

# 甲基二氯硅烷甲醇醇解产物含量的红外与核磁共振分析\*

胡碧茹 宋永才 冯春祥

(国防科学技术大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

**摘要** 本文对二甲苯溶剂中  $\text{MeSiHCl}_2$  和甲醇的反应产物  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  及  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  作了红外和核磁共振分析, 结果表明: 以红外谱图中  $\text{Si-H}$  和苯环吸收带作为含量分析谱带, 采用比例法, 借助工作曲线, 可确定反应产物的含量。亦可以通过对各组分处于不同化学位移下质子的核磁共振分析, 采用归一化法, 经过换算测定反应产物混合液中各组份含量。两种测定方法均简便快捷, 并对两法的测定结果作了分析比较。

**关键词** 甲基二氯硅烷, 甲基三甲氧基硅烷, 多组分红外光度法, 核磁共振定量分析

**分类号** TQ51

## The Analysis of IR and $^1\text{H-NMR}$ for the Concentration of the Alcoholysis Products of $\text{MeSiHCl}_2$

Hu Biru Song Yongcai Feng Cunxiang

(Department of Materials Engineering & Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

**Abstract** In this paper, the alcoholysis products synthesized by  $\text{MeSiHCl}_2$  and  $\text{MeOH}$  in xylene are examined by IR and  $^1\text{H-NMR}$ . The results indicated that the concentration of each composition can be calculated using the  $\text{Si-H}$  bond and phenyl group absorption peak as spectrum-band of quantitative analysis through the calibration curve and the scaling method in the IR analytical means, and also it can be established using the normalization method through the analysis of the different chemical shift proton H and a series of quantitative analytic calculations in  $^1\text{H-NMR}$ . Both methods are simple and rapid. The results of the two methods are compared.

**Key words**  $\text{MeSiHCl}_2$ ,  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ , IR photometric method of multicomponents, quantitative analysis of  $^1\text{H-NMR}$ .

甲基二甲氧基硅烷( $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ )含有可水解的硅甲氧基和活泼的硅氢键, 通过硅氢键与一系列烯类单体在铂催化剂存在下发生硅氢加成反应, 可引入不同的官能团, 得到各种硅烷偶联剂<sup>[1]</sup>或有机硅改性聚醚密封胶的基础胶<sup>[2]</sup>。因此, 甲基二甲氧基硅烷具有十分重要的应用价值, 是倍受重视的有机硅中间体。

在以  $\text{MeSiHCl}_2$  和甲醇为原料, 二甲苯作溶剂合成甲基二甲氧基硅烷时, 所得反应产物混合液由  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 、二甲苯三种物质组成<sup>[3]</sup>。对反应产物含量的分析, 监控主产物含量, 是进一步优化合成工艺的重要前提。在混合液中,  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  的沸点(61 ℃)和  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  的沸点(103 ℃)虽相差较大, 但由于二者化学性质较不稳定, 受热时易于水解并缩聚, 用精密分馏或化学分析方法难以进行定量分析。从色谱图中虽能测得各峰峰面积大小, 但由于文献上没有上述各物质的校正因子记载, 并且难于找到  $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{H}$  和  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  的标样, 因此难以借助色谱来进行定量分析。但在混合液的红外光谱带中, 甲基二甲氧基硅烷的  $\text{Si-H}$  吸收峰在  $2100\text{ cm}^{-1}$  处, 二甲苯的苯环振动吸收峰在  $1600\text{ cm}^{-1}$  处都不受别的谱带影响, 因此可作为它们各自的含量分析谱带。另外还考虑到  $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{H}$  和  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  中,  $\text{Si-H}$  和两个  $\text{Si-CH}_3$  氢由于化学环境不同, 在核磁共振谱图中化学位移也将不同, 因此也可用核磁共振对之进行定量分析。

## 1 实验

\* 1999年2月5日收稿

第一作者: 胡碧茹, 女, 1972年生, 讲师

## 1.1 实验仪器

日立 270-30 型红外分光光度计, 瑞士 BRUKE 公司 AC-80 型核磁共振仪

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 红外和核磁共振分析

在一定反应条件下合成甲基二甲氧基硅烷, 反应完毕, 将混合液作红外分析和核磁共振分析。其中红外分析是采用 KBr 压片涂膜。

$^1\text{H-NMR}$  以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 为溶剂, 以氘代信号为溶剂参考标准。

