

• 研究简报 •

## 硅炔氢加成生成甲硅烷基硅烯的量子化学研究

贝逸翎\* 主沉浮

(山东大学化学与化工学院 济南 250100)

**摘要** 利用量子化学从头算和密度泛函理论(DFT), 研究了硅炔和氢气分子加成生成甲硅烷基硅烯的反应机理. 在 B3LYP/6-311G\*\*水平上, 全参数优化了反应通道上各驻点(反应物、过渡态和产物)的几何构型, 计算出了它们的振动频率和零点振动能(ZPVE), 并对它们进行了振动分析, 以确定过渡态的真实性. 各物质总能量由 QCISD(T)/6-311G\*\*//B3LYP/6-311G\*\*给出, 并对能量进行了零点能校正. 计算表明, 硅炔与氢分子加成反应可生成稳定的甲硅烷基硅烯. 热力学与动力学计算表明, 反应过程是一个放热、熵减少而自发趋势和反应程度较大的反应.

**关键词** 硅炔; 加成反应; 密度泛函; 过渡态; 反应通道

## Quantum Chemistry Research for the Silicyl Alkene Produced by Addition Reaction of Disilyne with Hydrogen

BEI, Yi-Ling\* ZHU, Chen-Fu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The mechanism of the addition reaction of disilyne and hydrogen has been studied by using *ab initio* calculation of quantum chemistry and density functional theory. All of the structures of the stationary points on the reaction channels such as reactants, transition states and products have been optimized at B3LYP/6-311G\*\* level; the vibration frequencies and zero-point vibration energy have been also calculated and analyzed to determine the reality of the transition states. The total energies of the matters were given by the method QCISD(T)/6-311G\*\*//B3LYP/6-311G\*\* and corrected with zero-point energies. The computation indicated that the stable silicyl alkene is produced by the addition reaction of silicon alkyne and hydrogen. Thermodynamics and dynamics computation indicated that the reaction process is exothermic, has an entropy reduction and spontaneous tendency, and the extent of reaction is large.

**Keywords** disilyne; addition reaction; density function; transition state; reaction channel

关于硅的不饱和键化合物的理论与应用研究自分离出稳定的 Si=Si 双键化合物以来, 一直受到广泛的重视, 众多的实验化学家和理论化学家均对此进行了大量的研究<sup>[1~6]</sup>. 与硅的双键化合物相似, 关于 Si≡Si 三键化合物的理论研究亦已引起人们的普遍关注<sup>[7~12]</sup>.

由于 Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 是小型分子, 可以作为 Si—Si 多键的原型, 因而成为进行严格理论研究的理想载体. 但以往的研究多集中在发现其可能的构型及其势能面并确认最

稳定的分子构型<sup>[7~12]</sup>, 或通过对其异构化过程进行研究, 分析比较各平衡构型的特征及相对稳定性上<sup>[13]</sup>, 而对于硅炔加成反应过程的研究却未见报道.

本文在前期工作基础上<sup>[12,13]</sup>, 利用密度泛函方法, 对硅炔和氢分子加成反应生成甲硅烷基硅烯的机理进行了探讨, 并对该反应的热力学与动力学进行了分析. 结果表明, 硅炔与氢分子加成反应可生成稳定的甲硅烷基硅烯. 热力学与动力学计算表明, 反应过程是一个熵

\* E-mail: beiyiling@yahoo.com.cn

Received June 6, 2006; revised December 22, 2006; accepted February 7, 2007.

山东省自然科学基金(No. Y2001B06)资助项目.

减少、放热而自发趋势和反应程度较大的反应,生成的甲硅烷基硅烯为稳定结构。

## 1 计算方法

文献报道表明,密度泛函(DFT)方法<sup>[14]</sup>对于微观反应机理的研究具有良好的可信性<sup>[15]</sup>,因此,本文采用量子化学的密度泛函(DFT)方法,在 B3LYP/6-311G\*\*水平上计算了硅炔与氢气加成反应生成甲硅烷基硅烯各驻点的分子几何构型,用 QCISD(T)方法在 6-311G\*\*水平上计算了它们的能量,在此基础上进行了零点能校正。通过振动分析确定了过渡态的结构(过渡态的虚频数为 1),同时在 B3LYP/6-311G\*\*水平下利用内禀反应坐标(IRC)法<sup>[16]</sup>进行了计算以确定过渡态的真实性,并利用统计热力学方法计算了上述反应的热力学与动力学性质。所有计算工作均用 Gaussian 03<sup>[17]</sup>程序完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始化连接

