

二硅烯异构化反应的理论研究——从头算水平上的动力学、热力学分析

居冠之* 马万勇 邓从豪

(山东大学理论化学研究所, 济南)

本文在从头算水平上计算了二硅烯 $\text{HXS}i=\text{SiH}_2$ ($X=\text{H}, \text{D}$) 异构化反应的反应物、产物及过渡态构型的能量、谐振动频率和反应活化能等, 又计算了反应的热力学函数变化, 平衡常数及速率常数。结果表明, 该异构化反应是放热的, 且可自发进行。结论与 Newman 的实验事实相符合。值得注意的是, 零点能校正对该异构化反应的计算有改进。

1972 年 Roark 等^[1]在热分解实验中发现了硅硅双键的存在。后来 West 等^[2,3]又首次合成了大取代基的二硅烯。含硅硅双键的最简单的分子是无取代基的乙硅烯 ($\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$)。研究表明^[4-8]乙硅烯不如它的异构体甲硅烷基亚硅基 (HSiSiH_3) 稳定。目前, 尽管乙硅烯尚不稳定, 但实验上已确定它作为反应中间体而存在^[9]。Newman^[9]由实验研究 SiH_4 分解的动力学机理时, 指出反应:



是中间反应步骤。Krogh-Jespersen^[5,6]曾计算了反应物、产物和过渡态的几何构型及反应活化能。本文在重新优化几何构型后计算了它们的振动频率、反应热、平衡常数和速率常数, 对该反应进行的动力学、热力学分析, 迄今为止还未见到有关的文献报道。

计算方法简介

用 SCF MO *ab initio* 方法 (Gaussian 80 程序), 基于 3-21 G 劈裂价层基组优化了反应物、产物及过渡态的几何构型。在最优构型下计算了它们的能量, 并用经典力学方法^[10]计算了谐振动频率 (IMSPAK 程序)。进而用 Eyring 的过渡态理论^[11]和统计力学方法^[12]计算了反应的 Δ 因子、速率常数、热力学函数变化及平衡常数等。全部计算在本校 M 340 机上完成。

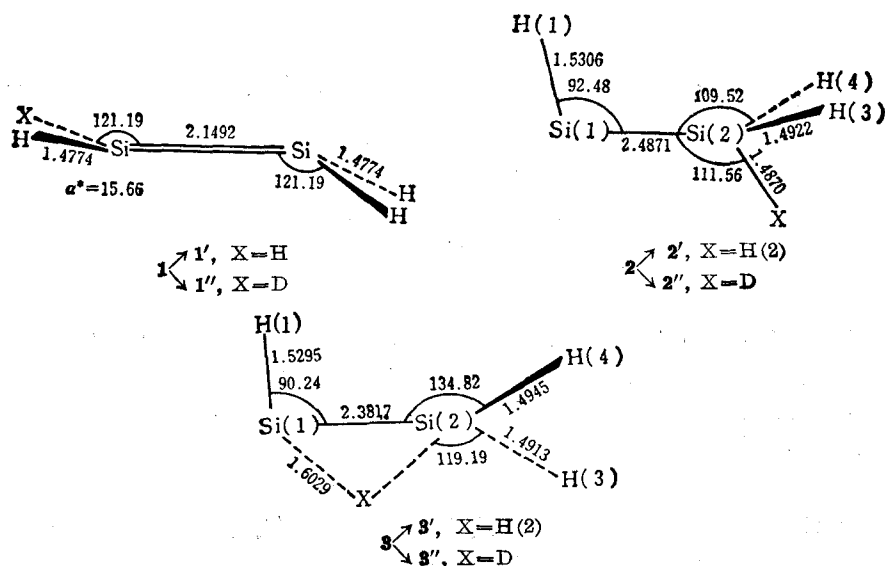
结果与讨论

优化的平衡几何构型 反应物 **1**、产物 **2** 和过渡态 **3** 的单重基态平衡几何构型见图式 1。

平衡几何构型 **1'** 具有 C_{2v} 对称性, **2'** 具有 C_s 对称性, 这与文献 [6] 一致。氘取代氢后虽然分子构型不变 (D 和 H 具有相同电子结构), 但对称性消失了。由图式 1 看, 产物的 Si Si 键长比反应物的键长大了 0.338 Å, 这说明从反应物到产物 Si Si 键减弱。3 的 Si Si 键长比其产物短, 即为紧过渡态。

