

二硅烯化合物顺反异构化过渡态动力学参数的计算

居冠之* 杨玉伟

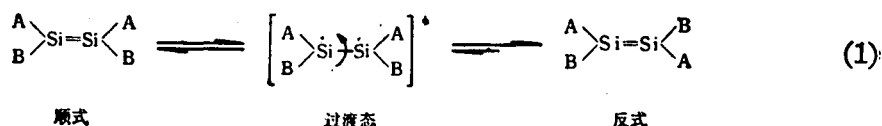
(山东大学理论化学研究室, 济南)

本文介绍了过渡态理论对双键取代物顺反异构化过程的处理方法, 计算了 1, 2-二叔丁基-1, 2-二苯基二硅烯、1, 2-二[二(三甲硅基)]-氨基-1, 2-二苯基二硅烯和 1, 2-二甲基-1, 2-二苯基二硅烯等化合物的顺反异构化的活化熵变 ΔS^\ddagger 和相应过程的 Arrhenius A 因子。前两个化合物的计算结果与 West^[3] 的实验值符合得很好。后一个化合物, 尚未见到动力学实验结果的报道。本文指出了这类化合物构型熵贡献的重要性。

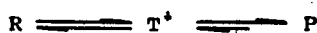
已有的几个二硅烯稳定化合物的合成^[1], 对有机硅化学、重元素多重键化学的发展起了推动作用, 引起了合成化学、理论化学界的极大兴趣^[2]。1985 年 West 报道了两个二硅烯稳定化合物的顺反异构化动力学的实验结果^[3]; Morokuma^[4] 计算了亚甲硅基—SiH₂ 二聚反应生成二硅烯 H₂Si=SiH₂ 的势能面。但对二硅烯化合物顺反异构化过程, 尚未见到任何动力学的理论计算。

顺反异构化过程的动力学理论分析, 应首先计算出顺反异构化势能面。在其势能面上, 解该体系的核运动 Schrödinger 方程, 从而计算反应截面、速率常数等等。目前, 用量子力学方法解这种复杂体系, 可能性很小。只能求助于 Eyring 过渡态理论^[5] (绝对反应速度理论)。它要求量子化学提供过渡态 (活化配合物) 的性质, 如鞍点位置、高度和曲率等。象 1, 2-二叔丁基-1, 2-二苯基二硅烯这种大取代基化合物, 用量子化学精确计算上述物理量亦颇不容易。故仿照 Benson^[6a, 6b], 对二硅烯化合物顺反异构化反应, 进行简化的过渡态理论计算。

顺反异构化反应是简单的单分子反应, 其机理一般可表示为:



简记为:



处于过渡态时, 两个键合的亚甲硅基平面互相垂直, 反应坐标是两端亚甲硅基平面关于 Si—Si 键轴的回摆 (torsion) 运动。过渡态没有 π 轨道重叠, 可认为是双自由基。它可以有电子的单重态或三重态, 这两种态的能量相差不大^[2], 是否都可能参与反应, 依实验条件而定。

设反应物 R 和过渡态 T^\ddagger 间达到热力学平衡, 则

$$K^\ddagger = [T^\ddagger] / [R] \quad (2)$$

K^\ddagger 为反应物生成过渡态的平衡常数。忽略逆反应, 异构化速率为

$$d[P]/dt = -d[R]/dt = k^+ K^+ [R] \quad (3)$$

其 k^+ 为过渡态转变为产物的速率常数。于是顺反异构化速率常数 k_r 可定义为

$$k_r = k^+ K^+ \quad (4)$$

仿照 Eyring^[5], 经过推导, k_r 可表示为

$$k_r = (kT/h) e^{4S^+/R} e^{-\Delta H^+/RT}$$

当实验活化能 E_a 表示为

$$E_a = \Delta H^+ + RT \quad (5)$$

则上式为

$$k_r = (ekT/h) e^{4S^+/R} e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

与 Arrhenius 速率常数公式比较, 可将 A 因子表示为

$$A = (ekT/h) e^{4S^+/R} \quad (7)$$

其中 $4S^+$ 为过渡态熵与反应物熵之差, 即活化熵。

根据统计力学^[7], 任何物质(包括反应物和过渡态-活化配合物^[8])的熵 $S_{\text{总}}$ 可表示为

$$S_{\text{总}} = S_{\text{Tr}} + S_{\text{v}} + S_{\text{R}} + S_{\text{e}} + S_{\text{c}} \quad (8)$$

