

## 二氟硅杂环丙烯异构化反应的理论研究\*

胡海泉

刘成卜

(聊城师范学院物理系, 聊城 252059)(山东大学化学学院, 济南 250100)

关键词: 二氟硅杂环丙烯, 异构化, 氢迁移, 势能剖面

近十几年来, 硅烯 ( $:\text{SiH}_2$ )<sup>[1-4]</sup> 作为活性中间体的研究引起化学界的广泛兴趣, 形成了内容丰富的硅烯化学. 1975 年 Hass<sup>[5]</sup> 等研究了硅烯和乙炔的加成反应, 指出该反应的中间体为硅杂环丙烯, 硅杂环丙烯异构化为硅甲基乙炔. Boatz<sup>[6]</sup> 等利用 3-21G(d) 基组对金属杂环丙烯  $c\text{-}[\text{MX}_2\text{C}_2\text{H}_2]$  ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X}=\text{H}, \text{F}$ ) 的结构和  $\text{MX}_2+\text{HCCH}\rightarrow c\text{-}[\text{MX}_2\text{C}_2\text{H}_2]$  反应进行了研究.

本文应用量子化学从头算方法研究了二氟硅杂环丙烯异构化为二氟硅甲基乙炔的反应机理.

## 1 计算方法

采用 Hartree-Fock 自洽场从头算方法, 在 6-31G(d) 基组水平上, 用梯度解析法, 全参数优化单重态二氟硅杂环丙烯异构化反应中各物种的几何构型, 并进行了振动频率分析, 以确证过渡态. 在此基础上, 计算了各物种的能量. 为了获得更为可靠的活化能, 应用 MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) 对反应物、过渡态及产物做了单点计算. 为了获得沿反应途径的势能剖面, 我们在 6-31G(d) 水平上进行了内禀反应坐标 (IRC) 计算. 全部计算工作用 GAUSSIAN-92 程序完成.

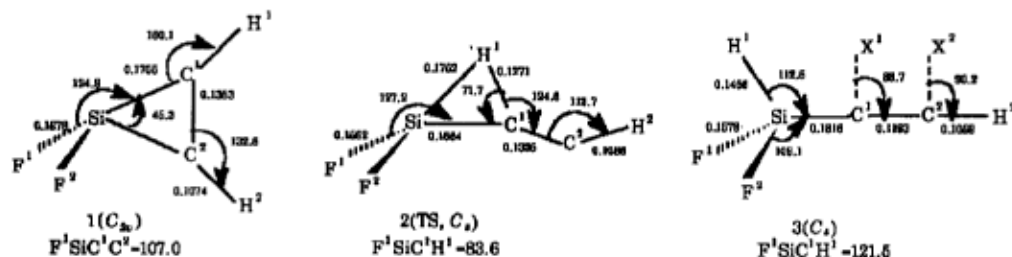


图 1 反应物、过渡态、产物的几何构型 (6-31G(d); 键长, nm; 键角, °)

Fig.1 The optimized geometries of the reactant, transition state and product (with 6-31G(d), bond lengths in nm, bond angles in deg.)

1) diflorosilacyclopene; 2) transition state; 3) product

## 2 计算结果和讨论

1997-07-04 收到初稿, 1997-09-15 收到修改稿. 联系人: 刘成卜. \* 国家自然科学基金资助项目

## 2.1 反应物、过渡态、产物的几何构型

从图 1 看出, 物种 1 具有  $C_{2v}$  对称性, Boatz<sup>[6]</sup> 计算结果与本文一致. 物种 2、3 具有  $C_s$  对称性. 物种 1 的  $C^1-C^2$  键长为 0.1353 nm, 属典型双键; 物种 3 的  $C^1-C^2$  键长为 0.1193 nm, 属典型叁键; 物种 2 的  $C^1-C^2$  键长为 0.1335 nm, 介于双键与叁键之间. 在物种 1、2、3 中, 除  $F^1$ 、 $F^2$  外, 其余五个原子均在一个平面上.

物种 2(过渡态 TS) 的力常数矩阵的唯一负本征值为 0.138. 振动分析表明, 该过渡态存在唯一虚频率 ( $829.5i\text{cm}^{-1}$ ). 从而进一步确证物种 2 为真正的过渡态, 对应的本征向量为

$$v(2)=0.582C^1H^1-0.659SiC^1H^1+0.271F^1SiC^1H^1+0.271F^2SiC^1H^1$$

其中,  $C^1H^1$  代表  $C^1-H^1$  键长,  $SiC^1H^1$  代表键角,  $F^1SiC^1H^1$ 、 $F^2SiC^1H^1$  代表二面角. 由本征向量可看出, 从物种 1 到过渡态 TS, 构型变化的主要趋势是减小键角  $SiC^1H^1$ , 其次是拉长键长  $C^1-H^1$ ,  $Si-C^1-C^2$  环已经打开. 这些都与图 1 一致.

## 2.2 相对能量

由表 1 可看出, 物种 3 的能量低于物种 1 的能量, 异构化反应为放热反应. 该异构化反应的活化势垒为  $421.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)), 可见物种 1 不易转化为物种 3.

