

# 类硅烯 $[\text{CH}(\text{R})\text{N}]_2\text{SiLiF}$ (R=H 和 *t*-Bu) 的构型及异构化反应

解 菊<sup>1,2</sup>, 冯大诚<sup>2</sup>, 殷亚星<sup>1</sup>

(1. 扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002; 2. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

**摘 要:** 用密度泛函理论(DFT)在B3LYP/6-31G(d)计算水平上首次研究了N-杂环类硅烯 $[\text{CH}(\text{R})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  (R=H和*t*-Bu)的构型及异构化反应。计算得到了 $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{SiLiF}$ 的五个平衡构型和 $[\text{CH}(\text{t-Bu})\text{N}]_2\text{SiLiF}$ 的四个平衡构型。两种类硅烯的各构型中, 包含四元环结构的p-络合物构型都是最稳定的, 是实验上可能存在的构型。三元环构型、 $\sigma$ -络合物构型和“经典”四面体构型都是不稳定的。*t*-Bu基团增强了 $\sigma$ -络合物构型的稳定性, 但减小了类硅烯的复合能, 从而进一步证明了*t*-Bu取代的硅烯的稳定性。

**关键词:** 物理化学; 类硅烯; DFT; 构型异构化

中图分类号: O64

文献标识码: A

文章编号: 1673-7180(2008)06-0452-7

## Theoretical study on the structures and isomerization of Silylenoid ( $\text{RNCH}=\text{CHNR}$ ) $\text{SiLiF}$ (R=H and *t*-Bu)

XIE Ju<sup>1,2</sup>, FENG Dacheng<sup>2</sup>, YIN Yaxing<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002;

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

**Abstract:** The structures and isomerization of N-heterocyclic silylenoid (R=H and *t*-Bu) were studied by density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level for the first time. For both two silylenoids, the p-complex structure with a four-membered ring is the most stable form and would be the experimentally detectable one. The three-membered ring structure,  $\sigma$ -complex, and the “classical” tetrahedron structures are active intermediates when silylene ( $\text{RNCH}=\text{CHNR}$ )Si approach to LiF molecule. The stability, reactivity, existence and tert-butyl substituent effects of various equilibrium structures were discussed.

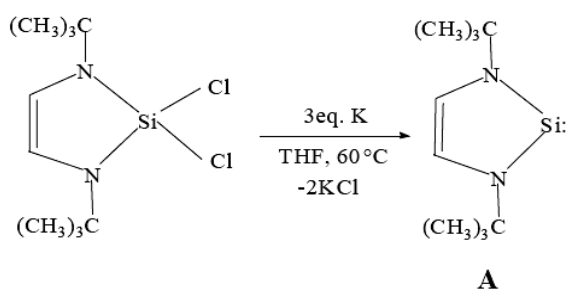
**Key words:** physical chemistry; silylenoid; DFT; isomerization

**基金项目:** 扬州大学博士启动基金; 教育部博士点基金(20040422010); 杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室开放课题科学基金(YJG200701)

**作者简介:** 解菊(1971-), 女, 副教授

## 0 引言

类硅烯是合成有机硅反应的一类重要的活性中间体。在结构上,类硅烯可看作是单重态硅烯的复合物。类硅烯的反应性与相应硅烯相似,也具有亲电、亲核的双重性。可以说,类硅烯化学的发展离不开硅烯化学的发展,二者是相辅相成的。硅烯可分为两类结构,一类是开链型的,另一类是环型的。1994年,Denk等<sup>[1]</sup>首次合成了N-杂环型稳定硅烯A。



这一结果的报道立即掀起了研究环型硅烯的热潮<sup>[2-4]</sup>。由A的合成反应可知,A会与碱金属卤化物KCl共存。由以前的研究推测,它们的共存很可能会配合成类硅烯A-KCl。我们称由环型硅烯得到的类硅烯为环型类硅烯。至今未见有环型类硅烯的报道。所以人们对环型类硅烯的结构和性质知之甚少。为此,本文首次对简单N-杂环型类硅烯[CH(R)N]<sub>2</sub>SiLiF (R=H和*t*-Bu)的结构、稳定性和反应性进行了理论研究。

