



## 二锗烯与几种亲核试剂加成反应的计算研究

曾小兰, 郁宁宁, 王岩

### 引用本文:

曾小兰, 郁宁宁, 王岩. 二锗烯与几种亲核试剂加成反应的计算研究[J]. 信阳师范学院学报自然科学版, 2020, 33(4): 543–548. doi: 10.3969/j.issn.1003–0972.2020.04.006

ZENG Xiaolan, YU Ningning, WANG Yan. Computational Study on the Addition Reactions of Digermene with Several Nucleophilic Reagents[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2020, 33(4): 543–548. doi: 10.3969/j.issn.1003–0972.2020.04.006

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2020.04.006>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 锗硅烯与H<sub>2</sub>O加成反应的计算研究

Computational Study on the Addition Reactions of Germanasilenes with H<sub>2</sub>O

信阳师范学院学报自然科学版, 2017, 30(4): 553–556. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2017.04.009>

### 锡烯与一些亲核试剂加成反应的理论研究

Theoretical Study on the Addition Reactions between Stannenes and Some Nucleophilic Reagents

信阳师范学院学报自然科学版, 2018, 31(3): 381–384. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2018.03.008>

### 硅苯–Cr(CO)<sub>3</sub>配合物与H<sub>2</sub>O的加成反应的计算研究

Computational Study on the Addition Reactions of Silabenzene–Cr(CO)<sub>3</sub> Complex with H<sub>2</sub>O

信阳师范学院学报自然科学版, 2016, 29(3): 363–367. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2016.03.015>

### H<sub>2</sub>S和CH<sub>3</sub>SH与硅锡烯加成反应的理论研究

Theoretical Study on the Addition Reactions of H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>SH with Silastannene

信阳师范学院学报自然科学版, 2015(4): 513–516. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2015.04.012>

### 单原子合金催化剂热稳定性的反应力场分子动力学研究

Reactive Force Field Model Molecular Dynamics Study on the Thermal Stability of Single Atom Alloy Catalysts

信阳师范学院学报自然科学版, 2020, 33(2): 191–197. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2020.02.004>

# 二锗烯与几种亲核试剂加成反应的计算研究

曾小兰\*, 郁宁宁, 王 岩

(信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

**摘 要:**采用密度泛函理论方法研究了二锗烯( $H_2Ge=GeH_2$ )与几种亲核试剂( $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$ 及 $CF_3OH$ )的加成反应的微观机理和势能剖面,考查了几种亲核试剂的加成反应活性.计算结果表明, $H_2Ge=GeH_2$ 与 $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 或 $PhOH$ 的单聚体的加成反应均有两种不同的反应途径,即亲核加成和亲电加成,且亲电加成相对更容易发生.但 $H_2Ge=GeH_2$ 与 $CH_3OH$ 的二聚体及三聚体的加成反应只能以亲核加成的方式进行. $CH_3OH$ 二聚体作为亲核试剂的反应活性高于相应的单聚体,但 $C_4H_9OH$ 二聚体的加成反应活性低于其单聚体. $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$ 及 $CF_3OH$ 作为亲核试剂的反应活性从高到低依次为: $CH_3OH > C_4H_9OH > PhOH > CF_3OH$ .

**关键词:**二锗烯;亲核试剂;加成反应;反应性

**中图分类号:**O641 **文献标志码:**A

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



## Computational Study on the Addition Reactions of Digermene with Several Nucleophilic Reagents

ZENG Xiaolan\*, YU Ningning, WANG Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** The mechanism and potential energy profile of the addition reactions between digermene ( $H_2Ge=GeH_2$ ) and several nucleophilic reagents ( $CH_3OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $PhOH$  and  $CF_3OH$ ) were studied by using density functional theory (DFT), and the addition reactivity of these reagents was explored. The computed results show that the addition reactions between  $H_2Ge=GeH_2$  and monomer of  $CH_3OH$ ,  $C_4H_9OH$  or  $PhOH$  can occur in two different ways, i. e., nucleophilic addition and electrophilic addition, and electrophilic addition is relatively easier to happen. However, the addition reactions of  $H_2Ge=GeH_2$  with dimer or trimer of  $CH_3OH$  can proceed only by nucleophilic addition. The reactivity of the  $CH_3OH$  dimer as a nucleophile is higher than that of the corresponding monomer, but the addition activity of the  $C_4H_9OH$  dimer is lower than that of the monomer. The order of reactivity of  $CH_3OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $PhOH$  and  $CF_3OH$  as nucleophilic reagents from high to low is as follows:  $CH_3OH > C_4H_9OH > PhOH > CF_3OH$ .

