

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520080150173

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属有机化学的理论研究

Theoretical Studies on Organometallic Chemistry

陈浙宁

指导教师姓名: 徐昕 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2012 年 4 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 4 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

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

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 格氏试剂与格氏反应.....	3
1.2 等瓣相似原理与金属苯.....	4
1.3 水—有机两相体系中的选择性催化加氢反应.....	7
1.4 本文工作.....	9
1.5 参考文献.....	9
<b>第二章 理论研究方法</b> .....	12
2.1 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)简介.....	12
2.2 连续介质溶剂化模型(Continuum Solvation Models)简介.....	21
2.3 轨道投影分析(Orbital Projection Analysis)简介.....	24
2.4 参考文献.....	26
<b>第三章 如何制备具有手性的格氏试剂——理论化学的探索</b> .....	30
3.1 引言.....	30
3.2 计算模型及方法.....	31
3.3 $Mg_4$ 簇与卤代甲烷的反应机理研究.....	32
3.4 不同镁位点的反应活性.....	35
3.5 $Mg_n$ 簇( $n=4\sim 20$ )的尺寸效应.....	38
3.6 本章小结.....	42
3.7 参考文献.....	42

第四章 金属苯结构性质的理论研究.....	45
4.1 引言.....	45
4.2 计算模型及方法.....	48
4.3 结果与讨论.....	48
4.4 结论.....	57
4.5 参考文献.....	58
第五章 水溶性钌催化剂催化肉桂醛选择性加氢反应机理的理论研究.....	61
5.1 引言.....	61
5.2 计算模型及方法.....	62
5.3 催化体系中的活性物种.....	64
5.4 活性催化物种选择性催化肉桂醛加氢反应的机理研究.....	66
5.5 不同密度泛函方法对体系的描述.....	72
5.6 结论.....	73
5.5 参考文献.....	74
博士期间论文发表情况.....	78
致谢.....	79

**CONTENTS**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 Grignard Reagent and Grignard reaction .....	3
1.2 Isolobal Analogy and Metallabenzenes.....	4
1.3 Slective Hydrogenation Reactions in Aqueous-Organic Systems.....	7
1.4 Scheme and Objective of This Thesis.....	9
1.5 References.....	9
<b>Chapter 2 Theoretical Methods</b> .....	12
2.1 Density Functional Theory.....	12
2.2 Continuum Solvation Models.....	21
2.3 Orbital Projection Analysis.....	24
2.4 References.....	26
<b>Chapter 3 How to Prepare a Chiral Grignard Reagent: A Theoretical Proposal</b> .....	30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Computational Methods.....	31
3.3 Reaction of CH <sub>3</sub> Cl with Mg <sub>4</sub> .....	32
3.4 Reactivity of Different Mg Site.....	35
3.5 Size Effects of Mg <sub>n</sub> Clusters (n=4~20).....	38

<b>3.6 Conclusions</b> .....	42
<b>3.7 References</b> .....	42

## **Chapter 4 Theoretical Study on Structures and Properties of**

<b>Metallabenzenes</b> .....	45
<b>4.1 Introduction</b> .....	45
<b>4.2 Computational Methods</b> .....	48
<b>4.3 Results and Discussion</b> .....	48
<b>4.4 Conclusions</b> .....	57
<b>4.5 References</b> .....	58

## **Chapter 5 Theoretical Study on the Aqueous-Phase Ruthenium**

<b>Hydride Catalyst for the Selective Hydrogenation of</b>	
<b>Cinnamaldehyde</b> .....	61
<b>5.1 Introduction</b> .....	61
<b>5.2 Computational Methods</b> .....	62
<b>5.3 The Possible Active Catalytic Species</b> .....	64
<b>5.4 Mechanism Study for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde</b> .....	66
<b>5.5 Performances for some DFT Methods</b> .....	72
<b>5.6 Conclusions</b> .....	73
<b>5.7 References</b> .....	74

