

师生笔谈

能量分解法在羰基配合物成键本质研究中的应用*

王斌举 夏文生** 张俊 万惠霖

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 福建厦门 361005)

摘要 借助量子化学能量分解法的思想,以对 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 及 $\text{TM}^q(\text{CO})_6$ ($\text{TM}^q = \text{Hf}^{2-}, \text{Ta}^-, \text{W}, \text{Re}^+, \text{Os}^{2+}, \text{Ir}^{3+}$) 中金属-羰基的成键中能量贡献的分解分析为例,对金属-羰基成键中不同类型的相互作用和成键本质进行了分析和总结,并与人们传统的认识进行了比较。

CO在金属表面上的化学吸附,及CO与过渡金属间的配位成键,均为实验和理论研究的热点,但有关CO-金属的成键本质,直至量子计算化学理论以及计算机速度有了长足的发展之后,人们才有了一定的认识。本文主要基于G. Frenking和N. Frohlich的一篇综述性文章(Chem Rev, 2000, 100(2): 717-774),介绍最近有关羰基配合物中的成键的理论研究成果,即通过能量分解法对金属羰基配合物中羰基-金属的成键本质进行研究所获得的认知。

1 CO与金属成键的基本认识

CO的电子排布方式可表示为: $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi^*)^0$,前线轨道HOMO和LUMO分别是 5σ 和 $2\pi^*$ 。对于CO的 5σ 轨道,其主要由O的孤对电子反馈到C上形成,致使C端带有更多负电荷,因而CO作为电子供体时C的反应活性大于O;对于CO的 $2\pi^*$ 轨道,由于O的电负性大于C,相应O的 $2p$ 原子轨道能量低于C的 $2p$ 原子轨道,当原子轨道组合成分子轨道时,致使成键轨道 1π 含更多O的成分,反键轨道 $2\pi^*$ 含更多C的成分,因而CO作为电子受体时C的反应活性也大于O。

如图1所示,按前线轨道理论,CO与金属相互作用形成 σ 键和 π 反馈键,其相互作用体系能态密度分布情况示于图2^[1]。不难看出,CO的 5σ 轨道和 $2\pi^*$ 轨道各自与金属的作用将分别导致新的成键和反键轨道。

图2表明,成键轨道对应能量相对较低的峰(与 5σ 、 $2\pi^*$ 各自分别相关的两个峰中能量较低的峰),而反键轨道对应能量较高的峰。由于费米能级 ϵ_F 几乎位于 5σ 与金属形成的反键轨道的顶部,故 5σ 与金属间的相互作用产生弱的成键作用,而费米能级 ϵ_F 位于 $2\pi^*$ 与金属形成的成键轨道的中部,所以其作用可视为强成键作用。因此,通常情况下CO与金属间成键作用的主要贡献应来自于CO的 $2\pi^*$ 轨道,即金属(M)向CO的电子反馈。由此可以推测,金属所带负电荷愈多,金属的反馈能力愈强,故M-CO键也应愈强。

然而,这一认识与最近的理论研究结果并非一致。图3所示为六羰基配位化合物

* 基金资助:国家基础科学人才培养基金(J0630429)

** 通讯联系人, E-mail: wxs@xmu.edu.cn

$\text{TM}^q(\text{CO})_6$ ($\text{TM}^q = \text{Hf}^{2-}, \text{Ta}^-, \text{W}, \text{Re}^+, \text{Os}^{2+}, \text{Ir}^{3+}$) 中的 C—O 键长和第一 CO 配体解离能 (断 M—CO 键所需能量) 与不同金属相关联的密度泛函理论研究结果^[2]。其中, C—O 键长值随第三过渡系金属 (Hf^{2-} 到 Ir^{3+}) 自左到右而逐渐减小 (单调变化), 其原因应为金属向 CO 的 $2\pi^*$ 轨道反馈电子使 C—O 键削弱, 反馈电子愈多, C—O 键削弱程度则愈大, C—O 键长越长。对 O—C—M 而言, C—O 键削弱的同时, M—CO 键则似乎应得到增强, 然而, 第一 CO 配体解离能的大小随金属所带电荷的变化却呈 U 形变化 (并非所期待的单调变化)。因此, M—CO 键的强弱与金属所带电荷或向 CO 的 $2\pi^*$ 轨道反馈电子的多少之间并不存在简单的关联, 说明上述有关金属—CO 的成键的传统认识存在一定的局限性。