**Key words:** digermene; nucleophilic reagent; addition reaction; reactivity

## 0 引言

由与C原子处在同一族的Si、Ge、Sn、Pb等原子参与形成的稳定不饱和化合物一直是主族元素化学的研究热点之一.早在1984年, WEST等<sup>[1]</sup>首次成功制备包含Si=Si双键的稳定化合物.自那以后,很多包含M=M双键(M=Si, Ge, Sn, Pb)的重烯即所谓的双金属烯被合成得到,它们的结构和性质逐渐为化学工作者所知<sup>[2,3]</sup>.实验研

究和理论计算都证实,双金属烯化合物一般具有不同于传统烯烃的反式弯曲结构.

双金属烯化合物与诸如 $H_2O$ 和 $CH_3OH$ 这样的亲核试剂间的1,2-加成反应的微观机理是理论化学的前沿研究领域之一. APELOIG等<sup>[4]</sup>采用从头算方法研究了 $Me_2Si=SiMe_2$ 与 $CH_3OH$ 及 $CF_3OH$ 间的加成反应的机理.随后, KIRA研究组<sup>[5-7]</sup>利用从头算方法及密度泛函理论(DFT)方法研究了几种二硅烯与 $H_2O$ 及 $CH_3OH$ 单聚体的加

成反应. YAMABE 等<sup>[8]</sup>在 2008 年利用 DFT 方法研究了几种二硅烯与醇及酚类化合物的单聚体和二聚体的加成反应,结果表明,二聚体反应在动力学上一般比相应的单聚体反应更有利些.最近, SU 等<sup>[9,10]</sup>采用 DFT 方法研究了携带体积庞大的保护基团且具有复杂结构的烯炔和双金属烯化合物 ( $R_2M=MR_2$ ,  $M=C, Si, Ge, Sn$  and  $Pb$ ) 与  $H_2O$  及  $CH_3OH$  的加成反应,他们的计算结果表明,这些具有相同取代基的双键化合物的加成反应活性从低到高为:  $C=C < Si=Si < Ge=Ge < Sn=Sn < Pb=Pb$ . 但该结论能否适用于具有简单结构的双金属烯化合物并不清楚.

迄今为止,尽管对包含  $Si=Si$  双键的二硅烯的加成反应的机理已进行了系统深入的研究<sup>[4-8]</sup>,但尚未见到具有简单结构的  $Ge=Ge$  双键化合物的加成反应的理论计算研究报道. 本文采用 DFT 方法研究了最简单的二锗烯 ( $H_2Ge=GeH_2$ ) 与几种亲核试剂 ( $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$  及  $CF_3OH$ ) 间的加成反应的微观机理和势能剖面,分析了亲核试剂的加成反应活性,探讨了二锗烯和二硅烯参与加成反应的反应活性的相对高低及影响因素. 本文所得结果对进一步了解有关双金属烯化合物的结构和反应活性有重要参考价值. 本文所涉及的相关反应见图 1.

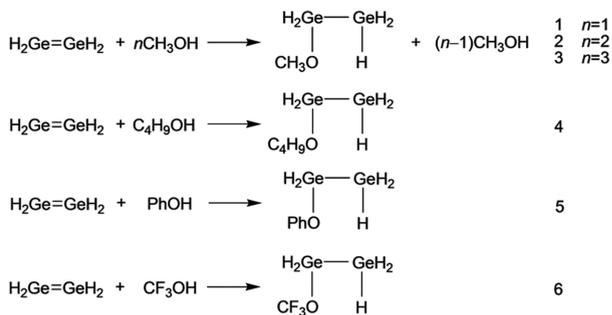


图 1 二锗烯与  $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$  及  $CF_3OH$  的加成反应

Fig. 1 The addition reactions of digermene with  $CH_3OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $PhOH$  and  $CF_3OH$

## 1 计算方法

本文采用 DFT 中最常用的方法之一: B3LYP 方法<sup>[11,12]</sup>, 结合 6-311++G(d,p) 基组, 对所研究反应中的反应物、分子间复合物、过渡态及产物的分子结构进行全优化计算. 通过计算所优化几何结构的振动频率, 以确认所优化结构为过渡态或稳定结构. 根据过渡态的虚振动模式判断它们与两个相

应的稳定结构的正确连接. 对反应 1、反应 2 及反应 3 中的过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 以确认它们在所设计的反应途径上. 过渡态或稳定结构中关键原子的原子电荷使用自然键轨道(NBO)方法计算. 所有计算均采用 Gaussian 03 程序进行.