其中 S_{Tr} 为平动熵、 S_{v} 为振动熵、 S_{R} 为转动熵、 S_{e} 为电子贡献熵、 S_{c} 为构型熵。于是, 顺反异构化过程的活化熵 ΔS^+ 为

$$\Delta S^+ = S_{\text{总}}^{\ddagger} - S_{\text{总}} \quad (9)$$

对于电子绝热过程, 可忽略 S_{e} 。在顺反异构化过程中, 平动熵不变, 二硅烯母体过渡态的 Si—Si 键长较之顺式 Si=Si 键长变化不大, 取代基中各键长基本不变, 整体转动熵 S_{R} 亦可认为不变。

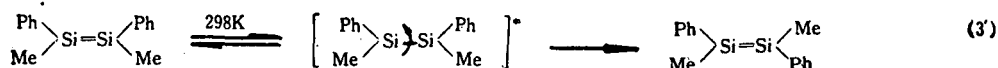
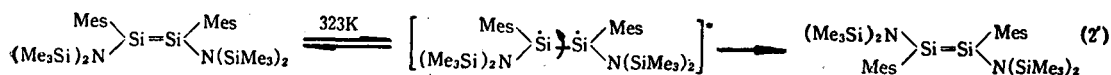
振动熵的处理原则是: 在反应过程中, 考虑分子结构变化大的部分而引起的振动熵变大者, 否则忽略之。现以 1, 2-二叔丁基-1, 2-二苯基二硅烯为例, 该化合物的 198 个振动自由度可分为键伸缩、变形和受阻内旋转等类型。某些伸缩振动, 如苯基及叔丁基中的 C—C 和 C—H 伸缩频率, 在异构化过程中变化不大, 忽略之, 其中变化较大者主要是二硅烯母体中 Si—Si 键, 其次是与二硅烯母体相连的 Si—C 伸缩。对于受阻内旋转^[6,7,9], 主要考虑两个 Si 原子及取代基在反应过程中由于 Si—Si 双键扭转, 造成的回摆运动(反应坐标)引起的熵变, 其次是两个苯基在顺反异构化过程中, 受阻内旋转能垒变化引起的熵变。其他变形振动皆可忽略。

关于构型熵 S_{c} , 主要考虑与二硅烯母体相连的基团。顺式时, 苯基和叔丁基的旋转受到限制, 过渡态时, 两端两个含亚甲硅基的平面互相垂直, 可认为其亚甲硅基上的取代基能自由旋转, 使过渡态的构型熵增加。此外, 是过渡态时对映异构体数增加而引起的熵变。

计算结果和讨论

用上述处理方法计算了下列顺反异构化反应的活化熵 ΔS^+ 和 A 因子等。





其中 Mes 为莱基 (2, 4, 6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

对反应(1'), 反应坐标 $\tilde{\nu}_{\text{tor}} = 56.1 \text{ cm}^{-1[10]}$, 对活化熵的贡献是 $\Delta S^\ddagger = -20.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $\text{Si}=\text{Si}(652 \text{ cm}^{-1})$ 变成 $\text{Si}-\text{Si}(470 \text{ cm}^{-1})^{[10,12]}$, $\Delta S^\ddagger = 1.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 莱基内旋转能垒变化 $8.37 \rightarrow 62.76 \text{ kJ}$, $\Delta S^\ddagger = -20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 莱基构型数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2$, $\Delta S^\ddagger = 11.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 对映异构体数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2$, $\Delta S^\ddagger = 5.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 叔丁基构型数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=3^4$, $\Delta S^\ddagger = 73.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 总活化熵 $\Delta S^\ddagger = 51.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $A_{353\text{K}} = (ekT/h)e^{4S^\ddagger/R} = 9.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\log A_{353\text{K}} = 16.0$, West^[2,3] 的实测值为 $\log A_{353\text{K}} = 15.7$.

对反应(2'), 反应坐标 $\tilde{\nu}_{\text{tor}} = 44.5 \text{ cm}^{-1[10]}$, $\Delta S^\ddagger = -21.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $\text{Si}=\text{Si}(652 \text{ cm}^{-1})$ 变成 $\text{Si}-\text{Si}(470 \text{ cm}^{-1})^{[10,12]}$, $\Delta S^\ddagger = 1.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 莱基内旋转能垒 $8.37 \rightarrow 62.76 \text{ kJ}$, $\Delta S^\ddagger = -22.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 对映异构体数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2$, $\Delta S^\ddagger = 5.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 莱基构型数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2$, $\Delta S^\ddagger = 11.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 三甲硅氨基构型数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2 \times 3$, $\Delta S^\ddagger = 30.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 总活化熵 $\Delta S^\ddagger = 4.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $A_{323\text{K}} = (ekT/h)e^{4S^\ddagger/R} = 3.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\log A_{323\text{K}} = 13.5$. West^[2,3] 的实测值为 $\log A_{323\text{K}} = 13.2$.

