

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520081151714

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

金屬苯體系的密度泛函理論研究

Density Functional Calculations on Metallabenzzenes

林 銘 煉

指導教師姓名: 曹澤星 教授

申請學位級別: 理 學 碩 士

專 業 名 稱: 物 理 化 學

論文提交日期: 2011 年 6 月

論文答辯時間: 2011 年 6 月

學位授予日期: 2011 年 月

答辯委員會主席: _____

評 閱 人: _____

2011 年 6 月

金属苯体系的密度泛函理论研究

林铭炼

指导教师

曹泽星

教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪论	1
1.1 金属苯化学概述	1
1.2 本论文工作的设想	4
参考文献	5
第二章 计算方法	9
2.1 密度泛函理论	9
2.1.1 Hohenberg-Kohn-Sham 理论	9
2.1.2 局域密度近似	10
2.1.3 广义梯度近似	11
2.1.4 杂化泛函	12
2.2 相对论有效核势方法	13
2.3 Hartree-Fock 近似与组态相互作用	14
2.3.1 Hartree-Fock 自洽场	14
2.3.2 组态相互作用	15
2.4 溶剂化模型	16
2.4.1 显式溶剂化模型	17
2.4.2 隐式溶剂化模型	17
参考文献	20
第三章 结构修饰对金属苯基态自旋多重度的影响	26
3.1 引言	26

3.2 计算细节	26
3.3 结果讨论	28
3.3.1 改变金属中心对三重态稳定性的影响.....	28
3.3.2 改变金属中心上的配体对三重态稳定性的影响.....	30
3.3.3 芳香环上氢原子的取代对三重态稳定性的影响.....	33
3.3.4 芳香环上碳原子的杂化对三重态稳定性的影响.....	35
3.3.5 金属苯基态分别是单重态与三重态时的电子结构.....	36
3.4 结论	38
参考文献	40
第四章 结构修饰与金属苯三重态稳定性的扩展研究.....	43
4.1 引言	43
4.2 计算细节	43
4.3 结果讨论	45
4.3.1 改变金属中心对三重态稳定性的影响.....	45
4.3.2 改变金属中心上的配体对三重态稳定性的影响.....	48
4.3.3 芳香环上氢原子的取代对三重态稳定性的影响.....	51
4.3.4 芳香环上碳原子的杂化对三重态稳定性的影响.....	54
4.4 结论	55
参考文献	56
第五章 硅杂金属苯化合物的芳香性.....	58
5.1 引言	58
5.2 计算细节	59
5.3 结果讨论	59
5.3.1 硅杂金属苯化合物的芳香性稳定化能.....	59
5.3.2 硅杂金属苯化合物的核独立化学位移.....	62
5.4 结论	62
参考文献	64

发表论文	68
致 谢	69

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of Metallabenzene Chemistry	1
1.2 Scheme and Objective of the Dissertation	4
References	5
Chapter 2 Computational Methods	9
2.1 Density Functional Theory	9
2.1.1 Hohenberg-Kohn-Sham Theory.....	9
2.1.2 Local Density Approximation.....	10
2.1.3 Generalized Gradient Approximation.....	11
2.1.4 Hybrid Functionals.....	12
2.2 Relativistic Effective Core Potential	13
2.3 Hartree-Fock Approximation and Configuration Interaction	14
2.3.1 Hartree-Fock Self-Consistent Field Theory.....	14
2.3.2 Configuration Interaction.....	15
2.4 Solvation Models	16
2.4.1 Explicit Solvation Models.....	17
2.4.2 Implicit Solvation Models.....	17
References	20
Chapter 3 Effects of Structural Modification on the Ground State of Metallabenzenes	26

3.1 Introduction	26
3.2 Computational Details	26
3.3 Results and Discussion	28
3.3.1 Metal substitution in the aromatic ring.....	28
3.3.2 Replacement of ligands.....	30
3.3.3 Hydrogen substitution at the aromatic carbon atom.....	33
3.3.4 Heteroatom substitution in the hexatomic ring.....	35
3.3.5 Electronic structures of the singlet and triplet metallabenzenes.....	36
3.4 Conclusions	38
References	40
Chapter 4 Extended Studies on Effects of Structural Modification on Stability of Triplet Metallabenzenes	43
4.1 Introduction	43
4.2 Computational Details	43
4.3 Results and Discussion	45
4.3.1 Metal substitution in the aromatic ring.....	45
4.3.2 Replacement of ligands.....	48
4.3.3 Hydrogen substitution at the aromatic carbon atom.....	51
4.3.4 Electronic structures of the singlet and triplet metallabenzenes.....	54
4.4 Conclusions	55
References	56
Chapter 5 Aromaticity in Silicon Hetero-Metallabenzenes	58
5.1 Introduction	58
5.2 Computational Details	59
5.3 Results and Discussion	59
5.3.1 Aromatic Stabilization Energy in Heteroatom(Si)-Substituted Metallabenzenes.....	59