## 1 计算方法

用密度泛函理论在B3LYP/6-31G(d)<sup>[5]</sup>水平上优化了各平衡构型和过渡态构型,并进行振动频率分析。对优化所得构型进行自然键轨道(NBO)<sup>[6]</sup>分析来讨论不同原子或基团之间的相互作用。异构化反应路径通过内禀反应坐标法(IRC)<sup>[7]</sup>加以确认。所有计算均由Gaussian 03程序包<sup>[8]</sup>完成。

## 2 结果与讨论

由于至今实验所得环型硅烯均为单重态,所以本文只考虑单重态硅烯的情况。各构型的成键情况和前线轨道分析绘于图1。优化所得各构型及参数见图2。各构型总能量及相对能量列于表1。如不特别说明,文中所引能量为包含零点振动能(ZPE)校正后的值(E+ZPE)。NBO分析结果列于表2。为了区别,对R=H的各构型标记为“h”;对R=*t*-Bu的各构型标记为“b”。

2.1 类硅烯[CH(H)N]<sub>2</sub>SiLiF的构型及异构化反应

如图1所示,单重态硅烯[CH(H)N]<sub>2</sub>Si, 0h, 的Si原子上有一个σ孤电子对轨道和一个空的p轨道。因而,0h具有亲电和亲核的双重反应性。当0h与化合物LiF配合时就形成了类硅烯[CH(H)N]<sub>2</sub>SiLiF。计算得到了[CH(H)N]<sub>2</sub>SiLiF的五种平衡构型1h-5h。它们的能量顺序为:5h ≈ 2h < 1h ≈ 3h < 4h。其中,1h是最基本的构型,几乎其他所有构型都可通过它发生相互转化。13tsh, 14tsh, 15tsh和25tsh是各平衡构型之间相互转化的过渡态构型。图3是各构型异构化反应的势能剖面图。

表1 B3LYP/6-31G(d)水平上优化所得各构型总电子能量

(a.u., 原子单位, 1 a.u. = 2625 kJ/mol) 及相对能量 (kJ/mol, 括号中)

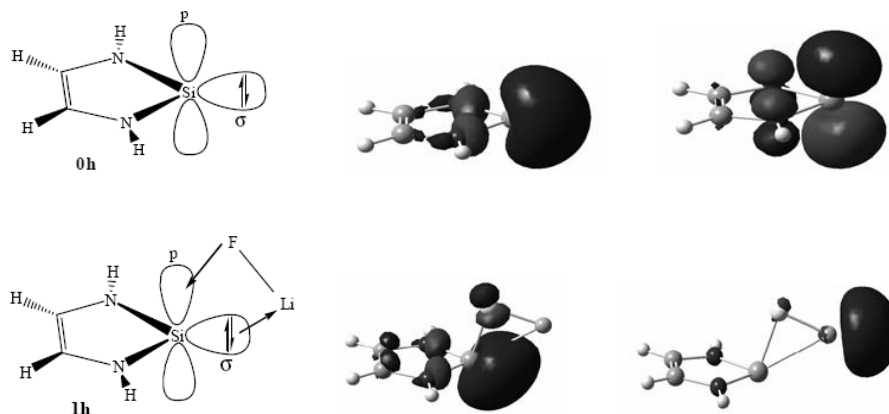
Tab. 1 Total and relative (kJ/mol, in parentheses) energies of various structures at the B3LYP/6-31G(d) level

Structures	E/a.u.*	ZPE/a.u.	(E+ZPE)/a.u.
0h	-477.63546	0.06693	-477.56854
LiF	-107.41760	0.00229	-107.41530
0h+LiF	-585.05306 (59.5)	0.06922	-584.98384 (58.3)
1h	-585.07572 (0.0)	0.06967	-585.00605 (0.0)
2h	-585.10101 (-66.4)	0.06985	-585.03117 (-65.9)
3h	-585.07673 (-2.6)	0.07088	-585.00585 (0.5)
4h	-585.05620 (51.3)	0.06941	-584.98678 (50.6)
5h	-585.10182 (-68.5)	0.07022	-585.03160 (-67.1)
13tsh	-585.06920 (17.1)	0.07033	-584.99886 (18.9)
14tsh	-585.05436 (56.1)	0.06895	-584.98541 (54.2)

