

文章编号:0253-9950(2009)04-0223-07

# 水与三甲基硅烷醇羟基的 氢同位素交换反应的理论研究

蒋树斌,王和义,钟志京,杨 勇,杜 阳,罗顺忠

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

**摘要:**以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 羟基模拟 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 陶瓷表面羟基,研究了 $\text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 羟基H的氢交换反应机理。采用HF, MP2方法,在3-21G和6-311G++\*\*水平上优化了 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$ 复合物及氢交换反应过渡态的结构。计算了生成 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$ 复合物的反应热,探讨了氢交换反应的路径。结果表明,可以形成2种形式的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$ 复合物,一种是 $\text{H}_2\text{O}$ 的O原子与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 羟基的H原子作用形成的复合物,另一种是 $\text{H}_2\text{O}$ 的H原子与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 羟基的O原子作用形成的复合物。MP2/6-311G++\*\*水平上,对基组重叠能(BSSE)进行校正后,上述2种复合物的反应热分别为20.0465 kJ/mol和21.6307 kJ/mol。有利的氢交换反应路径为: $\text{H}_2\text{O}$ 的H原子与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 羟基的O原子作用形成的复合物,然后 $\text{H}_2\text{O}$ 提供1个H原子、1个O原子, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 提供1个O原子、1个Si原子形成由O, H, O, Si 4个原子构成的四元环过渡态,最后 $\text{H}_2\text{O}$ 的O原子与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 的Si原子成键形成新的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,而 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 的Si-O键断裂,由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 的羟基和 $\text{H}_2\text{O}$ 的1个H原子形成新的 $\text{H}_2\text{O}$ 分子,MP2/6-311G++\*\*水平上,BSSE校正后,此路径的反应活化能为186.8984 kJ/mol。

**关键词:**三甲基硅烷醇;水;同位素交换;从头算

中图分类号:O641.12 文献标志码:A

## Ab Initio Study on the Mechanism of Hydrogen Exchange Reaction Between $\text{H}_2\text{O}$ and Hydroxyl of $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$

JIANG Shu-bin, WANG He-yi, ZHONG Zhi-jing, YANG Yong, DU Yang, LUO Shun-zhong

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** The hydrogen exchange reaction mechanism between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $-\text{OH}$  of surface of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ceramic has been investigated using hydroxyl of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  as a simple model of hydroxyl of surface of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ceramic. The structures of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  complexes and transition states of hydrogen exchange reaction have been optimized at HF/3-21G, HF/6-311G++\*\*, and MP2/6-311G++\*\* levels. The association energies of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  and the path of hydrogen exchange reaction have also been explored. The results show that two of associate complexes can be formed, the O of  $\text{H}_2\text{O}$  interact with the H of hydroxyl of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  to form one complex and the another complex is formed by the interaction between the H of  $\text{H}_2\text{O}$  and the O of hydroxyl of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ . At HF/6-311G++\*\* and MP2/6-311G++\*\* levels, the association energies after basis set superposition error cor-

收稿日期:2008-05-08;修订日期:2009-02-12

基金项目:中国工程物理研究院重点科学发展基金项目(2007A02003)

作者简介:蒋树斌(1970—),男,四川青神人,博士,副研究员,环境放射化学专业

reaction of two complexes above are 18.016 1, 18.816 6, 20.046 5, 21.630 7 kJ/mol, respectively. The favorable path of hydrogen exchange reaction is as follow: first, the H of H<sub>2</sub>O interacts with the O of hydroxyl of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH to form associate complex, second, 4-membered ring transition state consisted of O, from H<sub>2</sub>O, H, from H<sub>2</sub>O, O, from (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH, Si, from (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH is formed, third, the formation of new O—Si bond and the break old O—H bond lead the new (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH to be formed, at the same time, the new H<sub>2</sub>O is formed resulting in the rupture of old O—Si bond and the formation of new H—O bond. At HF/6-311G + +\*\* and MP2/6-311G + +\*\* level, the activation energies of this path are 232.905 3 kJ/mol and 186.898 4 kJ/mol with counterpoise correction.