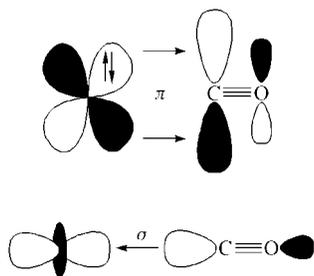


图 1 CO 与过渡金属间的 σ 键和 π 反馈键

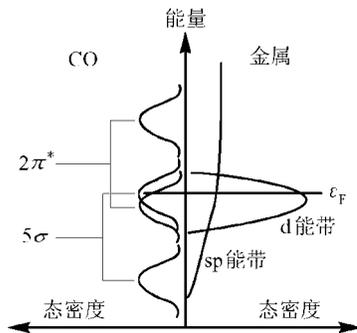


图 2 CO 与金属作用时体系能态密度分布

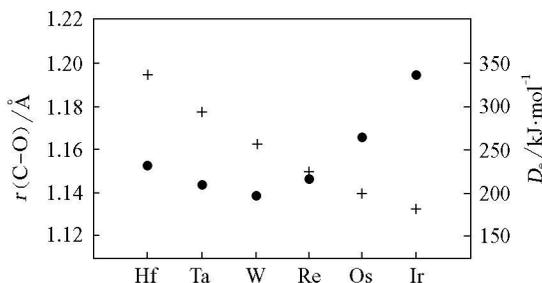


图 3 DFT 计算的 C—O 键长和第一 CO 配体解离能变化趋势 (+: C—O 键长; •: 第一 CO 配体解离能)

2 Morokuma 能量分解法

按照 Morokuma^[3] 能量分解法的思想, 化学键键能可想象为由几个不同过程或部分的贡献组成。A—B 键的总键能 ΔE 可分解表示为: $\Delta E = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{es}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$, 其中 ΔE_{prep} 是将 A 和 B 从各自的平衡几何构型和电子基态“激发”到化合物 AB 中的几何构型和电子态时所需要的能量; ΔE_{es} 是电子分布被冻结的 AB 化合物中 A、B 间的静电相互作用能 (通常是吸引性的); ΔE_{Pauli} 为占据轨道中自旋相同电子靠近时的相关作用能, 即 Pauli 排斥能; ΔE_{orb} 为 A、B 中对称性匹配的前线轨道间的相互作用, 即轨道相互作用能, 能进一步分解为不同对称性轨道作用 (如 σ 和 π) 的贡献部分。

3 Morokuma 能量分解法对羰基配合物中金属—羰基键的成键本质的认识

3.1 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的能量分解分析

对金属和羰基配合物中的成键的最深入彻底的研究是由 Davidson 小组^[4-5] 最先完成的,

他们用不同量子化学计算方法对 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 成键进行了能量分解分析, 如表 1 所示, 密度泛函理论 (DFT) 所得结果与实验值最为接近。

表 1 不同理论方法计算的 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 成键中的分解贡献能值 (单位 kJ/mol)

步骤	体系	HF	DFT	MR-CI	实验值
ΔE_{prep}	$\text{Cr}(d^5 s^1)^7 S^{\rightarrow} ({}^6 b_g)^1 A_{1g}$	970.7			
	6CO 伸长	25.1			
	\sum	995.8	648.5	665.3	
ΔE_{els}	$(\text{CO})_6$	-108.8			
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	-1138.0			
	\sum	-1246.8			
ΔE_{Pauli}	$(\text{CO})_6$	460.2			
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1493.7			
	\sum	1953.9			
$\Delta E_{\text{els}} + \Delta E_{\text{Pauli}}$		707.1	435.1		
ΔE_{orb}	t_{2g}	-853.5			
	e_g	-284.5			
	其他	-225.9			
	\sum	-1343.1	-1744.7		
$\sum \Delta E$		359.8	-661.1	-615.0	-677.8

