

文章编号: 1005—0523(2006)04—0166—03

直接合成三乙氧基硅烷的理论研究

徐文媛

(华东交通大学 化学化工系, 江西 南昌 330013)

摘要: 计算了直接用硅粉在铜催化下制备三乙氧基硅烷的反应机理, 研究表明反应为一放热过程, 反应速控步的活化能为 $145.790 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 全优化计算和零点能校正后的结果一致.

关 键 词: 三乙氧基硅烷; 直接合成; UHF

中图分类号: TH163

文献标识码: A

三乙氧基硅烷是制备有机硅材料的基本原料之一, 是有机硅工业中的重要中间体. 通常采用的醇解方法副产较多的 HCl , 不仅腐蚀反应器, 而且污染环境. 我们采用直接合成法制备三乙氧基硅烷. 目前关于该体系的反应机理不明.

经过初步实验研究认为: 在硅的表面, 可能存在易形成 Cu-Si 合金相的富铜区域. 硅迁移到该区域生成以硅烯为特征的物种 R1 , 见图 1. 该物种与乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 反应生成表面物种 P1 ; 在表面上, Si-H 键受到另一个乙醇分子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的攻击, 生成二乙氧基硅烷物种 P2 , 它进一步与乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 作用, 生成三乙氧基硅烷 P3 . 硅从金属主体相中迁移到表面又产生硅铜中间物种. 一部分表面铜物种与表面化合生成金属铜, 使催化剂还原.

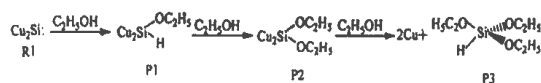


图 1 反应过程示意图

为了验证实验推测的反应机理, 我们用量子化学的理论手段对其进行了研究.

1 计算方法

采用 UHF/lanl2dz 基组对反应物、硅烯、产物和过渡态的几何构型进行了计算, 并对上述结果进行了振动分析, 进行了零点能校正. 对于反应物 (硅烯, 用 R1 表示; 乙醇, 用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 表示) 和各步骤的产物 (P1 、 P2 、 P3) 的平衡几何构型用能量梯度法全优化计算及其超分子结合体 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{R1}$ 、 $\text{P1} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{P2} + \text{H}_2$ 、 $\text{P2} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{Cu} + \text{Cu} + \text{P3}$); 对于过渡态 ($\text{TS1} \sim \text{TS3}$) 则用本征矢跟踪法 (EF)^[8,9] 全优化计算, 并经振动分析计算验证. 根据 IRC 理论^[10] 得到了该歧化的内禀反应坐标 IRC 途径 (Intrinsic reaction coordinate pathways) 曲线.

2 结果和讨论

根据我们推断的反应机理, 按照图 1 所示的过程来模拟整个反应. 由图 1 可知, 反应分三步进行. 只有每一步都具有进行的可能才能得到我们的最终产物 P3 三乙氧基硅烷. 计算所得各物种 (R1 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 P1 、 P2 、 P3 、 H_2) 及其过渡态 ($\text{TS1} \sim \text{TS3}$) 的几

收稿日期: 2006—04—08

作者简介: 徐文媛 (1975—), 女, 江西省南昌市人, 副教授, 从事有机硅反应体系的研究.

何构型参数略,它们的具体结构(用 Chem3D 程序^[1]绘制)示于图 2 中.

采用半经验方法、极小能量跟踪法^[2-4]寻找过渡态 $\text{TS}1\sim\text{TS}3$ 的初始构型再经赝势方法全优化并经振动分析验证. 对于过渡态 $\text{TS}1$, 选择键长 L_{12-3} 为主反应坐标, 发现当 H^{12} (R 中的羟基 H) — Si^3 ($\text{R}1$ 中的 Si) 原子间的距离为 0.1713336nm 时, 此时体系的梯度模为极小而相应能量为极大, 即证明此为 $\text{TS}1$ 的初始结构; 对于过渡态 $\text{TS}2$, 选择键长 L_{12-3} 为主反应坐标, 当 Si^3 ($\text{P}1$ 中的 Si) — H^{12} ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的