平衡构型下的原子净电荷分布及键级 由 Mulliken 布居分析, 得到分子平衡几何构型下的电荷分布和键级 (见表 1, 2)。

由表 1 看出产物中 Si(1)、Si(2) 所带电荷分别比反应物上对应原子所带电荷少, 产物中 H



图式 1 HF/3-21G 优化的平衡几何构型

键长单位为 Å, 键角单位为度; Si(*j*)、H(*j*), *j* 为原子编号; α^* 为扭转角[即 SiSi 轴同 SiHH(X) 平面的夹角]

表 1 最优构型的原子净电荷分布

原子	1	3	2
Si	0.2659	0.2352	0.3324
Si	0.2659	0.5082	0.3455
H	-0.1329	-0.1871	-0.2201
X	-0.1329	-0.2362	-0.1576
H	-0.1329	-0.1591	-0.1501
H	-0.1329	-0.1610	-0.1501

表 2 最优构型下的键级

1		2		3	
原子对	键 级	原子对	键 级	原子对	键 级
SiSi	1.1165	Si(1)Si(2)	0.1487	Si(1)Si(2)	0.4524
SiH(X)	0.7348	Si(1)H(1)	0.6124	Si(1)H(1)	0.5115
		Si(1)X	0.4179	Si(2)X	0.6969
		Si(2)H(3)	0.6647	Si(2)H(3)	0.6873
		Si(2)H(4)	0.6480	Si(2)H(4)	0.6871

原子带的电荷比反应物中该原子电荷多, 这说明产物中 SiH 键极性增强. 由表 2 看, 反应物中 SiSi 键级是产物中 SiSi 键级的两倍多, 这反映了 **1** 中 SiSi 键的双键性质, **2** 中的 SiSi 键为单键.

反应物、产物及过渡态的相对能量和反应势垒 我们通过优化的平衡几何构型, 得到 **1**、**2**、**3** 的相对能量和活化垒, 并与文献[6—8]作了比较, 见表 3、4.

由表 3 看出, 产物 **2** 是比反应物 **1** 更稳定的异构体, 这与前人的结论一致^[6-8]. 由表 4 看,

表 3 反应物、产物、过渡态的相对能量(kJ/mol)

化合物	E_{rel}	E_{rel}^*		$E_{\text{rel}}^{[7]}$	$E_{\text{rel}}^{[6]}$	$E_{\text{rel}}^{[8]}$
		X=H	X=D	HF/6-31G*	HF/6-31G	HF/10s6 p2d
1	0.29	1.28	1.76	11.70	10.04	23.44
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	93.39	86.63	88.59		86.22	

* 零点能校正的相对能量。

表 4 反应的活化能(kJ/mol)

计算方法	HF/3-21G	HF/3-21G*		HF/6-31G ^[7]	HF/6-31G ^[6]	HF/6-31G ^[8]
		X=H	X=D			
正反应	93.08	85.34	86.80	88.73	82.87	76.17
逆反应	93.37	86.63	88.59	95.43		86.23

* 零点能校正的活化能。

正反应活化能高为 93.08 kJ/mol, 零点能校正使该反应能垒降低了约 8 kJ/mol, 这比 6-31 G 计算的结果^[8]还低, 因此零点能校正很有必要。

谐振动频率及反应的 A 因子和速率常数 反应物、产物及过渡态在平衡几何构型下的振动频率计算值列于表 5。

表 5 反应物、产物、过渡态的简正振动频率(cm^{-1})

1'	2'	3'	1''	2''	3''
2360	2304	2276	2353	2254	2276
2350	2252	2238	2344	2236	2237
2340	2236	2061	2308	2055	2061
2303	2055	1741	1687	1653	1249
993.8	1062	1047	970.4	1061	1046
921.7	996.5	1014	841.5	861.1	876.4
623.6	939.7	773.2	613.3	822.4	772.0
612.5	728.4	694.7	590.8	703.9	674.3
601.7	695.8	527.1	585.4	625.4	485.0
587.3	464.1	390.3	520.1	433.0	390.0
407.1	289.7	347.3	359.9	289.1	338.3
302.1	213.2	462.71	278.7	211.0	358.41