## 2 结果与讨论

根据图 1, 本文所涉及的二锗烯 ( $H_2Ge=GeH_2$ ) 与  $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$  及  $CF_3OH$  的加成反应共有 6 个. 为便于讨论, 这些反应用符号  $N$  ( $N=1 \sim 6$ ) 表示, 各反应中的分子复合物(C)、过渡态(T)和最终产物(P)则分别用 CN、TN 及 PN 表示.

### 2.1 二锗烯与 $CH_3OH$ 的加成反应

本文的优化计算结果表明,  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$  的单聚体、二聚体及三聚体均可发生加成反应且相应的机理都比较复杂. 在  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$  单聚体(即一分子  $CH_3OH$ ) 的加成反应 1 中, 两反应物分子首先形成第一个分子间复合物, 然后再经过两个过渡态和另一个中间体复合物变成最终产物; 而在  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$  二聚体或三聚体的加成反应 2 和 3 中, 从反应物分子到最终产物需要经过两个过渡态和三个中间体复合物. 总的来说, 这些反应的整个机理与以前研究的硅锡烯与  $CH_3SH$ <sup>[13]</sup> 以及锗硅烯与  $CH_3OH$ <sup>[14]</sup> 的加成反应机理非常相似, 但与包含  $C=Si$  或  $C=Sn$  双键化合物的类似反应的机理完全不同<sup>[15,16]</sup>. 需要说明的是, 加成反应 1 存在两条不同的反应途径, 即一个亲核途径和一个亲电途径. 两个不同途径的区别在于第一个复合物及第一个过渡态彼此不同, 而第二个复合物、第二个过渡态及最终产物完全相同. 反应 2 及反应 3 的机理尽管与反应 1 很相似, 但未能优化出亲电途径的过渡态, 也就是说, 反应 2 及反应 3 只存在亲核加成方式. 考虑到上述反应的相似性, 图 2 只给出了反应 1 所涉及的几个分子间复合物、过渡态及产物的分子结构示意图、相关原子的编号以及各相关键的键长(nm).

由图 2 可知, 在反应 1 的初始分子间复合物 C1-1N(后缀 N 表示亲核途径, 下同)中,  $Ge2-O3$  间距离(0.2173 nm)只比最终产物(P1)中的  $Ge-O$  单键的键长长大约 0.0360 nm, 说明  $Ge2-O3$  间已存在较强的相互作用. 另一方面, 与孤立反应物  $H_2Ge=GeH_2$  中的  $Ge=Ge$  双键的键长(0.2305 nm)相比, C1-1N 中的  $Ge1-Ge2$  间距离(0.2470 nm)增加了约 0.0170 nm, 且该距离甚至比 P1 中的  $Ge-Ge$  单键的键长

(0.2439 nm)还长. 这些结果表明, C1-1N 中已不存在 Ge=Ge 双键. 根据 C1-1N 中两个反应物分子间的相对位置, C1-1N 中可能存在  $H_2Ge=GeH_2$  的最低空轨道与 O 原子的孤对电子间的相互作用. 由各原子的 NBO 电荷可知, 在 C1-1N 中  $H_2Ge=GeH_2$  分

子携带 0.127 e 负电荷, 说明 C1-1N 为亲核复合物. 另外还可发现, C1-1N 中 O3Ge2Ge1 键角( $101.68^\circ$ )明显大于  $90^\circ$ . 显然, 这与  $H_2Ge=GeH_2$  具有反式弯曲构型有关.

