中国科学 (B 辑)
第 29 卷 第 5 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1999 年 10 月

$LiSiF_3$ 体系的构型及异构化反应的理论研究*

冯大诚 林启君 冯圣玉 吕文彩
(山东大学化学学院, 济南 250100) (吉林大学理论化学研究所, 长春 130026)

摘要 用从头计算方法在 G2(MP2) 水平上考察了 $LiSiF_3$ 体系的各可能异构体以及这些异构体之间的异构化反应. 势能面上 4 个极小值点的相对能量分别为 − 128.6, − 194.3, − 12.7 和 − 122.8 kJ/mol(以 LiF 和 SiF_2 的能量之和为零点). 含有 3 个 F-Si-F-Li四元环具有 C_{3v}对称性的四元环构型能量最低. 其余的 3 个构型异构化为四元环构型的过程中的势垒最高为 12.5 kJ/mol.

关键词 **$LiSiF_3$ 体系** **从头计算方法** **G2(MP2)** **异构化反应**

类硅烯(silylnoid) 是类卡宾(carbenoid) 的硅类似物, 与类卡宾在有机反应中的地位相类似, 类硅烯是许多有机硅反应的可能的活性中间体. 对类硅烯的研究是近几年来有机硅化学家关心的问题之一, 并已有实验制备类硅烯 $Ph_2SiLiOBu$ 的报道[1]. 我们曾用量子化学从头计算方法研究过简单类硅烯 H_2SiMX(M= Li, Na, K; X= F, Cl, Br) 的构型和异构化反应[2,3]. 在实际反应体系中, 硅烯 H_2Si 中的氢原子往往被其他原子或基团所取代, 因而对这些取代类硅烯的研究将更具有实际意义. 我们曾研究过烷基(CH_3, C_2H_5)、胺基、羟基及氟原子作为取代基 R 对 R_2SiLiF 的构型及热稳定性的影响[4,5], 但是在这些研究中, 从头计算方法所用的基组不是很大(6-31g*), 且没有考虑电子相关作用.

Gaussian 2(G2 及 G2(MP2)) 理论是 90 年代出现的精密的理论计算方法, 据称其计算精度已经超过了许多化学反应体系有关数据的实验精度[6,7]. 本文用 G2(MP2) 方法考察了二氟代类硅烯 F_2SiLiF 的构型及各构型间的异构化反应, 以期对这个活泼中间体分子有较为深入的了解.

1 各异构体的构型和能量

我们曾优化了二氟代类硅烯 F_2SiLiF 在 RHF/6-31G(d) 水平上的平衡构型[5], 得到了 4 个异构体: a) 三元环构型; b) 四元环构型; c) 线性构型; d) 经典四面体构型. 由于取代基是氟原子, 与金属卤化物中的氟原子为同种元素, 所以其四元环构型和四面体构型均具有 C_{3v}对称性. 本文在 MP2/6-31G(d) 水平上对该体系的各构型重新作了优化, 仍然得到上述 4 种异构体. 用 MP2 方法计算振动频率颇为费时, 但能更好地对势能面上的最小点进行确认. 经用 MP2 方法计算振动频率确认的 4 个平衡构型如图 1 所示, 优化几何参数列于表 1. 为了更精确地计算

1998-07-10 收稿, 1999-02-01 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29673026)

出它们的能量, 我们用 G2(MP2) 方法对该体系的 4 个异构体进行了计算. 不同水平上所得的总能量列于表 2.