**Key words:** (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH; H<sub>2</sub>O; isotope exchange; ab initio calculation method

产氚增值剂是聚变堆的关键材料之一。由于高的 Li 含量、好的材料兼容性及高的机械强度等, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 陶瓷小球成为了人们关注的产氚增值剂材料, 小球的释氚性能也成为人们研究热点<sup>[1-3]</sup>。以 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 为增值剂时, <sup>6</sup>Li(n, α)<sup>3</sup>H 反应生成的氚首先以 T<sup>+</sup> 的形式存在于 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 晶格中, 然后扩散到增值剂表面以羟基—OT 的形式存在<sup>[4]</sup>。—OT 与惰性载气中的微量 H<sub>2</sub>O 或 H<sub>2</sub> 的氢同位素交换在氚的释放行为中扮演着重要角色<sup>[5-6]</sup>。Narisato<sup>[1]</sup> 和 Munakata<sup>[2]</sup> 用实验方法研究了添加催化剂对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷小球表面 H 同位素交换的影响, Nakazawa<sup>[7-8]</sup> 用从头算法从理论上研究了 B, Al 和 Ga 等杂原子对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 表面羟基—OT 与 H<sub>2</sub>O 或 H<sub>2</sub> 的氢同位素交换机理的研究报道仍很少。本工作以三甲基硅醇((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH)的羟基表示 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 表面羟基, 通过从头算法研究 H<sub>2</sub>O 中 H 与 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 中羟基氢的交换反应机理。

## 1 计算方法

全部计算工作用 Gaussian03 程序包完成。采用量子化学的 HF, MP2 方法, 基组为 3-21G 或 6-311G + +\*\*, 对 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH, H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH—H<sub>2</sub>O 复合物构型做了完全放开的几何优化。进行了振动频率分析, 得到稳定构型和内转化过渡态构型。用本征值追踪法(EF)对过渡态构型进行优化和频率分析, 发现有唯一的虚频, 确定其为过渡态构型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型

游离 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH, H<sub>2</sub>O 及 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH—

H<sub>2</sub>O 吸附复合物的结构示于图 1。优化后各物质的几何参数、原子电荷、总能量、键重叠布居均列于表 1—3。由于很容易形成多聚体<sup>[9]</sup>, 未见 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 单体的晶体结构参数文献报道。Ignatyev<sup>[10]</sup> 用 B3LYP 方法 DZP+diff 的基组优化过 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 结构, 所得结果 (Si—O<sub>1</sub> 键长 0.167 7 nm, O<sub>1</sub>—H<sub>1</sub> 键长 0.096 6 nm, ∠H<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-Si 为 118.6°) 与表 1 中 MP2 方法计算结果有较好吻合。从表 1 还可看出, 基组不同和是否进行电子关联对 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 和 H<sub>2</sub>O 的几何参数、原子电荷和总能量均有显著影响。添加极化使 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 的 Si—O<sub>1</sub> 键长和 O<sub>1</sub>—H<sub>1</sub> 键长变短, 而包含电子关联则使这些键长变长。添加极化使原子的绝对电荷值降低, 而包含电子关联对原子电荷影响轻微。(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 和 H<sub>2</sub>O 的总能量因添加极化、增加电子关联而降低。添加极化函数通常会使分子内成键原子间的电子密度向键中心转移, 导致键长和原子电荷绝对值的变小<sup>[11]</sup>。而包含电子关联则使分子内成键原子间的电子密度向键两端转移, 导致键长增加<sup>[12]</sup>, 但包含电子关联对分子的原子电荷布居影响轻微<sup>[11]</sup>。添加极化函数、增加电子关联对 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 和 H<sub>2</sub>O 的键角也有显著影响, ∠H<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-Si 从 127.648° 减为 121.818° 和 117.480°, ∠H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> 从 107.724° 减为 106.159° 和 103.390°。键角的变化与分子成键原子的电子密度分布密切相关, 对于含 O 化合物, O 原子 s, p 轨道的杂化程度决定了以 O 原子为顶点的键角大小<sup>[13-14]</sup>, s 轨道比例越大键角越大, p 轨道比例越高键角越小。

如图 1 所示, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 与 H<sub>2</sub>O 可形成 2 种形式吸附复合物, H<sub>2</sub>O 提供 O, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 的羟基提供 H 形成复合物 c; H<sub>2</sub>O 提供 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 的羟基提供 O 形成复合物 d。与游