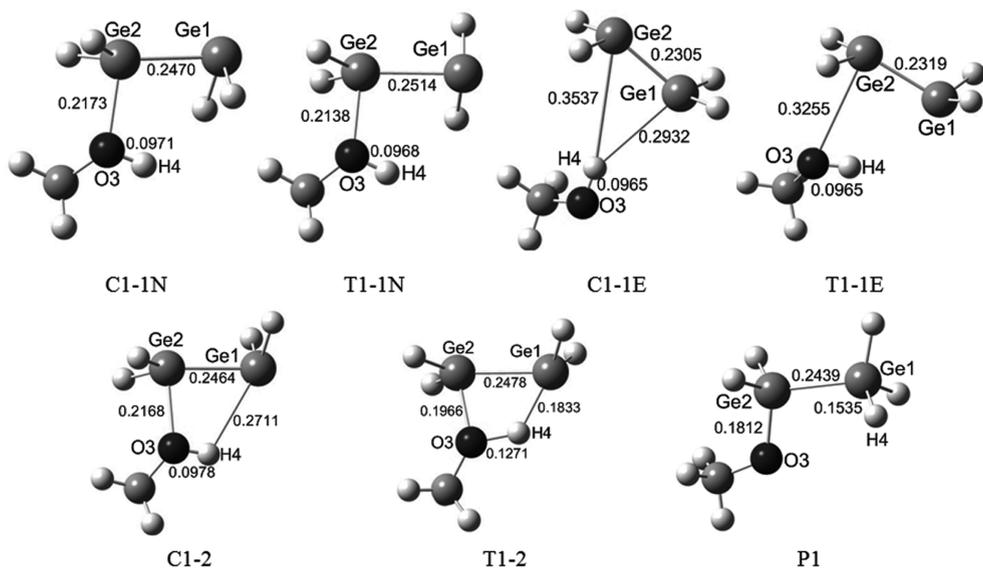


图2 与反应1有关的分子间复合物(C)、过渡态(T)及产物(P)的分子结构示意图、原子编号及相关键的键长(nm)

Fig. 2 Molecular structures of complexes(C), transition states(T), and products(P) for reactions 1 along with the numbering system for some key atoms, showing relevant bond distances (nm)

接下来, C1-1N 经过第一个过渡态(T1-1N)形成第二个复合物(C1-2), 主要的几何构型变化是  $GeH_2$  基团绕 Ge2-Ge1 键的旋转. 在 T1-1N 和 C1-2 中,  $GeH_2$  基团分别旋转了大约  $111^\circ$  和  $182^\circ$ . 在 C1-2 中,  $H4O3Ge2Ge1$  二面角( $-7.2^\circ$ )接近  $0^\circ$ , 说明 H4、O3、Ge2 及 Ge1 原子基本在同一平面上, 该构型将有利于后续的 Ge1-H4 键的形成. C1-2 中的 Ge1-H4 间距离(0.2711 nm)远大于最终形成的 Ge-H 单键的键长(0.1535 nm), 说明 Ge1-H4 间只存在很弱的相互作用. 但 C1-2 中的 Ge2-O3 间距离(0.2168 nm)只比最终形成的 Ge-O 单键的键长长大约 0.0360 nm, 说明在反应 1 中, Ge-O 键先于 Ge-H 键形成.

从 C1-2 经过第二个过渡态(T1-2)形成 P1, 主要的变化是 O3-H4 键的断裂及 Ge1-H4 键的形成, 而 Ge2-O3 键进一步增强. T1-2 中二面角  $H4O3Ge2Ge1$  为  $-4.1^\circ$ , 说明 Ge1、Ge2、O3 及 H4 也基本在同一平面上. 另外, T1-2 中的 O3-H4 键远未断裂, 而 Ge1-H4 键远未形成, 说明这两个键的断裂和形成基本以同步的方式进行.

$CH_3OH$  分子对  $H_2Ge=GeH_2$  的亲电进攻是反应 1 的另一种进行方式. 根据图 2, 在初始亲电复合物

C1-1E(后缀 E 代表亲电途径, 下同)中, Ge1-H4 和 Ge2-H4 间距离分别为 0.2932 及 0.3537 nm, 而 Ge2-O3 间距离为 0.4488 nm, 说明在 C1-1E 中  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$  间只有很弱的相互作用, 且这种相互作用与 C1-1N 中两分子间的相互作用有本质不同. 根据 C1-1E 中各原子的 NBO 原子电荷, 在 C1-1E 的形成过程中有 0.0078 e 电荷从  $H_2Ge=GeH_2$  分子转移到  $CH_3OH$  分子, 说明 C1-1E 为一亲电复合物. 从 C1-1E 经过相应的过渡态(T1-1E)形成 C1-2, 主要的结构变化与从 C1-1N 经过 T1-1N 形成 C1-2 完全不同. 具体来说, 从 C1-1E 经过 T1-1E 到 C1-2, O3 原子逐渐靠近 Ge2, Ge2-O3 距离从 0.4488 nm 变为 T1-1E 中的 0.3255 nm, 然后再变为 C1-2 中的 0.2168 nm. 需要说明的是, 虽然 C1-1E 为亲电复合物, 从 C1-1E 经过 T1-1E 到 C1-2 的整个过程却是 O3 原子对 Ge2 的亲核进攻.