15tsh	-585.06801 (20.3)	0.06914	-584.99886 (18.9)
25tsh	-585.10097 (-66.3)	0.06980	-585.03116 (-65.9)
0b	-792.13968	0.29224	-791.84744
0b+LiF	-899.55728 (56.2)	0.29453	-899.26275 (54.4)
1b	-899.57866 (0.0)	0.29521	-899.28345 (0.0)
3b	-899.58592 (-19.1)	0.29586	-899.29006 (-17.3)
4b	-899.55966 (49.9)	0.29463	-899.26503 (48.4)
5b	-899.60320 (-64.4)	0.29534	-899.30786 (-64.1)
13tsb	-899.57786 (2.1)	0.29538	-899.28248 (2.6)
14tsb	-899.55795 (54.4)	0.29462	-899.26334 (52.8)
15tsb	-899.57073 (20.8)	0.29444	-899.27630 (18.8)

表2 各构型中原子或基团的自然电荷及 Si 原子上孤电子轨道占据数(LP<sub>Si</sub>)Tab. 2 Natural charges for atoms and groups and occupancies of the lone-pair orbital (LP<sub>Si</sub>) in various isomeric structures (X = [CH(R)N]<sub>2</sub>).

Structures	X	Si	Li	F	LP <sub>Si</sub>
LiF			0.857	-0.857	
0h	-0.894	0.894			1.982
1h	-1.041	0.988	0.784	-0.731	1.855
2h	-1.269	1.096	0.892	-0.719	1.971
3h	-0.793	0.847	0.786	-0.840	1.930
4h	-1.113	1.097	0.670	-0.654	
5h	-1.260	1.097	0.891	-0.728	1.971
0b	-0.884	0.884			1.975
1b	-1.062	0.962	0.837	-0.737	1.890
3b	-0.771	0.812	0.800	-0.841	1.934
4b	-1.142	1.063	0.741	-0.662	
5b	-1.279	1.118	0.895	-0.734	1.954



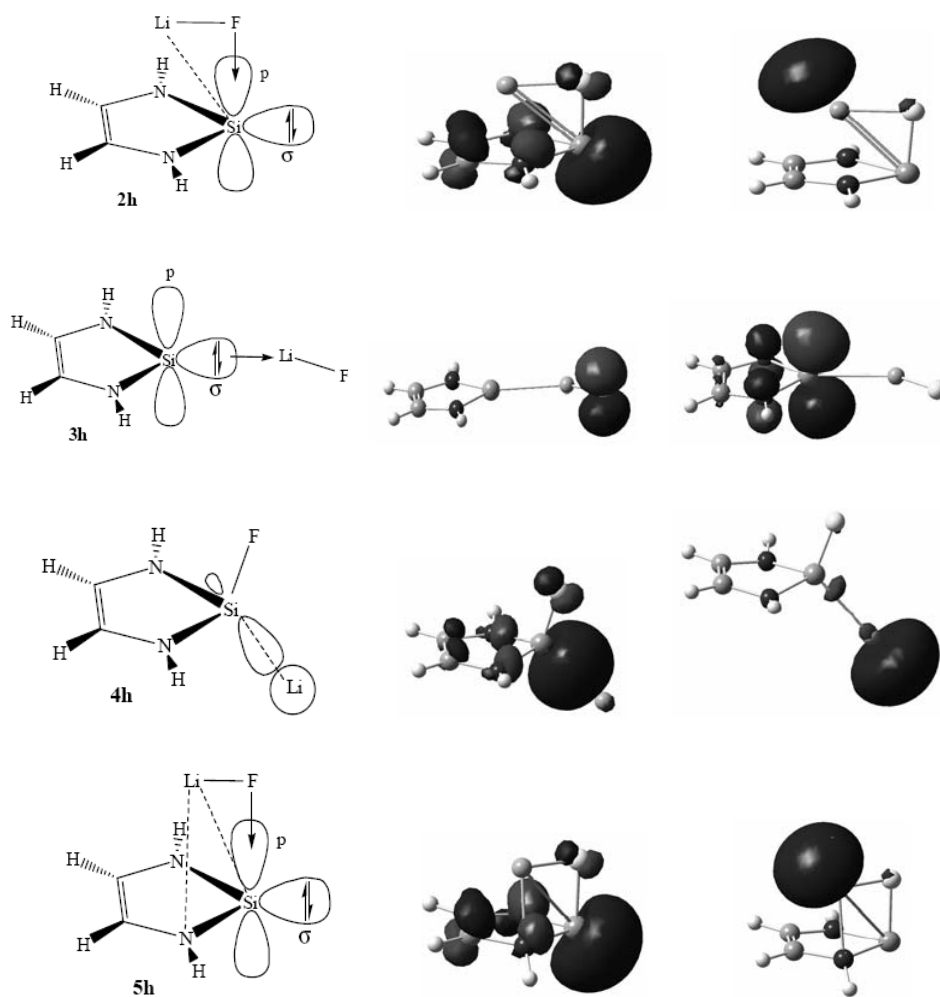
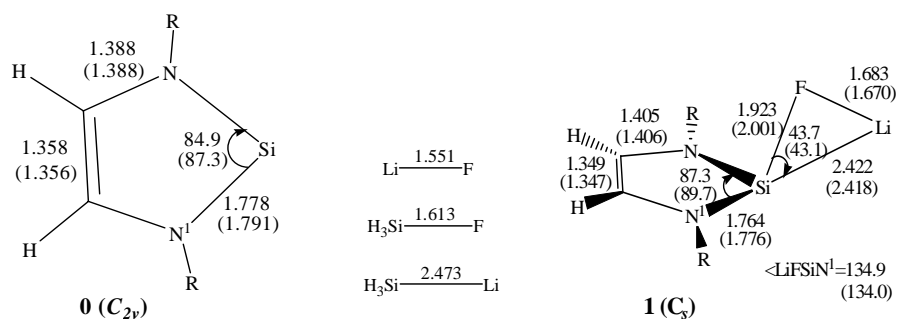