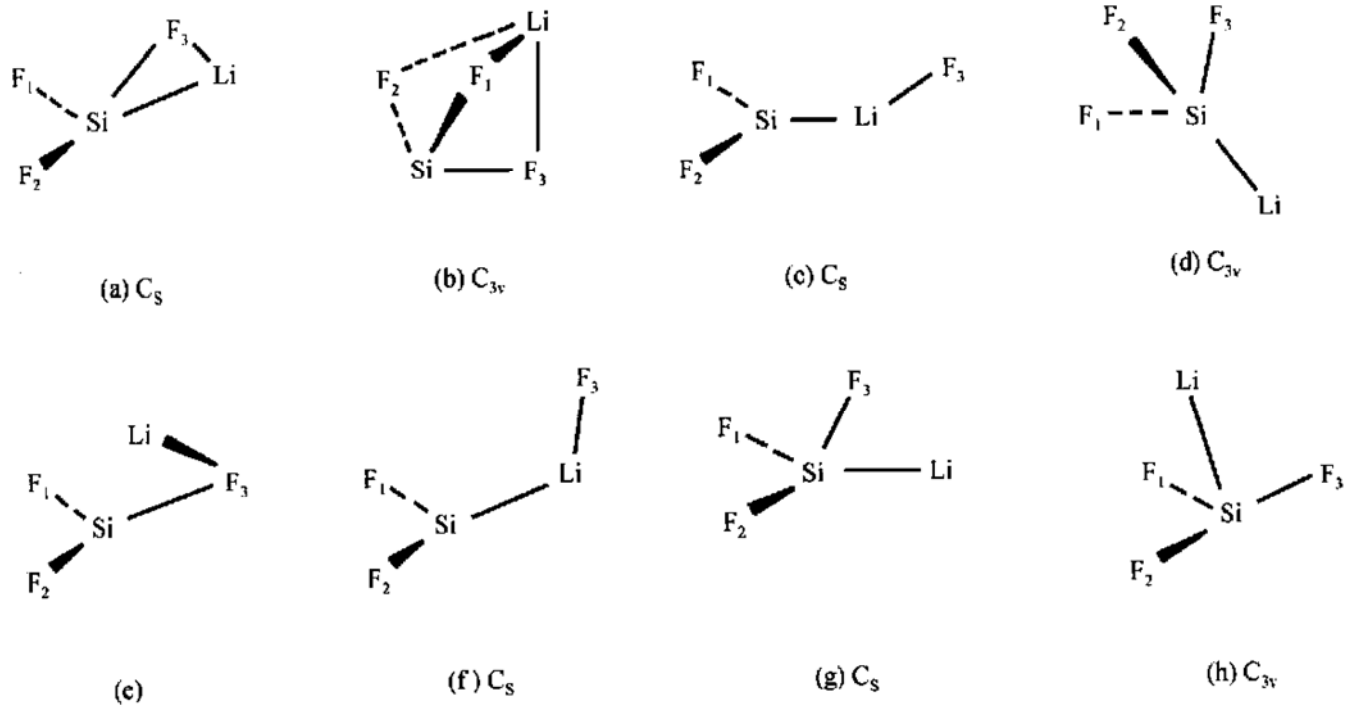

图 1 各异构体和过渡态的构型

表 1 MP2(full)/6-31G(d) 水平上各异构体和过渡态的优化几何参数[a)]

	(a) C_S	(b) C_{3v}	(c) C_S	(d) C_{3v}	(e)	(f) C_S	(g) C_S
SiF_1	0.162 70	0.174 05	0.160 36	0.162 91	0.162 41	0.160 54	0.162 64
SiF_2					0.165 36		
SiF_3	0.178 01				0.179 90		0.166 31
SiLi	0.240 07		0.270 08	0.248 38	0.244 69	0.268 67	0.241 03
LiF		0.190 35	0.157 17		0.173 30	0.157 26	
F_1SiF_2	101.88	86.80	103.18	102.78	102.94	102.86	102.18
F_1SiF_3	98.66				97.98		127.92
F_1SiLi			127.96			126.90	
F_2SiF_3					91.67		
$LiSiF_3$	47.16				45.04		80.43
FLiSi			133.04			112.18	

a) 长度单位为 nm, 角度单位为(°)

表 2 各异构体和过渡态的总能量[a)]

	HF/6-31G(d)	MP2 /6-31G(d)	MP2(full) /6-31G(d)	MP2 /6-311G(d)[b)]	qcisd /6-311G(d)[b)]	MP2 /6-311+G(3df)[b)]	G2(MP2)
(a) C_S	−0.879 35	−1.492 31	−1.514 13	−1.690 90	−1.713 42	−1.907 27	−1.985 71
(b) C_{3v}	−0.912 32	−1.529 04	−1.551 02	−1.722 43	−1.746 41	−1.930 90	−2.010 74
(c) C_S	−0.829 90	−1.444 17	−1.464 96	−1.646 13	−1.670 23	−1.860 43	−1.941 58
(d) C_{3v}	−0.879 05	−1.485 17	−1.506 87	−1.685 93	−1.707 96	−1.905 78	−1.981 20
(e)	−0.872 99	−1.487 21	−1.508 98	−1.685 55	−1.708 50	−1.901 48	−1.981 20
(f) C_S	−0.829 86	−1.444 08	−1.464 84	−1.646 35	−1.670 51	−1.861 48	−1.942 61
(g) C_S	−0.871 16	−1.481 29	−1.503 10	−1.680 86	−1.702 81	−1.900 32	−1.978 74
SiF_2+ LiF	−0.817 85	−1.430 74	−1.450 52	−1.635 28	−1.659 76	−1.832 26	−1.936 55
$(SiF_3)^-$ + Li^+	−0.682 73	−1.254 30	−1.274 62	−1.458 76	−1.481 04	−1.695 26	−1.774 53

