硅三环系列化合物中氮硅间键和硼三环中氮硼间键的本质的量化研究

于建国* 刘若庄

(北京师范大学化学系)

硅三环系列 (Silatrane) 和硼三环 (Boratrane) 属于一类在结构和应用上都很有意义的三环化合物[1] (图 1). 许多实验事实都已证实了在硅三环系列的氮、硅间[2] 和硼三环中氮、硼间成键[3], 因此硅、硼在该类化合物中的价态异于通常, 这就使得这些键的本质与成因成了研究者注视的焦点.

对于这些键的本质, 在硼三环中, 基本倾向于氮、硼间为 $p \rightarrow p$ 配键[4]; 在硅三环系列中, 早先倾向于硅以 sp^3d 杂化轨道接受氮的孤对电子的通俗看法[1]. Сидоркин, В. Ф. 等[5]于 1977 年用简单 M. O. 语言, 定性讨论了硅三环中氮、硅间键的本质, 提出了硅的 $3d$ 轨道不参与作用的超价 (HV) 模型, 因此有必要对这些键的本质进行定量系统的研究.

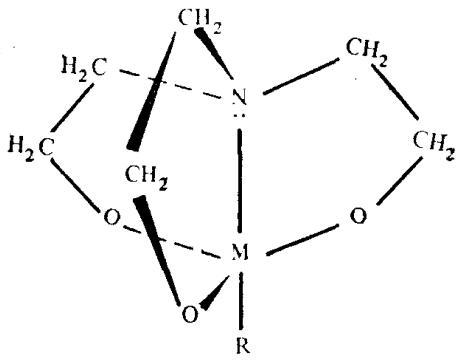


图 1 三环化合物结构示意图
M 为 Si 或 B (在硼三环中无取代基 R)

本文用 EHMO 法、CNDO/2 法和 ab initio 法研究了硅三环中氮、硅间键, 硼三环中氮、硼间键的本质. 论证了硼三环中氮、硼间键的本质是氮到硼的 $sp \rightarrow sp$ 配键; 硅三环中存在有 N—Si—R 三中心四电子键; 并得到了"硅三环中硅的 $3d$ 轨道的参加不是必不可少的"结论.

一、"分子片断"的 EHMO 法

取硼三环和硅三环的分子片断 BO_3N、$CSiO_3N$ 分别如图 2(a)、(b). 图 2 中局域原子坐标与分子坐标平行. 我们用自编程序 EHMOH 对以上体系进行了计算. 在所取基组中, 硅、硼都取它们的原子价轨道; 氧取朝向中心原子的 sp^2 杂化轨道; 氮和硼也取朝向中心原子的 sp 杂化轨道.

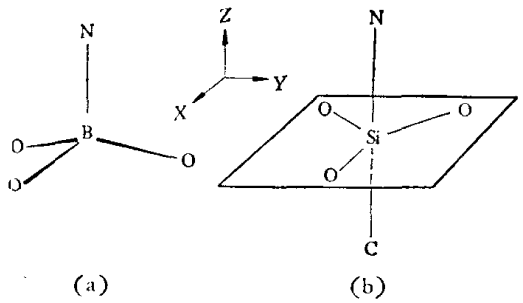


图 2 分子片段

将计算所得的非定域的 M. O., 利用定域键的方向余弦[6]定域化, 得基本定域的成键 M. O. 如下:

硼三环

$$\Psi(\mathrm{B—O_1}) = 0.2632\phi_{\mathrm{B}2s} + 0.3197\phi_{\mathrm{B}2p_x} - 0.0585\phi_{\mathrm{B}2p_z} + 0.6759\phi_{\mathrm{O}_1}$$

本文 1981 年 5 月 27 日收到.

* 北京师范大学化学系量子化学研究生.

$$-0.0604(\phi_{O_2}+\phi_{O_3})+0.0432\phi_N,$$

$$\Psi(B—O_2)=0.2632\phi_{B2s}-0.1599\phi_{B2p_x}+0.2769\phi_{B2p_y}-0.0585\phi_{B2p_z}+0.6759\phi_{O_2}-0.0604(\phi_{O_1}+\phi_{O_3})+0.0432\phi_N,$$

$$\Psi(B—O_3)=0.2632\phi_{B2s}-0.1599\phi_{B2p_x}-0.2769\phi_{B2p_y}-0.0585\phi_{B2p_z}+0.6759\phi_{O_3}-0.0604(\phi_{O_1}+\phi_{O_2})+0.0432\phi_N,$$

$$\Psi(B—N)=0.0806\phi_{B2s}+0.3049\phi_{B2p_z}-0.1340(\phi_{O_1}+\phi_{O_2}+\phi_{O_3})+0.7873\phi_N.$$

