

文章编号:1671-6833(2008)03-0085-03

六甲基二硅氮烷水解动力学研究

王留成, 武红旗, 李磊, 赵建宏, 宋成盈

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用气相色谱仪分析的方法, 考察了六甲基二硅氮烷在不同 pH 值、不同温度下的水解情况。结果表明, 六甲基二硅氮烷的水解可按一级反应来描述, 在 $\text{pH} = 7 \sim \text{pH} = 13$ 的范围内, 随着 pH 值的增加, 水解速率降低; 在 208 ~ 308K 的范围内, 温度对水解速率影响显著, 温度升高, 水解速率明显加快, $\text{pH} = 7$ 时水解活化能为 $28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 六甲基二硅氮烷; 水解; 动力学

中图分类号: TQ 013.2 **文献标识码:** A

0 引言

六甲基二硅氮烷(HMDS)是甲硅烷基化试剂之一, 是合成六甲基二硅脒的主要原料, 同时在医药工业中作为特殊保护试剂而用于半合成青霉素及头孢菌素的合成^[1], 具有广泛的应用前景。工业上 HMDS 是以三甲基氯硅烷为原料, 在惰性有机溶剂中与氨气反应制得^[2-3], 由于在氨化反应过程中生成的氯化铵颗粒容易将产物包裹其中, 因此在反应结束后需要对反应混和产物进行水洗、分离才能得到产品。但是, 在水洗过程中 HMDS 易发生水解反应生成六甲基二硅氧烷^[4], 导致目的产物的收率降低。为了最大可能地抑制水解副反应的发生, 降低水洗过程中 HMDS 的损失, 笔者对影响 HMDS 水解反应的主要因素进行了系统的考察, 建立了 HMDS 的水解动力学方程, 为 HMDS 的工业化生产和进一步的研究提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器

HMDS, 工业品, 购于湖北大学化工厂, 经精馏提纯, 质量分数 $\geq 99.5\%$; 其他化学试剂均为分析纯; 实验用水为去离子二次蒸馏水。

GC-2010 型气相色谱仪, SHIMADZU 公司; ZD-2 自动电位滴定仪, 上海精密科学仪器有限公司; 78-1 磁力加热搅拌器, 常州国华电器有限公司;

SC-15 数控超级恒温水浴, 宁波天恒仪器厂。

1.2 实验方法

在 HMDS 的合成过程中, 最后的反应液中有大量的 NH_4Cl 生成, 工业上用水或碱液来洗涤反应液, 以除去生成的 NH_4Cl 。结合工业化生产过程, 只考虑中性和碱性条件下 HMDS 的水解。

按文献[5]配制 $\text{pH} = 7.0$ 、 $\text{pH} = 9.0$ 、 $\text{pH} = 11.0$ 和 $\text{pH} = 13.0$ 的缓冲溶液。取 15 g HMDS 于 100 mL 三口瓶中, 以质量比 1:1 分别加入 $\text{pH} = 7.0$ 、 $\text{pH} = 9.0$ 、 $\text{pH} = 11.0$ 和 $\text{pH} = 13.0$ 缓冲溶液, 摇匀, 然后放入 25 °C 恒温箱 (± 0.5 °C) 中, 充分搅拌, 以避免浓度不均匀给取样的代表性和分析的准确性带来影响。按一定时间间隔取样, 用气相色谱仪分析检测有机相中 HMDS 的含量, 考察不同 pH 值对 HMDS 水解过程的影响。

取 15 g HMDS 置于 100 mL 的三口瓶中, 加入 $\text{pH} = 7.0$ 缓冲溶液, 摇匀, 然后分别放入 5 °C、15 °C、25 °C、35 °C 恒温箱 (± 0.5 °C) 中, 充分搅拌, 按一定时间间隔取样, 用气相色谱仪分析检测有机相中 HMDS 含量, 考察不同温度对 HMDS 水解过程的影响。

1.3 分析方法

MDS 的水解产物为六甲基二硅氧烷(MM), 由于水解后体系只有两种有机物质, 故可以采用气相色谱进行分析。准确称取一定质量的 HMDS 和 MM (精确至 0.1 mg) 置于 50 mL 的容量瓶中, 配制一系列不同质量百分浓度的溶液, 以 Y 表示

收稿日期: 2008-05-14; 修订日期: 2008-07-13

作者简介: 王留成(1963-), 男, 河南遂平人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细化学品合成研究, E-mail: wanglc@zzu.edu.cn.