图1 硅烯 $[\text{CH}(\text{R})\text{N}]_2\text{Si}$ 和类硅烯 $[\text{CH}(\text{R})\text{N}]_2\text{SiLiF}$ 的前线轨道分析 HOMO (中) 和 LUMO (右)  
Fig. 1 Frontier molecular orbital analyses of silylene  $[\text{CH}(\text{R})\text{N}]_2\text{Si}$  and silylenoid  $[\text{CH}(\text{R})\text{N}]_2\text{SiLiF}$ , HOMO (middle) and LUMO (right)



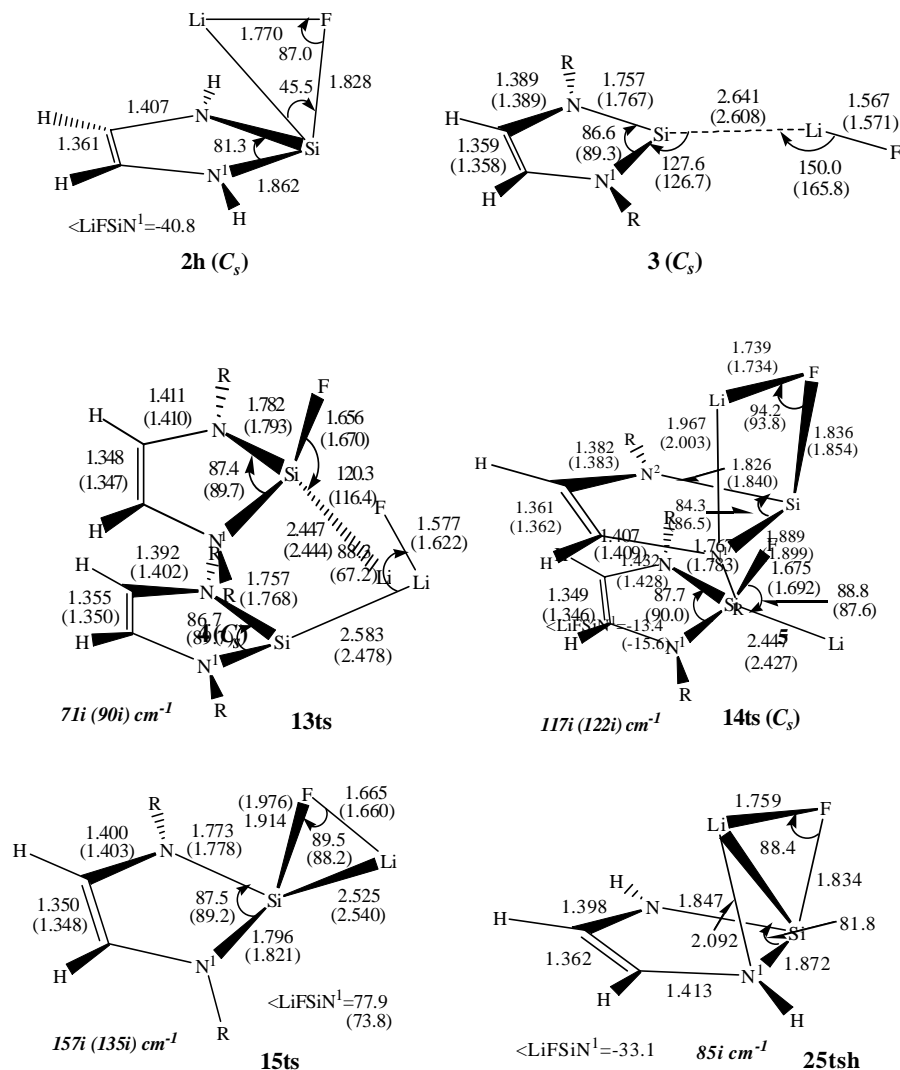


图2 [CH(R)N]<sub>2</sub>Si 和 [CH(R)N]<sub>2</sub>SiLiF 的 B3LYP/6-31G(d) 结构 (R = *t*-Bu 的数值列在括号中);  
键长: Å (1Å=10-10m); 角和二面角: (°)

Fig. 2 B3LYP/6-31G(d) structures of [CH(R)N]<sub>2</sub>Si and [CH(R)N]<sub>2</sub>SiLiF [R=H and *t*-Bu in parentheses;  
bond length,; bond angle and dihedral angle,(°) ]

1h 称为三元环构型, 是由 LiF 的 Li 原子和 F 原子分别与 0h 的  $\sigma$  占据轨道和空  $p$  轨道相互作用而形成的。它的能量比 0h 和 LiF 的能量和低 58.3 kJ/mol。0h 的  $\sigma$  电子对 Li 原子的授予作用和 F 原子的部分孤对电子对  $p$  轨道的反馈作用形成了 1h 的三元环结构 (见图 1)。在三元环中, Li - F 距离比 LiF 分子中的长 0.132 Å, Si - F 距离比 H<sub>3</sub>SiF 中的长 0.310 Å。