<b>Publications</b> .....	78
---------------------------	----

<b>Acknowledgement</b> .....	79
------------------------------	----

## 摘 要

金属有机配合物的结构和性能研究被公认为是化学中的热点领域。本论文的研究工作围绕着金属有机化学这个主题展开，以手性格氏试剂的生成、金属苯的电子结构、钌基催化剂的催化加氢反应为目标，进行了系统的理论研究，主要结果总结如下：

一、手性的格氏试剂不仅能够作为分子探针用于研究反应机理，更能够作为潜在的手性构筑单元用于不对称合成，但如何直接合成具有手性的格氏试剂目前尚无通用的方法。本文的理论研究表明，在格氏试剂的生成过程中存在两条相互竞争的反应路径：非自由基路径与自由基路径。前者能够得到手性保持的产物，而后者将导致外消旋化产物的生成。进一步的研究揭示，氯代烃比其它卤代烃更有利于生成构型保持的产物；小位阻、高R-Cl键键能的R基取代物同样有利于非自由基机理。我们还预测Rieke镁对该反应具有较高的反应活性以及立体选择性，这是由于Rieke镁具有丰富的高活性位点以及较低的IP。

二、根据等瓣相似原理，金属苯应和苯类似而具有平面结构。但从晶体结构上看，很多金属苯却偏离了平面结构。以前的理论研究将其归结为金属的 $d_{xz}$ 轨道和碳环上 $\pi$ 轨道的反键相互作用。而本文的研究表明，除了立体因素外，金属苯偏离平面结构的主要因素为金属苯环平面上 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与相邻C-C、C-H键之间的反键相互作用。进一步分析表明可以通过引入不同的配体以及中心金属而对金属苯 $\sigma_H$ 中的反键相互作用进行调控，从而调控金属苯结构的平面性。

三、如何高选择性地实现对 $\alpha,\beta$ -不饱和醛C=O键的选择性加氢是催化加氢领域的一个重要研究方向。本文建立了一套能合理描述钌基催化剂结构以及热力学的计算方法学。以此为基础，我们发现加氢反应的选择性与活性催化物种上的膦配体数目有关，而后者又受反应体系pH值的调控。在酸性条件下，含有2个膦配体的物种可作为活性催化物种，这时的位阻较小，无论是C=C加氢和C=O加氢均能有效进行，故其产物受热力学控制，即以C=C键加氢产物(饱和醛)为主；在碱性条件下，可能的活性物种周围有3个膦配体，空间位阻很大，这时C=C加氢在动力学上是被抑制的，反应的主要产物为C=O键加氢的产物(不饱和醇)。计算结果很好的解释了催化体系的选择性与体系pH值相关等问题。

**关键词：**金属有机化学，格氏试剂，手性，金属苯，轨道相互作用，结构平面性，



钉基催化剂，肉桂醛，选择性加氢，位阻，反应机理，密度泛函。

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Studies on structures and properties of organometallic compounds have been admittedly regarded as a hot field of chemistry. In this thesis, the organometallic chemistry is our subject. The formation of chiral Grignard reagent, the electronic configuration of metallabenzene complexes, and the selective hydrogenation of cinnamaldehyde by ruthenium hydride catalyst have been selected for our theoretical studies. The main conclusions can be summarized as follows:

(1) The chiral Grignard reagent is a potential building block in stereo-selective synthesis and can be used as a probe molecule in the mechanistic investigation. However, there is no general synthesis approach for the preparation of chiral Grignard reagent. Our calculations suggest that in certain conditions, the non-radical pathway can indeed be dominant over the radical one such that the chirality in the reactant can be retained in the product. We show that chloride is better than other halides in maintaining its optical configuration. We suggest that Rieke Mg should be good for reactivity as well as for stereoselectivity. Our calculations reveal that the vinyl system is more optically stable than cyclopropyl and alkyl systems during Grignard reagent formation.