实际浓度, X 表示色谱归一化百分含量(皆为质量百分含量), 绘制标准曲线, 其回归方程为: $Y = 0.019 + 0.998X$, $R = 0.9997$.

色谱操作条件: 日本岛津 SHIMADZU GC-2010 气相色谱仪; FID 检测器. DB-1 毛细管色谱柱 ($30\text{ m} \times \Phi 0.25\text{ mm}$, 液膜 $0.25\text{ }\mu\text{m}$); 柱温 $82\text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$; 气化室温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$; 载气为高纯氮, 柱流量为 $1.27\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量为 $0.3\text{ }\mu\text{L}$; 分流比为 $100:1$.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

测得 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 不同 pH 值下连续搅拌反应器中 HMDS 质量百分含量 (C) 随时间 (t) 变化关系, 结果如图 1 所示.

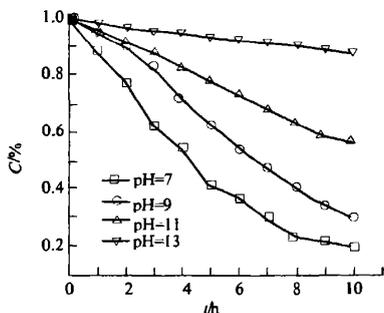


图 1 HMDS 在不同 pH 值时的水解 ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 1 Hydrolysis of HMDS at different pH values ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

由图 1 可知, HMDS 的水解反应速率随体系 pH 值的减小而加速. HMDS 在强碱性条件下比较稳定, 而在中性和弱碱性条件下易发生水解反应.

对实验数据进行回归发现, 该水解反应可按一级反应来描述^[5-6]:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (2)$$

对实验数据拟合得到不同 pH 值下的水解动力学方程列于表 1 中, 进而计算得到的速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$ 也列入表 1. 可以看出, 体系的 pH 值从 13 降至 7 的条件下, HMDS 的水解半衰期从 59.2 h 缩短至 4.0 h , 水解速率提高了近 14 倍, 这表明 HMDS 在强碱性条件下比较稳定, 而在弱碱性条件下易发生水解反应.

2.2 温度的影响

因为 HMDS 在碱性条件下水解较慢, 为缩短实验时间, 选择在水解速率较大的 pH = 7 的条件

测定不同温度 (T) 下 HMDS 的水解动力学参数, 结果见图 2.

表 1 HMDS 在不同 pH 时的降解动力学参数 ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

Tab. 1 Hydrolysis kinetics parameters of HMDS at different pH values ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

pH	水解动力学方程	k/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	R^2
7	$\ln C = -0.174t + 0.0335$	0.1740	4.0	0.9955
9	$\ln C = -0.126t + 0.108$	0.1260	5.5	0.9907
11	$\ln C = -0.0598t + 0.0288$	0.0598	11.6	0.9947
13	$\ln C = -0.0117t - 0.0122$	0.0117	59.2	0.9948

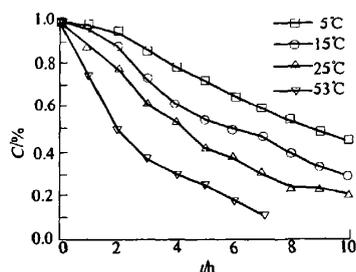


图 2 HMDS 在不同温度下的水解

Fig. 2 Hydrolysis of HMDS at different temperatures

由图 2 可以看出, 在同等条件下, HMDS 水解速率取决于体系的反应温度, 温度越高, 水解速率越大. 由于 HMDS 水解反应为吸热反应, 反应温度升高对水解反应有利. 经拟合得到不同温度下 HMDS 的水解动力学方程见表 2. HMDS 水解半衰期从 8.1 h ($5\text{ }^\circ\text{C}$) 缩短至 2.3 h ($35\text{ }^\circ\text{C}$), 水解速率增加约 3.5 倍. 在实验范围内, 温度每提高 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 水解速率提高 1.5 倍左右, 这与范特荷夫规则基本吻合.