以  $H_2Ge=GeH_2$  和一个、两个或三个  $CH_3OH$  分子在 298.15 K 时的 Gibbs 自由能之和作为能量零点计算得到了反应 1、反应 2 及反应 3 中分子间复合物、过渡态及产物的相对 Gibbs 自由能  $G_r$ , 其中产物的  $G_r$  即为反应的标准 Gibbs 自由能变( $\Delta G_r$ ). 图 3 给出了三个反应的自由能势能面图. 显然, 反应 1、反应 2

及反应 3 在热力学上完全等价,但三个反应在动力学上有明显差异。

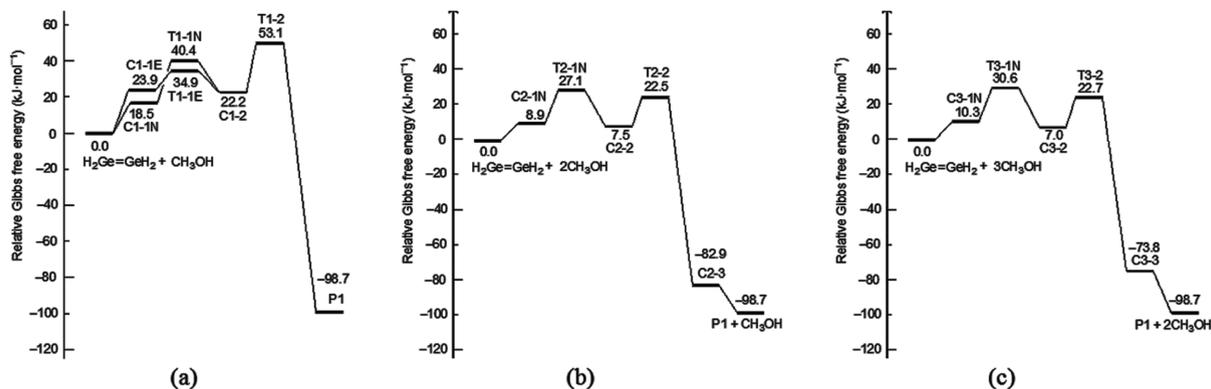


图 3 反应 1(a)、2(b)及 3(c)的 Gibbs 自由能势能剖面图

Fig. 3 Gibbs free energy profiles of the reactions 1(a), 2(b) and 3(c)

从图 3(a)可以看出,反应 1 的  $\Delta G_r$  为  $-98.7 \text{ kJ/mol}$ ,由此求得该反应的标准平衡常数为  $1.96 \times 10^{17}$ ,说明室温下反应 1 在热力学上能正向进行到底,也就是说,该反应在热力学上很容易进行。

对反应 1, T1-1N 的  $G_r$  比 T1-1E 高  $5.5 \text{ kJ/mol}$ ,说明在  $\text{CH}_3\text{OH}$  单聚体与  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  的加成反应中,亲电加成方式在动力学上比亲核途径更有利。在  $\text{CH}_3\text{OH}$  二聚体或三聚体与  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  的加成反应中,未能优化出亲电途径的过渡态,说明在反应 2 或反应 3 中亲电加成难以发生。

比较反应 1、反应 2 及反应 3 中每个反应的两个过渡态的  $G_r$  数值可以看出,对反应 1, T1-1E 的  $G_r$  ( $34.9 \text{ kJ/mol}$ ) 明显低于 T1-2 ( $53.1 \text{ kJ/mol}$ ),说明由第二个复合物经过第二个过渡态形成最终产物为反应 1 的速率控制步骤;但对于反应 2 及反应 3, T2-1N 的  $G_r$  比 T2-2 高  $4.6 \text{ kJ/mol}$ , T3-1N 的  $G_r$  比 T3-2 高  $7.9 \text{ kJ/mol}$ ,说明在这两个反应中,由初始复合物经过第一个过渡态形成第二个复合物为反应的速率控制步骤。由图 3 可以看出,此结果是由于反应 2 及反应 3 中第二个过渡态的  $G_r$  远低于反应 1 中第二个过渡态的  $G_r$  而产生的。而更深层次的原因是:反应 2 及反应 3 中的第二个过渡态是张力较小的六或八中心过渡态,且其中存在分子内的氢键相互作用;但反应 1 中的第二个过渡态为张力较大的四中心过渡态,且不存在分子内的氢键相互作用。