Gordon^[13] 和 Lischka^[8] 曾计算了 1'、2' 的振动频率, 结果比我们的计算值略大。但目前为止, 还没有看到过渡态的振动频率值的其他报道。从我们计算结果看, 过渡态确有一振动虚频率。由这些振动频率, 用统计热力学方法计算出反应物到过渡态的熵变, 进而用 Eyring 的过渡态理论求得反应的 A 因子和速率常数 k_r , 结果列于表 6。

由表 6 看, 反应中不管是 H 还是 D 的迁移, 反应能够明显进行需在 400 K 以上。相同温度下, H 比 D 更容易迁移。400 K 时, 零点能校正使速率常数提高了近一个数量级。反应温度越高, 速率常数越大, 反应进行得越快, 这证明了 Newman 的实验^[9] 在高温 (1035—1184 K) 下进行的事实。

反应的热力学性质 用统计热力学方法计算了反应 1'→2' 和 1''→2'' 的熵变、焓变、Gibbs 自由能变化、平衡常数和转化率(见表 7)。

表 6a $1' \rightarrow 2'$ 的动力学性质

$T(K)$	ΔS^\ddagger		k_T	k_T^*
	(J/mol·K)	log A		
100	-15.703	11.93	2.403(-37)	2.627(-33)
200	-19.829	12.02	5.527(-13)	5.779(-11)
300	-23.609	12.00	6.506(-5)	1.444(-3)
400	-26.789	11.96	6.578(-1)	6.726
500	-29.296	11.92	1.629(2)	1.406(3)
600	-31.263	11.90	6.407(3)	3.018(4)
800	-34.206	11.87	6.323(5)	2.022(6)
1000	-36.432	11.85	9.897(6)	2.508(7)
1200	-38.274	11.83	6.132(7)	1.331(8)

* 零点能校正结果; k_T 的单位为 s^{-1} .表 6b $1'' \rightarrow 2''$ 的动力学性质

$T(K)$	ΔS^\ddagger		k_T	k_T^*
	(J/mol·K)	log A		
100	-22.960	11.55	1.004(-37)	1.890(-34)
200	-27.878	11.60	2.100(-13)	9.112(-12)
300	-32.00	11.56	3.371(-5)	2.928(-4)
400	-35.202	11.52	0.2392	1.576
500	-37.642	11.49	5.969(1)	2.679(2)
600	-39.571	11.46	2.359(3)	8.290(3)
800	-42.522	11.44	2.323(5)	5.961(5)
1000	-44.823	11.41	3.600(6)	7.652(6)
1200	-46.791	11.39	2.208(7)	4.138(7)

* 零点能校正结果; k_T 的单位为 s^{-1} .表 7a 反应 $1' \rightarrow 2'$ 的热力学性质

$T(K)$	ΔS	ΔH	ΔH^*	ΔG	ΔG^*	K	K^*	C	C^*
100	10.22	-0.170	-1.166	-1.191	-2.187	4.188	13.87	80.72	93.28
200	12.20	0.100	-0.896	-2.340	-3.336	4.083	7.43	80.32	88.14
300	11.93	0.023	-0.973	-3.555	-4.549	4.156	6.196	80.61	86.1
400	11.29	-0.198	-1.195	-4.717	-5.713	4.126	5.566	80.49	84.77
500	10.83	-0.406	-1.402	-5.817	-6.814	4.052	5.149	80.21	83.74
600	10.56	-0.551	-1.547	-6.889	-7.885	3.975	4.854	79.90	82.92
800	10.39	-0.667	-1.663	-8.977	-9.973	3.854	4.476	79.40	81.74
1000	10.41	-0.647	-1.643	-11.05	-12.05	3.778	4.258	79.07	80.98
1200	10.48	-0.570	-1.567	-13.14	-14.14	3.731	4.123	78.86	80.48