第一步: Cr 从基态 $(d^5 s^1)^7 S$ 激发到 $({}^6 b_g)^1 A_{1g}$, 将 $\text{C}-\text{O}$ 键伸长到与金属配位键合后的键长值, 从而得到所谓的“键准备”能 ΔE_{prep} , 从表 1 可知, $\text{Cr } d^5 s^1 \rightarrow {}^6 b_g$ “激发”能很大, 达 970.7 kJ/mol 而 6 个 CO 的 $\text{C}-\text{O}$ 键伸长仅需 25.1 kJ/mol ; 第二步: 将“激发”后的 Cr 原子插入 6 个 CO 形成的八面体笼中, 计算配体和中心金属间的静电相互作用能, 其中, $(\text{CO})_6$ 笼的形成产生 -108.8 kJ/mol 的稳定化能, 而 Cr 的插入导致 -1138.0 kJ/mol 的稳定化能; 第三步: 由于第二步中形成的 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的电子分布违反 Pauli 原理, 故需计算相同自旋电子之间的 Pauli 排斥作用, 可以看出 Pauli 排斥作用中 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的电子排斥作用 (1493.7 kJ/mol) 远大于 $(\text{CO})_6$ 笼的形成中的电子排斥作用 (460.2 kJ/mol); 第四步: 轨道相互作用: 即计算中心金属与配体对称性匹配轨道之间的相互作用, 与前述几种作用强度相比, 金属与 CO 的轨道相互作用并非最强, ΔE_{orb} 中不同对称性的轨道对成键能贡献的分解分析表明了 t_{2g} 轨道对能量的贡献为 -853.5 kJ/mol (即金属向 $\text{CO } \pi$ 反馈键的作用) 远大于 σ 轨道对成键能的贡献 (-284.5 kJ/mol)。

3.2 $\text{TM}^q(\text{CO})_6$ ($\text{TM}^q = \text{Hf}^2, \text{Ta}^-, \text{W}, \text{Re}^+, \text{Os}^{2+}, \text{Ir}^{3+}$) 的能量分解分析

图 4 所示为配体之间以及配体与金属间对称性匹配的轨道之间的相互作用示意图, 金属的价轨道分别为 s, p, d 轨道, 金属的 5 个简并 d 轨道在六配位的八面体场中分裂为能量较高的 e_g 轨道 ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) 和能量较低的 t_{2g} 轨道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})。本文所考虑的过渡金属原子或离子都为 d^6 电子组态, 所以 6 个 d 电子恰好全部占据金属的 t_{2g} 轨道, 而 e_g 及更高能量的轨道则全为空的轨道。轨道相互作用主要可分为 3 种类型: σ 型相互作用、 π 型相互作用及配体轨道自身的弛豫。即, σ 型相互作用: 对称性为 e_g, a_{1g}, t_{1u} 的配体群轨道上 CO 的 π 电子占据轨道分别向金属中空的 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ (对应 e_g 对称性), s (对应 a_{1g}), p (对应 t_{1u}) 轨道授予电子形成 σ 键; π 型相互作用: 金属中电子占据的 d_{xz}, d_{xy}, d_{yz} 轨道 (对称性为 t_{2g}) 向对称性为 t_{2g} 的配体群轨道反馈