比较反应 1、反应 2 及反应 3 的速率控制步骤中过渡态的  $G_r$  ( $53.1$ 、 $27.1$  及  $30.6 \text{ kJ/mol}$ ) 可以看出,反应 2 及反应 3 在动力学上远比反应 1 有利,说明  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与  $\text{CH}_3\text{OH}$  之间的加成反应主要是通过  $\text{CH}_3\text{OH}$  的二聚体及三聚体来完成的,且以二聚体反应更为有利。 $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与  $\text{CH}_3\text{OH}$  单聚体的加

成反应在动力学上相对较难发生,主要是因为其中的第二个过渡态为具有较大张力的四中心过渡态,且不存在分子内的氢键相互作用。

## 2.2 二锗烯与 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、 $\text{PhOH}$ 及 $\text{CF}_3\text{OH}$ 的加成反应

为了探讨亲核试剂的种类对加成反应的机理及势能剖面的影响,本文还考查了  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与另外三种亲核试剂 ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、 $\text{PhOH}$  及  $\text{CF}_3\text{OH}$ ) 间的加成反应。考虑到计算代价,这里主要讨论  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、 $\text{PhOH}$  及  $\text{CF}_3\text{OH}$  的单聚体的反应。

计算结果表明,  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  及  $\text{PhOH}$  单聚体的反应(图 1 中的反应 4 和反应 5)的机理与反应 1 非常相似,反应 4 和反应 5 都能以亲核和亲电两种方式进行。但  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与  $\text{CF}_3\text{OH}$  单聚体的反应(图 1 中的反应 6)的机理与反应 1 却有很大的差异。具体来说,对于反应 6,只能优化出初始的亲电复合物,而不能优化得到初始的亲核复合物,也就是说,反应 6 只有亲电途径。显然,此结果是由于  $\text{CF}_3$  为强吸电子基团,导致  $\text{CF}_3\text{OH}$  中的 O 原子具有较低电子密度,因而在  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  与  $\text{CF}_3\text{OH}$  之间很难形成亲核复合物。另外,尽管反应 6 的初始亲电复合物的几何构型与反应 1、反应 4 及反应 5 中的非常相似,但后续的反应步骤却有明显不同。对于反应 6,未能优化得到第二个稳定的复合物,这也与  $\text{CF}_3$  基团的电子效应有关。反应 6 中的唯一过渡态的几何构型与反应 1、反应 4 及反应 5 中的第二个过渡态的比较接近。

反应 4 及反应 5 的自由能势能面与反应 1 很相似。首先,对每个反应中的两个反应途径,亲电途径在动力学上都比亲核途径更有利;其次,两个反

应中的速率控制步骤都是由第二个复合物经过第二个过渡态形成最终产物. 反应 4 及反应 5 中的第二个过渡态的  $G_r$  (61.3 及 65.0 kJ/mol) 均高于反应 1 的相应值 (53.1 kJ/mol), 说明反应 4 及反应 5 在动力学上不如反应 1 容易进行, 此结果很可能是由于  $C_4H_9$  及 Ph 基团的空间位阻效应所造成的. 反应 6 的唯一过渡态的  $G_r$  为 71.9 kJ/mol, 该数值明显高于反应 1 的第二个过渡态的  $G_r$  (53.1 kJ/mol), 说明  $CF_3OH$  作为亲核试剂的加成反应活性远低于  $CH_3OH$ . 显然, 这是由于  $CF_3$  作为强吸电子基团的电子效应造成的. 对比反应 1、反应 4、反应 5 和反应 6 的自由能势能面数据可以看出, 本文所讨论的四种亲核试剂的加成反应活性从高到低的顺序为:  $CH_3OH > C_4H_9OH > PhOH > CF_3OH$ . 需要指出的是, 还优化计算了  $H_2Ge=GeH_2$  与  $C_4H_9OH$  二聚体及三聚体间的加成反应的第二个过渡态的几何构型, 其  $G_r$  分别为 62.5 及 78.5 kJ/mol, 这两个数值均高于反应 4 的速率控制步骤中的过渡态的  $G_r$  (61.3 kJ/mol), 说明  $H_2Ge=GeH_2$  与  $C_4H_9OH$  二聚体及三聚体间的加成反应在动力学上不如涉及  $C_4H_9OH$  单聚体的反应有利. 此结果很可能与  $C_4H_9$  基团有较大的空间位阻效应有关.

