

文章编号:1671-6833(2017)06-0092-05

LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化歧化制备二甲基二氯硅烷的研究

徐文媛<sup>1</sup>, 姚成姣<sup>1</sup>, 徐永昌<sup>1</sup>, 洪三国<sup>2</sup>

(1. 华东交通大学 理学院, 江西 南昌 330013; 2. 南昌大学 化学学院, 江西 南昌 330037)

**摘 要:**一甲基三氯硅烷与三甲基氯硅烷的歧化反应可以制备最重要的单体二甲基二氯硅烷,采用 B3LYP/6-311++G(3df,2pd)方法对 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂体系进行了计算,得到其主反应速控步的活化能为 15.59 kJ·mol<sup>-1</sup>. 实验表明:LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化制备二甲的最高产率为 81.30%,比 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产率高,结果与计算匹配.

**关键词:**LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;DFT;二甲基二氯硅烷;歧化改性

**中图分类号:**0633 **文献标志码:**A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.06.014

0 引言

Nature<sup>[1]</sup>曾报道有机硅高性能材料<sup>[2]</sup>,以无机结构为主链,有机基团为侧链,兼具无机、有机物的双重优点<sup>[3]</sup>,而其重中之重在于单体二甲基二氯硅烷(简称二甲).随着市场对二甲需求的日益增大,直接合成法亦产生越来越多副产物,如一甲基三氯硅烷(简称一甲)和三甲基氯硅烷(简称三甲).因此如何将一甲和三甲歧化制备二甲这一变废为宝之举倍受关注.德国拜耳公司<sup>[4]</sup>研究出一种能够连续进行的低压歧化反应方法,反应条件温和,操作简单,但催化剂用量很大,而且还需要相当量的助剂,成本高.高压歧化法所需的压力一般为3~10 MPa,常用的催化剂是 AlCl<sub>3</sub>,虽然二甲产率较高,但该方法对设备要求高,操作安全系数低. Kanner 等<sup>[5]</sup>以 AlCl<sub>3</sub>-CuCl 为催化剂,在265℃及2.52 MPa.的条件下进行反应,二甲含量可达53.63%.在成本低产量高的经济理念的号召下,将副产物一甲和三甲采用常压歧化法来制备二甲.不仅操作简单,而且节约成本.前期实验表明<sup>[6]</sup>:γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和NaAlCl<sub>4</sub>/ZSM-5及NaAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均对歧化制备二甲有一定的催化活性.而Li与Na属于同一主族,具有相同的电子层排布.因此推断LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对歧化制备二甲也有一定的催化效果.笔者采用DFT<sup>[7]</sup>和MP2<sup>[8]</sup>方法探讨了LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的L酸<sup>[9]</sup>活性

位-AlCl 歧化一甲和三甲以制备二甲的反应历程并对其进行了实验验证.

1 计算和实验方法

采用 Gaussian 03<sup>[10]</sup>程序中密度泛函(B3LYP/6-311++G(3df,2pd))<sup>[11]</sup>方法对LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂催化过程中各驻点,即反应物、中间物和产物的几何构型进行了全优化计算,过渡态构型和反应路径则分别通过振动分析和IRC计算得到了确认<sup>[12]</sup>.最后利用二级微扰MP2/6-311++G(3df,2pd)方法对其进行了能量校正.

笔者采用高温高压负载法来制备LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,首先将γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体浸渍在一定浓度的LiCl溶液中,浓度根据锂铝比进行调节,然后一起放入423.15 K的烘箱中烘干,再加入AlCl<sub>3</sub>一起放入聚四氟乙烯棒中,在马弗炉中493.15 K下加热16 h.待自然冷却后就制成催化剂.