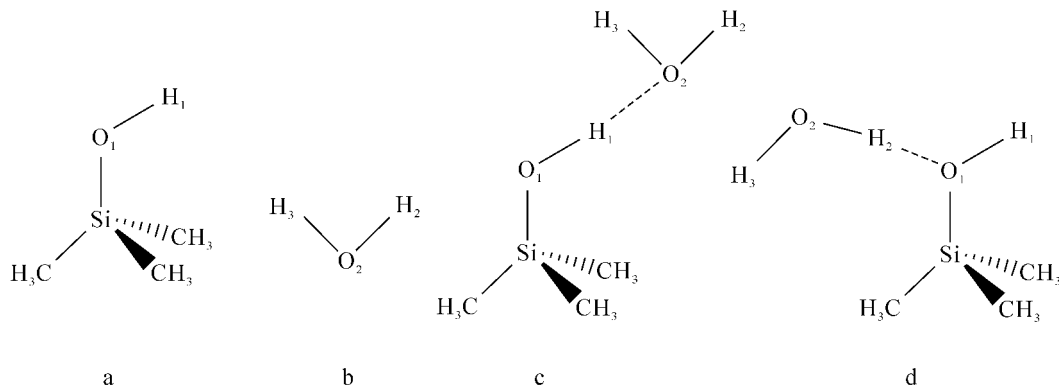


图 1 游离 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  复合物的结构

Fig. 1 Structures of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  complexes

a— $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ; b— $\text{H}_2\text{O}$ ; c— $\text{H}_2\text{O}$  提供 O,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  提供羟基 H 形成的复合物

(( $\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  complex in which  $\text{H}_2\text{O}$  is proton acceptor);

d— $\text{H}_2\text{O}$  提供 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  提供羟基 O 形成的复合物(( $\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  complex in which  $\text{H}_2\text{O}$  is proton donor)

表 1  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的优化结构参数、原子电荷布居、键重叠布居和分子能量

Table 1 Geometrical parameters, atomic charges, bond overlap populations and energies for  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}$

分子 (Molecule)	计算方法 (Computation methods)	键长(Bond lengths)/nm		键角(Bond angles)/ (°)	10 <sup>20</sup> 原子电荷(Charges)/ C			分子能量(Energies)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )			键重叠布居(Bond overlap populations)	
		Si—O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	∠H <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -Si	H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	Si	E <sub>e</sub>	E <sub>ZPE</sub>	E <sub>t</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	Si—O <sub>1</sub>
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	HF/3-21G	0.168 1	0.096 0	127.648	6.488 8	-16.021 8	29.976 7	-1 262 125.904 3	350.356 1	-1 261 775.548 2	0.270 1	0.352 6
	HF/6-311G++**	0.165 7	0.093 9	121.818	4.598 2	-8.972 2	13.586 5	-1 269 081.473 9	344.357 7	-1 268 737.116 2	0.262 3	0.166 3
	MP2/6-311G++**	0.168 0	0.095 9	117.480	4.406 0	-8.795 9	13.522 4	-1 271 110.751 3	330.281 1	-1 270 780.470 2	0.255 1	0.175 0
分子 (Molecule)	计算方法 (Computation methods)	键长(Bond lengths)/nm		键角(Bond angles)/ (°)	10 <sup>20</sup> 原子电荷(Charges)/ C			分子能量(Energies)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )			键重叠布居(Bond overlap populations)	
		O <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>	∠H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	E <sub>e</sub>	E <sub>ZPE</sub>	E <sub>t</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>
$\text{H}_2\text{O}$	HF/3-21G	0.096 7	0.096 7	107.724	5.864 0	-11.744 0	5.864 0	-198 450.917 9	57.132 9	-198 393.785 0	0.264 0	0.264 0
	HF/6-311G++**	0.094 1	0.094 1	106.159	4.117 6	-8.235 2	4.117 6	-199 678.244 2	60.477 8	-199 617.766 4	0.341 1	0.341 1
	MP2/6-311G++**	0.095 9	0.095 9	103.390	4.069 5	-8.139 1	4.069 5	-200 259.784 2	56.946 7	-200 202.837 5	0.331 9	0.331 9