a) 总能量值均应加上 −594.0 a.u.

b) MP2(full)/6-31G(d) 优化构型上的单点计算

三元环构型系因体系含有 Si-F-Li 三元环而得名, 它同时具有亲电和亲核反应的能力, 因而一般而言, 这种构型是类硅烯最基本的和最典型的构型. 作为 H_2Si 与金属卤化物的加合物, 由于硅烯中的 Si 原子有一孤对 σ 电子可授予金属原子, 而卤化物中的卤素原子又可将电子回授给硅原子空的 p 轨道, 因而在大多数简单类硅烯 H_2SiMX(M 为碱金属, X 为卤素) 的各异构体中, 它的能量最低. 但是, 本文标题化合物中作为取代基的 2 个 F 原子具有孤对电子, 它们可以与硅原子产生共轭作用, 影响三元环中电子的授予和回授, 从而降低三元环的稳定性. 在前文[5] 中阐述的这种观点在考虑了电子相互作用之后依然是正确的. 这个构型不是最稳定的构型, 其总能量在各异构体中居第二位, 在各种计算水平上, 总能量均比最稳定的构型(四元环构型) 高 65~ 96 kJ/mol.

四元环构型中含有 3 个对称的 F-Si-F-Li 四元环, 从而大大降低了这个构型的能量. 这个构型可视为由 SiF_3^- 与 Li^+ 加合而成, Li^+ 位于呈负电性的 3 个氟原子一边, 使 ∠FSiF 由 96.73° 变为 86.8°, 而 Si-F 间距则由 0.167 9 nm 变为 0.174 1 nm. 在 G2(MP2) 水平上, 其加合能达 620.2 kJ/mol.

线性构型也是类硅烯的特征构型之一, 它是 F_2Si 与 LiF 的直接复合物, F_2Si 中硅原子的未成键 σ 电子授予了 LiF 中呈电正性的 Li 端. 其能量是所有的异构体中最高的, 在 G2(MP2) 水平上, 仅比孤立的 F_2Si 和 LiF 能量之和低 12.7 kJ/mol, Si—Li 之间的键很弱. 在 MP2(full)/6-31G(d) 水平上, 优化的 Si—Li 键长为 0.270 1 nm, 比在三元环中长 0.03 nm. 这是一个非常不稳定的构型.

经典四面体构型的能量比三元环构型略高, 在 G2(MP2) 水平上, 仅高 5.8 kJ/mol. 硅原子与锂、氟原子之间的 Mulliken 布居数分别为 0.471 和 0.196(MP2(full)/6-31G(d) 优化构型上的 MP2/6-311+ G(3df, 2p) 单点计算), 均系正常共价键. 经典四面体构型很难认为是由二氟硅烯和氟化锂直接加合而成, 它也可以视为由 SiF_3^- 与 Li^+ 结合而成, 不过, 这里是 Li^+ 与 SiF_3^- 的 Si 端相靠近, 并以共价键与硅原子相结合.

2　异构化反应

作为类硅烯基本构型的三元环构型可与其他 3 种构型相互转化, 其异构化过渡态的构型分别如图 1(e) ~ (g) 所示. 仿照平衡构型在 G2(MP2) 水平上能量的计算方法, 我们也求得了过渡态在 G2(MP2) 水平上的能量. 过渡态的优化几何参数见表 1, 各计算水平上的能量见表 2. 振动分析表明, 无论是 HF/6-31G(d) 还是 MP2/6-31G(d) 水平上, 它们都有惟一的虚振动频率. 在 HF/6-31G(d) 水平上的 IRC 研究证实这 3 个构型确是所求平衡构型之间的过渡态.