2 结果与讨论

由LiCl与AlCl<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制备LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的能量变化图如图1所示,AlCl<sub>3</sub>负载后替换了γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上原有的两个质子H,脱出HCl,形成了一AlCl的L酸活性中心和LiCl加在一起.结果表明,反应所需的活化能很低,且产物的结构比反应物更稳定.其中,R表示反应物LiCl

和  $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; TS 表示过渡态; P 表示产物  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

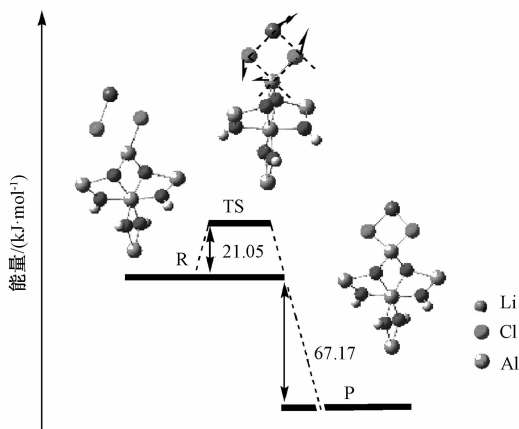


图 1  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  生成反应的能线及过渡态走向产物的虚振模式图

Fig. 1 Energy profiles in catalytic system of  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and imaginary vibration mode of transition state

$\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化制备二甲反应

过程如图 2 所示,首先复盐  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在反应起始先还原为  $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{LiCl}$ ,露出 L 酸活性位点- $\text{AlCl}$ ,再与反应体系开始作用. 反应分为两个通道:通道一中三甲( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ )首先与催化剂  $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应经过渡态 TS1,生成中间体 I ( $\text{AlCH}_3\text{Cl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )与二甲,接着一甲( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )与 I 反应经过渡态 TS2,还原出催化剂,并得所需产物二甲,此通道为反应的主通道;通道二中一甲则先跟催化剂进行官能团互换,生成中间体 I ( $\text{CH}_3\text{AlCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )和副产物四氯化硅,接着三甲与 I 反应,还原出催化剂  $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和副产物四甲基硅烷(简称四甲),最后  $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  又可与  $\text{LiCl}$  结合成复盐,循环参与反应.

图 3 表示  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂参与反应关键原子间距沿 IRC 的变化. 从反应开始到结束关键原子间距都呈逐渐缩短或拉长的趋势,证实了过渡态与反应物、产物的正确连接,因此确认了计算所得过渡态是真实可靠的. 以  $\text{R1} \rightarrow \text{P1}$  图为例,并对比图 2 中 TS1 的虚振模式图,三甲中