* 零点能校正结果. ΔS 单位为 J/mol·K, ΔH 、 ΔG 单位为 kJ/mol.表 7b 反应 $1'' \rightarrow 2''$ 的热力学性质

$T(K)$	ΔS^*	ΔH	ΔH^*	ΔG	ΔG^*	K	K^*	C	C^*
100	4.055	-0.190	-1.667	-0.596	-2.073	2.046	12.09	67.17	92.36
200	5.428	-0.007	-1.485	-1.093	-2.570	1.929	4.689	65.86	82.42
300	5.106	-0.093	-1.570	-1.625	-3.102	1.918	3.467	65.73	77.61
400	4.620	-0.262	-1.739	-2.110	-3.588	1.886	2.940	65.35	74.62
500	4.311	-0.400	-1.878	-2.555	-4.032	1.849	2.637	64.90	72.51
600	4.164	-0.481	-1.958	-2.978	-4.453	1.816	2.442	64.49	70.95
800	4.135	-0.496	-1.973	-3.804	-5.282	1.771	2.212	63.91	68.86
1000	4.231	-0.407	-1.885	-4.641	-6.119	1.747	2.086	63.60	67.60
1200	4.344	-0.286	-1.763	-5.495	-6.973	1.735	2.011	63.43	66.79

* 零点能校正后的结果, ΔS 单位为 J/mol·K, ΔH 、 ΔG 单位为 kJ/mol.

由该表可知,零点能校正使 ΔH 、 ΔG 有较大变化, K^* 、 O^* 较 K 、 O 有不同程度地增加,零点能校正使 H 迁移的异构化反应在 200—300 K, 由吸热变为放热。由于零点能校正后, **2'** 比 **1'** 能量更低的缘故。不论 H 迁移还是 D 迁移, 反应的自由能变化均为负值, 即反应 **1**→**2** 的正反应方向能自发进行, 这有力地支持 Newman 的反应机理。反应温度越低, 反应转化率越大。相同条件下, H 比 D 迁移得更快更完全, 这是由于 D 的质量大引起的。因此, 反应温度越高反应进行得越快, 而反应温度越低反应进行得越完全。综合两种因素, 选择合适的高温对反应有利。

参 考 文 献

- [1] Roark, D. N.; Peddle, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 5837.
- [2] West, R.; Fink, M. J.; Michl, J., *Science*, **1981**, *214*, 1343.
- [3] Raab, G.; Michl, J., *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 419.
- [4] Poirier, R. A.; Goddard, J. D., *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *80*, 37.
- [5] Krogh-Jespersen, K., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 1492.
- [6] Krogh-Jespersen, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *93*, 327.
- [7] Krogh-Jespersen, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 537.
- [8] Lischka, H.; Kohler, H. J., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *85*, 467.
- [9] Newman, C. G.; Oneal, H. E.; Ring, M. A.; Leska, F.; Shipley, N., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1979**, *11*, 1167.
- [10] Wilson, E. B., "Molecular Vibration", McGraw-Hill, New York, **1955**.
- [11] Eyring, H.; Glasstone, S.; Laidler, K. J., "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York, **1941**.
- [12] Hill T. L., "Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley Publishing Company, INC. New York, **1960**.
- [13] Gordon, M. S.; Truong, T. N.; Bonderson, E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1421.

Theoretical Study on the Singlet Disilene-Silylsilylene Isomerization—Analyse for Dynamics and Thermodynamics at *ab initio* Level

Ju, Guan-Zhi* Ma, Wan-Yong Deng, Cong-Hao

(Theoretical Chemistry Institute of Shandong University, Jinan)

Abstract

The title isomerization of disilene, $\text{HXS}i=\text{SiH}_2$ ($X=\text{H}, \text{D}$), has been studied at *ab initio* level. The energies of reactant, product, and transition state, their harmonic vibrational frequencies, and barrier energy have been calculated. Then, the change in thermodynamic functions, equilibrium constant, and rate constant for the isomerization reaction have been computed. The result shows that the reaction is exothermic, and spontaneous. The conclusion is in good agreement with Newman's experiment. It is noteworthy that the zero-point energy correction can improve the results obviously, so it is necessary to consider the correction for the isomerization reaction.