[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

三重态类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 的结构及其与 $\text{R}-\text{H}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)的插入反应

李文佐* 祝洪杰 程建波 李庆忠 宫宝安

(烟台大学化学与物理工程学院, 山东 烟台 264005)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)和二次组态相互作用(QCISD)方法研究了三重态类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 的结构及其与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)的插入反应. 计算结果表明, 类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 有三种平衡构型, 其中四元环构型能量最低, 是其存在的主要构型. $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 HF , H_2O 和 NH_3 发生插入反应的机理相同. QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*)计算的三个反应的势垒分别为 124.85, 140.67 和 148.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应热分别为 -2.22, 20.08 和 23.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 相同条件下发生插入反应时, 反应活性都是 $\text{H}-\text{F}>\text{H}-\text{OH}>\text{H}-\text{NH}_2$.

关键词: 插入反应; 类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$; B3LYP; QCISD

中图分类号: O641.12

Structures of the Triplet Silylenoid $\text{HB}=\text{SiLiF}$ and Its Insertion Reactions with $\text{R}-\text{H}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)

LI Wen-Zuo* ZHU Hong-Jie CHENG Jian-Bo LI Qing-Zhong GONG Bao-An

(Chemistry and Biology College, Yantai University, Yantai 264005, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: Density functional theory (DFT) and quadratic configuration interaction with single and double excitations (QCISD) methods were used to investigate the geometries of the triplet silylenoid $\text{HB}=\text{SiLiF}$ as well as its insertion reactions with RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$). The calculated results indicated that $\text{HB}=\text{SiLiF}$ has three equilibrium structures wherein the four-membered ring structure had the lowest energy and it was the most stable structure. The mechanisms of the insertion reactions for $\text{HB}=\text{SiLiF}$ with HF , H_2O , and NH_3 were identical. The QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*) calculated potential energy barriers of the three reactions were 124.85, 140.67, and 148.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the reaction heats for the three reactions were -2.22, 20.08, and 23.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. Under the same conditions, the insertion reactions should occur easily according to the following order: $\text{H}-\text{F}>\text{H}-\text{OH}>\text{H}-\text{NH}_2$.

Key Words: Insertion reaction; Silylenoid $\text{HB}=\text{SiLiF}$; B3LYP; QCISD

类硅烯(silylenoid)是硅烯(silylene)的一种衍生物, 通常可以表示为 $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiMX}$ (M 为碱金属原子, X 为卤素原子). 一般来说类硅烯比其相对应的硅烯稳定, 在有机合成中类硅烯是一种重要的有机硅活性中间体. 最近二十多年, 人们对类硅烯进行了大量

研究. 1995 年, Tamao 和 Kawachi^[1]首次对类硅烯进行了实验研究, 他们证实了类硅烯 $\text{Ph}_2\text{SiLi}(\text{OBu}-t)$ ($[(\text{tert-butoxy})\text{diphenylsilyl}] \text{lithium}$)的存在并研究了其性质. 2004 年, Lee 等^[2]在室温下合成了稳定的类硅烯 $(\text{Tsi})\text{X}_2\text{SiLi}$ ($\text{Tsi}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$). 2006 年,

Received: March 17, 2010; Revised: April 6, 2010; Published on Web: June 29, 2010.

*Corresponding author. Email: liwenzuo2004@126.com; Tel: +86-535-6902063.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (ZR2009BQ006), Open Fund of the State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials (Jilin University, China) (SKLSSM200909), and Fund for Doctor of Yantai University, China (HY05B30, HY05B36).

山东省自然科学基金(ZR2009BQ006), 超分子结构与材料国家重点实验室(吉林大学)开放基金(SKLSM200909)和烟台大学博士科研基金(HY05B30, HY05B36)资助项目

Molev 等^[3]报道了第一个成功分离出的含 F 类硅烯 ($R_3Si)_2SiFLi \cdot 3THF$ ($R_3Si = t\text{-Bu}_2\text{MeSi}$) 的分子结构. 其它一些实验^[4-12]也证实类硅烯是重要的活性中间体. 对类硅烯的理论研究也很多. 自从 Clark 等^[13]首次用从头算方法研究了最简单的类硅烯 H_2SiLiF 的结构, 至今人们已较系统地研究了多种类硅烯的结构、稳定性、异构化反应、插入反应、加成反应、取代反应和消去反应等^[14-37].