硅三环

$$\Psi(Si—O_1)=0.2994\phi_{Si3s}+0.3233\phi_{Si3p_x}-0.0430\phi_{Si3p_z}+0.0101\phi_{Si3d_{z^2}}+0.0159\phi_{Si3d_{x^2-y^2}}+0.6145\phi_{O_1}-0.1463(\phi_{O_2}+\phi_{O_3})+0.0888\phi_N+0.1158\phi_C,$$

$$\Psi(Si—O_2)=0.2994\phi_{Si3s}-0.1617\phi_{Si3p_x}+0.2800\phi_{Si3p_y}-0.0430\phi_{Si3p_z}+0.0101\phi_{Si3d_{z^2}}-0.0080\phi_{Si3d_{x^2-y^2}}-0.0138\phi_{Si3d_{xy}}+0.6145\phi_{O_2}-0.1463(\phi_{O_1}+\phi_{O_3})+0.0888\phi_N+0.1158\phi_C,$$

$$\Psi(Si—O_3)=0.2994\phi_{Si3s}-0.1617\phi_{Si3p_x}-0.2800\phi_{Si3p_y}-0.0430\phi_{Si3p_z}+0.0101\phi_{Si3d_{z^2}}-0.0080\phi_{Si3d_{x^2-y^2}}+0.0138\phi_{Si3d_{xy}}+0.6145\phi_{O_3}-0.1463(\phi_{O_1}+\phi_{O_2})+0.0888\phi_N+0.1158\phi_C,$$

$$\Psi(N—Si—C成键)=0.0126\phi_{Si3s}+0.2607\phi_{Si3p_z}+0.0612\phi_{Si3d_{z^2}}-0.1087(\phi_{O_1}+\phi_{O_2}+\phi_{O_3})+0.8150\phi_N-0.1462\phi_C,$$

$$\Psi(N—Si—C弱成键)=0.0265\phi_{Si3s}+0.5076\phi_{Si3p_z}-0.2108\phi_{Si3d_{z^2}}+0.2584(\phi_{O_1}+\phi_{O_2}+\phi_{O_3})-0.1252\phi_N-0.4576\phi_C.$$

二、整体分子的 CNDO/2 法和 EHMO 法

对硼三环和 1-甲基硅三环进行了整体分子的 CNDO/2 法和 EHMO 法计算. 硼三环的结构数据取自 Follner[3], 1-甲基硅三环的结构数据取自 Párkányi[7]所得 Si、N、B 的原子净电荷和它们之间的 Mulliken 重叠布居见表 1.

表 1　原子净电荷和 Mulliken 重叠布居表

方法 \ 分子 / 项目 / 原子		硼三环				1-甲基硅三环			
		原子净电荷		重叠布居		原子净电荷		重叠布居	
		B	N	B—N	B—O	Si	N	Si—N	Si—O
整体分子	CNDO/2	0.4681	−0.0671 0.1490[a)]	0.3399	0.5665	0.4832	−0.0859 0.1140[a)]	0.1369	0.3772
	EHMO	0.3588	−0.0276 0.4599[a)]	0.5767	0.7263	0.3717	−0.0612 0.3714[a)]	0.4210	0.9090
分子片断 EHMO		0.3604	0.5282	0.4952	0.6875	0.4579	0.4189	0.3294	0.6178
模型分子 ab initio						1.2818	−0.3610 0.1997[b)]	0.1614	0.4969

注:a)基团 $N(CH_2)_3$ 的电荷值;　b) 基团 NH_3 的电荷值.

由表 1 数据可以看出,几种方法的结果定性上看都是一致的,只是对于整体分子的计算,基团 $N(CH_2)_3$ 的电荷值与分子片断中 N 的电荷值相当,说明取分子片断的 EHMO 法所得结论是

合理的，有说服力的.

三、硅三环模型分子的 ab initio 法计算

用 MQAB-80 程序，取 STO-2G 基组 (Si 原子未取 3*d* 轨道)，进行了硅三环的模型分子 $HSi(OH)_3$—NH_3 和组分小分子 $HSi(OH)_3$、NH_3 的 ab initio 法计算. 模型分子的 N—Si 键长取 1-甲基硅三环中的 N—Si 键长，—NH_3 的三重对称轴与 Si—H 键重合. 从对所得的 M. O. 系数的分析可得硅三环中存在有 N—Si—R 三中心键的结论(详见"结论")，还得出氮硅键的键能约为 38 千卡/克分子.