(2) It is interesting that the six-membered metal-containing ring of metallabenzene complexes always deviates appreciably from planarity. Previous theoretical work suggests that the electronic driving force for the structural nonplanarity of metallabenzene is mainly from the antibonding interaction between  $d_{xz}$  orbital of metal and the metal bonded ring-carbon atoms. We have provided here an understanding on the planarity of metallabenzene in terms of frontier orbital interactions. We have shown that the electronic driving force toward a nonplanar structure for metallabenzene complexes should be mainly from the antibonding interaction between metal  $d_{x^2-y^2}$  orbital and ortho C-H/C-C bonds in  $\sigma_H$ . We suggest that the introduction of different ligands and metal centers could affect the antibonding interaction in  $\sigma_H$ , and then affect the structural planarity of metallabenzene complexes.

(3) Many research efforts have directed at improving the selective hydrogenation for C=O group of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. We have proposed a computational methodology which can describe the structures and thermodynamics of ruthenium hydride catalytic systems reasonably. Base on this methodology, we suggest that the steric hindrance of reactant and catalyst is crucial for the selectivity in the hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. And then we indicate that the steric hindrance of catalyst could be affected by the pH value in catalytic system. We have shown that the ruthenium hydride species with the coordination of two phosphine ligands can be as the active catalyst in acidic medium, which is active for the hydrogenation of C=C and C=O groups both. Thus, the final product should be the saturated aldehyde with the hydrogenation of C=C group affected by thermodynamics, although the hydrogenation of C=O group is slightly more favorable in kinetics. However, our calculations show that the active catalytic species in basic medium should coordination with three phosphine ligands, which has the bigger steric hindrance than the one in acidic medium. We have shown that the hydrogenation of C=C group is not permitted in kinetics by the effect of steric hindrance. Thus, the final product should be unsaturated alcohol with the hydrogenation of C=O group.

**Keywords:** Organometallic chemistry, Grignard reagent, Chiral, Metallabenzene, Orbital interaction, Structural planarity, Ruthenium hydride catalyst, Cinnamaldehyde, Selective hydrogenation, Steric hindrance, Mechanism, Density functional theory (DFT).

## 第一章 绪论

金属有机化学是现代化学发展最迅速的领域之一，是无机化学、配位化学和有机化学形成的交叉学科，是当代化学研究的前沿领域之一。下面将列举一系列金属有机化学中的里程碑式的工作。

1760 年，Cadet 等成功合成了人类历史上第一个金属有机化合物  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ ，从而拉开了金属有机化学的帷幕。

1807 年，W. C. Zeise 成功合成了 Zeise 盐  $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ，这是第一个含烯烃配体的金属有机化合物，是人类在金属有机化学领域迈出的第一大步。

1866 年，J. A. Wanklyn 用  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$  与金属镁反应，成功制得了烷基镁化合物  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ，这成为了合成金属有机化合物的又一通用方法。

1868 年，M. P. Schuetzenberger 合成出第一个金属羰基化合物  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ 。

1890 年，L. Mond 合成出  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，并利用它在工业上精制高纯度的金属镍。L. Mond 也因此成为了英国 ICI(Imperial Chemical Industry)的奠基人。

1893 年，A. Werner 提出了配合物的八面体、平面四边形结构理论，他也因此获得了 1913 年的诺贝尔化学奖。

1901 年，V. Grignard 成功制备了一种全新的含镁的金属有机化合物  $\text{RMgX}$ ，这就是著名的格氏试剂(Grignard reagent)，并由此获得了 1912 年的诺贝尔化学奖。

1908 年，P. Ehrlich 因发明治疗梅毒的化学药物 606 而获得了诺贝尔生理学奖。606 为有机砷化合物  $[\text{AsC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2]_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1917 年，W. Schlenk 成功制备了有机锂化合物。

1930 年，K. Ziegler 在 Schlenk 的基础上改进了烷基锂的制法并将它用于有机合成上。目前烷基锂试剂和格氏试剂是有机合成中应用最广的两种试剂。

值得注意的是，在 20 世纪 30 年代以前，人们对金属有机化学的研究还主要是集中于主族金属有机化合物。而后，金属有机化学的重心越来越偏向于过渡金属有机化合物。目前，过渡金属有机化学在金属有机化学占据了举足轻重的地位。