表 2 复合物 c 的优化结构参数、原子电荷布居、键重叠布居和分子能量

Table 2 Geometrical parameters, atomic charges, bond overlap populations and energies for complex c

计算方法 (Computation methods)	键长(Bond lengths)/nm			键角(Bond angles)/(°)			10 <sup>20</sup> 原子电荷(Charges)/ C			分子能量(Energies)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )		键重叠布居(Bond overlap populations)		
	Si—O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>1</sub>	∠H <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -Si	∠O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	∠H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	Si	E <sub>e</sub>	E <sub>ZPE</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	Si—O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>1</sub>
HF/3-21G	0.166 2	0.097 5	0.172 6	129.824	175.714	113.286	4.518 1	-8.507 6	12.865 5	-1 460 630.559 6	417.945 6	0.237 5	0.379 0	0.063 7
HF/6-311G++**	0.164 7	0.094 4	0.203 4	121.761	179.980	119.937	1.794 4	-6.488 8	3.380 6	-1 468 780.447 3	411.935 1	0.210 1	0.208 7	-0.089 0
MP2/6-311G++**	0.166 9	0.096 6	0.191 4	115.653	174.674	118.233	1.650 2	-6.873 3	2.964 0	-1 471 399.256 1	395.093 7	0.216 9	0.219 9	-0.095 7

计算方法 (Computation methods)	键长(Bond lengths)/nm		键角(Bond angles)/(°)		10 <sup>20</sup> 原子电荷(Charges)/ C			分子能量(Energies)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )		键重叠布居(Bond overlap populations)	
	O <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>	∠H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	∠H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	E <sub>t</sub>	E <sub>int</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>
HF/3-21G	0.096 6	0.096 6	113.252	109.280	3.685 0	-9.260 6	3.685 0	-1 460 212.614 0	-53.737 4	0.263 2	0.263 2
HF/6-311G++**	0.094 2	0.094 2	118.540	106.557	5.046 9	-10.093 7	5.046 9	-1 468 368.512 2	-20.729 2	0.334 6	0.334 1
MP2/6-311G++**	0.096 1	0.096 1	118.346	104.193	4.950 7	-9.949 5	4.950 7	-1 471 004.162 4	-28.720 6	0.328 0	0.328 0

表 3 复合物 d 的优化结构参数、原子电荷布居、键重叠布居和分子能量

Table 3 Geometrical parameters, atomic charges, bond overlap populations and energies for complex d

计算方法 (Computation methods)	键长(Bond lengths)/nm			键角(Bond angles)/(°)			10 <sup>20</sup> 原子电荷(Charges)/ C			分子能量(Energies)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )		键重叠布居(Bond overlap populations)		
	Si—O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>	∠H <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -Si	∠H <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> -Si	∠H <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	Si	E <sub>e</sub>	E <sub>ZPE</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	Si—O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>
HF/3-21G	0.170 6	0.096 1	0.179 9	124.544	100.908	131.797	4.069 5	-8.395 4	12.721 3	-1 460 631.931 9	420.271 4	0.269 4	0.293 9	0.038 6
HF/6-311G++**	0.167 1	0.094 0	0.201 2	120.227	124.881	109.740	4.245 8	-0.302 0	4.838 6	-1 468 781.106 1	412.667 7	0.268 8	0.141 9	-0.059 9
MP2/6-311G++**	0.169 9	0.096 0	0.188 1	116.575	109.522	116.728	3.829 2	-4.630 3	3.108 2	-1 471 401.486 1	395.500 0	0.246 6	0.164 3	-0.053 5

计算方法 (Computation methods)	键长(Bond lengths)/nm		键角(Bond angles)/(°)		10 <sup>20</sup> 原子电荷(Charges)/ C			分子能量(Energies)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )		键重叠布居(Bond overlap populations)	
	O <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>	∠O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	∠H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	E <sub>t</sub>	E <sub>int</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>
HF/3-21G	0.097 5	0.096 6	147.295	108.643	3.701 0	-8.587 7	3.669 0	-1 460 211.660 5	-55.109 7	0.234 7	0.260 3
HF/6-311G++**	0.094 7	0.094 0	177.749	106.120	4.165 7	-10.622 4	4.742 4	-1 468 368.438 4	-21.388 0	0.327 8	0.313 1
MP2/6-311G++**	0.096 9	0.095 9	165.052	103.855	3.620 9	-9.725 2	4.630 3	-1 471 005.986 1	-30.950 6	0.280 8	0.296 4