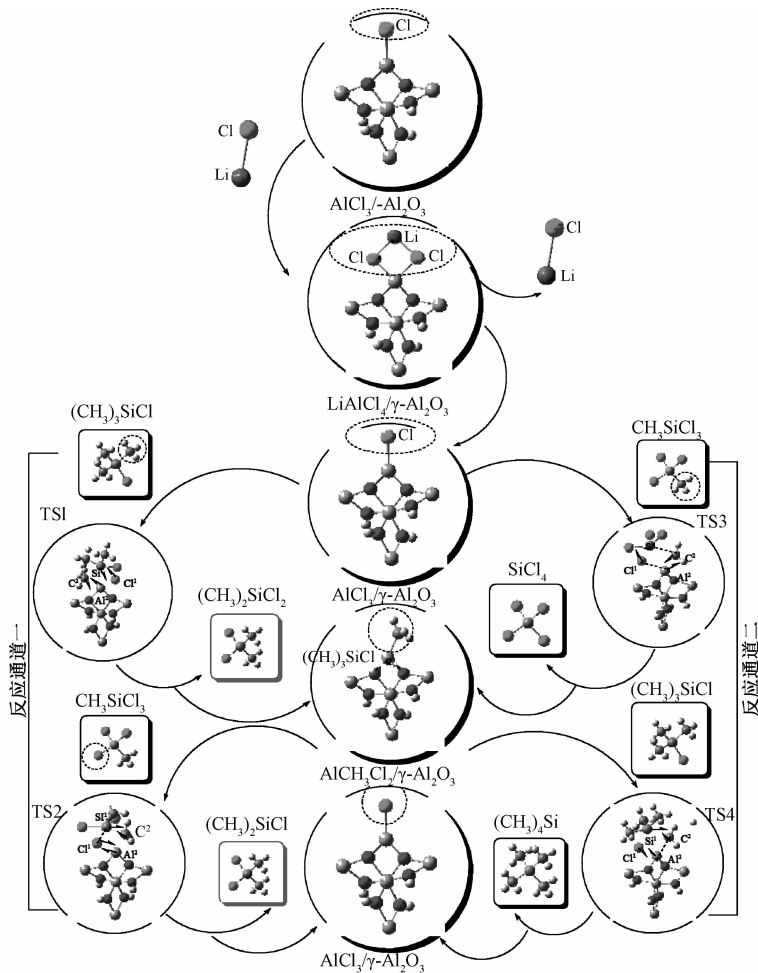


图 2 关键原子及过渡态走向产物的虚振模式及反应流程

Fig. 2 Key atomic number, imaginary vibration mode of transition state and reaction process

$C^2-Si^1$  和  $LiAlCl_4/\gamma-Al_2O_3$  中  $Cl^1-Al^2$  键呈拉长趋势最后断开,而  $Al^2-C^2$  和  $Si^1-Cl^1$  逐渐靠拢,最后形成新键,其他的图类似分析,不再赘述.

图 4 是  $LiAlCl_4/\gamma-Al_2O_3$  催化剂歧化制备二甲各步骤的反应热和活化能数据. 由实验组前期研究可知<sup>[13]</sup>,  $\gamma-Al_2O_3$  催化剂歧化制备二甲的活化能为  $134.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 对比图 4 可知,通道一

主反应的速控步为经  $TS1$  步,其活化能为  $15.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;通道二副反应的速控步为经  $TS3$  步,其活化能为  $174.78\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 可见,通道一的主反应比通道二的副反应容易发生;同时,与未负载  $AlCl_3$  的  $\gamma-Al_2O_3$  催化体系相比,— $AlCl$  引入使得反应明显容易进行,因此  $LiAlCl_4/\gamma-Al_2O_3$  催化剂歧化制备二甲的催化效果较好.