构型(e) 是三元环构型与四元环构型之间相互转化的过渡态. 这两个构型之间的异构化是通过 Li—F 键绕 F—Si 键转动而实现的. 两个异构体之间经由过渡态(e) 转化的 IRC 研究的主要结果列于表 3. 表中可见, 从三元环构型(LiFSiX= 180°) 开始, Li—F 键绕 F—Si 键转动, F—Si键略有伸长, Li—F 键则略有缩短, 过渡态为极值点, 此后, F—Si 键缩短, 而 Li—F 键伸长, 直到四元环构型(LiFSiX= 0°). 过渡态离三元环构型较近. 在 G2(MP2) 水平上, 由三元环构型异构化为四元环构型的势垒仅有 11.9 kJ/mol. 这说明三元构型容易异构化为更稳定的四元环构型.

表 3 三元环构型与四元环构型之间异构化反应途径(HF/6-31G(d))

	RX. COORD	E(a. u.)	SiF_3/nm	LiF/nm	LiFSiX/(°) a)
1(b)	-2.487	-594.912 32	0.171 3	0.187 5	0.0
2	-2.0	-594.908 29	0.174 4	0.177 5	19.02
3	-1.5	-594.905 79	0.175 9	0.174 8	46.17
4	-1.0	-594.898 10	0.176 9	0.173 3	74.08
5	-0.5	-594.880 78	0.177 2	0.170 9	101.21
6(e)	0	-594.872 99	0.177 3	0.170 5	128.76
7	0.5	-594.876 68	0.175 9	0.172 1	156.52
8	0.9	-594.879 34	0.174 7	0.175 1	178.78
9(a)	0.929	-594.879 34	0.174 7	0.174 7	179.12

a) X 是 $\angle F_1SiF_2$ 平分线上的一点

构型(g)是三元环构型与经典四面体构型之间的异构化过渡态. IRC 研究的主要结果列于表 4. 在三元环构型中, 锂原子和 3 个氟原子都在以硅原子为球心的半个球体中, 组成 F-Si-Li 三元环的 F_3 原子比其他 2 个氟原子距硅原子的距离略远. 随着 $\angle LiSiF_3$ 的增大, 3 个 F—Si 键趋于相同, 而与硅原子相连接的 4 个原子更接近于处在四面体的 4 个顶点. 表 5 所列数据清楚地反映了这个过程. 在 G2(MP2)水平上, 由经典四面体构型向三元环构型异构化的势垒仅为 12.5 kJ/mol. 因此, 经典四面体构型也是一个不稳定的构型, 它易先异构化为三元环构型, 然后再异构化为最稳定的四元环构型. 计算还表明, 四元环构型与经典四面体构型之间像大风把雨伞吹翻成喇叭状那样的直接转化是非常困难的, 它们之间的中间构型(图 1(h), 其中 $\angle FSiLi$= 83.32°, 而构型(b)和(d)分别为 52.48°和 115.95°)的能量高达- 594.711 71 a. u. (HF/6-31G(d)), 比四元环构型与经典四面体构型分别高 439.3 和 526.7 kJ/mol, 因而这样的"翻伞"难以实现. 从四面体构型向四元环构型之间的转化必须经过三元环构型.

表 4 三元环构型与四面体构型之间异构化反应途径(HF/6-31G(d))

	RX. COORD	E(a. u.)	SiF_3/nm	F_3SiLi/(°)
1(a)	-0.58	-594.879 34	0.174 7	46.57
2	-0.5	-594.879 21	0.173 0	47.84
3	-0.3	-594.875 59	0.168 3	56.49
4	-0.1	-594.871 64	0.166 1	67.39
5(g)	0	-594.871 16	0.165 2	72.88
6	0.1	-594.871 55	0.164 4	78.38
7	0.3	-594.873 94	0.162 9	89.39
8	0.5	-594.875 45	0.161 7	100.39
9	0.6	-594.878 06	0.161 2	105.87
10(d)		-594.879 05	0.160 7	115.95

