

文章编号: 1005-0523(2008)04-0085-03

乙烯基三氯硅烷乙醇解的研究

郝伟, 徐文媛, 钟 昀, 方智利, 周枚花, 胡 林

(华东交通大学 基础科学学院 江西 南昌 330013)

摘要: 对乙烯基三氯硅烷与乙醇的反应进行了实验和理论(MP2/6-31g(d))的研究. 研究表明反应较易进行, 主产物为乙烯基三乙氧基硅烷, 主产物的产率与温度及两种反应物的加入方式等有关. 理论和实验结果较为吻合.

关键词: 乙烯基三氯硅烷; 二级微扰; 醇解

中图分类号: O641.12⁺¹

文献标识码: A

乙烯基三乙氧基硅烷既含有活泼的硅乙氧键又含有活泼的碳碳双键. 乙烯基三乙氧基硅烷用来合成有机硅中间体及高分子化合物, 也可用作硅烷偶联剂, 应用于交联聚乙烯等. 其应用价值近年来倍受重视^[1]. 学者们研究较多的是其应用领域, 而对其制备的理论机理研究较少. 用醇解法制备乙烯基三乙氧基硅烷, 并用 Gaussian 03 程序对其反应机理进行了研究. 通过研究其反应可以得到理论结果, 以期对生产进行有效指导, 并为理论计算添加新的例证.

1 实验部分

1.1 实验方法及过程

将二甲苯倒入三口烧瓶, 再将乙醇和乙烯基三氯硅烷分别加入2个恒压滴液漏斗中, 在氮气保护下, 将两反应物滴入到二甲苯中, 注意控制滴加顺序和速度, 随时取样分析. 原料、各种反应试剂、器皿的来源, 以及仪器设备和仪器的使用参见文献^[2].

1.2 实验结果

(1) 温度对醇解的影响

温度对乙烯基三乙氧基硅烷质量分数影响见表1. 由表1可知在其他条件相同的情况下乙烯基三乙氧基硅烷的质量分数随着温度的升高而降低. 在较

低温度下的产率较高.

表1 温度对乙烯基三乙氧基硅烷质量分数的影响

温度/℃	乙烯基三乙氧基硅烷的质量分数/%
10	70
20	70
30	66
40	64

(2) 滴加方式对醇解的影响

滴加方式对乙烯基三乙氧基硅烷质量分数的影响见表2. 由表2可知同时滴加的乙烯基三乙氧基硅烷的产率最低, 乙醇加至乙烯基三氯硅烷溶液中的产率最高.

表2 滴加方式对乙烯基三乙氧基硅烷质量分数的影响

滴加方式	乙烯基三乙氧基硅烷的质量分数/%
同时滴加	45
乙醇加至乙烯基三氯硅烷中	74
乙烯基三氯硅烷加至乙醇中	60

2 理论计算部分

2.1 计算方法

收稿日期: 2007-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760137); 江西省自然科学基金资助项目(2007GQH0816)

作者简介: 郝伟(1983-), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事有机硅方面的研究.

采用 G03 程序中的标准 MP2/6-31 g(d)^[3] 的方法对主反应的反应物(乙醇—R, 乙烯基三氯硅烷—R1), 中间产物(乙烯基—乙氧基硅烷—P1, 乙烯基二乙氧基硅烷—P2) 和主产物(乙烯基三乙氧基硅烷—P3) 及盐酸的几何构型用能量梯度法全优化计算. 过渡态 TS1、TS2、TS3 的几何构型先用 Eigenvector Following^[4] 法全优化计算, 再用振动分析验证. 全部计算工作是在华东交通大学计算室完成的.

2.2 计算结果

主反应的具体过程及关键原子的编号如图 1 所示. 由图 1 可知具体反应过程.

