

含有平面六配位碳的第二及第三过渡系金属夹心配合物密度泛函理论研究

李思殿, 任光明, 苗常青, 李栋东
(忻州师范学院化学系材料科学研究所, 忻州 034000)

摘要 采用密度泛函方法研究了含有平面六配位碳(PhC)和平面六配位氮(PhN)的第二和第三过渡系金属夹心化合物(B_6X)₂M(X = C, N; M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)的几何结构和电子性质. 具有6个 π 电子的 B_6C^{2-} 及 B_6N^- 结构单元是VIII B族过渡金属的良好配体, 它们与过渡金属中心M形成符合18电子规则的交错型夹心化合物 $D_{6d}(B_6X)_2M$, 其中PhC(或PhN)与M共线, 形成体系的六重对称轴. 具有近似单位负电荷的非金属中心X满足八隅律规则, 其Wiberg键级约为 $WBI_{PhC} \approx 4$ 及 $WBI_{PhN} \approx 3$.

关键词 密度泛函理论; 过渡金属夹心化合物; 几何结构; 电子结构; 成键特性

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)01-0129-03

碳的四面体立体配位理论已经在有机化学领域中应用了130多年. 1970以来, Hoffmann等^[1]提出了平面四配位碳概念(D_{4h} , CH_4), Schlyer等^[2,3]设计出平面六配位碳(D_{6h} , B_6C^{2-})和平面五配位碳(C_{2v} , $B_3C_2H_2C$)结构. 近年来, Wang等^[4]采用阴离子光电子能谱和密度泛函(DFT)方法确认了气相中平面四配位碳的存在^[4,5]. 这些进展大大拓宽了人们对碳立体化学的认识. 目前, 有关设计、合成和表征平面配位碳新颖化合物的研究方兴未艾.

我们曾提出过渡金属元素配位的平面四配位碳(M_4H_4C , M = Cu, Ni)^[6]和平面配位硅的统一结构模型^[7], 并将平面六配位碳引进第一过渡系金属夹心化合物 $[(B_6C)_2M]$, M = Cu, Ni^[8]研究中. 本文采用密度泛函理论方法研究了含有平面六配位碳和氮的第二和第三过渡系金属夹心化合物(B_6X)₂M(X = C, N; M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)的几何和电子性质, 并与相应的第一过渡系元素夹心化合物进行了对比, 为该系列化合物的进一步进行理论和实验研究提供了可靠基础. 本文理论预测结果有待实验验证, 希望开辟平面配位碳和其它平面配位非金属化学的新领域.

1 理论方法

由于第二和第三过渡系元素缺少严格的Gaussian基组, 在DFT-B3LYP杂交密度泛函计算过程中, 对非金属元素选择6-31+G(d)基组, 对过渡金属使用Lan12dz赝势基组[以下标记为B3LYP/6-31+G(d)+Lan12dz]. 对第一过渡系元素夹心化合物的比较研究表明, 采用DFT-B3LYP方法进行计算所得结果对基组选择并不敏感, 基组选择不同所产生的差别不影响对优化结果的定性结论, 例如, 在B3LYP/6-311+G(3df)水平上计算 $(B_6C)_2Ni$ 体系的键长为 $r_{B-B} = 0.1588$ nm, $r_{B-PhC} = 0.1616$ nm, $r_{B-Ni} = 0.2302$ nm和 $r_{PhC-Ni} = 0.1964$ nm, 最低振动频率为 $\nu_{min} = 39$ cm^{-1} , 平面六配位碳(PhC)所带的负电荷为 $q_{PhC} = -0.89$ e, 其总键级为 $WBI_{PhC} = 3.83$. 这些结果与表1中采用B3LYP/6-31+G(d)+Lan12dz赝势基组得到的键长偏差小于0.5%, 电荷和键级参数也吻合得较好. 这为采用赝势基组对重过渡金属夹心化合物进行研究的可靠性提供了有力依据. 本文全部计算均采用Gaussian 03程序^[9]完成.

收稿日期: 2006-02-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573088)资助.

联系人简介: 李思殿(1959年出生), 男, 博士, 教授, 从事物理化学、材料化学和计算化学等方面的研究.

E-mail: lisidian@yahoo.com

2 结果与讨论

图 1 和表 1 列出了第二和第三过渡系金属 $(B_6X)_2M$ 夹心化合物的几何和电子性质, 并与第一过渡系相应夹心化合物 $(B_6C)_2Ni$ 进行对比.