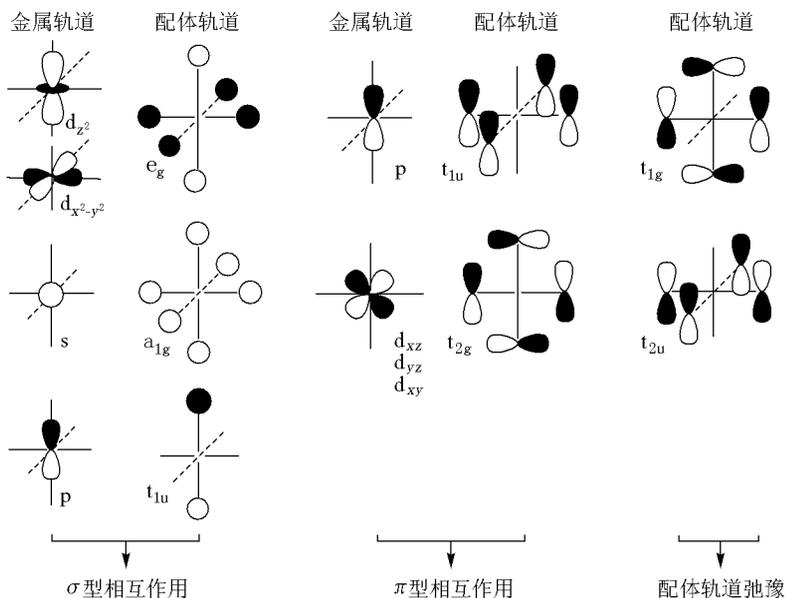


图 4 $\text{TM}^n-(\text{CO})_6$ 中轨道的相互作用示意图

电子形成反馈 π 键, 以及对称性为 t_{1u} 的配体群轨道向空的金属 p 轨道授予电子形成 π 键, 而后者相互作用常被遗漏; 配体轨道之间的松弛: 虽然作用较弱, 也会产生一定的稳定化作用。

表 2 为密度泛函理论对几个金属羰基配合物进行计算所得的不同相互作用对成键能的贡献值。可以看出, 第一, 随金属羰基配合物中心金属 第三过渡系金属从左至右的变化, 其轨道相互作用能 (ΔE_{orb}) 的变化和总的结合能 ($\sum \Delta E$) 变化大体相似, 且数值接近。第二, 体系的静电相互作用随金属所带电荷的变化而变化很小。当金属带更多的正电荷时 (比如 Ir^{3+}), 金属和 CO 配体的静电相互作用能并非想象的那样显著增加, 因此, 与人们的常规认识有所不同。我们认为这是由于静电相互作用根源于静电引力和斥力二者的折中的缘故: 当金属所带正电荷增加时, 其对配体 CO 的吸引增强, 金属的价轨道和 CO 配体将同时向金属中心收缩, 在引力急剧增加的同时, 斥力也由于电子的相互靠近而急剧增加, 从而两相互作用几乎抵消。第三, Pauli 排斥作用能和静电相互作用能几乎抵消, 所以总成键结合能主要是与轨道相互作用能对应。第四, 轨道相互作用中不同轨道对成键能的贡献和金属所带电荷密切相关 (这一点也是最重要的认识)。可以清楚地看出, 除了 t_{2g} 轨道, 其他所有轨道对成键能的贡献都随金属所带正电荷的增加而增加。对于配体群轨道的 t_{1g} 和 t_{1u} 对成键能的贡献, 随金属所带正电荷增加, 金属对配体的吸引增强, 配体相互间靠得更近, 从而配体间的轨道弛豫增强, 即成键增强; e_g , a_{1g} , t_{1u} 对成键能的贡献源于随金属所带正电荷的增加, 配体向金属空轨道的授予电子能力增强; 但对于 t_{2g} 轨道, 其能量贡献则随金属所带正电荷的增加而几乎线性减少, 即, 随着金属所带正电荷的增加, 金属的电子占据轨道 t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) 向配体 t_{2g} 轨道反馈电子能力降低, 因此 M 与 CO 形成的反馈 π 键也相应减弱, 与前述的各对称性轨道 (e_g , a_{1g} , t_{1u} , t_{1g} , t_{2g}) 对成键能的贡献趋势正好相反, 在两种相反趋势的轨道作用贡献下, 总的 M—CO 结合能呈 U 形分布。所以, 当金属为中性或者带负电荷时, 对成键能的贡献主要源于 t_{2g} (电子流向: $\text{M} \rightarrow \text{CO}$), 而当金属带正电荷时, 则主要来自于 e_g (电子流向: $\text{M} \leftarrow \text{CO}$), 如 $\text{Ir}(\text{CO})_6^{3+}$ 情形, 甚至 t_{1u} , 即配体与