离 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 相似,添加极化和进行电子关联使复合物 c 和 d 的结构参数、原子电荷布居、总能量及键重叠布居均有显著变化。与游离 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 相反,添加极化使复合物 c 中 $\text{O}_2-\text{H}_1$ 键、复合物 d 中 $\text{O}_1-\text{H}_2$ 键键长增加,复合物 c 中 $\text{O}_2-\text{H}_1$ 键从 $0.1726\text{ nm}$ (HF/3-21G)增加到 $0.2034\text{ nm}$ (HF/6-311G++\*\*),复合物 d 中 $\text{O}_1-\text{H}_2$ 键从 $0.1799\text{ nm}$ (HF/3-21G)增加到 $0.2012\text{ nm}$ (HF/6-311G++\*\*),造成上述现象的原因是添加极化函数使复合物 c 中 $\text{H}_1$ 的电子密度向 $\text{O}_1-\text{H}_1$ 键中心转移, $\text{O}_2$ 的电子密度向 $\text{O}_2-\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2-\text{H}_3$ 键中心转移。进行基组重叠能校正后,在不同水平计算的形成复合物 c 的反应热分别为 $32.4053$ (HF/3-21G), $18.0161$ (HF/6-311G++\*\*), $20.0465$ (MP2/6-311G++\*\*) kJ/mol,形成复合物 d 的反应热分别为 $15.4107$ (HF/3-21G), $18.8166$ (HF/6-311G++\*\*), $21.6307$ (MP2/6-311G++\*\*) kJ/mol,表明形成复合物是个放热反应,复合物较游离分子更稳定。通过表 1—3 还可看出,形成复合物 c(HF/6-311G++\*\*)使 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 中 $\text{O}_1-\text{H}_1$ 键长从 $0.0939\text{ nm}$ 增加到 $0.0944\text{ nm}$ ,因而使 $-\text{H}_1$ 得到一定活化。形成复合物 d(HF/6-311G++\*\*)使 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 中 $\text{O}_1-\text{Si}$ 键长从 $0.1657\text{ nm}$ 增到 $0.1671\text{ nm}$ ,因而使 $-\text{O}_1\text{H}_1$ 得到一定活化。键重叠布居也表明,形成复合物 c(HF/6-311G++\*\*)使 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 中 $\text{O}_1-\text{H}_1$ 键的键重叠布居从 $0.2623$ 降低到 $0.2101$ ,形成复合物 d(HF/6-311G++\*\*)使 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 中 $\text{O}_1-\text{Si}$ 键的键

重叠布居从 $0.1663$ 降低到 $0.1419$ ,进一步说明形成复合物 c 使 $-\text{H}_1$ 得到活化,形成复合物 d 使 $-\text{O}_1\text{H}_1$ 得到活化。键重叠布居分析还表明复合物 c 的 $\text{H}_1$ 原子与 $\text{O}_2$ 原子间、复合物 d 的 $\text{H}_2$ 原子与 $\text{O}_1$ 原子间无显著的成键迹象。