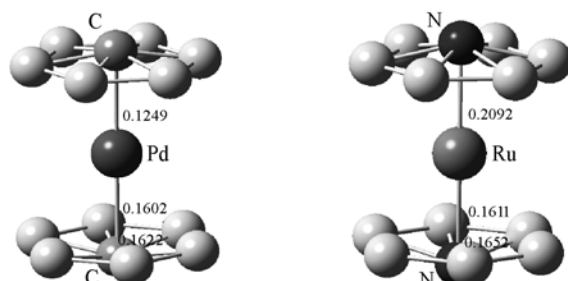


Fig. 1 Optimized structures of $D_{6d}(B_6C)_2Pd(A)$ and $D_{6d}(B_6N)_2Ru(B)$

Table 1 The quantum chemical parameters of $(C_6X)_2M^*$

$(B_6X)_2M(D_{6d})$	r_{B-B}/nm	r_{B-PhX}/nm	r_{B-M}/nm	r_{M-PhX}/nm	ν_{min}/eV	E_{HOMO}/eV	$\Delta E_{gap}/eV$	q_{PhX}/e	WBI_{PhX}	WBI_{PhX-B}
$(B_6C)_2Ru^{2-}$	0.1595	0.1635	0.2395	0.2149	26	+1.68	3.17	-0.82	3.70	0.56
$(B_6C)_2Rh^-$	0.1593	0.1626	0.2421	0.2136	21	-2.27	3.92	-0.82	3.80	0.60
$(B_6C)_2Pd$	0.1602	0.1622	0.2481	0.2149	12	-6.46	3.15	-0.94	3.74	0.60
$(B_6C)_2Os^{2-}$	0.1597	0.1647	0.2377	0.2164	21	+1.71	3.12	-0.74	3.83	0.57
$(B_6C)_2Ir^-$	0.1598	0.1635	0.2403	0.2141	27	-2.41	4.05	-0.79	3.81	0.58
$(B_6C)_2Pt$	0.1604	0.1628	0.2469	0.2152	15	-6.56	3.75	-0.91	3.75	0.59
$(B_6C)_2Ni$	0.1600	0.1627	0.2315	0.1973	42	-6.64	3.32	-0.93	3.75	0.60
$(B_6N)_2Ru$	0.1611	0.1652	0.2361	0.2092	22	-6.33	3.25	-0.92	3.09	0.45
$(B_6N)_2Os$	0.1615	0.1665	0.2353	0.2117	24	-6.48	3.15	-0.91	3.09	0.44

* Results obtained for $(B_6C)_2Ni$ at DFT-B3LYP/6-31 + LanL2dz level are also tabulated for comparison.

B_6C^{2-} 和 B_6N^- 均属于 6π 电子芳香性配体, 其离域的 3 个 π 轨道可以与第一过渡系 VIII B 族元素部分充满的 d 轨道配位, 形成含有准平面六配位碳和氮的夹心化合物. 本文研究的体系 $(B_6X)_2M$ 与二茂铁 $[C_5H_5]_2Fe$ 类似, 其中过渡金属中心 M 均满足 18 电子规则, 体系的基态为单重态^[8].

图 1 和表 1 表明, 这些配体与 VIII B 族的第二和第三过渡系金属形成结构类似的 D_{6d} 交错式夹心配合物, 而 D_{6h} 重叠式夹心结构具有一个虚频, 为体系的过渡态. 这些配合物与传统过渡金属夹心化合物的最大差别在于其含有两个准平面六配位的碳 (PhC) 或氮 (PhN), 它们与过渡金属中心 M 位于同一条直线上, 形成体系的 PhX-M-PhX 六重对称轴. 体系的最低频率振动模式则是两个配体绕该分子对称轴的反向旋转, 基态与过渡态之间的旋转能垒约为 2 ~ 3 kJ/mol.

由表 1 可见, 除负二价离子外, 这些基态结构的最高占据轨道 (HOMO) 能量均为较大的负值 (≤ -2.27 eV), 最高占据轨道与最低空轨道 (LUMO) 之间具有较大的能隙 (≥ 3.15 eV), 这些均支持体系的稳定性. 可以通过引进碱金属阳离子使具有正的 HOMO 能量的负二价离子 $(B_6C)_2M^{2-}$ 得到有效稳定, 如 $Li(B_6C)_2Fe^-$ 及 $Li_2(B_6C)_2Fe$ 均为稳定的夹心化合物^[8].