为了给出过渡态 TS1 的初始构型, 先采用 MOPAC7.0 程序中的 Saddle 法进行探索, 再用 G03 程序中的 AM1 方法计算, 然后用 MP2/6-31 g(d) 计算能量. 发现当键长 O₂—H₁、H₁—Cl₄、Cl₄—Si₃ 和 O₂—Si₃ 分别为 0.098 4、0.217 5、0.310 7、0.194 0 nm 时体系的梯度模平方变为极小值, 且相应能量变为极大. 认定此即为 TS1 的初始结构. 相应的振动分析

表明, TS1 的力常数矩阵正中有且只有一个负本征值, 且相应的虚振动模式矢量展示了过渡态 TS1 走向其相应的反应物(R1 和 R) 和产物(P1 和 HCl) 的趋势. 表明过渡态 TS1 是可信的. 所得 TS2、TS3 数据也是按照如此步骤进行计算, 也是可信的. TS1、TS2、TS3 的结构(由 Cham3D^[5] 软件转化而来) 如图 2 所示.

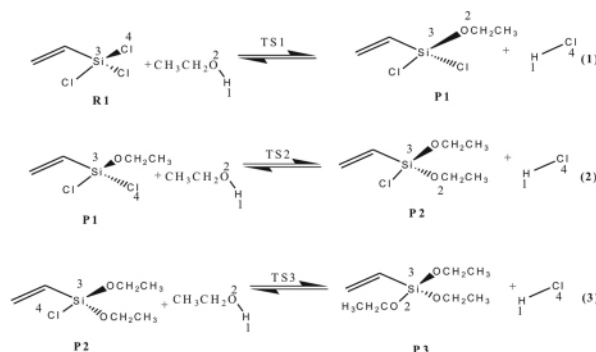


图 1 反应具体过程及关键原子的编号

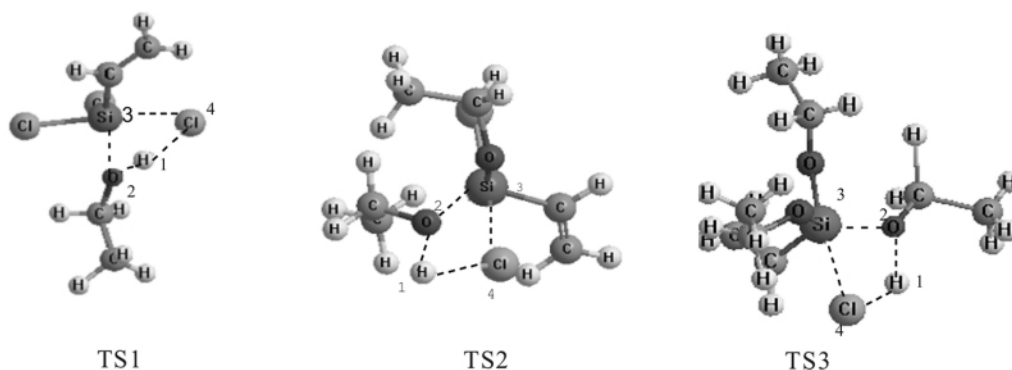


图 2 过渡态 TS1、TS2、TS3 的原子结构示意图

MP2 方法计算所得反应热分别为:

$$\Delta H_1 = [E_{(P1 + HCl)} - E_{(R + R1)}] = -29.262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = [E_{(P2 + HCl)} - E_{(R + P1)}] = -14.767 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = [E_{(P3 + HCl)} - E_{(R + P2)}] = -7.007 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算所得反应三步均为放热的. 因为温度升高不利于反应向放热方向进行, 即不利于平衡向生成目的产物的方向移动. 理论计算的结果与实验所得温度升高产率下降的结果是较吻合的.

由图 3 可知反应的活化能数值均不算太大, 三步都可以进行, 反应的速控步为第三步反应, 在第一、二步反应发生后, 第三步紧接着进行, 即反应得

到的终产物为乙烯基三乙氧基硅烷, 这也与实验结果是一致的. 而副反应的活化能为 182.609 kJ · mol⁻¹ 均大于主反应的活化能^[6], 对于主反应而言副反应是不易进行的. 结合实验中滴加方式的影响, 发现若改变原料配比(增加乙醇和盐酸的质量分数), 则增加了乙醇与盐酸的接触机会, 副反应进行的可能性则会相应增加. 若降低乙醇与盐酸的质量分数, 根据平衡移动原理, 则反应平衡应向着生成反应物的方向移动, 便可抑制副反应的发生. 采用滴加方式 1, 乙醇和乙烯基三氯硅烷同时滴加, 这时体系中不仅大量存在乙醇, 而且大量存在两者反应生成的盐酸, 造成乙醇与盐酸充分接触, 故产物 P3 质量分数最少; 采用滴加方式 3, 乙烯基三氯硅烷滴加至乙醇溶液中, 虽然体系中大量存在乙醇, 但由于乙烯基三