羟基 H) 原子间的距离为 0.1875486nm 时, 即得到 $\text{TS}2$ 的初始构型; 对于过渡态 $\text{TS}3$, 选择 L_{26-3} 为主反应坐标, 发现当键长 H^{26} ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的羟基 H) — Si^3 ($\text{P}2$ 中的 Si) 为 0.1641565nm 时, 此时体系的梯度模为极小而相应能量为极大, 此即为 $\text{TS}3$ 的初始结构. 最后, 全优化所得 $\text{TS}1\sim\text{TS}3$ 中原子的构型参数列在表 1 中, 其原子编号也见表 1 所示. 显然, 过渡态 $\text{TS}1\sim\text{TS}3$ 中参与反应的活跃原子的间距分别介于其相应的反应物和产物的相应间距之间. 图 2 也能为此证明.

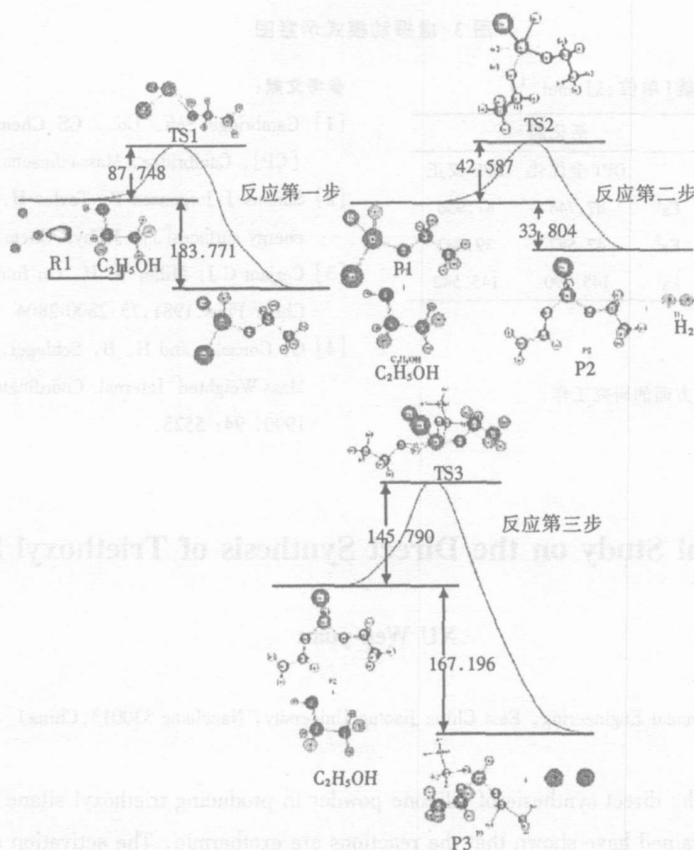


图 2 反应过程的 IRC 途径曲线

全优化的 $\text{TS}1\sim\text{TS}3$ 用振动分析计算验证, 其力常数矩阵中有且仅有一个负本征值, 说明优化所得过渡态是可信的. 其虚振动模式矢量 (见图 3) 表明过渡态有沿着其相应的反应途径走向其各自的反应物和产物的趋势.

各过渡态的内禀反应坐标途径曲线示于图 2 中. 反应物和产物的结构也示于图 2 中. 从图 2 可知, 计算所得反应热 $\Delta H^1 (=E_{\text{P}1} - E_{\text{R}1 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ 为 $-183.771\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^2 (=E_{\text{P}2 + \text{H}_2} - E_{\text{P}1 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ 为

$33.804\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^3 (=E_{\text{P}3 + 2\text{Cu}} - E_{\text{P}2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ 为 $-167.196\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均列于表 1 中. 由上述数据可知反应的每一步都是放热过程. 计算所得, 要按第一步进行反应须越过的能垒 $E_{\text{a}}^1 (=E_{\text{TS}1} - E_{\text{R}1 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ 为 $87.748\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 按第二步反应需要的活化能 $E_{\text{a}}^2 (=E_{\text{TS}2} - E_{\text{P}1 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ 为 $42.587\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 按第三步反应所需的活化能 $E_{\text{a}}^3 (=E_{\text{TS}3} - E_{\text{P}2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ 为 $145.790\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 此即表明反应的每一步都是有可能进行的, 其中速度控制步骤为反应的第三步, 前

两步为快过程. 经过零点能(ZPE)校正的结果与全优化(OPT)的结果是一致的(见表 1).