与卡宾不同, 大部分硅烯的基态是单重态^[38-40]. 因此, 以往所研究的类硅烯也均是单重态. 然而, 人们也发现有些硅烯的基态是三重态^[41-47]. 那么, 基态为三重态的类硅烯是否存在? 如果存在, 其结构、稳定性与反应性如何? 本文中我们通过理论计算, 发现了一些基态为三重态的类硅烯, $HB=SiLiF$ 是其中之一. 插入反应是类硅烯较常见的反应类型^[36-37], 本文研究了 $HB=SiLiF$ 的结构及其与 RH ($R=F, OH, NH_2$) 的插入反应.

1 计算方法

本工作所用研究方法与我们以往对类硅烯的研究所用方法相同^[30-31,35,37]. 利用密度泛函理论(DFT) B3LYP^[48-49]方法优化所有驻点的构型, 计算时选择 6-311+G(d,p)基组^[50]. 对优化所得的每一个构型在相同计算水平上进行振动频率分析计算以确定驻点性质. 对涉及的过渡态构型, 在同一计算水平上进行内禀反应坐标(IRC)^[51]计算. 为了进一步考虑相关能, 在优化构型上对各个物种进行了 QCISD^[52-53]/6-311++G(d,p)单点能量计算. 如无特殊说明, 文中能量均指 QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p)水平上计算所得的能量, 并在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上进行零点能校正. 所有计算均采用 Gaussian 03^[54]程序.

2 结果和讨论

众所周知, 硅烯 H_2Si 的基态是单重态^[55]. 然而, 计算发现硅烯 $HB=Si$ 的基态是三重态. 硅烯 $HB=Si$ 的示意图见图 1. 从表 1 可以看出, 三重态的 $HB=Si$ 的能量比单重态的 $HB=Si$ 的能量低 58.87 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此三重态的 $HB=Si$ 比单重态的 $HB=Si$ 稳定. 三重态类硅烯 $HB=SiLiF$ 可看作三重态的 $HB=Si$ 与 LiF 结合而成. 事实上, 我们也计算了单重态的类硅烯 $HB=SiLiF$, 结果发现 $HB=SiLiF$ 的单重态的能量比三重态的高. 在 QCISD/6-311++G

图 1 硅烯 $HB=Si$ 的示意图

Fig.1 Schematic diagram of silylene $HB=Si$:
bond length in nm

(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p)水平上, 单重态比三重态的能量高 9.46 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 因此本文只报道三重态的 $HB=SiLiF$ 的相关结果, 下文出现的 $HB=SiLiF$ 均指三重态. B3LYP/6-311+G(d,p)优化的 $HB=SiLiF$ 的可能构型在图 2 给出. 各构型的总能量、零点振动能和相对能量列于表 2.

2.1 $HB=SiLiF$ 的平衡构型

B3LYP/6-311+G(d,p)计算表明三重态类硅烯 $HB=SiLiF$ 有三种平衡构型(图 2 中 1-3). 如图 2 所示, 构型 1 是四元环结构. 构型 1 中所有原子在同一平面内, 该构型属于 C_s 点群. 构型 1 中的 $Li-F$ 键比 LiF 中的长 0.0176 nm, $B-Si$ 键比 $HB=Si$ 中的长 0.0077 nm, 说明构型 1 中的 $Li-F$ 键和 $B-Si$ 键比 LiF 和 $HB=Si$ 中的键弱. 在三个构型中构型 1 能量最低. 构型 1 的能量比 $HB=Si$ 和 LiF 的能量之和低 133.68 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 构型 2 是三元环结构, 也属于 C_s 点群. 构型 2 可看作 LiF 的 Li 端和 F 端分别接近 Si 的 sp 和 p 轨道形成 $Si-Li$ 和 $F-Si$ 授受键从而形成的配合物. 构型 2 中 $Li-F$ 键比 LiF 中的长 0.0131 nm, $B-Si$ 键则比 $HB=Si$ 中的短 0.0016 nm, 说明构型 2 中的 $Li-F$ 键比 LiF 中的弱, 而 $B-Si$ 键比 $HB=Si$ 中的强. 构型 2 的能量比 $HB=Si$ 和 LiF 的能量和低 65.44 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 从表 2 可以看出, 构型 2 的能量比构型 1 的能量高 68.24 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