5.3.2 Nucleus Independent Chemical Shift in Heteroatom(Si)-Substituted Metallabenzenes.....	62
5.4 Conclusions	62
References	64
Publications	68
Acknowledgements	69

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

金属杂芳香化学是当前金属有机化学的研究热点之一，金属苯作为一类重要的金属杂芳香化合物，其独特的结构和潜在的应用前景受到人们广泛关注。通过系统的密度泛函理论计算，我们研究了几类金属苯的结构及其稳定性，考察了过渡金属改变、金属中心配位环境的变化、芳环上氢原子的取代、芳环上碳原子取代等结构修饰对不同自旋态金属苯相对稳定性的影响。此外，我们对中心金属为 Fe、Ru、Os 的六配位硅杂金属苯和中心金属为 Co、Rh、Ir 的五配位硅杂金属苯进行了初步的计算研究，讨论了 α 位硅杂金属苯的芳香性。获得的主要结果如下：

1. 计算表明，影响金属苯单重态与三重态相对稳定性的最大因素是其过渡金属中心的改变，第一过渡系的金属苯最容易形成三重态的基态。
2. 强的 π -配体与弱场配体的金属配位环境，以及芳环上吸电子基团(例如： $-\text{PPh}^{3+}$)的存在，能够有效地增加金属苯三重态的稳定性。
3. 芳香性稳定化能的计算显示，第二、三过渡系硅杂金属苯具有芳香性，而第一过渡系硅杂金属苯不具有芳香性。
4. 由于核独立化学位移的计算受到芳香环上原子各向异性的影响，不能通过 NICS(0)值来衡量硅杂金属苯的芳香性。

以上计算结果有助于我们理解金属苯的磁性和稳定性，为设计功能性的金属环状化合物与探索其它杂环金属苯的芳香性提供了有益的信息。

关键词：密度泛函计算；金属苯；单-叁态能量差；稳定性；成键性质

Abstract

Metallaaromatics have attracted considerable attention in the organometallic chemistry. Metallabenzenes, as a key type of transition-metal-containing aromatic compounds, exhibit novel structural features and potential applications in chemistry and advanced materials, and many metallabenzenes have been synthesized successfully in the past decades. Herein extensive density functional calculations were performed to explore the geometries and relative stabilities of metallabenzenes with various spin multiplicities. The structural modification effects on the energy splittings between the singlet and triplet states, including the replacement of metal, the ligand environment, and the hydrogen and carbon substitutions in the aromatic ring, were investigated. Further, the primary calculations on the silicon hetero-metallabenzenes were carried out and their aromaticities for the silicon substitution at the α site of the ring were investigated. The main results are summarized as follows:

1. The stability of the singlet and triplet metallabenzenes strongly depends on the metal center, and the first-row transition metal metallabenzenes most probably have the triplet ground state.
2. The stability of the triplet state can be enhanced by the strong π - and weak-field ligands as well as the electron-withdrawing substituent for hydrogen at the aromatic carbon such as $-\text{PPh}^{3+}$.
3. The predicted aromatic stabilization energies indicate that the silicon hetero-metallabenzenes with the second and third-row transition metal centers are aromatic compounds, while other metallabenzenes with the first-row transition metal centers are not aromatic.
4. Owing to the effect of the anisotropy of the metal center and ligands on the estimation of the nucleus independent chemical shift (NICS), the predicted NICS(0) values could not be served as a reliable measurement for the aromaticity of silicon hetero-metallabenzenes.

Present results provide a basis to understand the magnetic properties of metallabenzene and they should be helpful to construct the function-orientated metallacyclic compounds and explore the aromaticity of other main-group element hetero-metallabenzene.