所以, 三元环的结构是“松散”的。当 1h 参加反应时, 三元环区域将是反应的活性中心。随着三元环结构的破坏, 1h 将表现出类似于 0h 的反应性。1h 中 Si-Li 距离比 H<sub>3</sub>SiLi 中的短 0.051 Å。这说明 Si-Li

之间的作用比较强, 即 1h 的亲核性将不如 0h 强。另一方面, 1h 的 HOMO 主要是 Si 原子的  $\sigma$  轨道 (占据数为 1.855), LUMO 主要集中在 Li 原子上。因此, 1h 也具有亲电、亲核的双重反应性, 它为典型的类硅烯构型。由表 2 可知, 1h 中存在 Si → Li → F → Si 的电子回流作用, 这有利于 1h 的稳定性。

2h 也称为  $p$ -络合物构型, 是由 LiF 中 F 原子的孤对电子授予 0h 的空  $p$  轨道而形成的 (见图 1)。2h 具有 C<sub>s</sub> 对称性, 其 SiLiF 平面垂直于 N-杂环平面。在 2h 中, 还存在正电性的 Li 原子和具有  $6-\pi$  电子的 N-杂环之间的相互作用。这两种作用都使 2h 稳

定。2 h 的能量比 1 h 低 65.9 kJ/mol。Li 与 N-杂环之间的作用使  $\angle \text{NSiN}$  比 0 h 中的小了  $3.6^\circ$ ，Si - N 距离比 0 h 的长  $0.084 \text{ \AA}$ 。在 2 h 中，Li - F 距离比 LiF 中长  $0.219 \text{ \AA}$ ，Si - F 距离比  $\text{H}_3\text{SiF}$  中的长  $0.157 \text{ \AA}$ ，但比 1 h 中的短了  $0.153 \text{ \AA}$ 。说明 Si - F 之间的作用较强。而 2 h 中 Si 的  $\sigma$  占据轨道 (HOMO) 突出，其轨道占据数为 1.971。所以，2 h 将在反应中主要表现出类似于 0 h 的亲核性。