在 B3LYP/6-311G\*\*计算水平上优化得到的反应物、过渡态及最终产物的几何构型如图 1 所示,各构型相应的结构参数列于表 1,表 2 列出了各构型对应的零

点能(ZPVE)、包含零点能校正的 B3LYP 的计算能量和 QCISD(T)的计算能量,以及以产物为参比的在上述水平上的相对能量的结果。

图 2 为在 QCISD(T)/6-311G\*\*//B3LYP/6-311G\*\*水平上  $\text{Si}_2\text{H}_2$  与  $\text{H}_2$  反应的势能面剖面图。

### 2.2 反应路径及机理

对反应驻点的振动分析计算表明,过渡态具有惟一虚频,并且对其进行的 IRC 计算确认了过渡态的真实性。

对  $\text{Si}_2\text{H}_2$  与  $\text{H}_2$  反应机理的计算表明,反应将按  $\text{Re} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{P}$  路径生成产物甲硅烷基硅烯(P:  $\text{HSiSiH}_3$ )。

由图 2 可以较直观地看到  $\text{Si}_2\text{H}_2$  与  $\text{H}_2$  反应能级的变化情况。

由图 1 和表 1 可以看到,反应过程中,  $\text{H}_2$  分子从  $\text{Si}_2\text{H}_2$  分子的一端进行加成,  $\text{Si}=\text{Si}$  三键中  $\pi$  键断裂,形成两个  $\sigma$  键,从而发生亲电子的加成反应,形成过渡态 TS 后再进一步转化为产物 P(甲硅烷基硅烯)。此过程中,  $\text{Si}=\text{Si}$  断裂形成  $\text{Si}-\text{Si}$  单键,同时键长亦由原来的 0.2105 nm 逐渐拉长,经 0.2212 nm (TS)至最终的 0.2266 nm (P),整个过程将放出  $-87.192$  kJ/mol (B3LYP/6-311G\*\*水平)或  $-78.248$  kJ/mol (QCISD(T)/6-311G\*\*水平)的热量。

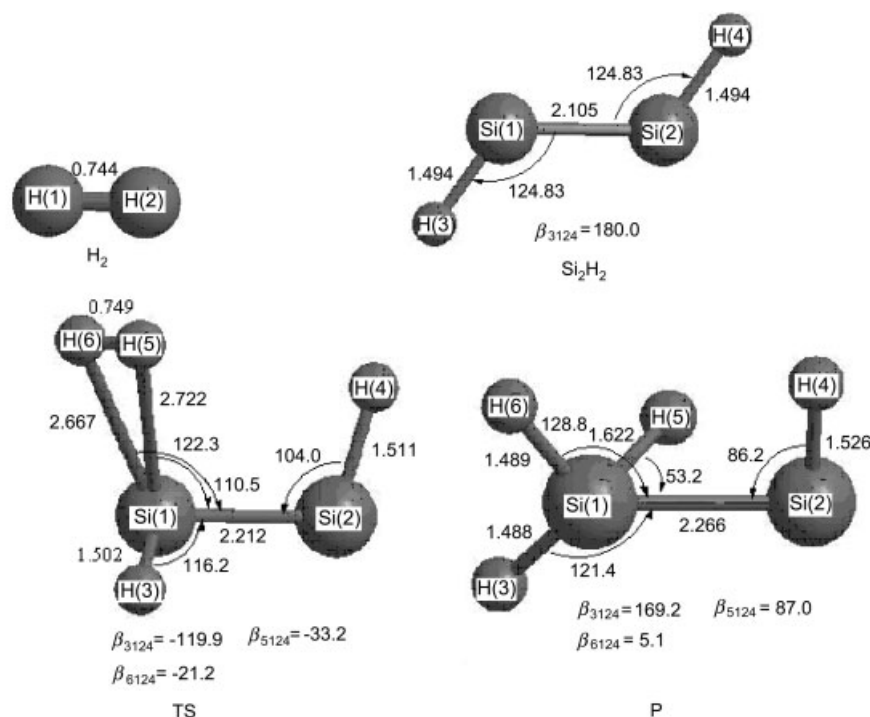


图 1 反应物、过渡态、中间体及产物的几何构型

键长: 0.1 nm; 键角: ( $^\circ$ );  $\beta$ -两面角: ( $^\circ$ )