1938-1939 年间，O. Roelen 和 W. Reppe 发现了羰基化反应并实现了工业化，这是配位催化的一个重要里程碑。

1951 年，P. L. Pauson 和 S. A. Miller 分别发现了二茂铁  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ，这是首例茂金属化合物。次年，G. Wilkinson 等确定了它具有夹心面包式分子结构及新的

化学键，其新奇的结构性质激起了化学家对过渡金属有机化合物研究的热情。1953-1955 年间，K. Ziegler 和 G. Natta 采用混合金属催化剂( $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ )在常温常压下催化烯烃聚合。他们的工作开创了现代聚烯烃工业的新纪元，并由此于 1963 年分享了诺贝尔化学奖。

1956 年，H. C. Brown 发现了烯烃的硼氢化反应，并将其用于工业生产。Wittig 和 H. C. Brown 分享了 1979 年的诺贝尔化学奖。

1961 年，D. C. Hodgkins 通过 X 射线晶体衍射分析，确定了辅酶维生素 B12 的分子结构为钴卟啉，并存在 Co-C 共价键。这表明了生命科学与金属有机化学之间有着紧密的联系。D. C. Hodgkins 由此获得了 1964 年的诺贝尔化学奖。

1964 年，E. O. Fischer 发现了第一个过渡金属卡宾配合物  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ 。

1965 年，G. Wilkinson 发现了具有高选择性的加氢催化剂  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 。1973 年他分离出了  $(\text{CH}_3)_6\text{W}$ ，并在同年与 E. O. Fischer 分享了诺贝尔化学奖。

1971 年，R. F. Heck 发现钯能够催化卤代芳烃与烯烃的偶联反应，即 Heck 反应。

1976 年，W. N. Lipscomb 因提出了两电子三中心理论，解释了硼烷、三甲基铝的结构，拓展了化学键的概念，获得了诺贝尔化学奖。

1981 年，R. Hoffmann 和 K. Fukui 因对化学反应理论的贡献分享了诺贝尔化学奖。

1983 年，H. Taube 因对金属化合物电子转移理论的贡献而获得了诺贝尔化学奖。

1996-1999 年间，V. C. Gibson 和 B. L. Brookhart 同时报道了后过渡金属吡啶二亚胺配合物/MAO 烯烃聚合催化体系，打破了后过渡金属配合物不能催化烯烃聚合的传统观念，开辟了烯烃聚合催化剂的新领域。

2001 年，W. S. Knowles, K. B. Sharples 和 R. Noyori 共享了诺贝尔化学奖，以表彰他们在不对称催化化学领域所做出的贡献，推动了世界范围内研究不对称催化的热潮。

2005 年，Y. Chauvin, R. H. Grubbs 和 R. R. Schrock 分享了诺贝尔化学奖，以表彰他们在烯烃复分解反应研究领域做出的杰出贡献。

综上所述，经过二百多年的发展，金属有机化学已经成为了一门重要的学科，

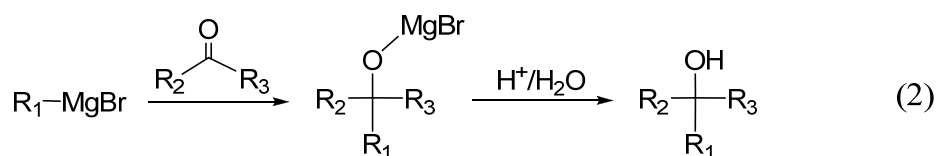
对人们的生产生活产生了重要的影响。进入 21 世纪，人们对环境保护和节约资源日益关注，这就要求化学家寻找高效率、高选择性的方法实现重要的化学过程，而金属有机化学及其衍生的金属有机催化也必将在其中发挥着越来越重要的作用。下面，将结合本论文的工作对相关领域的背景进行简要介绍。

## 1.1 格氏试剂以及格氏反应

格氏试剂是由卤代烃与金属镁屑在醚溶液中反应而制备的，如 Eq(1)所示。为了纪念其发现者——法国科学家 V. Grignard，因此将 Eq(1)的产物 RMgX 命名为格氏试剂，而 V. Grignard 也因此而获得了 1912 年的诺贝尔化学奖。经过 V. Grignard 以及一系列化学家的发展与完善，格氏反应已经成为了最有效的构筑 C-C 键的方法之一<sup>[1,2]</sup>。可以毫不夸张的说，在所有的人名反应中，格氏反应无疑是最知名的。对于每个化学家而言，在其科研究生涯中，肯定都或多或少的接触过格氏反应。