线性构型是一个极不稳定的构型. 它的不稳定性不仅在于它的能量高, 而且在于它几乎不需要势垒就可以转化成三元环构型. 在 MP2(full)/6-31G(d)水平上, 过渡态(f)的能量比构型(c)只高 0.000 1 a. u., 然而无论在 HF/6-31G(d), MP2(full)/6-31G(d)还是 MP2(full)/6-311G(d)水平上, 线性构型(c)毕竟都还是势能面上的一个极小值点. 过渡态(f)有惟一的虚振动频率, IRC 研究也可看出它们之间的转化情况(表 5). 但是, 用 MP2(full)/6-31G(d)水平上优化的构型作更高水平如 QCISD(T)/6-311G(d)和 MP2/6-311+ G(3df)的单点计算(这是 Gaussian2(MP2)

计算的基础), 则构型(f) 的能量反而比构型(c) 的能量更低. 这说明, 线性构型(c) 不过是由 LiF 向 F_2Si 靠近时, 势能面上一块较为平坦的区域, 最多是一个极浅的洼, 它将很快地转化成三元环构型.

表 5　三元环构型与线性构型之间异构化反应途径(HF/6-31G(d))

	RX. COORD	E(a. u.)	LiSi/nm	LiSiX/(°)[a]	F_3LiSi/(°)
1(a)	-1.356	-594.879 31	0.242 9	149.17	23.02
2	-1.162	-594.878 48	0.252 6	145.01	22.08
3	-0.97	-594.876 96	0.262 0	140.44	21.12
4	-0.781	-594.874 83	0.269 1	135.02	20.25
5	-0.6	-594.865 97	0.272 5	140.49	24.53
6	-0.4	-594.839 32	0.274 2	147.83	35.08
7	-0.2	-594.830 95	0.275 0	156.15	45.58
8(f)	0	-594.829 86	0.277 1	164.92	56.02
9(c)	0.1	-594.829 90	0.277 1	168.89	61.32

a) X 是 $\angle F_1SiF_2$ 平分线上的一点

3　结论

在 $LiSiF_3$ 体系的势能面上有 4 个极小值点, 其中含有 3 个四元环结构具有 C_{3v} 对称性的 LiF_3Si 是最稳定的构型. 它可由 SiF_3^- 与 Li^+ 直接结合而成. 在 G2(MP2) 水平上, 结合能为 620.2 kJ/mol.

当卤化物 LiF 与二氟硅烯 SiF_2 接近时, 可经线性构型(σ-络合物) 迅速异构化为三元环构型, 然后再通过 Li—F 键绕 F—Si 键的转动异构化为最稳定的四元环构型. 在 G2(MP2) 水平上, 与 LiF 与 SiF_2 能量之和相比, 三元环构型、四元环构型的能量分别为 -128.6 和 -194.3 kJ/mol, 而从三元环构型转化为四元环构型的势垒只有 11.9 kJ/mol.

经典四面体构型也是一个不稳定的构型, 它易先异构化为三元环构型(在 G2(MP2) 水平上, 异构化的势垒为 12.5 kJ/mol), 然后再异构化为最稳定的四元环构型.

四元环构型是可能制备成功的惟一构型.

参　考　文　献

1 Tamao K, Kawachi A. The chemistry of silylnoids: preparation and reactivity of (alkoxysilyl)-lithium compounds. Angew Chem, Int ed Engl, 1995, 34: 818

2 Feng S Y, Feng D C, Deng C H. Structures of silylnoids and effects of metalic and halid atom on their stability. Chin J Chem, 1995, 13: 19

3 Feng D C, Feng S Y, Deng C H. Isomereric structure, isomerization and decomposition of silylnoids H_2SiMX. Chin J Chem, 1995, 13: 481

4 冯大诚, 冯圣玉, 邓从豪. 烷基对取代类硅烯 R_2SiLiF 的构型和热稳定性的影响. 高等学校化学学报, 1998, 19: 451

5 冯大诚, 冯圣玉, 邓从豪. 取代基(NH_2, OH, F) 对锂氟类硅烯的构型和稳定性的影响. 中国科学, B 辑, 1998, 28(2): 128

6 Curtiss L A, Krishnan R, Trucks G W, et al. Gaussian 2 theory for molecular energies of first and second-row compounds. J Chem Phys, 1991, 94: 7 221

7 Curtiss L A, Krishnan R, Pople J A. Gaussian 2 theory using reduced Moller-Plesset orders. J Chem Phys, 1993, 98: 1 293