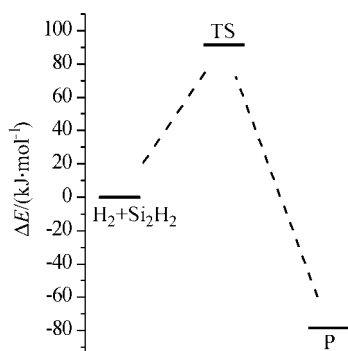
Figure 1 Geometries of the reactants, intermediates, transition states and products  
bond length: 0.1 nm; bond angle: ( $^\circ$ );  $\beta$ -dihedral: ( $^\circ$ )

**表 1** 反应物、过渡态及产物的几何构型参数[键长  $r$ : 0.1 nm; 键角  $\alpha$ : ( $^\circ$ ); 两面角  $\beta$ : ( $^\circ$ )]**Table 1** Optimized geometries of the reactants, intermediates, transition states and products [bond length  $r$ : 0.1 nm; bond angle  $\alpha$ : ( $^\circ$ ); dihedral  $\beta$ : ( $^\circ$ )]

Species	$r(\text{H—H})$	$r(\text{Si—Si})$	$r(\text{Si—H})$	$\alpha(\text{HSiSi})$	$\beta(\text{HSiSiH})$
H <sub>2</sub>	0.744				
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		2.105	1.494/1.494 1.681/1.681	124.8/124.8	180.0
TS	0.749	2.212	1.502/1.511/2.667/2.722	104.0/110.5/116.2/122.3	-119.9/-33.2/-21.2
P		2.266	1.489/1.488/1.622/1.834/1.526	86.2/128.8/121.4/53.2	87.0/169.2/5.1

**表 2** 反应物、过渡态及产物的总能量、零点振动能及相对能量**Table 2** Absolute energies, zero-point energies and relative energies of reactants, intermediates, transition states and products

Species	$E_{\text{ZPVE}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	B3LYP/6-311G**			QCISD(T)/6-311G**		
		$E/\text{a.u.}$	$E_{\text{T}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{R}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E/\text{a.u.}$	$E_{\text{T}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{R}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
H <sub>2</sub>	26.433	-1.180			-1.168		
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	41.257	-580.147			-579.159		
H <sub>2</sub> +Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	67.690	-581.327	-581.301	0.000	-580.327	-580.302	0.000
TS	65.595	-581.296	-581.271	79.784	-580.292	-580.267	91.600
P	81.116	-581.365	-581.334	-87.192	-580.362	-580.331	-78.248

**图 2** Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应在 QCISD(T)/6-311G\*\*/B3LYP/6-311G\*\*水平上的势能面**Figure 2** Potential energy surface for the reaction at the QCISD(T)/6-311G\*\*/B3LYP/6-311G\*\* level

### 2.3 谐振动频率及反应热力学与动力学研究

过渡态与产物在平衡几何构型下的振动频率计算值列于表 3. 由这些频率, 我们计算了反应物到过渡态的熵变, 进而用过渡态理论求得反应速率. 同时用统计热力学方法计算了反应过程的熵变、焓变、Gibbs 自由

能变化和平衡常数. 反应热力学与动力学计算结果列于表 4 与表 5.

热力学计算(表 4)显示, 反应过程是一个熵减少、放热而自发趋势和反应程度较大的反应. 该反应通道在低温下即可自发进行, 随着温度的升高, 反应自发趋势逐渐减弱, 在 1300 K 时成为非自发反应. 动力学计算结果(表 5)表明, 反应能够明显进行需在 400 K 以上. 同时, 反应温度越高, 速率常数越大, 反应进行得越快.

### 3 结论

通过 B3LYP/6-311G\*\*水平计算结果表明, 硅炔与氢分子在加成过程中, 经过渡态 TS 最终生成甲硅烷基硅烯(HSiSiH<sub>3</sub>); 在 B3LYP/6-311G\*\*水平和 QCISD(T)/6-311G\*\*水平下, 其势垒高度分别为 79.784 和 91.600 kJ/mol; 反应将放出 -87.192 kJ/mol (B3LYP/6-311G\*\*水平)和 -78.248 kJ/mol (QCISD(T)/6-311G\*\*水平)热量; 同时动力学计算表明, 反应能够明显进行需在 400 K 以上, 而在 1300 K 时反应将转化为非自发反应.