3 h 也称为  $\sigma$ -络合物构型，是由硅烯 0 h 的  $\sigma$  电子授予 LiF 分子的正电性的 Li 原子而形成的。3 h 的所有原子共面。在 3 h 中 Si - Li 距离为  $2.641 \text{ \AA}$ ，比  $\text{H}_3\text{SiLi}$  中长  $0.168 \text{ \AA}$ 。Li - F 距离只比 LiF 分子长  $0.016 \text{ \AA}$ 。也就是说，3 h 中  $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{Si}$  和 LiF 两片段之间的作用较弱。3 h 的能量几乎与 1 h 相同。在反应中随着 LiF 的解离 3 h 表现出类似于 0 h 的反应性。当 F 原子向上翻转而与 Si 原子靠近时，通过过渡态 13tsh，3 h 异构化为 1 h。13tsh 的结构参数除了  $\angle \text{SiLiF}$  减小了  $84.9^\circ$ ，其它与 3 h 接近。3 h 异构化为 1 h 的势垒为  $18.4 \text{ kJ/mol}$ 。

4 h 具有 Si 的经典四面体结构，它可认为是硅烯 0 h 插入 Li-F 键的产物。它的能量只比 0 h 和 LiF 的和低  $7.7 \text{ kJ/mol}$ 。因此，4 h 是类硅烯  $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  的最不稳定构型。在 4 h 中 Si 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化，形成四配位的结构 (见图 1)。但由于正电性的 Li 原子与负电性的 F 原子之间强的吸引作用，使 4 h 极易“坍塌”为三元环构型 1h。4h 异构化为 1 h 的过渡态为 14tsh，势垒只有  $3.6 \text{ kJ/mol}$ 。在 14tsh 中， $\angle \text{LiSiF}$  比 4 h 中的小了  $31.5^\circ$ 。而 1h 异构化为 4 h 的势垒为  $54.2 \text{ kJ/mol}$ 。所以，4 h 只是类硅烯  $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  的一个中间体，一旦形成将很快异构化为 1 h。

5 h 也是一种  $p$ -络合物构型，是由 LiF 中 F 原子的孤对电子授予硅烯中 Si 的空 p 轨道。同时正电性的 Li 原子与具有孤对电子的一个 N 原子之间也存在相互作用 (见图 1)。5 h 中包含四元环  $\text{LiFSiN}^1$  结构，这增强了它的稳定性。5h 的能量比 2 h 低  $1.2 \text{ kJ/mol}$ ，比 1 h 低  $67.1 \text{ kJ/mol}$ 。因此，5 h 将是类硅烯  $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  存在的主要构型。5 h 的结构除了 Li 与  $\text{N}^1$  之间的明显作用外，其他结构参数均类似于 2 h。在反应中 5 h 也将表现出与 2 h 相似的反应性。当平面  $\text{LiFSi}$  绕 Si-F 轴旋转大约  $57.0^\circ$  时，1 h 异构化为 5 h。过渡态为 15tsh，势垒为  $18.9 \text{ kJ/mol}$ 。而 5h 异构化为 1 h，需越过  $86.0 \text{ kJ/mol}$  的势垒，这是很困难的。5 h 还可通过 25tsh 异构化为 2 h。这种异构化反应很容易发生，只需  $\text{LiFSi}$  平面绕 Si-F 轴转动

很小的角度。25tsh 的能量几乎与 2h 相同，只比 5 h 高  $1.2 \text{ kJ/mol}$ 。当然也可通过 5 h 实现 2 h 和 1 h 之间的相互转化，但 2 h 异构化为 1 h 将非常困难。实际上，5 h 还有一个对映异构体  $5 h'$ 。在  $5 h'$  中，Li 原子和  $\text{N}^2$  存在相互作用。从能量上看，类硅烯  $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  将主要以  $5 h$ 、 $5 h'$  和 2 h 共存的形式存在。从 5 h 经过 2 h 到  $5 h'$  的势能面将非常平坦。

