, 以利于三甲转化为二甲和中间体, 然后再通入一甲, 即可提高产物中二甲的收率。采用更大基组 B3LYP/6-311+G**, B3LYP/6-

311+G(2d,p)和 B3LYP/6-311++G(3df,3pd)计算所得的活化能(也列在表 2 中)均符合上述结果。

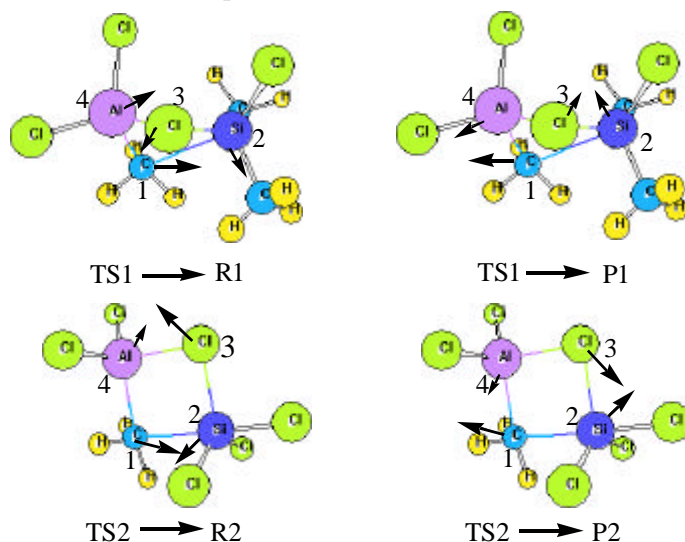


图 2 6-31g*基组虚振动模式示意图

Fig.2 Imaginary vibration modes at 6-31g* level

表 2 活化能

Tab.2 Activation energies

	6-31g*(opt)	6-31g*(freq)	6-311+g**	6-311+g(2d,p)	6-311+g(3df,3pd)
$E_{a1}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	176.116	177.839	179.804	173.995	173.674
$E_{a2}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	231.472	230.987	236.454	222.638	219.802

6-31g*(opt)为全优化的结果, 6-31g*(freq)为振动分析的结果

2.2 实验研究

为避免前人实验的弊端, 笔者在常压(1 个大气压)和 70.0°C 的温度(经过多次尝试, 70°C 是完全避免 AlCl_3 升华的最高温度)下, 研究了一甲与三甲歧化制备二甲的反应。

(1)以实验 1 为例, 反应的步骤简述如下: 称取 14g 三氯化铝, 将其置于玻璃反应管中, 催化剂需用玻璃纤维分成若干层; 将反应管升温至 70.0°C, 并保持恒温; 将一定量的二甲和三甲分别装入两个三口烧瓶, 并将烧瓶放入两个已恒温的油浴中(其中二甲的油浴温度为 35.0°C, 三甲的油浴温度为 40.0°C); 以 20mL/min 的速度通入 N_2 , 以鼓泡法加入反应物; 产物经冷凝, 用锥形瓶收集, 并经 102G 型气相色谱分析后, 所得产物中三甲 36.48%, 二甲 54.32%, 二甲 8.75%。经重复实验后的反应结果列在表 3 中。实验 1 的色谱图列在图 3 中。

(2)实验 2(见图 3、表 3)采用 30g 催化剂, 其它操作步骤与(1)中所述相同, 得到产物中含 17.07%的二甲。比较(2)和(1)可知, 随着催化剂用量的增大, 产物中二甲的含量明显增加。原因在于催化剂用量增大的同时, 也增加了三甲与 AlCl_3 的接触机会。

(3)根据计算结果, 得出三甲与催化剂作用的活化能比二甲的低, 即当二甲、三甲同时与催化剂接触时, 催化剂优先与三甲先作用。利用这个结果, 在实验 3(仍采用 14g 催化剂, 见图 3、表 3)中, 对操作步骤作了一点变动, 即先鼓泡加入三甲, 使之与催化剂先作用 12h, 生成中间体和一部分二甲, 然后再同时鼓泡加入二甲参与歧化, 经重复实验后可得到平均含有 50.66%二甲的产物。

表 3 常压歧化制备二甲的实验数据

Tab.3 Experimental data of preparing dichlorodimethylsilane by redistribution at normal pressure

实验	催化剂/g	产物组成/(wt)%			
		M ₃	M ₁	M ₂	杂质
1	14.0	37.01	52.52	8.86	2.74
2	30.0	39.29	38.94	18.14	3.68
3	14.0	21.01	24.15	51.03	4.14
4	14.0	59.34	38.51	0.00	2.11