结　　论

从三种方法的 Mulliken 重叠布居和氮硅键的键能值可以看出，在该类化合物中，氮、硅间，氮、硼间确实成键，且键的强度小于正常的 σ 键，这与实验结论完全相符. 由净电荷的数据可看出，氮、硼间的键是由氮给出电荷，硼接受电荷，这说明氮、硼间为配价键. 定域 M. O.

$$\Psi(\mathrm{B—N}) = 0.0806\phi_{\mathrm{B}2s} + 0.3049\phi_{\mathrm{B}2p_z} - 0.1340(\phi_{\mathrm{O}_1} + \phi_{\mathrm{O}_2} + \phi_{\mathrm{O}_3}) + 0.2867\phi_{\mathrm{N}2s} - 0.7337\phi_{\mathrm{N}2p_z}$$

基本上定域于氮、硼间的键上，且可由此看出，氮、硼间的键并不是严格的 $p \rightarrow p$ 配键，而是 $sp \rightarrow sp$ 配键.

分析硅三环模型分子的 ab initio 法计算所得的 M. O. 系数，可得三个 M. O.，它们的形状如图3. 由图 3 可以看出，它们分别为 N—Si—H 三中心的强成键、弱成键和反键 M. O.，四个电子填充在前两个 M. O. 里. 对硅三环整体分子的 CNDO/2 法和"分子片断"的 EHMO 法计算所得 M. O. 的分析，也可发现在二者中存在有 N—Si—C 三中心四电子的成键，弱成键和反键 M. O.，与图 3 中相应的 M. O. 的对称性相同. 在整体分子计算和"分子片断"计算中，由于基组包括硅的 3*d* 轨道，所以在所得的 M. O. 中，还有基本上是 $\phi_{\mathrm{Si}3d_{z^2}}$ 的空轨道. 综合以上结果，我们可以认为：在硅三环中，存在有 N—Si—R 三中心四电子 σ 键，在"分子片

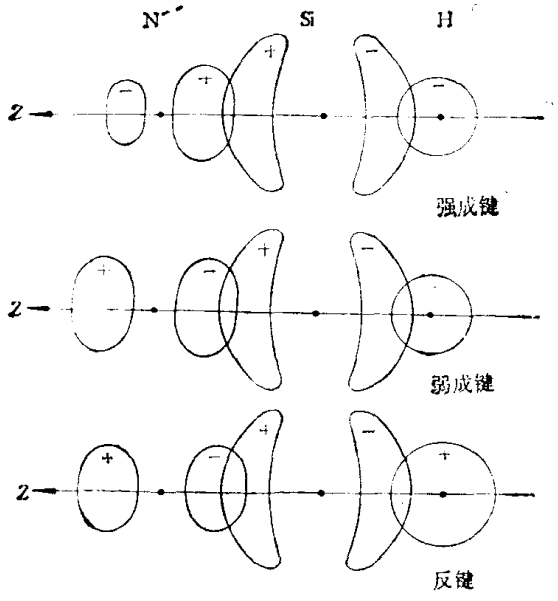


图 3　硅三环中 N—Si—H 三中心 M. O. 示意图

断”计算所得 Ψ（N—Si—C 弱成键）中，有硅的 3*d* 轨道的贡献（$\phi_{Si3d_{z^2}}$ 的系数为 0.2108）；在 ab initio 法中，基组未取硅的 *d* 轨道而 N、Si 间仍能有成键作用，这就使得我们可以得出结论：硅三环中氮、硅键的本质既区别于早先被人们认为的 Si 取 sp^3d 杂化轨道参与成键，也不同于认为硅的 3*d* 轨道完全不参与的超价“HV”模型，而是在体系中存在有 N—Si—R 三中心键．硅的 *d* 轨道对成键起一定作用．但不是必不可少的．

致谢：中国科学院化学研究所王守道同志使我们注意到了该课题，特致诚挚的谢意。

参　考　文　献

[1] Voronkov, M. G., *Pure Appl. Chem.*, **13** (1966), 35.
[2] 王守道，科学通报，**26**(*1981*), *10*: *603*.
[3] Follner, H., *Monatsh. Chem.*, **104** (1973), **477**.
[4] Pugh, J. M. & Stokes, R. H., *Aust. J. Chem.*, **16** (1963), 204.
[5] Сидоркин В. Ф. и т. д., *ДАН СССР*, **235**(1977), 1363.
[6] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 2nd ed., Allyn. and Bacon., Inc., Boston, 1974, 405.
[7] Párkányi, L., *Cryst Struct. Comm.*, **7** (1978). 435.