### 2.3 与二硅烯加成反应活性的比较

VESZPREMI 等<sup>[6]</sup> 曾采用 DFT 方法在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平研究了二硅烯 ( $H_2Si=SiH_2$ ) 与  $CH_3OH$  单聚体的加成反应, 所得机理与本文所研究的反应 1 非常相似, 该反应中亲核途径第一过渡态、亲电途径第一过渡态及第二过渡态的  $G_r$  分别为 50.6、37.2 及 18.8 kJ/mol, 说明  $H_2Si=SiH_2$  与  $CH_3OH$  单聚体的加成反应主要以亲电途径进行, 且第二个复合物的生成为速率控制步骤. 与本文的计算结果比较可以发现,  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$  单聚体之间的加成反应在动力学上不如  $H_2Si=SiH_2$  的相应反应有利, 也就是说,  $H_2Ge=GeH_2$  的加成反应活性低于  $H_2Si=SiH_2$ . 在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平计算的  $H_2Si=SiH_2$  中的 Si 及  $H_2Ge=GeH_2$  中的 Ge 原子的 NBO 电荷分别为 +0.258 e 及 +0.242 e, 说明  $H_2Si=SiH_2$  中的 Si 原子比  $H_2Ge=GeH_2$  中的 Ge 原子携带更多的正电荷, 因此更有利于  $CH_3OH$  分子的亲核进攻.  $H_2Ge=GeH_2$  的加成反应活性低于  $H_2Si=SiH_2$  的另一个可能的原因是  $Ge-O(Ge-H)$  键与  $Si-O(Si-H)$  键的强度不

同. 在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平计算得到的  $H_2Si=SiH_2$  与  $CH_3OH$  单聚体的加成反应在 298.15 K 时的  $\Delta G_r$  为 -206.3 kJ/mol, 该数值比反应 1 的  $\Delta G_r$  低大约 108 kJ/mol, 且主要由能量因素造成. 此结果说明, 从键能的角度来看,  $Si-O(Si-H)$  键的形成远比  $Ge-O(Ge-H)$  键有利, 因此导致  $H_2Si=SiH_2$  有更高的加成反应活性.

前面提到, SU 等<sup>[9,10]</sup> 的计算研究显示  $Ge=Ge$  双键比  $Si=Si$  双键有更高的加成反应活性, 该结果似乎与本文的计算结果相矛盾. 实际上, Su 等的研究中涉及的二硅烯和二锗烯的种类与本文完全不同. 本文比较了两种最简单的二硅烯 ( $H_2Si=SiH_2$ ) 和二锗烯 ( $H_2Ge=GeH_2$ ) 的加成反应活性, 而 SU 等的研究中涉及的二硅烯和二锗烯都携带体积庞大的保护基团, 因为模型二硅烯 ( $H_2Si=SiH_2$ ) 和二锗烯 ( $H_2Ge=GeH_2$ ) 很难稳定存在. 我们认为, 正是由于这些保护基团的空间位阻效应才导致二硅烯和二锗烯的加成反应活性的相对高低在两种情况下发生了颠倒. 因为  $Si-O(Si-H)$  键的键长小于  $Ge-O(Ge-H)$  键, 在二硅烯的加成反应中具有庞大体积的保护基团的空间位阻效应比二锗烯的反应中更为显著. 因此, 对比较简单的二硅烯和二锗烯,  $Ge=Ge$  双键不如  $Si=Si$  双键活泼; 但是对携带体积庞大保护基团的二硅烯和二锗烯,  $Ge=Ge$  双键反而比  $Si=Si$  双键有相对较高的加成反应活性.

### 3 结论

本文采用 DFT 方法在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平研究了二锗烯 ( $H_2Ge=GeH_2$ ) 与几种亲核试剂 ( $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$  及  $CF_3OH$ ) 的加成反应的微观机理和势能剖面, 并与二硅烯 ( $H_2Si=SiH_2$ ) 的相应加成反应进行了比较, 所得重要结论如下.  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$ 、 $PhOH$  及  $CF_3OH$  的加成反应在绝大多数情况下有比较复杂的机理, 且  $Ge-O$  键比  $Ge-H$  键优先形成.  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$ 、 $C_4H_9OH$  或  $PhOH$  的单聚体的加成反应有亲核加成和亲电加成两个反应通道, 且后者相对更容易发生. 但  $H_2Ge=GeH_2$  与  $CH_3OH$  的二聚体及三聚体的加成反应只能以亲核加成的方式进行.  $CH_3OH$  二聚体作为亲核试剂的反应活性高于相应的单聚体, 但  $C_4H_9OH$  二聚体的加成反应活性低于其单聚体. 在本文所涉及的四种亲核试剂