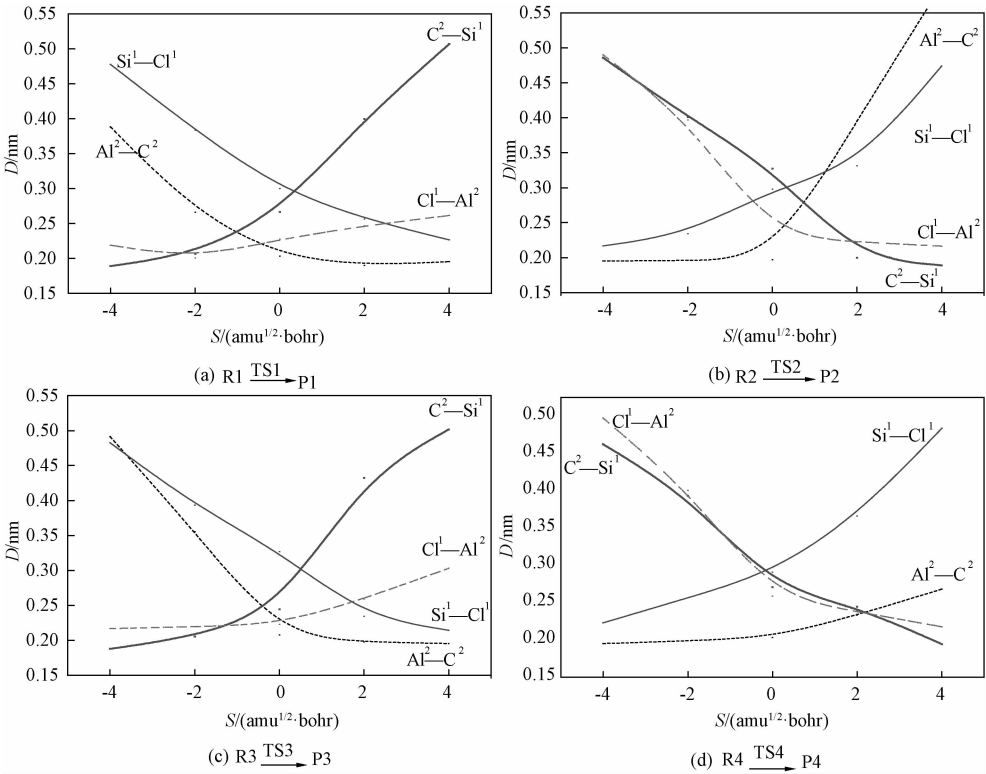


图 3 关键原子间距沿 IRC 的变化趋势

Fig. 3 The spacing trend of key atoms along IRC

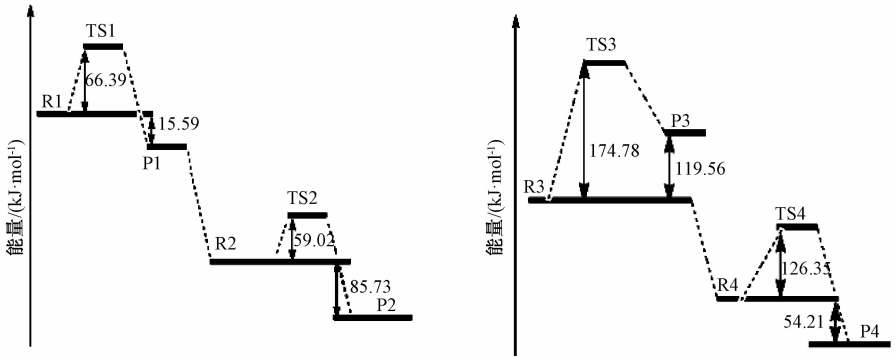


图 4 催化体系反应能线图

Fig. 4 Energy profiles in catalytic system

为了进一步探究催化剂的活性情况,结合 LOL 填色图对其进行键级分析<sup>[14]</sup>,计算得到  $Li-AlCl_4$  脱去  $LiCl$  后  $AlCl_3/\gamma-Al_2O_3$  催化剂中  $Al^{15}-Cl^{16}$  的 Mayer 键级为  $-1.139\ 63$ ,  $Al^{15}$ 、 $Cl^{16}$ 、 $O^3$ 、 $O^5$  的四中心键级为  $0.002\ 00$ . 为更直观地观察电子的定域性情况,对  $AlCl_3/\gamma-Al_2O_3$  催化剂进行 LOL

分析,如图 5 所示. 由图 5 可知,中间的 Al 与 Cl 成键,两者同时位于离域性强区域,说明  $Al-Cl$  键的电子能共享,同时表明催化剂 L 酸性的来源正出自于此. 左右两侧的 Al 原子电子离域性居中,而其原子的周边电子离域能力较强,能与其他 Al 进行电子

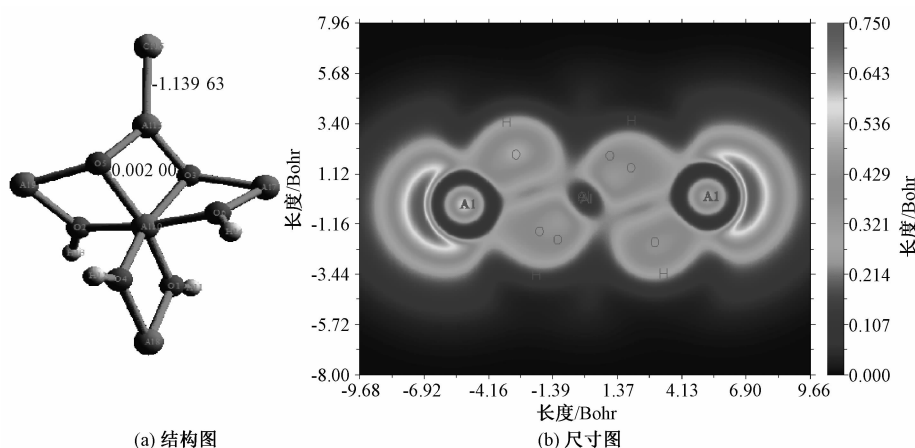


图 5 AlCl<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 LOL 分析图

Fig. 5 LOL analysis of AlCl<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