表 1 各物种总能量 (a.u.) 和相对能量 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Table 1 Total energies (a.u.) and relative energies ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) of the species

Species	Total eners.		Rela. eners.	
	RHF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)	RHF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)
1	-564.75195	-565.42053	0.0	0.0
2	-564.59848	-565.25987	402.93	421.81
3	-564.77619	-565.44062	-63.64	-52.75

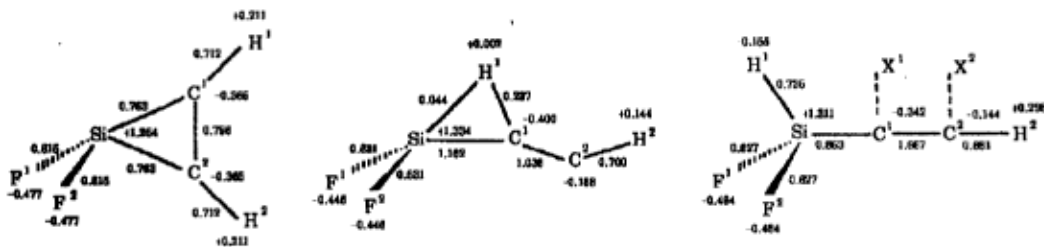


图 2 反应物、过渡态、产物的布居分析 (6-31G(d))

Fig.2 Mülliken populations of the reactant, transition state and product with 6-31G(d)

The same number represents the same species as in Fig.1

## 2.3 布居分析

图 2 中原子上的数据代表电荷, 键上的数据代表键级. 键级计算依据 Mülliken 布居分析中的数据<sup>[7]</sup>乘以 2 倍得到. 从图 2 可知, 过渡态 TS 具有三元环结构, 存在三中心 H 桥键, 说明

二氟硅杂环丙烯异构化过程中存在 H 迁移反应。H 迁移反应为协同反应。在形成过渡态的过程中，Si-C<sup>2</sup> 键已断裂，存在于反应物中的 Si-C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> 环已打开。从物种 1 到过渡态 2，H<sup>1</sup> 上的正电荷由 0.211 减少到 0.002，说明 C<sup>1</sup>C<sup>2</sup> 上的负电荷向 H<sup>1</sup> 转移，进入 Si 的空轨道，使 Si 与 H<sup>1</sup> 成键，键级为 0.044；过渡态之后，C<sup>1</sup>-H<sup>1</sup> 键完全断开，Si-H<sup>1</sup> 键生成，最终实现  $\sigma$  迁移；C<sup>1</sup> 的原子轨道由  $sp^2$  杂化变为  $sp$  杂化，剩下一个  $p$  轨道与 C<sup>2</sup> 的一个空  $p$  轨道形成  $\pi$  键，使得 C<sup>1</sup> 与 C<sup>2</sup> 以叁键结合，键级为 1.667。

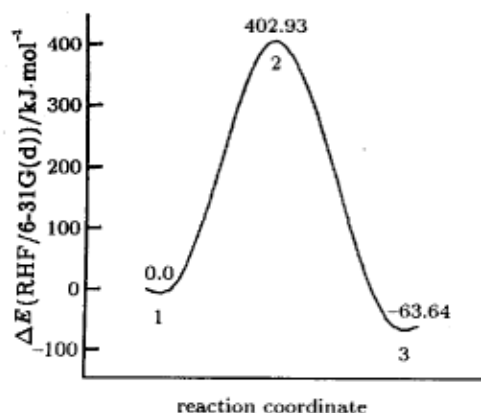


图 3 二氟硅杂环丙烯异构化反应的势能剖面 (标号代表物种与图 1 一致)

Fig.3 The potential profile in the isomerization reaction of difluorosilacyclopropene

The same number represents the same species as in Fig.1.

## 2.4 IRC 路径解析

为了获得沿反应途径的势能剖面，我们进行了内禀反应坐标 (IRC) 计算。计算从过渡态开始，采用  $0.1 \text{ amu}^{(-1/2)} \text{ bohr}$  步长，沿最小能量途径向前后各优化扫描 20 个点。计算结果表明：从过渡态向后优化过程中，Si-C<sup>2</sup> 逐渐减小，Si-C<sup>1</sup>H<sup>1</sup> 逐渐增大，Si-C<sup>1</sup>C<sup>2</sup> 逐渐减小；在向前优化过程中，Si-C<sup>1</sup>C<sup>2</sup> 趋于  $180.0^\circ$ ，而 H<sup>1</sup>Si-C<sup>1</sup> 增大，过渡态的确联接着物种 1 和物种 3。图 3 给出了根据计算绘制的沿反应途径的势能剖面示意图。

## 3 结论

从头算结果表明，二氟硅杂环丙烯的异构化反应经过过渡态 TS 实现氢迁移，形成产物二氟硅甲基乙炔，氢迁移反应为协同反应。该异构化反应的活化势垒较高。

## 参 考 文 献

- 1 Grev R S, Schaeffer III H F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983:785
- 2 Clark T, Schleyer P V R. *J. Organometal. Chem.*, 1980, 191:347
- 3 Gaspar P P. "Reactive Intermediate", New York: Wiley-Interscience, 1981
- 4 Sosa C, Schlegel II B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:5847
- 5 Hass C H. *Inorg. Chem.*, 1975, 14:2252
- 6 Boatz J A, Gordon M S. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94:5488
- 7 Xu Guangxian(徐光宪), Li Lemin(黎乐民). *Quantum Chemistry, Vol.2(量子化学(中册))*, Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1980

## Mechanism of the Isomerization of Difluorosilacyclopropene

Hu Haiquan

(Department of Physics, Liaocheng Teacher's College, Liaocheng 252059)

Liu Chengbu

(College of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The isomerization of singlet difluorosilacyclopropene has been studied by using *ab initio* method with 6-31G(d) basis set. The transition state with a 3-member cycle of this reaction has been obtained, and the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation has been performed. The barrier height is  $421.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)) and the released energy is  $52.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)). The relative structure data of the reactant, transition state and product have been given.

**Keywords:** Difluorosilacyclopropene, Isomerization, Hydrogen migration, Potential profile

---

Received 1997-07-04, revised 1997-09-15. Correspondent: Liu Chengpu.