谱仪频率: 80.131MHz, 谱宽: 1121.076Hz。

### 1.2.2 红外光谱法测定 $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{H}$ 的工作曲线

将不同摩尔比的  $\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}$  和二甲苯, 以四氯化碳作溶剂配成一系列的标准溶液, 作红外光谱分析, 求出不同摩尔比条件下的  $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{C}_6\text{H}_6}$  的比值, 再以  $m_{\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}}/m_{\text{C}_8\text{H}_{10}}$  作横坐标,  $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{C}_6\text{H}_6}$  作纵坐标, 绘制工作曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外定量分析

在  $\text{MeSiHCl}_2$  甲醇解反应过程中, 以二甲苯作溶剂时, 控制一定的实验条件, 可抑制众多副反应的发生, 使反应副产物减少, 所得反应混合液仅由  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 、二甲苯三种物质组成<sup>[3]</sup>。图 1 是反应混合液的部分红外谱图。

由图 1 看出, 甲基二甲氧基硅烷的 Si-H 伸展振动吸收峰在  $2100\text{cm}^{-1}$  处, 二甲苯的苯环振动吸收峰在  $1600\text{cm}^{-1}$  附近, 都不受别的谱带的影响, 可分别作为甲基二甲氧基硅烷和二甲苯的含量分析谱带。红外光谱的定量分析原理基于朗伯-比尔定律, 即在某一波长的单色光, 吸光度与物质的浓度呈线性关系, 根据测定吸收峰尖处的吸光度  $A$  来进行定量分析, 用工作曲线来求含量。吸光度的测量通常采用比例法<sup>[4]</sup>。由于反应产物混合液不能进行很好地分离, 而其中溶剂二甲苯的量是已知的, 若能得知混合液中  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  相对于二甲苯的量, 则能方便地求出  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  的含量。因此需作出甲基二甲氧基硅烷和二甲苯的吸光度比值与浓度比值的工作曲线。由于无  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  标样, 仅有  $\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}$  样品, 考虑两种物质结构相似, Si-H 吸收峰不受别的谱带影响, 可用  $\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}$  代替  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  作出该曲线。图 2 即为  $\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}$  在  $2100\text{cm}^{-1}$  处吸光度与二甲苯在  $1600\text{cm}^{-1}$  附近吸光度之比值对其浓度比值的曲线。

从上图看出, 吸光度比值与摩尔比基本成正比关系, 将反应产物混合液作红外分析求出  $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , 根据以上曲线便可得知  $m_{\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}}/m_{\text{C}_8\text{H}_{10}}$ , 将它视作  $m_{\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}}/m_{\text{C}_8\text{H}_{10}}$ , 从而可求出  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  相对于二甲苯的重量。由于溶剂二甲苯的量是已知的, 因此相应便可得知反应产物混合液中  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  的重量。也可求得除去溶剂后  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  占醇解总产物的百分含量。

### 2.2 核磁共振定量分析

由定性分析<sup>[3]</sup>可知, 反应混合液中的三种物质 ( $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 、二甲苯) 中, 有处于不同化学环境的氢, 在核磁谱图中有各自的特征峰作定量分析用。对反应混合物

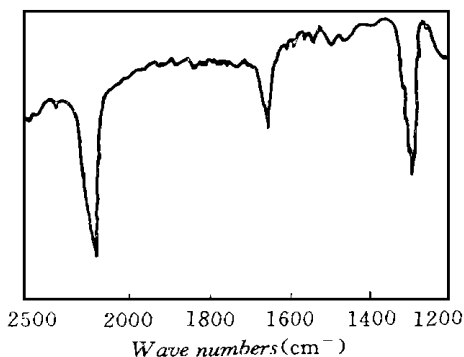


图 1 反应产物混合液的红外光谱图片断  
Fig. 1 IR spectra of the products

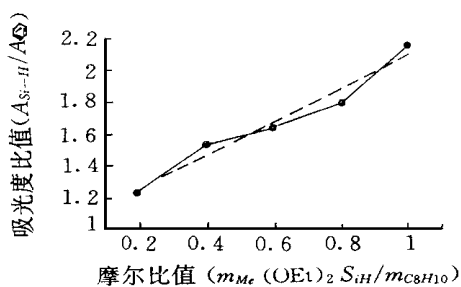


图 2 红外光谱比例法测定  $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{H}$  的工作曲线

Fig. 2 The calibration curve for determination of  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  with scaling method of IR