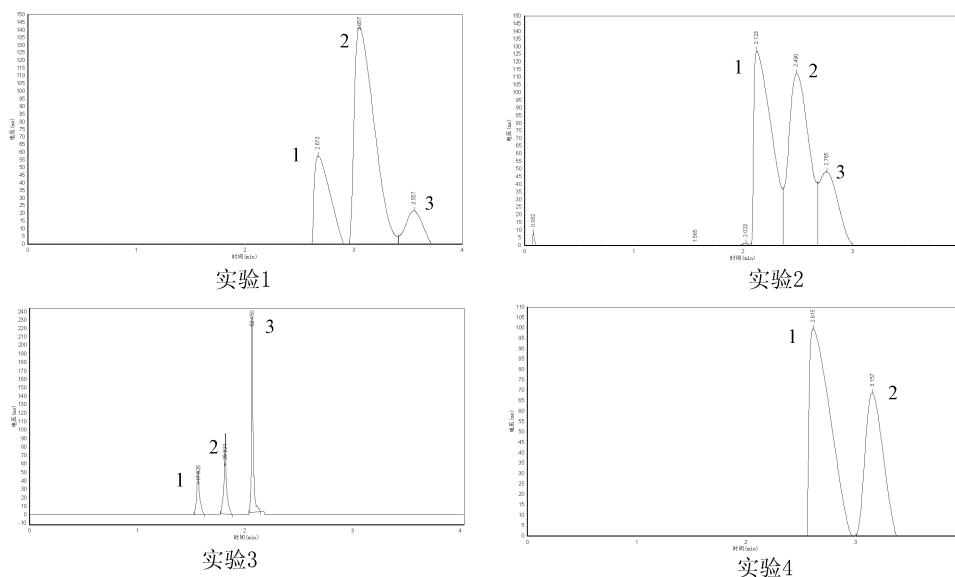


图 3 实验 1、2、3、4 的产物气相色谱图

Fig.3 Products' gas chromatogram map of experiment 1,2,3 and 4

1 三甲; 2 一甲; 3 二甲

比较(3)和(1)可知, 催化剂用量不变, 改变反应工艺(即让催化剂与三甲先作用, 然后再在继续通入三甲的同时通入一甲)也同样能使二甲的产率大大增加。比较(3)和(2), 发现虽然(3)中使用的催化剂量还不及(2)中催化剂的用量的一半, 但由于反应工艺的改变, 三甲与 AlCl_3 接触机会大大增大, 生成中间体和二甲的可能性也更大, 故(3)产物中的二甲含量也远比(2)中的大。

(4)为了进一步说明(3)的结果, 进行了对比实验 4(见图 3)。其反应工艺与(3)类似, 区别在于(4)是先将一甲通入反应管中, 12h 后, 再同时鼓泡通入三甲。与(3)反应相同时间后, 没有二甲生成。可见在固定时间内, 先通入的一甲并没有与催化剂发生作用, 即先通入一甲的 12h 歧化并没有发生。

由表 3 数据可以推断, 先将 AlCl_3 与三甲作用, 能明显提高产物中二甲的含量, 大大促进歧化的进行, 而先通入一甲的效果则相反, 故在一甲与三甲的歧化反应中, 催化剂三氯化铝将优先与三甲作用。

3 结论

在常压和 70°C 的低温下研究一甲基三氯硅烷和三甲基氯硅烷歧化制备二甲基二氯硅烷的反应, 并用密度泛函 B3LYP/6-31G*方法对反应过程中催化剂三氯化铝与两种反应物的作用次序

进行了解释, 得出结论: 将催化剂三氯化铝先与三甲基氯硅烷作用有利于歧化反应的进行。故在常压下, 70°C 反应时, 最佳工艺为: 先通入三甲与催化剂作用, 12h 后, 再同时通入一甲。

参考文献

- [1] 徐文媛, 李凤仪, 王乐夫. 江西科学, 2002, 20(3): 190~193.
- [2] 薛金根, 龙剑锋, 龚守贤 等. 有机硅材料, 2000, 14(5): 20~22.
- [3] R G Parr, W Yang. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [4] J A Pople, P M W Gill, B G Johnson et al. Chem. Phys. Lett., 1992, 199: 557.
- [5] G J Sleddon, W Kilbride. USP:3135778, 1964.
- [6] B Kanner, W Nyack, K M Lewis et al. USP:4599441, 1986.
- [7] R O Sauer, E M Hadsell. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70: 3590~3596.
- [8] B A Bluestein, N Y Schenectady. USP:2717257, 1955.
- [9] A D Becke. J. Chem. Phys., 1993, 98: 5648~5652.
- [10] C Lee, W Yang, R G Parr. Phys. Rev., 1988, B37: 785~789.
- [11] G A Petersson, M A Al-Laham. J. Chem. Phys., 1991, 94: 6081.
- [12] R Krishnan, J S Binkley, R Seeger et al. J. Chem. Phys., 1980, 72(1): 650~677.
- [13] J Simons, P Jorgensen, H Taylor et al. J. Phys. Chem., 1983, 87: 2745~2747.
- [14] C J Cerjam, W H Miller. J. Chem. Phys., 1981, 75: 2800~2804.
- [15] A Bannerjee, N Adams, J Simons et al. J. Phys. Chem., 1985, 89: 52~56.
- [16] C Gonzalez, H B Schlegel. J. Phys. Chem., 1990, 94: 5523.
- [17] Cambridge Soft. Co. CS Chem. 3D, Version 7.0[CP]. Cambridge, Massachusetts, USA, 2002.