**表 3** 过渡态及产物的简正振动频率( $\text{cm}^{-1}$ )**Table 3** Harmonic vibration frequencies of the intermediates, transition states and products ( $\text{cm}^{-1}$ )

Species	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TS	111.977i	96.9127	140.297	162.447	213.679	282.435	372.329	503.126	623.032	2097.08	2142.89	4332.43
P	395.732	446.426	475.49	636.925	702.92	856.835	961.485	1005.88	1625.63	2041.47	2194.59	2218.09

表4 反应的热力学性质

Table 4 The thermodynamic properties of the reaction

T/K	$\Delta S^\ominus/$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ominus/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ominus/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	K
100	-89.889	-161.397	-152.410	$4.11 \times 10^{79}$
200	-113.725	-164.813	-164.661	$1.02 \times 10^{43}$
300	-124.683	-167.486	-130.080	$4.47 \times 10^{22}$
400	-129.951	-169.297	-117.318	$2.09 \times 10^{15}$
500	-132.407	-170.387	-104.183	$7.66 \times 10^{10}$
600	-133.348	-170.896	-90.887	$8.18 \times 10^7$
700	-133.449	-170.957	-77.542	$6.12 \times 10^5$
800	-133.064	-170.668	-64.212	$1.56 \times 10^4$
900	-132.407	-170.101	-50.937	$9.05 \times 10^2$
1000	-131.599	-169.334	-37.739	$9.36 \times 10^1$
1100	-130.717	-168.410	-24.619	$1.48 \times 10^1$
1200	-129.813	-167.365	-11.594	$3.20 \times 10^0$
1300	-128.909	-166.236	1.342	$8.83 \times 10^{-1}$
1400	-128.018	-165.039	14.188	$2.96 \times 10^{-1}$
1500	-127.160	-163.792	26.946	$1.15 \times 10^{-1}$

表5 反应的动力学性质

Table 5 The kinetic properties of the reaction

T/K	$\Delta S^\ddagger/$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$k/s^{-1}$
100	-67.760	$1.26 \times 10^{-32}$
200	-63.735	$5.96 \times 10^{-12}$
300	-57.572	$7.01 \times 10^{-5}$
400	-53.133	$3.07 \times 10^{-1}$
500	-50.279	$5.39 \times 10^1$
600	-48.442	$1.83 \times 10^3$
700	-47.221	$2.39 \times 10^4$
800	-46.359	$1.69 \times 10^5$
900	-45.706	$7.96 \times 10^5$
1000	-45.179	$2.80 \times 10^6$
1100	-44.735	$7.93 \times 10^6$
1200	-44.363	$1.91 \times 10^7$
1300	-44.020	$4.07 \times 10^7$
1400	-43.714	$7.83 \times 10^7$
1500	-43.434	$1.39 \times 10^8$

## References

- Du, Z. D.; Chen, J. H.; Bei, X. L.; Zhou, C. G. *Organosilicon Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **1990**, p. 17, 24 (in Chinese).  
(杜作栋, 陈剑华, 贝小来, 周重光, 有机硅化学, 高等教育出版社, 北京, **1990**, p. 17, 24.)

- Raabe, G.; Mich, J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419.
- Agrawal, P. M.; Thompson, D. L.; Raft, L. M. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5948.
- Dzarnoski, J.; Rickborn, S. F.; O'Neal, H. E.; Ring, M. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1217.
- Feng, S. Y.; Ju, G. Z.; Deng, C. H. *Sci. China, Ser. B* **1991**, *21*(9), 907 (in Chinese).  
(冯圣玉, 居冠之, 邓从豪, 中国科学 B 辑, **1991**, *21*(9), 907.)
- Ju, G. Z.; Ma, W. Y.; Deng, C. H. *Acta Chim. Sinica* **1990**, *48*, 105 (in Chinese).  
(居冠之, 马万勇, 邓从豪. 化学学报, **1990**, *48*, 105.)
- Snyder, L. G.; Wasserman, Z. R.; Moskowicz, J. W. *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, *21*, 565.
- Colegrove, B. T.; Schaefer III, H. F. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5593.
- Kobayashi, K.; Nagase, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 2489.
- Koseki, S.; Gordou, M. S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 364.
- Thies, B. S.; Grev, R. S.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 355.
- Bei, Y. L. *J. Shandong Univ. (Nat. Sci.)* **2005**, *40*(3), 86 (in Chinese).  
(贝逸翎, 山东大学学报(理学版), **2005**, *40*(3), 86.)
- Bei, Y. L.; Feng, S. Y. *Acta Chim. Sinica* **1999**, *57*, 1306 (in Chinese).  
(贝逸翎, 冯圣玉, 化学学报, **1999**, *57*, 1306.)
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(17), 4229.
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(14), 5523.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. Jr.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; AlLaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, A. *Gaussian 03*, Revision A. 1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

(A0606063 LU, Y. J.; LING, J.)