表 1 硅烯 $HB=Si$ 的三重态和单重态的总能量(E_{tot})、零点振动能(ZPE)和相对能量(E_{rel})

Table 1 Total energies (E_{tot}), zero-point vibrational energies (ZPE), and relative energies (E_{rel}) of the triplet and singlet silylene $HB=Si$:

	E_{tot} (a.u.)	ZPE (a.u.)	E_{rel} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
triplet	-314.256131	0.010332	0.00
singlet	-314.229615	0.010376	58.87

E_{tot} : calculated at the QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p) level; ZPE: calculated at the B3LYP/6-311+G(d,p) level; Relative energies are calculated at the QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p) level and include vibrational zero-point energy (ZPE, without scale) corrections determined at the B3LYP/6-311+G(d,p) level.

图2 B3LYP/6-311+G(d, p)水平上优化的 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 构型Fig.2 Optimized configurations of $\text{HB}=\text{SiLiF}$ calculated at the B3LYP/6-311+G(d, p) level

bond length in nm and angle in degree

从图2可以看出, 构型3几乎是一个线型结构. 构型3中 $\text{Li}-\text{F}$ 键比 LiF 中的长 0.0014 nm, $\text{B}-\text{Si}$ 键则比 $\text{HB}=\text{Si}$ 中的短 0.0017 nm, 说明构型3中的 $\text{Li}-\text{F}$ 键比 LiF 中的弱, 而 $\text{B}-\text{Si}$ 键比 $\text{HB}=\text{Si}$ 中的强. 构型3的能量比 $\text{HB}=\text{Si}$ 和 LiF 的能量和低 42.13 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比构型1的能量高 91.55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表2).

总之, 类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 有三种平衡构型, 从各自的能量比较各构型的稳定性顺序应为 $1>2>3$.

2.2 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 $\text{R}-\text{H}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应

类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 $\text{R}-\text{H}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应按下式进行:

如前所述, 三重态类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 的四元环结构(即构型1)能量最低, 应该是其存在的主要构型, 因此在研究 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 $\text{R}-\text{H}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应时把构型1作为反应物. 下文所提及的 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 均指构型1. 反应仅考虑三重态势能面. 计算发现, 发生插入反应时, 先经历一个前驱体复合物(用Q表示), 然后经历一个过渡态(TS)和一个中间体(IM)到达产物(P). B3LYP/6-311+G(d,p)构型优化所得各个驻点的几何构型如图3所示. 各个驻点的相对能量列于表3.

2.2.1 前驱体复合物

从图3可以看出, 三个前驱体复合物 Q1、Q2 和

表2 类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 各构型的总能量(E_{tot})、零点振动能(ZPE)和相对能量(E_{rel})

Table 2 Total energies (E_{tot}), vibrational zero-point energies (ZPE), and relative energies (E_{rel}) of the configurations of the triplet silylenoid $\text{HB}=\text{SiLiF}$

Complex	E_{tot} (a.u.)	ZPE (a.u.)	E_{rel} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1	-421.508596	0.014488	0.00
2	-421.481602	0.013478	68.24
3	-421.472835	0.013593	91.55

E_{tot} : calculated at the QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p) level; ZPE: calculated at the B3LYP/6-311+G(d,p) level