Key Words: DFT Calculations; Metallabenzene; Singlet-Triplet Energy Splitting; Stability; Bonding Features

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 金属苯化学概述

金属苯是通过一个等瓣相似的含配体过渡金属碎片(ML_n)取代苯分子上一个CH基团而衍生出的金属杂环己三烯。从另一种结构角度看,金属苯化合物也可以被认为是一种特殊的螯合配合物:其中的4个 π 电子来源于二齿螯合配体 $C_5H_5^-$,与另外2个由金属中心提供的 π 电子通过共轭作用形成了一个具有芳香性的6电子离域 π 键。作为一类新型的金属有机化合物,金属苯在实验^[1-13]与理论^[14-21]上都吸引了广泛的关注。

表 1.1: 金属配合物碎片与有机分子碎片的等瓣相似规则^[14b]

Organic Fragment	Transition Metal Coordination Number on which Analogy is Based				
	9	8	7	6	5
CH ₃	d ¹ ML ₈	d ³ ML ₇	d ⁵ ML ₆	d ⁷ ML ₅	d ⁹ ML ₄
CH ₂	d ² ML ₇	d ⁴ ML ₆	d ⁶ ML ₅	d ⁸ ML ₄	d ¹⁰ ML ₃
CH	d ³ ML ₆	d ⁵ ML ₅	d ⁷ ML ₄	d ⁹ ML ₃	

1979年, Thorn 和 Hoffman 应用前线轨道理论并结合大量的量子化学计算结果,提出了过渡金属配合物的碎片(ML_n)与有机分子碎片(CH)之间存在着等瓣相似的定性规则(见表 1.1),并且首次在理论上指出金属苯化合物能够稳定地存在^[14]。

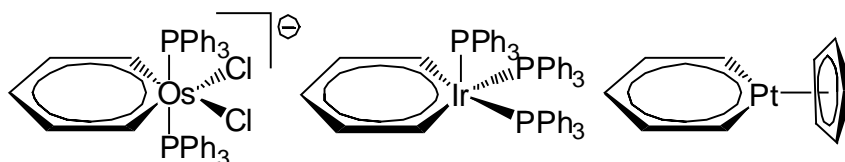


图 1.1: 实验上合成的三类金属苯结构

1982年, Elliott 等人首次在实验上分离出稳定地金属钷苯化合物^[1]。目前已

经报道过稳定的金属苯化合物就超过了 30 种^[2]，它们在结构上主要可以被分为 3 个类：含六配位金属中心的金属苯、含五配位金属中心的金属苯和含 η^5 -环戊二烯(CP)配位金属中心的金属苯，如图 1.1 所示。经过近 30 年的研究，人们已经发展出多种构筑稳定金属苯化合物的合成方法^[1-13]，主要可以归为以下六大类(见图 1.2):

- (A) 两分子乙炔与硫羰基配合物的[1+2+2]环化合成法
- (B) 两分子乙炔[2+2+1]经环化加成后再插入烯、炔末端原子的合成法
- (C) 三分子炔[2+2+2+1]经环化加成后再氧化缩环的合成法
- (D) 乙烯基环丙烯衍生物作为有机源的[5+1]关环法
- (E) 戊二烯衍生物作为有机源的[5+1]环化法
- (F) 戊二炔醇作为有机源的[5+1]环化法