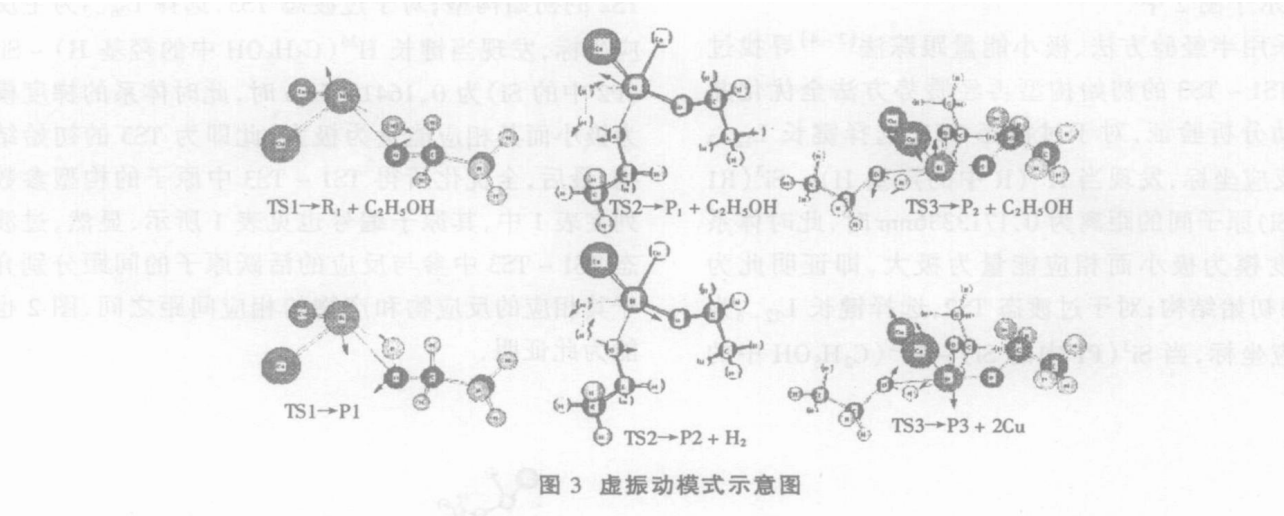


图 3 虚振动模式示意图

表 1 反应热和活化能(单位:kJ·mol⁻¹)

	反应热		活化能		
	OPT 全优化	ZPE 校正	OPT 全优化	ZPE 校正	
△H ¹	-183.771	-188.912	Ea ¹	87.748	87.956
△H ²	-33.804	-53.130	Ea ²	42.587	39.082
△H ³	-167.196	-167.254	Ea ³	145.790	145.542

参考文献:

[1] Cambridge Soft. Co.· CS Chem. 3D Ultra, Version 6.0 [CP], Cambridge, Massachusetts,USA, 2000

[2] Simons J·Jorgensen P· Taylor H· et al, Walking on potential energy surfaces[J]· J Phys· Chem· 1983, 87;2745-2747

[3] Cerjam C J· Miller W· H· On finding transition states[J]· J· Chem· Phys· 1981, 75;2800-2804

[4] C· Gonzalez and H· B· Schlegel, Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates [J], J· Phys· Chem· 1990, 94; 5523.

致谢:
感谢胡文斌博士在本课题实验方面的研究工作.

Theoretical Study on the Direct Synthesis of Triethoxyl Silane

XU Wen-yuan

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, East China Jiaotng University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The mechanism of the direct synthesis of silicone powder in producing triethoxyl silane catalyzed by copper has been calculated. The results gained have shown that the reactions are exothermic. The activation energy of the rate-determining-step is 145.790kJ·mol⁻¹. The optimized results accord with those revised by zero-point energy.

Key words: triethoxyl silane; direct synthesis; UHF