表 1 表明, 体系的平面六配位中心携带的负电荷接近于一个单位负电荷 ($q_{PhX} \geq -0.74$ e), 与平面四配位碳^[1,5] 及自由 B_6C^{2-} 离子^[8] 中的情形类似. 该额外电子进入碳 (或氮) 中心原子垂直于配体平面的离域 $2p_z$ 轨道, 起到稳定平面六配位中心的作用.

值得注意的是, 平面六配位中心 PhX 与周边 B 原子形成分数键, 其键级介于 0.44 ~ 0.60, 而 PhC 的总键级接近 4 ($WBI_{PhX} \geq 3.74$), PhN 的总键级接近 3 ($WBI_{PhX} \leq 3.09$). 这表明 PhC 与 PhN 平面六配位中心均满足 8 电子规则.

NBO 分析表明, $(B_6C)_2Ni$ 中 PhC 的电子构型为 $1s^{2.00} 2s^{1.08} 2p_x^{1.36} 2p_y^{1.36} 2p_z^{1.08}$, 相应的 $(B_6C)_2Pd$ 中 PhC 的电子构型为 $1s^{2.00} 2s^{1.08} 2p_x^{1.37} 2p_y^{1.37} 2p_z^{1.07}$, 这进一步说明 PhC ($2p_z$) 轨道的确含有一个额外电子. PhX ($2p_z$) 轨道离域于整个配体的上下两侧, 并与过渡金属中心原子部分充满的 d 轨道形成相互作用,

体系的详细轨道分析参见文献[8].

3 结 论

(1) 具有 6 个 π 电子的 B_6C^{2-} 和 B_6N^- 单元可以作为 VIII B 族 9 种过渡金属的有效配体, 通过 $\pi-d$ 配位形成 18 电子交错型夹心配合物 $D_{6d}(B_6X)_2M$.

(2) 在这些配合物中, 两个端基平面六配位非金属原子 PhX 与过渡金属中心 M 共线, 形成分子的六重对称轴.

(3) 平面六配位碳和氮满足 8 电子规则, 离域的 $2p_z$ 轨道携带约一个单位的额外负电荷.

参 考 文 献

- [1] Hoffmann R. , Alder R. W. , Wilcox C. F. Jr. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1970 , **92** : 4992—4993
 [2] Exner K. , Schleyer P. V. R. . Science[J] , 2000 , **290** : 1937—1940
 [3] Wang Z. X. , Schleyer P. V. R. . Science[J] , 2001 , **292** : 2465—2469
 [4] Wang L. S. , Boldyrev A. I. , Li X. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2000 , **122** : 7681—7687
 [5] Li X. , Wang L. S. , Boldyrev A. I. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1999 , **121** : 6033—6038
 [6] Li S. D. , Ren G. M. , Miao C. Q. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2004 , **43** : 1371—1373
 [7] Li S. D. , Miao C. Q. , Guo J. G. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126** : 16227—16231
 [8] Li S. D. , Guo J. C. , Miao C. Q. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2005 , **44** : 2158—2161
 [9] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 03, Revision A.1 [CP] , Pittsburgh PA : Gaussian Inc. , 2003

A Density Function Theory Investigation on Sandwich-type Heavy Transition Metal Complexes $(B_6C)_2M$ Containing Planar Hexacoordinate Carbons

LI Si-Dian* , REN Guang-Ming , MIAO Chang-Qing , LI Dong-Dong
 (Department of Chemistry and Institute of Materials Science, Xinzhou Teachers College,
 Xinzhou 034000, China)

Abstract A density functional theory (DFT) investigation on VIII B second- and third-row transition metal complexes $(B_6X)_2M$ ($X = C, N$; $M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$) containing quasi-planar hexacoordinate carbon (PhC) or nitrogen (PhN) was presented in this work. The 6π B_6C^{2-} and B_6N^- units turned out to be effective aromatic ligands to coordinate VIII B transition metal centers to form 18-electron staggered sandwich-type complexes, in which the colinear terminal PhCs (or PhNs) and the transition metal center M form the six-fold molecular axes of the systems. The planar hexacoordinate nonmetal centers X carrying approximately unitary negative charges follow the octet rule, with the Wiberg bond orders of $WBI_{PhC} \approx 4$ and $WBI_{PhN} \approx 3$. These theoretical predictions are expected to be confirmed in experiments to open a new branch of chemistry on planar hexacoordinate carbons and other nonmetals.

Keywords Density function theory; Transition metal sandwich-type complex; Geometrical structure; Electronic structure; Bonding characteristic

(Ed. : D, I)