( $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、 $\text{PhOH}$  及  $\text{CF}_3\text{OH}$ ) 中,  $\text{CH}_3\text{OH}$  有最高的加成反应活性, 而  $\text{CF}_3\text{OH}$  的加成反应活性最低, 这些亲核试剂的加成反应活性的相对高低与空间位阻效应或电子效应有关.

$\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  作为双键化合物的加成反应活性低于  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ . 本文所得结果有助于了解相关双金属烯化合物的加成反应活性相对高低的起源.

### 参考文献:

- [1] WEST R. Isolable compounds containing a silicon-silicon double bond[J]. *Science*, 1984, 225(4667): 1109-1114.
- [2] WEIDENBRUCH M S. Some Silicon, Germanium, tin, and lead analogues of carbenes, alkenes, and dienes [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999(3): 373-381.
- [3] PHILIP P P.  $\pi$ -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds between heavier main group elements[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(12): 3463-3504.
- [4] APELOIG Y, NAKASHI M. Arrhenius parameters for the addition of phenols to the silicon-silicon double bond of tetramesityldisilene[J]. *Organometallics*, 1998, 17(11): 2307-2312.
- [5] TAKAHASHI M, VESZPRE M, BALAZS H, et al. Theoretical study on stereochemical diversity in the addition of water to disilene[J]. *Organometallics*, 2000, 19(23): 4660-4662.
- [6] VESZPRÉMI T, TAKAHASHI M, HAJGATÓ B, et al. The mechanism of 1,2-addition of disilene and silene. 1: Water and alcohol addition[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(27): 6629-6638.
- [7] TAKAHASHI M, VESZPREMI T, KIRA M. 1,2-addition reaction of monosubstituted disilenes: An ab initio study [J]. *Organometallics*, 2004, 23(24): 5768-5778.
- [8] YAMABE S, MIZUKAMI N, TSUCHIDA N, et al. A new mechanism for the addition of alcohols to disilenes revealed by DFT and ONIOM calculations[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2008, 693(7): 1335-1345.
- [9] LI B, SHEU J H, SU M D. Mechanisms for the reaction of water, butadiene, and palladium complex with 1,2-dimethylcyclohexene ( $\text{R}_2\text{M}=\text{MR}_2$ ,  $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ). A theoretical study[J]. *Organometallics*, 2011, 30(18): 4862-4872.
- [10] LI B, SU M D. Theoretical investigation of the mechanisms for the reaction of fused tricyclic dimetallenes containing highly strained  $\text{E}=\text{E}$  ( $\text{E}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$ ) double bonds[J]. *The Journal of Physical Chemistry:A*, 2012, 116(16): 4222-4232.
- [11] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 1988, 37(2): 785-789.
- [12] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [13] 曾小兰, 张旭, 王岩.  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CH}_3\text{SH}$  与硅锡烯加成反应的理论研究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2015, 28(4): 513-516.  
ZENG Xiaolan, ZHANG Xu, WANG Yan. Theoretical study on the addition reactions of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CH}_3\text{SH}$  to silastannene[J]. *Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2015, 28(4): 513-516.
- [14] 王岩, 曾小兰. 锗硅烯与  $\text{H}_2\text{O}$  加成反应的计算研究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2017, 30(4): 553-556.  
WANG Yan, ZENG Xiaolan. Computational study on the addition reactions of germsilenes with  $\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2017, 30(4): 553-556.
- [15] 曾小兰, 张婉怡, 王岩. 硅苯- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  配合物与  $\text{H}_2\text{O}$  的加成反应的计算研究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2016, 29(3): 363-367.  
ZENG Xiaolan, ZHANG Wanyi, WANG Yan. Computational study on the addition reactions of Silabenzene- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  complex with  $\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2016, 29(3): 363-367.
- [16] 曾小兰, 王岩. 锡烯与一些亲核试剂加成反应的理论研究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2018, 31(3): 381-384.  
ZENG Xiaolan, WANG Yan. Theoretical study on the addition reactions between stannenes and some nucleophilic reagents[J]. *Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2018, 31(3): 381-384.

责任编辑: 张建合