对反应(3'), 反应坐标 $\tilde{\nu}_{\text{tor}} = 77.5 \text{ cm}^{-1[10]}$, $\Delta S^\ddagger = -16.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $\text{Si}=\text{Si}(652 \text{ cm}^{-1})$ 变为 $\text{Si}-\text{Si}(470 \text{ cm}^{-1})^{[10,12]}$, $\Delta S^\ddagger = 1.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 苯基内旋转能垒 $8.37 \rightarrow 62.76 \text{ kJ}$, $\Delta S^\ddagger = -22.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 对映异构体数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2$, $\Delta S^\ddagger = 5.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 苯基构型数变化 $n=1 \rightarrow n^\ddagger=2$, $\Delta S^\ddagger = 11.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 总活化熵 $\Delta S^\ddagger = -20.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $A_{298\text{K}} = (ekT/h)e^{4S^\ddagger/R} = 1.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. $\log A_{298\text{K}} = 12.2$.

由以上计算结果看出, 活化熵变和 A 因子的计算值与 West 的实测结果符合得较好. 该两反应的计算值皆比实验结果高, 可能是忽略了 $\text{C}-\text{Si}=\text{C}-\text{Si}-$ 振动模式的频率变化所致. 根据烯烃顺反异构化的计算结果, 由 $\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}-$, 在 600 K 下, 引起 ΔS^\ddagger 变化约为 $-1.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1[11]}$, 若用量子化学进一步计算与硅烯相连的 $\text{C}-\text{Si}$ 单键在顺反异构化过程中的伸缩频率变化, 会校正得更好些.

值得指出的是, 对二硅烯上取代基复杂庞大的分子, 顺反异构化构型熵贡献较大, 如反应(1'). 结构不太复杂的分子, 构型熵贡献较小, 如反应(3'). (1')是活化熵增加的过程, 意味着形成过渡态的几率大, 过渡态结构较松, 反应的频率因子较大. 反应(3')是活化熵减小的过程, 意味着形成过渡态的几率较小, 过渡态结构较紧, 反应的频率因子较小. 在 $\text{Si}=\text{Si}$ 活化能比较接近的情况下^[2], (1')的速率大, (3')的速率小. 由此可见, West 能够首先合成并完成反应(1')、(2')的动力学测定的原因, 同时启发人们在设计合成路线时, 活化熵变的估算是很有参考价值的.

总之, 作了某些简化之后的 Eyring 过渡态理论, 用于复杂的二硅烯取代物顺反异构化活化熵变和 A 因子的估算是简便的. 其结果的精度基本上满足了实验的要求.

杜作栋、邓从豪教授曾给予有益的讨论和帮助, 特此致谢
本工作为国家教委资助项目.

参 考 文 献

- [1] West, R.; Fink, M. J.; Michl, J., *Science*, **1981**, *214*, 1343.
- [2] Raabe, G.; Michl, J., *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 419.
- [3] Michalczyk, M. J.; West, R.; Michl, J., *Organometallics*, **1985**, *4*, 826.
- [4] Ohta, K.; Davidson, E. R.; Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3466.
- [5] Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H., *"The Theory of Rate Processes"*, McGraw-Hill, New York, **1941**.
- [6] (a) Benson, S. W., *"Thermochemical Kinetics"*, 2nd Edn., Wiley, New York, **1976**.
(b) Walsh, R., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 389.
- [7] 唐有祺 "统计力学在物理化学中的应用", 科学出版社, 北京, **1964**.
- [8] 居冠之, 冯大诚, 邓从豪, 化学学报, **1985**, *43*, 680.
- [9] Pitzer, K. S., *"Quantum Chemistry"*, Prentice-Hill, INC., New York, **1953**.
- [10] Lischka, H.; Kohler, H. J., *Chem. Phys. Letter*, **1982**, *85*, 467.
- [11] 杨玉伟, 未发表.
- [12] Wesson, J. P.; Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 65.

Transition State Kinetic Parameters Calculation on *cis-trans* Isomerization in Disilene

Ju Guan-Zhi* Yang Yu-Wei

(Theoretical Chemistry Laboratory, Shandong University, Jinan)

Abstract

The transition state theory approach to *cis-trans* isomerization in substituted disilens ($\text{Si}=\text{Si}$) is presented. The activation entropy of the isomerization ΔS^\ddagger and corresponding Arrhenius A -factor for these substituted disilenes such as 1, 2-di-*tert*-butyl-1, 2-dimesityldisilene, 1, 2-bis[bis(trimethylsilyl) amino]-1, 2-dimesityldisilene and 1, 2-dimethyl-1, 2-diphenyldisilene have been calculated. The results of the first two compounds are in good agreement with those found by West experimentally. But no experimental result was available for the third one. And it is pointed out that the structure-entropy for such kind of compounds is important.