液作<sup>1</sup>H-NMR分析,谱图如图3所示,图中各峰归属见表1。

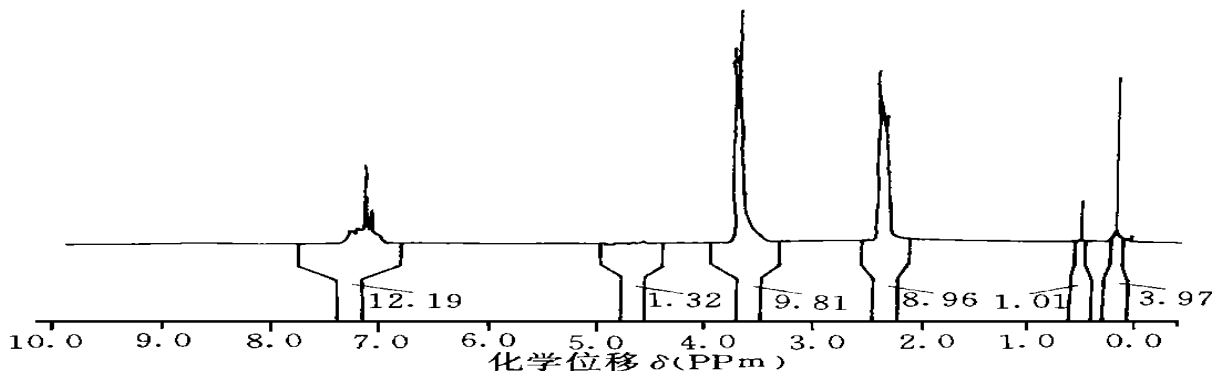


图3 反应混合液样品的<sup>1</sup>H-NMR图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of the products

表1 反应混合液的<sup>1</sup>H-NMR图谱峰归属

Tab. 1 Chemical shift data for different parton H

位置(ppm)	结构
6.8~7.4, 2.2~2.5	二甲苯的H峰
4.4~4.7	Si-H
3.6~3.7	Si-OCH <sub>3</sub> 氢峰
0.3~0.5	CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 中的 Si-CH <sub>3</sub> 氢峰
0.1~0.2	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH 中的 Si-CH <sub>3</sub> 氢峰

由谱峰归属可知,在混合物的<sup>1</sup>H-NMR谱上能检测出Si-H、Si-CH<sub>3</sub>、Si-OCH<sub>3</sub>结构。并且甲基二甲氧硅烷和甲基三甲氧基硅烷中Si-CH<sub>3</sub>的谱峰能分开。适合于用作对它们的含量分析。

由核磁共振的定量分析<sup>[5]</sup>可知,各组分的摩尔数比值应为单位质子的积分面积之比,而后者可在谱图上直接测定。Me(O Me)<sub>2</sub>SiH、MeSi(O Me)<sub>3</sub>和二甲苯这三种物质,前两种物质的Si-CH<sub>3</sub>在<sup>1</sup>H-NMR图谱中的谱峰能分开,二甲苯苯环上的4个H在7.3~7.5ppm处有明显、清晰的峰,因此这三种物质的摩尔数*m*之比就是这三种物质中不同质子的单位积分面积*S*之比。即 $m_{Me(O Me)_2SiH} : m_{MeSi(O Me)_3} : m_{C_8H_{10}} = S_{Me(O Me)_2SiH} / 3 : S_{MeSi(O Me)_3} : S_{C_8H_{10}}$ ,以此为基础便可对这三种物质进行含量测定。

设*m*<sub>1</sub>、*m*<sub>2</sub>、*m*<sub>3</sub>分别为Me(O Me)<sub>2</sub>SiH、MeSi(O Me)<sub>3</sub>和二甲苯的摩尔数,*P*<sub>1</sub>、*P*<sub>2</sub>、*P*<sub>3</sub>分别为其摩尔分数,*M*<sub>1</sub>、*M*<sub>2</sub>、*M*<sub>3</sub>分别为其摩尔质量,*S*<sub>1</sub>、*S*<sub>2</sub>、*S*<sub>3</sub>为单位质子的积分面积,则这三种物质的摩尔数之比为:  
 $m_1 : m_2 : m_3 = S_1 : S_2 : S_3$ 。

各自的摩尔分数*P*<sub>*i*</sub>和重量百分含量*W*<sub>*i*</sub>分别为

$$P_i = \frac{m_i}{m_i} \quad W_i = \frac{P_i M_i}{P_i M_i} \times 100\%$$

由于溶剂二甲苯的量已知,则除去二甲苯的含量,可求出醇解后Me(O Me)<sub>2</sub>SiH、MeSi(O Me)<sub>3</sub>占醇解总产物的重量百分含量,表2即为同一反应条件下醇解产物的重量百分含量。

