

邻近C-H键对中心金属原子的配位作用

— $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 的定域分子轨道研究

黎 健 陈敏伯 徐光宪

(北京大学结构化学开放实验室)

采用INDO方法计算了 $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$ 的简化离子 $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$, 将正则分子轨道用Edmiston-Ruedenberg定域化方法变换为定域分子轨道, 结果表明: 在对应 $\text{C}_1\text{-H}_{1A}$ 键的定域分子轨道中, 明显包含有铁原子轨道成分(7.8%), Fe-H_{1A} 和 Fe-C_1 键级分别为0.190和0.302。指出 $\text{C}_1\text{-H}_{1A}$ 键是以一对成键 σ 电子配位到铁原子上的。 C_8H_{13} 环以包含三个碳原子的 η^4 -共轭体系与铁原子相互作用。铁以二价($d^6\text{-Fe(II)}$)的形式存在于该离子中。 $\text{C}_1\text{-H}_{1A}$ 键的配位满足了文献[15]提出的 Fe(II) 的共价12价。

关键词: 配位键 定域分子轨道

引 言

长期以来, 通常认为配位化合物中的配体是能与中心原子直接形成化学键的原子或原子团, 以及一些Lewis碱、含有不饱和键的共轭体系等。对于 σ 键, 特别是C-H键, 则一般认为是足够稳定的, 不能作为有效的配体。但是, 在研究C-H键的催化活化过程中, 人们越来越多地把注意力集中到配位催化上, 希望饱和C原子上C-H键能与中心金属原子相互作用, 达到活化直至打断C-H键的目的^[1,2]。因而, 寻找包含C-H键与金属原子相互作用的配合物, 研究其结构、性质和形成规律, 对于配位化学和催化研究都具有重要的意义。

六十年代中后期开始, 有一些研究者在研究过渡金属配合物的晶体结构、HMNR谱和红外光谱时, 发现在某些配合物中, 配体上有个别C-H键的氢原子与中心金属原子距离很近, 该氢原子的HMNR信号向低场位移, 相应C-H键的伸缩振动频率也明显减小^[3,4,5], 因此认为键可与金属原子相互作用, 并且提出了三中心二电子的 $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{M}$ 键模型^[6]。1979年, Schultz等第一次用中子衍射结合X-射线衍射方法测定了 $[\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{Cl}_3]_2$ 的分子结构^[6], 精确地确定了与钽相连的C原子上C-H键的氢原子与钽的距离(2.119 Å)。此后不久, 他们用同样的方法, 又测定了 $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+[\text{BF}_4]^-$ 的分子结构^[7], 发现类似的结构特征。据此, 他们亦提出了非局域的二中心二电子键模型。

本文于1986年4月8日收到。

高等学校科学基金资助的课题。

为了了解这类配合物中究竟是否存在C-H键与金属原子的相互作用,以及这种相互作用的特征和本质,我们用INDO法对 $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$ 的简化离子 $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 进行了计算,并将求得的正则分子轨道用Edmiston—Ruedenberg方法变换为定域分子轨道,研究了 $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 离子的电子结构和化学键。

计算方法和结果

1. 计算方法和体系

我们用自旋非限制的INDO方法^[8], 所用参数见表1。由INDO方法求出的正则分子轨道, 通常是离域的, 我们采用考虑了 d 轨道旋转不变性和INDO近似的Edmiston—Ruedenberg方法^[18], 对正则分子轨道进行变换, 得到了定域分子轨道。

表1 INDO 计算的有关参数

Table 1 Parameters in INDO Calculation

	orbital exponent ζ			electronegativity (eV)			$-\beta^o$ (eV)		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
Fe	1.575	0.975	3.150	-4.120	-1.062	-5.504	26.0	26.0	27.0
P	1.750	1.300	—	-14.033	-5.464	—	10.0	10.0	—
C	1.500	1.325	—	-14.051	-5.572	—	15.0	15.0	—
H	1.200	—	—	-7.176	—	—	7.0	—	—
ref.	[9]			[10], [11]			[10], [12]		

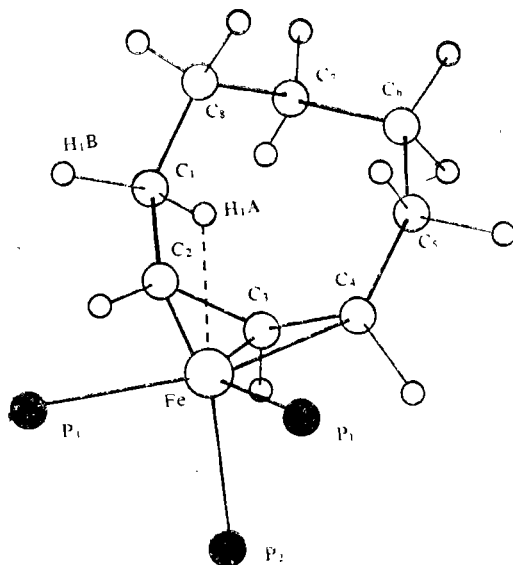


图1 $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$ 的立体构型图(略去OMe基)

Fig. 1 Structure and labeling scheme for the $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$ (the OMe groups have not been illustrated)