2.2 类硅烯  $[\text{CH}(t\text{-Bu})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  的构型及异构化反应  
类硅烯  $[\text{CH}(t\text{-Bu})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  可看作是单重态硅烯  $[\text{CH}(t\text{-Bu})\text{N}]_2\text{Si}$ , 0b, 与 LiF 形成的复合物。在 B3LYP/6-31G(d) 计算水平上共优化得到四个平衡构型 1b, 3b-5b, 它们的能量顺序为:  $5b < 1b \approx 3b < 4b$ 。13tsb, 14tsb, 和 15tsb 是四个构型异构化反应的过渡态。图 4 为各构型异构化反应的势能剖面图。

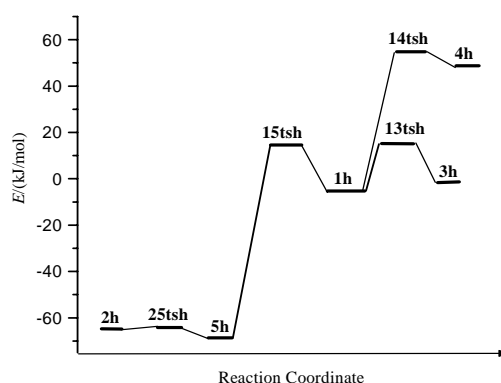


图 3 类硅烯  $[\text{CH}(\text{H})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  的异构化反应的势能剖面图  
Fig. 3 Potential energy surface profile along the isomeric reaction pathways of various isomers of silylenoid

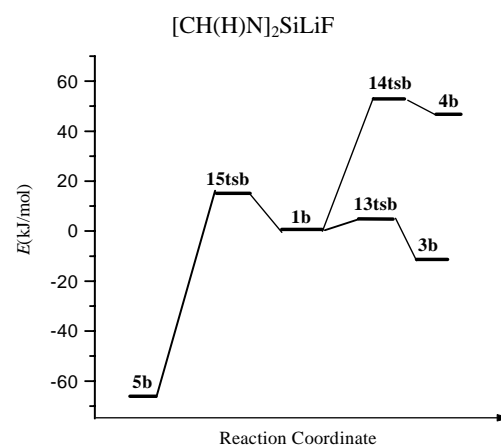


图 4 类硅烯  $[\text{CH}(t\text{-Bu})\text{N}]_2\text{SiLiF}$  的异构化反应的势能剖面图  
Fig. 4 Potential energy surface profile along the isomeric reaction pathways of various isomers of silylenoid  $[\text{CH}(t\text{-Bu})\text{N}]_2\text{SiLiF}$

三元环构型 1b 是基本构型, 其它构型都可通过它发生相互转化。它的能量比 0b 和 LiF 的能量和低 54.4 kJ/mol。在 1b 中, 三元环是“松散”结构 (见图 2), 将是 1b 参与化学反应的活性区域。

$\sigma$ -络合物构型 3b 比 1b 能量低 17.3 kJ/mol。在 3b 中存在 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>Si → LiF 的电子迁移过程。当 F 原子向上翻转, 接近 Si 原子时, 3b 异构化为 1b, 过渡态为 13tsb, 势垒为 19.9 kJ/mol。1b 异构化为 3b 的势垒只有 2.6 kJ/mol。

四面体构型 4b 的能量最高, 比 1b 还高 48.4 kJ/mol。当 ∠LiSiF 变小时 4b 异构化为 1b, 过渡态为 14tsb, 势垒只有 4.4 kJ/mol。所以, 4b 是一个很不稳定的构型, 一旦形成, 立即异构化为 1b。

$p$ -络合物构型 5b 的能量是最低的, 它比 1b 低 64.1 kJ/mol, 比 3b 低 46.8 kJ/mol。可以认为 5b 是类硅烯 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>SiLiF 存在和参与化学反应的基本构型。5b 异构化为 1b 通过过渡态 15tsb, 势垒很高为 82.9 kJ/mol。1b 异构化为 5b 的势垒较低为 18.8 kJ/mol。因此, 类硅烯 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>SiLiF 的四个平衡构型中, 3b 和 4b 都可通过较低势垒异构化为 1b, 最终异构化为 5b。