Q3 有类似的结构. 前驱体复合物中的“ $\text{HB}=\text{SiLiF}$ ”部分与构型1非常接近. Si, H2 和 X($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)原子几乎在一条线上, 即 $\text{X}=\text{F}$ 时, $\theta(\text{SiH}_2\text{F}_2)=179.4^\circ$; 当 $\text{X}=\text{O}$ 时, $\theta(\text{SiH}_2\text{O})=179.2^\circ$; 当 $\text{X}=\text{N}$ 时, $\theta(\text{SiH}_2\text{N})=179.4^\circ$. 从表3可以看出, 每一个插入反应的前驱体复合物的能量比反应物($\text{HB}=\text{SiLiF}+\text{R}-\text{H}$)的总能量低, 即 $\text{X}=\text{F}$ 时, 低 12.68 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{X}=\text{O}$ 时, 低 6.36 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{X}=\text{N}$ 时, 低 2.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2.2 过渡态

从图3可以看出, 三个过渡态 TS1、TS2 和 TS3 也有类似的结构. 每个过渡态结构中都有一个三元环 $\text{X}-\text{Si}-\text{H}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$). 各过渡态中的 $\text{Si}-\text{F}$ 键均比 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 中的 $\text{Si}-\text{F}$ 键略短, 即 $\text{R}=\text{F}$ 时, 短 0.0066 nm; $\text{R}=\text{O}$ 时, 短 0.0034 nm; $\text{R}=\text{N}$ 时, 短 0.0036 nm. 三个过渡态中的 $\text{R}-\text{H}_2$ 键键长均比反应物 RH 中的长, 即 TS1 中, F_2-H_2 键(0.1275 nm)比 HF 中 $\text{F}-\text{H}$ 键(0.0922 nm)长 0.0353 nm; TS2 中, $\text{O}-\text{H}_2$ 键(0.1304 nm)比 H_2O 中的 $\text{O}-\text{H}$ 键(0.0962 nm)长 0.0342 nm; TS3 中, $\text{N}-\text{H}_2$ 键(0.1405 nm)比 NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 键(0.1015 nm)长 0.0390 nm. $\text{R}-\text{H}$ 键键长的明显增大意味着该键将要断裂, 同时新的 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键和 $\text{Si}-\text{X}$ 键将要形成.

频率分析计算表明三个过渡态均存在唯一的虚频. 在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上, TS1、TS2 和 TS3 的虚频分别为 1297.5i, 1490.5i 和 1528.8i cm^{-1} . IRC 计算表明, 过渡态连接前驱体复合物与中间体. 过渡态 TS1、TS2 和 TS3 相对于各自前驱体复合物(Q)的相对能量分别为 124.85, 140.67 和 148.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表3).

2.2.3 中间体和产物

IM1、IM2 和 IM3 分别是三个插入反应的中间体(见图3). 很明显, 三个中间体也具有类似的结构. 比较中间体与对应过渡态的结构, 可以看出, 中间体的 $\theta(\text{XSiH}_2)$ ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)键角明显大于过渡态的

图3 B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上优化的反应 $\text{HB}=\text{SiLiF}+\text{R}-\text{H}$ 各驻点的构型
Fig.3 Geometries of the stationary points in the reaction $\text{HB}=\text{SiLiF}+\text{R}-\text{H}$ calculated at the B3LYP/6-311+G(*d,p*) level
bond length in nm and angle in degree