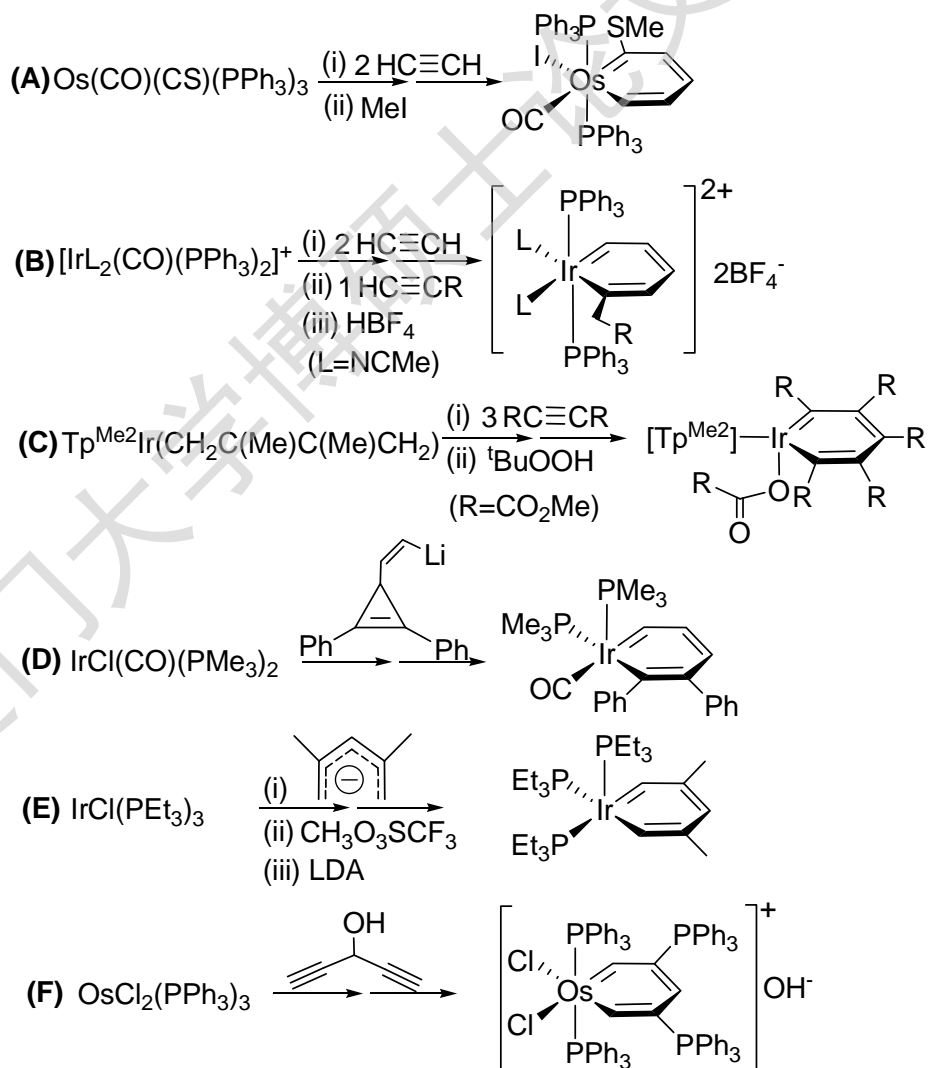


图 1.2: 六种构筑稳定金属苯的合成方法^[2c]

金属苯化合物最引人注目的性质是芳香性。作为一种芳香化合物，金属苯在实验上表现出相对较高的稳定性、金属芳香环上键长的平均化以及核磁共振(NMR)谱中的低场化学位移^[2e,22]。同苯相似，金属苯化合物也能够发生亲电取代反应(EAS)^[2b,3a]。与传统芳香化合物不同的是，金属苯还能够和丙酮、CO₂、CS₂等共轭分子发生环加成反应^[1,2b-c,3b,15a]。另外，金属苯化合物还能够发生分子内重排形成更加稳定的 η^5 -CP 构型的配合物^[2b-d,15b]。金属苯的这些化学反应性质与传统的纯有机芳香化合物之间的不同之处，已经在早先的实验和理论研究中被详细地探讨过了^[2b-c,15]。

在理论计算方面，Fernandez 和 Frenking 利用能量分解(EDA)，计算了金属苯化合物的芳香稳定化能，比较了金属苯与参考分子共轭 π 键的强度；结果表明金属苯应该被视为芳香化合物，虽然其芳香性同苯比较稍差^[16]。金属苯化合物的芳香性也可以通过计算其核独立化学位移(NICS)较方便地进行评估^[23-25]，虽然相应的计算由于芳香环上原子的各向异性导致了一定的误差。其中，负的 NICS(0) 值意味着体系是芳香性的，而正的 NICS(0) 值则说明体系为反芳香性。另外，Periyasamy 等人通过分析环电流及其化学屏蔽值中独立分子轨道的贡献，分别研究了钪苯和铂苯化合物的芳香性与非芳香性特征^[17]。而 Welch 等人则使用了 Fenske-Hall 开发的计算方法，讨论了 4 种不同构型的铈苯化合物其离域 π 键的性质^[18]。

除芳香性以外，金属苯化合物还具有其它一些特殊的性质。Karton 等人研究了结构修饰对金属苯化合物高阶极化性的影响，计算结果指出：作为发色团的金属苯通过改变其中心金属离子及其配位环境，表现出了显著的二阶非线性光学活性(NLO)^[19]。Iron 等人通过一个理论加实验的综合研究，选取金属钪苯、铈苯和铂苯化合物体系，讨论了其构造、芳香性、反应性和稳定性，断定金属苯化合物的金属中心必须采取较高的形式化合价^[15d]。另外，传统的芳香化合物由于其离域的共轭 π 键导致了很好的平面构型，但是很多金属苯化合物的芳香环却存在着非平面性的构型，朱军等人通过广泛的计算研究指出其原因主要在于中心金属 d 轨道的空间效应^[20]。最近，夏海平课题组在新近合成钪苯化合物的过程中，于产物的 ¹H-NMR 信号中观察到非同寻常的低场化学位移；通过进一步的磁性实验研究，发现其反常的低场化学位移来源于部分钪苯分子具有的顺磁性^[7f]。初步

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库