由 Eq(1)可见，格氏试剂的生成反应是一个典型的氧化加成反应。在格氏试剂 RMgX 中，Mg 的表观化合价为+2，R 与 X 的分别带有一个单位的负电荷。因此，格氏试剂易与极性化学键发生亲核反应。格氏试剂与羰基的亲核加成反应，是格氏反应中最为重要和最有价值的一类反应。如 Eq(2)所示，由于该反应能在羰基碳原子上引入一个烃基，因此格氏反应成为合成各种复杂伯、仲、叔醇的好方法。除醛酮外，格氏试剂还能与酰氯、酸酐、酯以及羧酸等官能团型化合物发生反应。不仅如此，格氏试剂还能对极化的 C=C 双键进行亲核加成。总而言之，格氏试剂能够与各类极性集团发生亲核反应，随之通常能构筑出新的 C-C 键。<sup>[1,2]</sup>因此，格氏反应是有效地构筑 C-C 键的方法。



众所周知，手性化合物作为医药、农药、香料、功能材料等的前体、中间体或最终产物，在精细化工产品的生产中占有极为重要的地位。而合成单一手性分子的方法成为了当代科学研究的热点与前沿。近年来，具有手性的格氏试剂受到越来越广泛的关注，因为其有可能作为潜在的构筑单元而用于不对称合成<sup>[3,4]</sup>。但是目前主流的观点认为，格氏试剂的生成过程需要经历自由基中间体，因而具有手性的卤代烃在生成格氏试剂的过程中通常无法保留其手性信息<sup>[1-6]</sup>。若能直接通过 Eq(1) 制备具有手性的格氏试剂，对于不对称合成化学无疑是很有意义的。但是目前实验上并无有效的方法直接合成具有手性格氏试剂，因此对如何有效地制备具有手性的格氏试剂进行探求是很有意义且必要的。

## 1.2 等瓣相似原理与金属苯

等瓣相似是指两个或两个以上的分子片，它们的前线轨道的数目、能级分布、形状、对称性和所含电子数等均相似；当分子片等瓣相似时，它们形成化合物的情况可用相似的分子轨道等瓣相似连接模型进行分析。Hoffmann 发展并完善了等瓣相似原理<sup>[7]</sup>，从而搭建起了金属有机化学与经典有机、无机化学之间的桥梁。如图 1.1 所示，金属轨道按照对称性划分，可将外层的  $s$  轨道、 $p$  轨道以及  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  轨道杂化形成  $d^2sp^3$  的空轨道以便与配体形成配键，而剩下的三个  $d$  轨道由于对称性不匹配而不参与杂化。

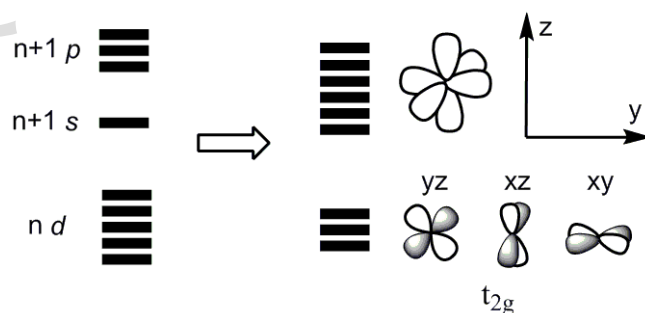


图 1.1<sup>[7]</sup> 金属价层轨道的杂化

对于六配位的金属有机化合物  $ML_6$ ，经  $d^2sp^3$  杂化的六个轨道分别与 L 形成配键，而金属上剩余的电子填充在剩下的未杂化的三个  $d$  轨道上，如图 1.2 所示。若  $d^7$  金属有机化合物失去一个配体，形成  $ML_5$  化合物，则有一个单电子会填充在