$\theta(\text{XSiH}_2)$ 键角, 即 IM1 的 $\theta(\text{F}_2\text{SiH}_2)$ (103.8°)比 TS1 的键角 $\theta(\text{F}_2\text{SiH}_2)$ (35.8°)大 68.0° ; IM2 的 $\theta(\text{OSiH}_2)$ (106.9°)比 TS2 的 $\theta(\text{OSiH}_2)$ (41.2°)大 65.7° ; IM3 的 $\theta(\text{NSiH}_2)$ (104.9°)比 TS3 的 $\theta(\text{NSiH}_2)$ (45.5°)大 59.4° . 中间体构型中, $\text{R}-\text{H}_2$ 键已完全断裂. 三个中间体中的 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键和 $\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)键均比各自对应的过渡态中的 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键和 $\text{Si}-\text{X}$ 键短, 即 IM1 中的 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键(0.1479 nm)比 TS1 中 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键(0.1611 nm)短 0.0132 nm , $\text{Si}-\text{F}_2$ 键(0.1633 nm)比 TS1 中 $\text{Si}-\text{F}_2$ 键(0.2164 nm)短 0.0531 nm ; IM2 中的 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键(0.1488 nm)比 TS2 中 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键(0.1651 nm)短 0.0163 nm , $\text{Si}-\text{O}$ 键(0.1665 nm)比 TS2 中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键(0.1963 nm)短 0.0298 nm ; IM3 中 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键(0.1486 nm)比 TS3 中 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键(0.1662 nm)短 0.0176 nm , $\text{Si}-\text{N}$ 键(0.1715 nm)比 TS3 中 $\text{Si}-\text{N}$ 键(0.1921 nm)短 0.0206 nm . 说明新的 $\text{Si}-\text{H}_2$ 和 $\text{Si}-\text{X}$ 键已经基本形成. 从表 3 可以看出, 反应过程的各个驻点中中间体的能量最低. IM1, IM2 和 IM3 相对于各自前驱体复合物的相对能量分别为 -205.56 , -177.69 和 $-157.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 3).

P1, P2 和 P3(见图 3)分别是三个中间体 IM1, IM2 和 IM3 解离掉 LiF 后的产物. 计算表明, 解离

表 3 反应 $\text{HB}=\text{SiLiF}+\text{R}-\text{H}$ 的反应物、过渡态、中间体和产物的相对能量($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 3 Relative energies (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of reactants, transition states, intermediates, and products in the reaction $\text{HB}=\text{SiLiF}+\text{R}-\text{H}$

Species	R		
	F	OH	NH ₂
$\text{HB}=\text{SiLiF}+\text{RH}$	12.68	6.36	2.22
Q	0.00	0.00	0.00
TS	124.85	140.67	148.16
IM	-205.56	-177.69	-157.78
$\text{HB}=\text{SiRH}+\text{LiF}$	10.46	26.44	25.44

Relative energies are calculated at the QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*) level and include vibrational zero-point energy (ZPE, without scale) corrections determined at the B3LYP/6-311+G(*d,p*) level.

过程为能量单调升高的无势垒过程. P1, P2 和 P3 均属于 C_s 点群. 从表 3 可以看出, 三个插入反应的产物($\text{HB}=\text{SiRH}+\text{LiF}$)的能量均比各自的前驱体复合物的能量高, $\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ 时, 产物能量分别比复合物能量高 10.46 、 26.44 和 $25.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2.4 插入反应的机理分析

以 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 HF 反应为例. 以计算的 TS1 为起始点, 在 B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上沿着反应途径分别向前和向后进行了 20 个点的 IRC 计算,

图4 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 HF 反应的能量和键长随反应坐标的变化曲线

Fig.4 Potential energy and bond distance profiles along the reaction coordinates for the reaction of $\text{HB}=\text{SiLiF}$ and HF

所用步长为 0.15 a.u.. 图 4 给出了 IRC 计算所得的能量及键长随反应坐标变化的曲线图. 从图 4 可以很直观地看出, 随着插入反应的进行, F_2-H_2 键逐渐拉长乃至断裂. $\text{Si}-\text{F}_2$ 和 $\text{Si}-\text{H}_2$ 键逐渐缩短.