表 2 HMDS 在不同温度时的水解动力学参数 (pH = 7)

Tab. 2 Hydrolysis kinetics parameters of HMDS at different temperatures (pH = 7)

$T/^\circ\text{C}$	水解动力学方程	k/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	R^2
5	$\ln C = -0.0858t + 0.0755$	0.0858	8.1	0.9923
15	$\ln C = -0.128t + 0.0668$	0.1280	5.4	0.9949
25	$\ln C = -0.174t + 0.0335$	0.1740	4.0	0.9955
35	$\ln C = -0.299t - 0.0226$	0.2990	2.3	0.9947

根据 Arrhenius 方程^[7-9], 对回归得到的不同温度 (T) 下的反应速率常数取对数 ($\ln k$), 作 $\ln k \sim 1/T$ 图, 见图 3, 两者呈较好的线性关系 (相关系数 $R = 0.991$), 由此得到 HMDS 水解速率与温度关系的表达式为 $\ln k = \frac{3.466 \times 10^3}{T} + 9.979$.

在 pH = 7 的条件下, HMDS 的水解活化能 (E_a) 为 $28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

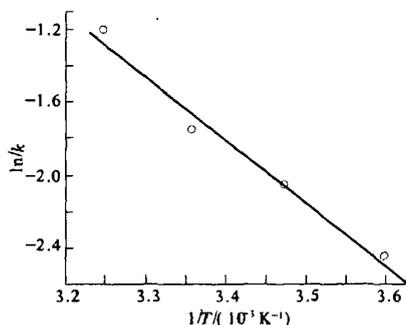


图3 Arrhenius 关系线性回归
Fig.3 Arrhenius linearity regression

3 结论

(1) HMDS 的水解符合一级反应, HMDS 在强碱性条件下比较稳定, 而在中性和弱碱性条件下易发生水解反应。

(2) 在 208 ~ 308K 的温度范围内, HMDS 的水解速率随温度的升高而加快. pH = 7 时水解速率常数与温度关系的表达式为 $\ln k = \frac{3.466 \times 10^3}{T} + 9.979$, 水解活化能为 $28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

参考文献:

- [1] 徐志栋, 王敏, 于涛, 等. 六甲基二硅氮烷的合成新方法[J]. 化学试剂, 1999, 21(3): 184 - 185.
- [2] 宋立贤, 杨现林, 刘敬兰, 等. 六甲基二硅氮烷合成新工艺[J]. 现代化工, 1997, (4): 27 - 28.
- [3] TAKAMIZAWA M, SHINOHARA T, TAKITA M. Method for the Preparation of Organosilylamines [P]. US:3927057, 1975 - 11 - 16.
- [4] 陈向前, 陈清, 陈晓红, 等. 六甲基二硅氮烷的合成研究. 浙江化工[J], 2003, 34(5): 7 - 8.
- [5] 杨克武, 莫汉宏, 安凤春, 等. 有机化合物水解的研究方法[J]. 环境化学, 1994, (3): 206 - 209.
- [6] 朱宪, 朱宁, 王振武, 等. 近临界水中薯蓣皂苷的水解反应[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(6): 502 - 506.
- [7] 张欢欢, 陈丰秋, 詹晓力, 等. 分子筛催化葡萄糖水解的宏观动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(4): 335 - 338.
- [8] 徐艳, 吴英远, 张毅民, 等. 草酸二乙酯水解宏观动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(3): 216 - 227.
- [9] 周彩荣, 石晓华, 王海峰, 等. 甲基磺酸亚锡合成反应动力学研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2007(3): 110 - 115.

Study on Hydrolysis Kinetics of Hexamethyldisilazane

WANG Liu - cheng, WU Hong - qi, LI Lei, ZHAO Jian - hong, SONG Cheng - ying

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Hydrolysis kinetics of hexamethyldisilazane (HMDS) was studied through gas chromatogram at various pH values and temperatures. The results show that the kinetic process of HMDS can be described by the first - order reaction, the hydrolysis rate reduced with the rising pH value in the range of pH = 7 to pH = 13. In addition, the higher temperature was helpful to the hydrolytic process between 208 K and 308 K, the hydrolysis rate increased with the rise of temperature, the activation energy of HMDS hydrolysis was $28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ when pH = 7.

Key words: hexamethyldisilazane; hydrolysis; kinetics