## 2.2 H 交换反应

应用 Gaussian03 中的 QST-3 方法搜寻了通过复合物 c 和复合物 d 进行 H 交换反应的过渡态 TS1 和 TS2 的结构(图 2)。频率分析表明两个过渡态均仅有一个虚频: TS1, $-1329.58\text{ cm}^{-1}$ (HF/6-311G++\*\*), $-2153.77\text{ cm}^{-1}$ (MP2/6-311G++\*\*); TS2, $-1015.07\text{ cm}^{-1}$ (HF/6-311G++\*\*), $-693.83\text{ cm}^{-1}$ (MP2/6-311G++\*\*). TS1 结构表明,形成复合物 c 时, $\text{O}_1$ , $\text{H}_1$ , $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2$ 形成一个四元环过渡态结构,然后 $\text{O}_2-\text{H}_2$ 键和 $\text{O}_1-\text{H}_1$ 键断裂, $\text{O}_2$ 与 $\text{H}_1$ , $\text{O}_1$ 与 $\text{H}_2$ 成键形成新的 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 分子。TS2 结构表明,形成复合物 d 时, $\text{O}_1$ , $\text{H}_2$ , $\text{O}_2$ 和 $\text{Si}$ 形成一个四元环过渡态结构,然后 $\text{O}_2-\text{H}_2$ 键和 $\text{O}_1-\text{Si}$ 键断裂, $\text{O}_2$ 与 $\text{Si}$ , $\text{O}_1$ 与 $\text{H}_2$ 成键形成新的 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 分子。图 3(a)和图 3(b)分别描述了通过形成复合物 c 和通过复合物 d 的 H 交换反应过程。图 4(a)和图 4(b)为水与三甲基硅烷醇羟基的氢发生交换反应的能垒。从图 4 可看出,无论是采用 HF 计算方法还是采用 MP2 计算方法,复合物 d 均比复合物 c 稳定,而且通过复合物 d 进行反应需要的活化能比经过复合物 c 进行反应需要的活化能低,提示图 3(b)是有利的反应途径。

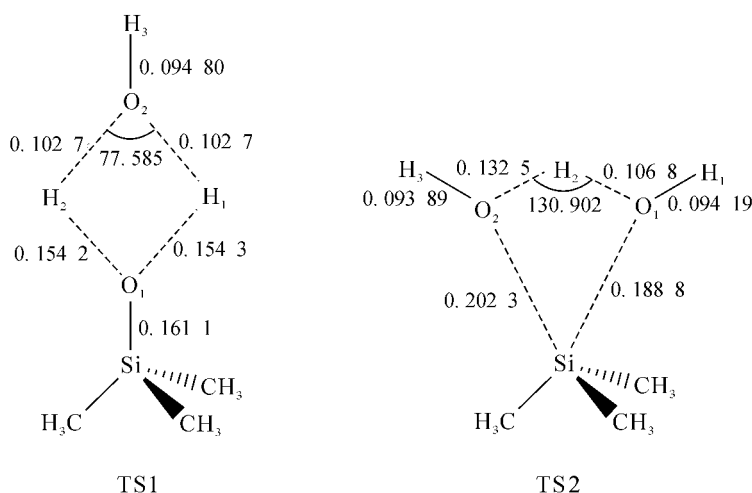


图 2 TS1 和 TS2 的优化结构(HF/6-311G++\*\* 水平)

Fig. 2 Optimized structures for the transition state TS1 and TS2 at HF/6-311G++\*\* level

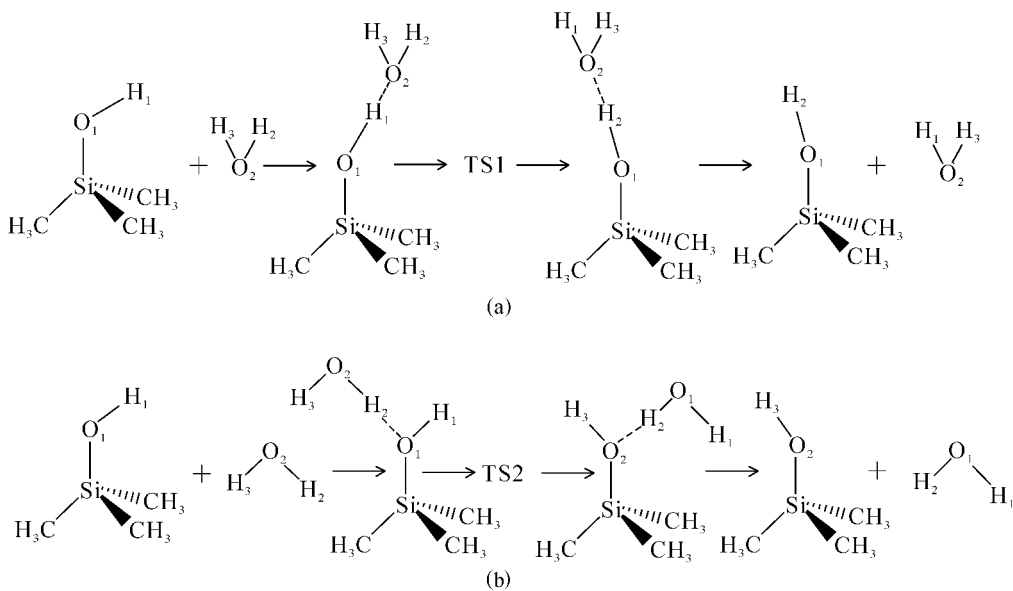


图 3 水与三甲基硅烷醇羟基的氢发生交换反应的路径

Fig. 3 Hydrogen exchange reaction paths between hydrogen of H<sub>2</sub>O and hydroxy hydrogen of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH

- (a)——通过形成复合物 c, 经 TS1 过渡态进行(Path via complex c and transition state TS1);  
 (b)——通过形成复合物 d, 经 TS2 过渡态进行(Path via complex d and transition state TS2)

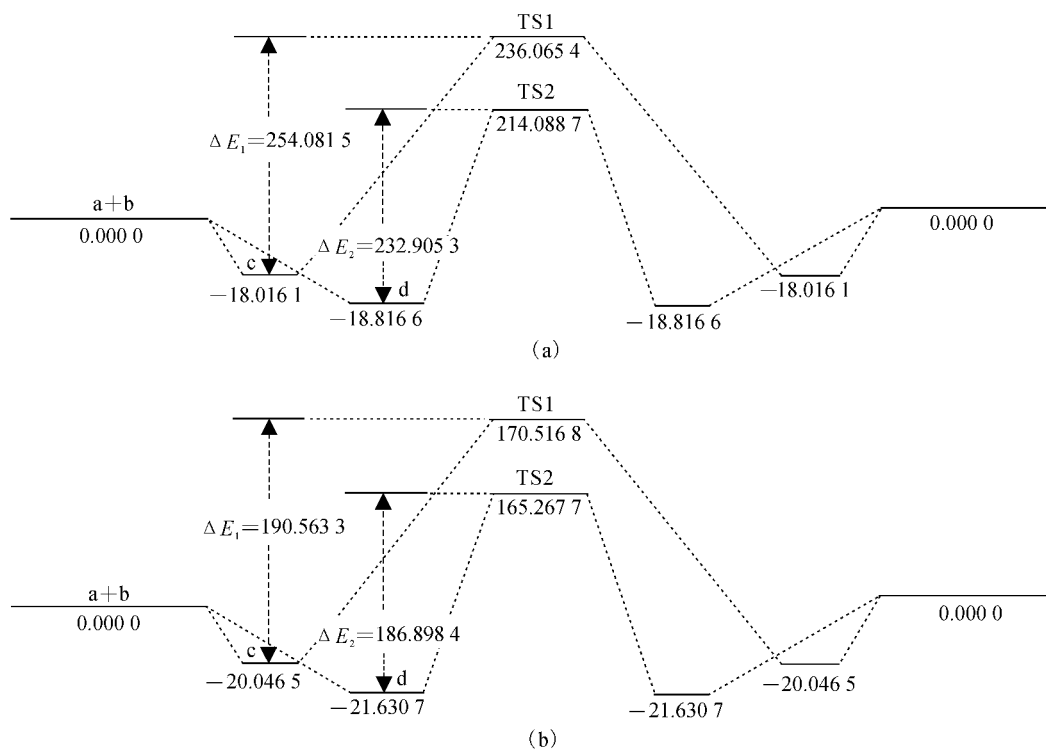


图 4 水与三甲基硅烷醇羟基的氢发生同位素交换反应的势能面

Fig. 4 Energy profiles of exchange reaction between hydroxy hydrogen of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH and H<sub>2</sub>O

- (a)——HF/6-311G++\* 水平(Level), kJ/mol; (b)——MP2/6-311G++\* 水平(Level), kJ/mol

### 3 结 论

(1) 可形成 2 种形式的  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  复合物, 一是  $\text{H}_2\text{O}$  的 O 原子与  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  羟基的 H 原子作用形成的复合物, 另一种是  $\text{H}_2\text{O}$  的 H 原子与  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  羟基的 O 原子作用形成的复合物。HF/6-311G++\*\* 和 MP2/6-311G++\*\* 水平上, 形成上述 2 种复合物的反应热分别为 18.016 1, 18.816 6 kJ/mol 和 20.046 5, 21.630 7 kJ/mol。