(下转第 77 页)

平衡向左进行得较完全, $[Cu^{2+}]$ 很低, 则加入 NaOH 溶液是不会有 $Cu(OH)_2$ 沉淀的。因此, 在 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 溶液中加入少量稀的 NaOH 溶液是否有沉淀生成, 主要看 NH_3 是否过量。如果 NH_3 过量较多, 没有蓝色 $Cu(OH)_2$ 沉淀生成; 如果将 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 溶于水, 加入稀 NaOH 溶液则会产生沉淀。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2000
 [2] 高职高专化学教材编写组. 分析化学. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2000
 [3] 马世昌. 无机化合物辞典. 西安: 陕西科学技术出版社, 1988

(上接第 66 页)

金属 p 轨道作用的贡献 ($-700.0 kJ/mol$) 也要比 t_g ($-183.3 kJ/mol$) 大很多。所以, 并非所有的金属 羰基配合物中均为金属向 CO 的 π 反馈的成键方式占主导。

表 2 DFT 计算的 $TM^q(CO)_6$ 成键作用中分解能量值 16 (单位 kJ/mol)

	Hf(CO) ₆ ²⁻	Ta(CO) ₆ ⁻	W(CO) ₆	Re(CO) ₆ ⁺	Os(CO) ₆ ²⁺	Ir(CO) ₆ ³⁺
$\Delta E_{p_{aoli}}$	1537.2	1729.7	1835.9	1901.6	1888.2	1761.0
ΔE_{els}	-1500.4	-1663.6	-1657.7	-1569.4	-1478.6	-1413.4
$\Delta E_{els} + \Delta E_{p_{aoli}}$	36.8	66.1	178.2	332.2	409.6	347.7
a_{lg}	-39.7	-43.9	-64.4	-114.6	-199.2	-329.7
t_g	-5.4	-4.2	-12.1	-37.2	-81.2	-141.8
e_g	-348.9	-473.2	-665.7	-977.8	-1459.4	-2178.6
b_g	-1830.1	-1663.6	-1289.5	-838.1	-423.0	-183.3
b_u	-11.3	-8.4	-18.4	-48.5	-100.0	-168.2
t_u	-77.0	-72.0	-110.9	-225.9	-424.3	-700.0
ΔE_{orb}	-2312.5	-2264.8	-2160.6	-2242.6	-2687.4	-3701.6
$\sum \Delta E$	-2275.7	-2199.1	-1982.8	-1910.4	-2277.8	-3353.9

4 结 束 语

本文论述了近年关于金属羰基配合物中的成键本质的理论研究进展, 通过将成键能分解为物理意义明确的各部分贡献的详细分析而对金属羰基配合物的成键本质进行剖析。能量分解研究法可为化学键的概念和化学键的本质架起一座桥梁, 不失为一种普遍的方法, 从而可以有效运用于其他体系以探讨其化学成键本质。

参 考 文 献

- [1] Santen R A, Neurock M. Molecular Heterogeneous Catalysis Germany: Wiley-VCH, 2005
 [2] Szilagy i R, Frenking G. *Organometallics* 1997, 16(22): 4807
 [3] Morokuma K. *Acc Chem Res* 1977, 10(8): 294
 [4] Davidson E R, Kunze K L, Machado F B C, et al. *J Acc Chem Res* 1993, 26(22): 628
 [5] Kunze K L, Davidson E R. *J Phys Chem*, 1992, 96(5): 2129
 [6] Diefenbach A, Bickelhaupt F M, Frenking G. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(27): 6449