反应过程各个驻点的原子上的电荷变化可以反映反应机理. 在 $\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平上计算了各个前驱体复合物、过渡态、中间体和产物的 Mulliken 电荷. 结果发现, 过渡态中的 $\text{X}(\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N})$ 原子和 H_2 原子上的负电荷都比它们在复合物中的更多, Si 原子上的正电荷则比在复合物中的更多. 中间体中的 $\text{X}(\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N})$ 原子和 H_2 原子上的负电荷都比它们在过渡态中的更多. 这同样可以反映出反应过程中 $\text{X}-\text{H}$ 键的断裂和 $\text{Si}-\text{H}_2$ 与 $\text{Si}-\text{X}$ 键的生成.

2.2.5 三个插入反应的比较

虽然 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 $\text{R}-\text{H}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ 发生插入反应的机理相同, 但反应的难易程度不同. $\text{QCISD}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})/\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平计算的 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 HF , H_2O 和 NH_3 插入反应的势垒分别为 124.85、140.67 和 148.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 3), 反应热分别为 -2.22、20.08 和 23.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此, 不管是从热力学角度还是从动力学角度看, 在相同条件下发生插入反应时, 反应活性顺序都是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$, 即相同条件下, HF 最容易与 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 发生插入反应, H_2O 次之, NH_3 则最难. 这个顺序与 RH 中 H 原子上的电荷分布情况相一致: $\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平计算的 HF , H_2O 和 NH_3 的 H 原子上的 Mulliken 电荷分别为 0.286e、0.253e 和 0.227e, 当发生类似的亲核反应时, 反应活

性顺序应该是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$. $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 $\text{R}-\text{H}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ 的插入反应与其它类硅烯^[37]与 $\text{R}-\text{H}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ 发生插入反应的情况类似.

3 结论

应用 DFT B3LYP 和 QCISD 方法首次研究了三重态类硅烯 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 的结构及其与 $\text{R}-\text{H}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ 的插入反应. 构型优化计算表明三重态的 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 有三种平衡构型, 其中四元环结构能量最低, 是其存在的主要构型. $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 与 HF , H_2O 和 NH_3 发生插入反应的机理相同: 反应历程均经过一个带有三元环结构部分的过渡态和一个中间体到达产物. 相同条件下, HF 最容易与 $\text{HB}=\text{SiLiF}$ 发生插入反应, H_2O 次之, NH_3 则最难. 本文结果进一步丰富了类硅烯的研究内容, 并为实验上寻找三重态类硅烯提供了理论参考信息.

References

- 1 Tamao, K.; Kawachi, A. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1995**, *34*: 818
- 2 Lee, M. E.; Cho, H. M.; Lim, Y. M.; Choi, J. K.; Park, C. H.; Jeong, S. E.; Lee, U. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*: 377
- 3 Molev, G.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Karni, M.; Tumanskii, B.; Botoshansky, M.; Apeloig, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 2784
- 4 Boudjouk, P.; Samaraweera, U. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1988**, *27*: 1355
- 5 Tamao, K.; Kawachi, A. *Organometallics*, **1995**, *14*: 3108
- 6 Tamao, K.; Kawachi, A. *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*: 393
- 7 Sekiguchi, A.; Lee, V. Y.; Nanjo, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*: 11
- 8 Wiberg, N.; Niedermayer, W. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *628*: 57
- 9 Likhar, P. R.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Chem. Commun.*, **2004**: 1764
- 10 Kawachi, A.; Oishi, Y.; Kataoka, T.; Tamao, K. *Organometallics*, **2004**, *23*: 2949
- 11 Lim, Y. M.; Cho, H. M.; Lee, M. E.; Baeck, K. K. *Organometallics*, **2006**, *25*: 4960
- 12 Harloff, J.; Popowski, E.; Reinke, H. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*: 1421
- 13 Clark, T.; Schleyer, P. R. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *191*: 347
- 14 Feng, S.; Feng, D.; Deng, C. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *214*: 97
- 15 Tanaka, Y.; Kawachi, A.; Hada, M.; Nakatsuji, H.; Tamao, K. *Organometallics*, **1998**, *17*: 4573
- 16 Feng, S.; Feng, D.; Li, J. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *316*: 146
- 17 Feng, S.; Feng, D. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2001**, *514*: 171
- 18 Feng, S.; Feng, D.; Li, M.; Bu, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *339*: 103
- 19 Feng, S.; Feng, D.; Li, M.; Zhou, Y. *Int. J. Quantum Chem.*, **2002**,