离域共享. 所有的 O 原子离域性居中, 这与 O 作为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al 与 Al 间的结构氧桥没有明显活性是匹配的. 所有的 H 原子都在离域性较强的区域, 说明这些 H 可以作为质子的活性中心参与反应, 同时也可以与活性组分 LiAlCl<sub>4</sub> 结合形成新的活性中心参与反应, 这与我们之前得到 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成过程是吻合的. 为了进一步证实其催化活性, 对其进行了实验验证, 如图 6 所示.

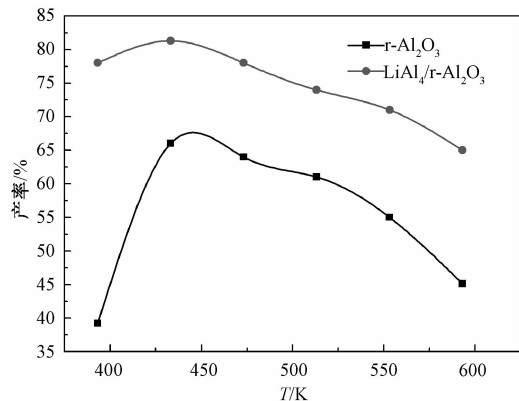


图 6 温度对产率的影响

Fig. 6 Temperature affects Productivity

分别取 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 适量填充反应管, 置于反应釜中, 温度分别设定为 393. 15、433. 15、473. 15、513. 15、553. 15、593. 15 K. 反应物一甲和三甲的质量比为 1: 1, 实验时取二者的混合物 4 μL 进样. 其他实验方面的证据见文献 [15]. 由图 6 可知, 反应温度在 433. 15 K 下的产率最高为 81. 30%, 说明此温度下催化活性最好. 对比 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的实验数据, 并和前面的计算结果进行对比分析可知, LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性较好. 在此基础上, 又对两种催化剂进行了红外表征, 如图 7 所示.

图 7 是 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种催化

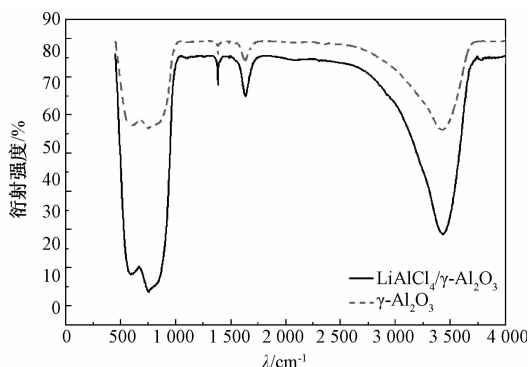


图 7 催化剂的红外谱图

Fig. 7 FTIR of catalyst

剂的红外谱图, 在 1 450 cm<sup>-1</sup> 附近处属于弱酸 L 酸性吸收峰, 在 1 540 cm<sup>-1</sup> 处属于强酸 B 酸性吸收峰. 由图 7 可以看出, 催化剂 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 L 酸性和 B 酸性均强于载体 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 催化剂的酸性越强, 其催化剂性能越好. B 酸位为质子 H 活性中心, 而 L 酸位为负载 LiAlCl<sub>4</sub> 后的 Al-Cl 键提供, 两者均为歧化的活性位. 实验结果和前述理论计算结果匹配.

### 3 结论

采用 DFT、MP2 和实验的方法对 LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂歧化一甲基三氯硅烷和三甲基氯硅烷以制备二甲基二氯硅烷的反应, 得到结论如下:

(1) LiAlCl<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化体系主反应速控步骤是第一步, 活化能为 15. 59 kJ·mol<sup>-1</sup>, 催化效果比 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 好.