(2) 有利的氢交换反应路径为: 首先由  $\text{H}_2\text{O}$  的 H 原子与  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  羟基的 O 原子作用形成复合物, 然后  $\text{H}_2\text{O}$  提供 1 个 H 原子、1 个 O 原子,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  提供 1 个 O 原子、1 个 Si 原子形成由 O, H, O, Si 四个原子构成的四元环过渡态, 最后  $\text{H}_2\text{O}$  的 O 原子与  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  的 Si 原子成键(同时  $\text{H}_2\text{O}$  的 1 个 O—H 键断裂)形成新的  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ , 而  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  的 Si—O 键断裂, 由  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  的羟基和  $\text{H}_2\text{O}$  的 1 个 H 原子形成新的  $\text{H}_2\text{O}$  分子, HF/6-311G++\*\* 和 MP2/6-311G++\*\* 水平上, 此路径的反应活化能分别为 232.905 3, 186.898 4 kJ/mol。

### 参考文献:

- [1] Narisato Y, Munakata K, Koga A, et al. Enhancement of Isotope Exchange Reactions Over Ceramic Breeder Material by Deposition of Catalyst Metal[J]. J Nucl Mater, 2004, 329-333: 1 370-1 373.
- [2] Munakata K, Yokoyama Y, Baba A, et al. Tritium Release From Catalytic Breeder Materials[J]. Fusion Eng Des, 2001, 58-59: 683-687.
- [3] Nishikawa Y, Oyaidzu M, Yoshikawa A, et al. Correlation Between Tritium Release and Thermal Annealing of Irradiation Damage in Neutron-Irradiated  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  [J]. J Nucl Mater, 2007, 367-370: 1 371-1 376.
- [4] Abramenkova A A, Tiliks J E, Vasiljev V G. Tritium Extraction From Lithium Containing Ceramics by Thermal Annealing in Out-of-Reactor Experiments[J]. Fusion Eng Des, 1991, 17: 61-64.
- [5] Munakata K, Koga A, Yokoyama Y, et al. Effect of Water Vapor on Tritium Release From Ceramic Breeder Material[J]. Fusion Eng Des, 2003, 69(1-4): 27-31.
- [6] Schauer V, Schumacher G. Study of Adsorption and Desorption of Water on  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [J]. J Nucl Mater, 1989, 167: 225-230.
- [7] Nakazawa T, Yokoyama K, Noda K. Ab Initio MO Study on Hydrogen Release From Surface of Lithium Silicate [J]. J Nucl Mater, 1998, 258-263: 571-575.
- [8] Nakazawa T, Yokoyama K, Grismanovs V. Ab Initio Molecular Orbital Calculations on Chemical Nature of Hydrogen on Surface of Lithium Silicate[J]. J Nucl Mater, 2000, 279(2-3): 201-206.
- [9] Minkwitz R, Schneider S. Die Tieftemperaturkristallstruktur von Trimethylsilanol[J]. Z Naturforsch, 1998, 53B(4): 426-429.
- [10] Ignatyev I S, Partal F, López González J J, et al. Vibrational Spectra of Trimethylsilanol-The Problem of the Assignment of the SiOH Group Frequencies[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60(5): 1 169-1 178.
- [11] Earley C W. Use of Effective Core Potentials for ab Initio Calculations on Molecular Siloxanes and Silicates[J]. J Comput Chem, 1993, 14 (2): 216-225.
- [12] Wiberg K B, Hadad C M, LePage T J, et al. Analysis of the Effect of Electron Correlation on Charge Density Distributions[J]. J Phys Chem, 1992, 96 (2): 671-679.
- [13] Mortier W J, Sauer J, Lercher J A, et al. Bridging and Terminal Hydroxyls, A Structural Chemical and Quantum Chemical Discussion [J]. J Phys Chem, 1984, 88(5): 905-912.
- [14] Senchenya I N, Kazansky V B, Beran S. Quantum Chemical Study of the Effect of the Structural Characteristics of Zeolites on the Properties of Their Bridging Hydroxyl Groups. Part 2 [J]. J Phys Chem, 1986, 90(20): 4 857-4 859.