氯硅烷的质量分数被控制了,两者生成的盐酸的量有限,且盐酸的挥发性较大,所以副反应的进行比滴加方式1要稍少;采用滴加方式2,乙醇滴加入氯硅

烷中,体系中的乙醇和盐酸量均很小,故副反应进行的可能性最小,产物P3质量分数最大.这与实验结果也是较为匹配的.

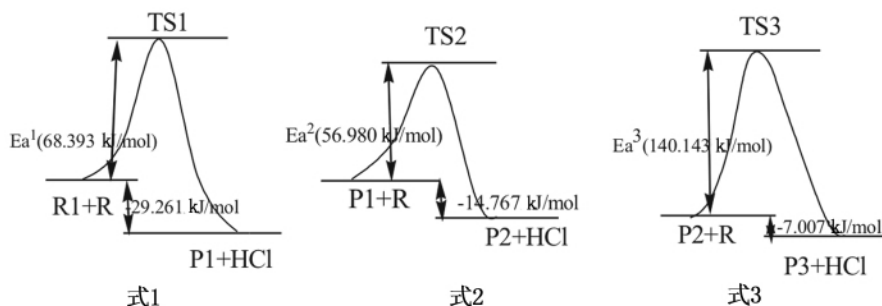


图3 反应途径 IRC 曲线

参考文献:

- [1] 白世义 张震 杜丽萍,等. 乙烯基硅烷偶联剂[J]. 有机硅材料 2004, 14(2): 23-25.
- [2] 李凤仪 徐文媛 余军文. 一氯甲基硅烷醇解的研究[J]. 物理化学学报 2003, 19(4): 338-343.
- [3] M. Head - Gordon, T. Head - Gordon. Analytic MP2 frequencies without fifth order storage: theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer[J]. Chem. Phys. Lett., 1994, 220: 122-128.
- [4] Bannerjee A, Adams N, Simons search for stationary points on surface[J]. J. Phys. Chem., 1985, 89: 52-57.
- [5] Cambridge Soft Co. CS Chem. 3D Ultra, Version 7.0 [CP]. Cambridge, Massachusetts, USA 2003.
- [6] 徐文媛 钟昀 刘显亮,等. 甲基乙烯基二氯硅烷乙醇解反应的研究[J]. 浙江大学学报, 2007, 34(4): 432-435.

3 结论

对乙烯基三氯硅烷与乙醇的反应进行了实验和理论(MP2/6-31 g(d))的研究. 结论如下:

(1) 计算表明乙烯基三氯硅烷与乙醇的反应分三步进行,均为放热反应,随温度的升高主产物的产率降低,与实验结果相符.

(2) 计算表明反应的速控步为第三步反应. 三步反应的反应热 $\Delta H_1 = [E_{(P1+HCl)} - E_{(R+R1)}]$ 、 $\Delta H_2 = [E_{(P2+HCl)} - E_{(R+P1)}]$ 、 $\Delta H_3 = [E_{(P3+HCl)} - E_{(R+P2)}]$ 分别为: -29.262、-14.767、-7.007 kJ·mol⁻¹.

(3) 推测反应物的滴加方式为乙醇滴加入硅烷中,有利于目标产物的生成并抑制副反应,实验结果与此较为一致.

A Study on the Alcoholysis of Vinyl Trichlorosilane

HAO Wei, XU Wen - yuan, ZHONG Yun, FANG Zhi - li, ZHOU Mei - hua, HU Lin

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: This paper aims to study the alcoholysis of vinyl trichlorosilane through theoretical and experimental method. The research shows that the reaction is easy to proceed. The main product is triethoxylvinylsilane. The rate of main product is related to the temperature and the method of reactants dropping. The results of the calculation are consistent with those of the experiment.

Key words: vinyl trichlorosilane; MP2; alcoholysis

(责任编辑: 刘棉玲)