类似于 2h 的结构 2b 在类硅烯 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>SiLiF 的势能面上不是极小值点, 而成为 5b 和它的对映异构体 5b' 相互转化的过渡态构型。所以, 构型 5b 和 5b' 将是实验上可能观测到的类硅烯 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>SiLiF 的构型。

### 2.3 叔丁基(*t*-Bu)的取代作用

实验上第一个合成的稳定 N-杂环型硅烯为 *t*-Bu 取代硅烯 [1], 同样, N-杂环型类硅烯 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>SiLiF 中, *t*-Bu 也具有明显的作用。第一个作用是对  $\sigma$ -络合物 3b 的稳定作用。这是由于 *t*-Bu 为电子给体, 通过 N 原子传递给 Si 原子, 从而降低了 Si 原子的正电性, 使 Si-Li 之间的作用增强。3b 中 Si 原子的正电性比 3h 中下降了 0.035, Si-Li 距离比 3h 中缩短了 0.031 Å。3h 和 1h 的能量几乎相等, 而 3b 比 1b 的能量还低 17.3 kJ/mol。

第二个 *t*-Bu 的取代作用是减小类硅烯的复合能。把类硅烯 R<sub>2</sub>SiMX 视为硅烯 R<sub>2</sub>Si 与 MX 的复合物。定义其复合能为类硅烯能量与其对应的硅烯及 MX 总能量之差的负值, 即

$$E_c = - [ E_{R_2SiMX} - (E_{R_2Si} + E_{MX}) ],$$

复合能的大小可看作类硅烯相对于相应硅烯的热

稳定性的量度。由前面的讨论可知,  $p$ -络合物 5 和三元环构型 1 是类硅烯 [CH(R)N]<sub>2</sub>SiLiF 的重要构型。1b 和 5b 的复合能分别为 54.4 kJ/mol 和 118.5 kJ/mol, 而 1h 和 5h 分别为 58.3 kJ/mol 和 125.4 kJ/mol。硅烯越稳定, 则相应类硅烯的复合能越小。反过来也证明了 *t*-Bu 取代的硅烯比不取代的硅烯稳定。

## 3 结论

在 B3LYP/6-31G(d) 水平上首次研究了 N-杂环类硅烯 [CH(R)N]<sub>2</sub>SiLiF (R=H 和 *t*-Bu) 的构型及异构化反应。计算得到了 [CH(H)N]<sub>2</sub>SiLiF 的五个平衡构型和 [CH(*t*-Bu)N]<sub>2</sub>SiLiF 的四个平衡构型。两种类硅烯的各构型中, 包含四元环结构的  $p$ -络合物构型都是最稳定的, 是实验上可能存在的构型。*t*-Bu 基团增强了  $\sigma$ -络合物构型的稳定性, 但减小了类硅烯的复合能。计算结果支持了文献[1]中 *t*-Bu 取代硅烯的稳定, 开拓了类硅烯新类型。

### [参考文献] (References)

- [1] DENK M, LENNON R, HAYASHI R, et al. Synthesis and structure of a stable silylene[J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 2691~2692.
- [2] HILL N J, WEST R. Recent developments in the chemistry of stable silylenes [J]. J. Organomet. Chem., 2004, 689: 4165~4183.
- [3] DHIMAN A, MILLER T, WEST R, et al. Electrochemistry and computations of stable silylenes and germlyenes[J]. Organometallics, 2004, 23: 5689~5693.
- [4] JOO H, MCKEE M L. Computational study of the "stable" bis(amino)silylene reaction with halomethanes. A radical or concerted mechanism?[J]. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 3728~3738.
- [5] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, [J]. Phys. Rev. B 1988, 37: 785~789.
- [6] a) WEINHOLD F. "Natural Bond Orbital Methods", in, P. V. R. Schleyer (ed.), Encyclopedia of Computational Chemistry[M] vol. 3, pp. 1792~1811 (1998);  
b) GLENDENING E D; REED A E; CARPENTER J E; WEINHOLD F. NBO Version 3.1.[M]
- [7] a) GONZALEZ C, SCHLEGEL H B. An Improved Algorithm for Reaction Path Following, [J]. J. Chem. Phys., 1989, 90: 2154~2161;  
b) GONZALEZ C, SCHLEGEL H B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates, [J]. J. Phys. Chem., 1990, 94: 5523~5527.
- [8] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H. B, et al. Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.