表2 醇解产物百分含量表\*

Tab. 2 The concentration of each alcoholysis product

序号	1		2		3		4		5	
含量	W <sub>1</sub> (%)	W <sub>2</sub> (%)	W <sub>1</sub> (%)	W <sub>2</sub> (%)	W <sub>1</sub> (%)	W <sub>2</sub> (%)	W <sub>1</sub> (%)	W <sub>2</sub> (%)	W <sub>1</sub> (%)	W <sub>2</sub> (%)
	72	28	74	26	78	22	73	27	77	23

W<sub>1</sub>(%): Me(O Me)<sub>2</sub>SiH 含量; W<sub>2</sub>(%): MeSi(O Me)<sub>3</sub> 含量

### 2.3 IR和NMR定量结果比较

从上述分析可知,通过IR和NMR定量分析的方法均可计算出醇解产物中各组分含量,且各有其

特点。反应产物混合液有  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 、二甲苯三种物质。红外分析法利用红外谱图中  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  中 Si-H 和溶剂二甲苯中苯环吸收峰作为含量分析谱带; NMR 分析方法, 利用  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  中 Si-CH<sub>3</sub> 氢峰和  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  中 Si-CH<sub>3</sub> 氢峰、溶剂中的苯环氢吸收峰作为含量分析谱带。在同一反应条件下实验, 用两种分析方法对醇解产物含量进行计算, 其结果列于表 3 所示。

表 3 用 IR 和 NMR 进行定量分析结果比较\*

Tab. 3 The comparison of quantitative results between IR and NMR

序号	NMR					IR		
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	W <sub>1</sub> %	W <sub>2</sub> %	A	W <sub>1</sub> %	W <sub>2</sub> %
1	1.350	0.303	3.072	78	22	1.66	72	28
2	1.310	0.363	2.725	74	26	1.60	68	32
3	1.350	0.303	3.072	78	22	1.66	72	28
4	1.336	0.313	3.055	77	23	1.64	71	29
5	1.323	0.327	2.552	76	24	1.62	70	30

$$*A: A_{\text{Si-H}}/A_{\Delta}$$

上述结果表明, 五次重复实验条件下, 两种分析方法所得结果均在一定范围内: NMR 法中  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  百分比含量在 74% ~ 78% 之间, IR 法中,  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  百分比含量在 68% ~ 72% 之间, 说明两种方法的精密度较高。将 NMR 和 IR 法比较, 后者分析所得主产物  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  含量总是小于前者分析所得含量。这可能是由于 IR 分析中, 工作曲线本身有一定的误差, 它的制作并非借助  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ , 而是利用  $\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}$  代替所得。但从总的的数据结果来看, 还是可确定出醇解产物含量。因此两种定量分析方法均适宜用于醇解产物定量分析, 若 IR 分析中, 能获得  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  标样来作出工作曲线, 误差将会更小。

至于该测试方法的准确度, 应用已知量的样品进行测定来检验, 但由于无法得到反应产物混合液中  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  纯样, 不能进行验证实验。基于两种方法的对比测试结果较为接近, 因此可将它们作为醇解产物的含量分析手段。

### 3 结论

本文借助 IR 和 <sup>1</sup>H-NMR 方法对反应混合液进行定量分析, 在 IR 分析法中, 采用谱图中  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  中 Si-H 和二甲苯中苯环吸收峰作为含量分析谱带, 以  $\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}$  代替  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  作  $A_{\text{Si-H}}/A_{\Delta} \sim m_{\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiH}}/m_{\text{C}_8\text{H}_{10}}$  工作曲线, 经计算可求得混合液中各产物含量。在 NMR 分析方法中, 通过对混合液中三种物质  $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  和二甲苯中的不同质子类型 ( $\text{Me}(\text{OMe})_2\text{SiH}$  中的 Si-CH<sub>3</sub> 氢、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  中的 Si-CH<sub>3</sub> 氢、二甲苯苯环上的氢) 的积分面积比值, 经一系列的计算可求出混合液中各醇解产物含量。两种测定方法均简便快捷。

### 参考文献

- 1 晨光化工研究院有机硅编写组. 有机硅单体及聚合物. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 2 奥野英一. 日本接着协会志. 1993 29(3): 30 ~ 35
- 3 胡碧茹. 国防科技大学五系硕士学位毕业论文, 1997
- 4 沈淑娟. 波谱分析的基本原理及应用. 北京: 高等教育出版社: 1988
- 5 H. H 威拉德. 仪器分析法, 北京: 机械工业出版社, 1982