$d^2sp^3$ 杂化轨道上, 如图1.3、1.4所示。因此, 五配位的 $d^7$ 金属有机化合物 $ML_5$ 与 $CH_3$ 自由基是等瓣相似的。依此类推, 可以发现 $d^8ML_4$ 和 $d^9ML_3$ 分别与 $CH_2$ 以及 $CH$ 自由基等瓣相似(图1.5)。

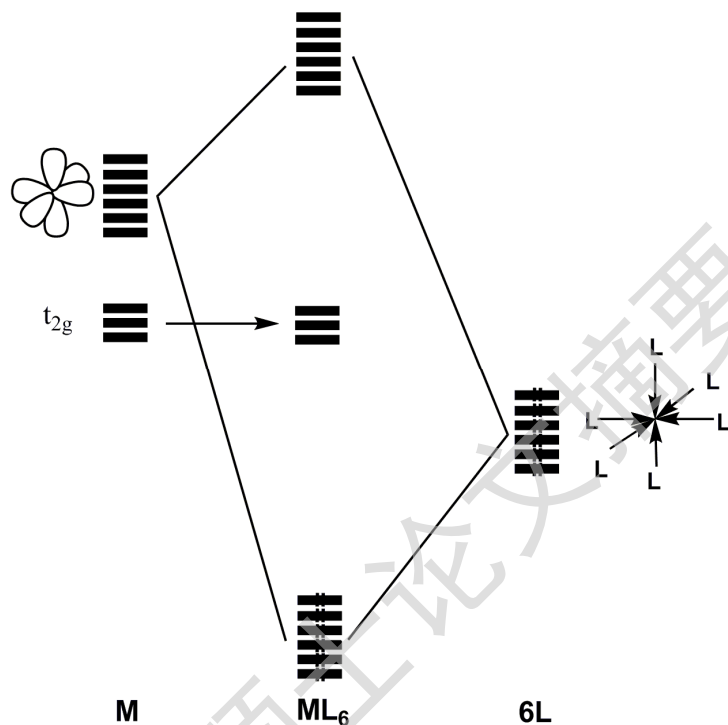


图1.2<sup>[7]</sup>  $ML_6$ 型分子轨道相互作用示意图

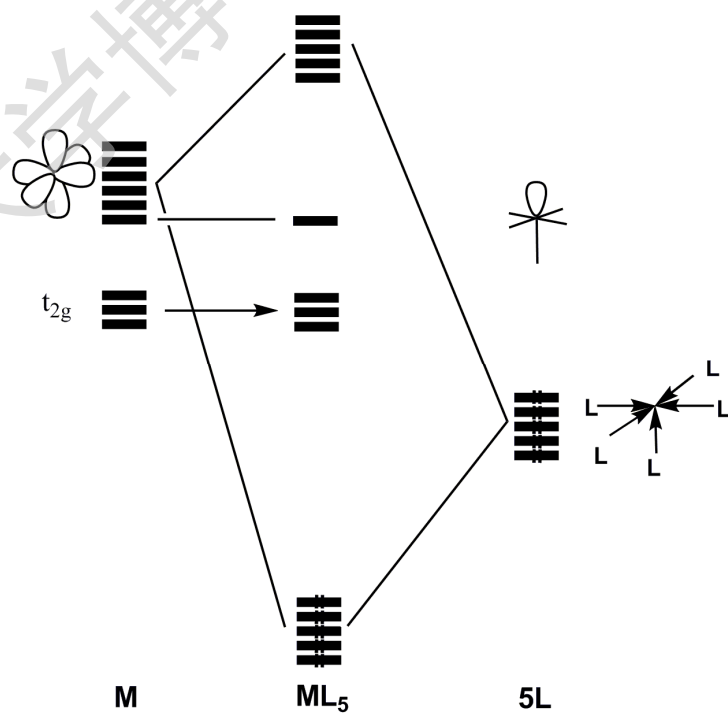


图1.3<sup>[7]</sup>  $ML_5$ 片段分子轨道相互作用示意图



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库