(2) 通过键级分析和 LOL 分析得 Al<sup>15</sup>-Cl<sup>16</sup> 的 Mayer 键级为 -1. 139 63, Al<sup>15</sup>、Cl<sup>16</sup>、O<sup>3</sup>、O<sup>5</sup> 的四中心键级为 0. 002 00, 说明 Al-Cl 键易活化以提高反应的 L 酸中心.

(3) 由实验结果可知,催化剂的酸性与活性正相关,  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化活性与酸性均比  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  好,反应温度在 433.15 K 下的产率最高为 81.30%,与计算结果匹配。

## 参考文献:

- [1] FREGERT S, RORSMAN H. Allergy to a carbon-functional organic silicon compound, dimethyldi-(4-hydroxyphenyl)-silane[J]. *Nature*, 1961(192):989–900.
- [2] 佚名. 蓝星有机硅推出防火阻燃新产品[J]. *有机硅材料*, 2014, 4(4):266–267.
- [3] GORDON A D, HINCH B J, STRONGIN D R. Effects of individual promoters on the direct synthesis of methylchlorosilanes[J]. *Journal of catalysis*, 2009, 266(2):291–298.
- [4] BOKERMAN G N, CANNADY J P, DGILVY A E. Production of organosilanes from polysilanes[P]. US: 5175329, 1992.
- [5] KANNER B, LEWIS K M. Process for preparing organohalosilanes utilizing copper halide-aluminium halide catalysts[P]. USP: 4599441, 1986–07–08.
- [6] 徐文媛, 王利伟.  $\text{NaAlCl}_4/\text{ZSM-5}$  催化甲基三氯硅烷歧化反应性能[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2015, 36(5):25–29.
- [7] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III: The role of exact exchange[J]. *The journal of chemical physics*, 1993, 98(7):5648–5652.
- [8] SIMONS J, JORGENSEN P, HELGAKER T U. Higher molecular-deformation derivatives of the configuration interaction energy[J]. *Chem Phys Lett*, 1984, 86(3):413–432.
- [9] XU W Y, LIU Y P, ZHOU J X, et al. Transforming bronsted acid to lewis acid on ZSM-5 disproportionation catalyst before and after loading  $\text{AlCl}_3$ [J]. *Asian journal of chemistry*, 2015, 27(3):1147–1152.
- [10] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 03, Revision B.04[CP]. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 2003.
- [11] JASINSKI R, BARANSKI A. Molecular mechanism of Diels—Alder reaction between (E)3-trichloro-1-nitropropene and cyclopentadiene: B3LYP/6-31G(d) computational study[J]. *Turkish journal of chemistry*, 2013, 37(5):848–852.
- [12] BAO Y F, LIU Z Z, LIU D S, et al. Theoretical study on the structural and optoelectronic properties of the linear perfluorooctane sulfonate(PFOS)[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2013, 32(9):1384–1356.
- [13] 万欢欢.  $\text{MeAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂制备二甲基二氯硅烷的机理研究[D]. 南昌:华东交通大学理学院, 2016.
- [14] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of computation chemistry*, 2012, 33(5):580–592.
- [15] 刘一平. 氧化铝系列催化剂歧化甲基三氯硅烷反应的研究[D]. 南昌:华东交通大学理学院, 2015.

## The Theoretical Research of Dimethyldichorosilane Catalyzed by $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

XU Wenyuan<sup>1</sup>, YAO Chengjiao<sup>1</sup>, XU Yongchang<sup>1</sup>, HONG Sanguo<sup>2</sup>

(1. College of Science, East China of Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. College of Science, Nanchang University, Nanchang 330037, China)

**Abstract:** Most important monomer dimethyldichorosilane could be prepared by disproportionating methyltrichlorosilane and chlorotrimethylsilane. Disproportionation catalyzed by  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were calculated at B3LYP/6-31++G(3df,2pd) level. Activation energies of the rate-determining step of main reaction was 15.59 kJ·mol<sup>-1</sup>. The experiment indicated the productivity that  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst preparing dimethyldichorosilane is 81.3%. It was higher than  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. and it coincided with calculated results.

**Key words:**  $\text{LiAlCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; DFT; dimethyldichorosilane; disproportionation