- 87: 360
- 20 Feng, S.; Zhou, Y.; Feng, D. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 4116
- 21 Feng, D.; Xie, J.; Feng, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **396**: 245
- 22 Feng, S.; Lai, G.; Zhou, Y.; Feng, D. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **415**: 327
- 23 Flock, M.; Marschner, C. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**: 4635
- 24 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S.; Zhang, J. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2005**, **755**: 55
- 25 Xie, J.; Feng, D.; He, M.; Feng, S. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**: 10563
- 26 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, **691**: 208
- 27 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S. *Struct. Chem.*, **2006**, **17**: 63
- 28 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S. *J. Comput. Chem.*, **2006**, **27**: 933
- 29 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S.; Zhang, J. *Chem. Phys.*, **2006**, **323**: 185
- 30 Li, W. Z.; Gong, B. A.; Cheng, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 653 [李文佐, 宫宝安, 程建波. 物理化学学报, **2006**, **22**: 653]
- 31 Li, W. Z.; Gong, B. A.; Cheng, J. B.; Xiao, C. P. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, **65**: 1573 [李文佐, 宫宝安, 程建波, 肖翠平. 化学学报, **2007**, **65**: 1573]
- 32 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S.; Ding, Y. *Struct. Chem.*, **2007**, **18**: 65
- 33 Xie, J.; Feng, D.; Feng, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 8475
- 34 Qi, Y.; Feng, D.; Feng, S. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2008**, **856**: 96
- 35 Li, W. Z.; Cheng, J. B.; Gong, B. A.; Yu, J. K.; Sun, J. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 901 [李文佐, 程建波, 宫宝安, 于健康, 孙家钟. 物理化学学报, **2008**, **24**: 901]
- 36 Qi, Y.; Feng, D.; Li, R.; Feng, S. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, **694**: 771
- 37 Li, W. Z.; Cheng, J. B.; Gong, B. A.; Yu, J. K.; Sun, J. Z. *Acta Chim. Sin.*, **2009**, **67**: 756 [李文佐, 程建波, 宫宝安, 于健康, 孙家钟. 化学学报, **2009**, **67**: 756]
- 38 Holthausen, M. C.; Koch, W.; Apeloig, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 2623
- 39 Jiang, P.; Gaspar, P. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 8622
- 40 Hill, N. J.; West, R. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **689**: 4165
- 41 Cramer, C. J.; Falvey, D. E. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, **35**: 4943
- 42 Tachikawa, H.; Yamada, Y.; Lyama, T. *Can. J. Chem.*, **1999**, **77**: 1419
- 43 Gaspar, P. P.; Xiao, M.; Pae, D. H.; Berge, D. J.; Haile, T.; Chen, T.; Lei, D.; Winchester, W. R.; Jiang, P. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, **646**: 68
- 44 Yoshida, M.; Tamaoki, N. *Organometallics*, **2002**, **21**: 2587
- 45 Sekiguchi, A.; Tanaka, T.; Ichinohe, M.; Akiyama, K.; Tero-Kubota S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **123**: 4962
- 46 Xu, Y.; Zhang, Y.; Li, J. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 3729
- 47 Skryshevski, Y.; Piryatinski, Y.; Vakhnin, A.; Blonsky, I.; Kadashchuk, A.; Nešpůrek, S. *Optical Materials*, **2007**, **30**: 384
- 48 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 49 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 50 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley, 1986
- 51 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 5853
- 52 Gauss, J.; Cremer, C. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, **150**: 280
- 53 Salter, E. A.; Trucks, G. W.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 1752
- 54 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- 55 Apeloig, Y.; Pauncz, R.; Karni, M.; West, R.; Steiner, W.; Chapman, D. *Organometallics*, **2003**, **22**: 3250