$\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$ 离子中铁原子周围的配位环境, 可近似看作是一个四角双锥, 其中三个磷原子占据着三个顶点, C_8H_{13} 环上的 C_2 — C_3 — C_4 共轭体系占据二个顶点, 剩下一个顶点由 C_8H_{13} 环上的 C_1 — H_{1A} 键的氢原子占据, 铁与该原子的距离为 $1.874 \text{ \AA}$, 而此 C_1 — H_{1A} 键长为 $1.164 \text{ \AA}$ 。我们将 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 简化为 PH_3 , 并比较了 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 和 PH_3 对整个离子的能级和电荷分布的影响, 发现这种简化没有引起实际性的变化。根据中子衍射提供的分数坐标^[7]来确定除 PH_3 中氢原子之外的全部原子直角坐标, 据此进行计算。 $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$ 的立体构型图及原子标记见图1。

2. 计算结果

表2列出了 $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 的 α 自旋占据定域分子轨道及部分未占轨道的能级、

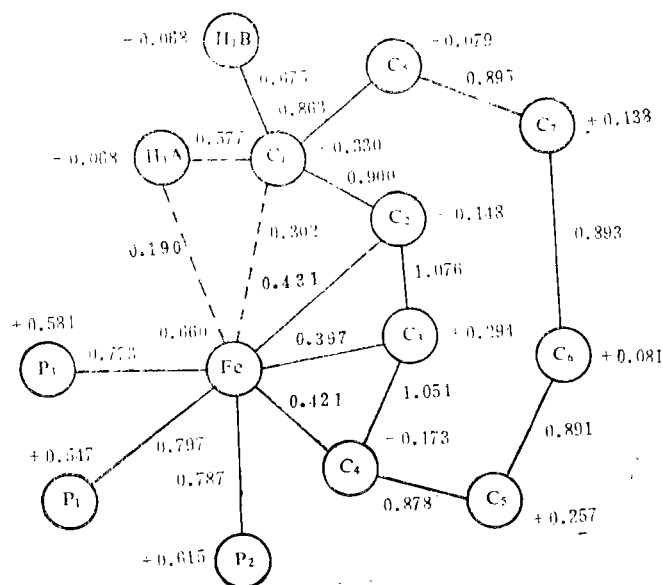


图2 部分原子的净电荷和原子间键级

Fig. 2. Net atomic charge and bond order obtained by Mulliken population analysis

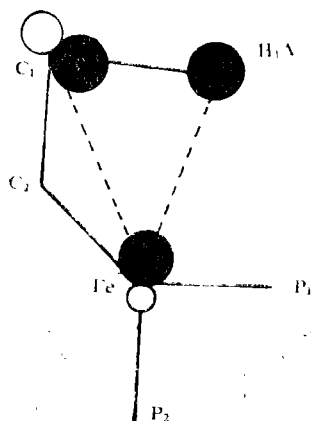


图3 第10号定域分子轨道示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the LMO No. 10

表 2 $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 的定域分子轨道和部分未占轨道Table 2 LMO and Some Unoccupied Orbitals in $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$

No. of MO	energy level (eV)	main composition of MO (%)	assignment of MO
1	-42.966	7.7(Fe) + 47.5(C ₂) + 42.5(C ₃)	C ₂ —C ₃ σ bond
2	-42.430	4.8(Fe) + 46.7(C ₃) + 46.5(C ₄)	C ₃ —C ₄ σ bond
3	-40.859	4.5(Fe) + 45.0(C ₁) + 48.1(C ₂)	C ₁ —C ₂ σ bond
4	-37.555	2.3(Fe) + 50.5(C ₄) + 44.4(C ₅)	C ₄ —C ₅ σ bond
5	-34.936	49.5(C ₁) + 47.7(C ₃)	C ₁ —C ₃ σ bond
6	-34.510	47.6(C ₇) + 50.3(C ₈)	C ₇ —C ₈ σ bond
7	-34.217	48.8(C ₈) + 48.8(C ₇)	C ₈ —C ₇ σ bond
8	-33.845	48.0(C ₅) + 49.6(C ₆)	C ₅ —C ₆ σ bond
9	-33.666	19.0(Fe) + 76.9(P ₁)	Fe←P ₁ σ coordinate bond
10	-33.191	7.8(Fe) + 37.2(C ₁) + 51.8(H _{1A})	$\begin{array}{c} \text{C}_1 \\ \text{Fe} \leftarrow \\ \text{H}_{1A} \end{array}$ (C—H σ bond coordinate with Fe)
11	-32.473	19.4(Fe) + 76.0(P ₃)	Fe←P ₃ σ coordinate bond
12	-31.155	2.1(Fe) + 48.7(C ₂) + 46.6(H ₂)	C ₂ —H ₂ σ bond
13	-30.724	2.2(Fe) + 43.2(C ₃) + 51.8(H ₃)	C ₃ —H ₃ σ bond
14	-30.396	1.9(Fe) + 47.9(C ₄) + 47.2(H ₄)	C ₄ —H ₄ σ bond
15	-30.393	1.5(Fe) + 43.5(C ₁) + 52.6(H _{1B})	C ₁ —H _{1B} σ bond
16	-29.213	1.5(Fe) + 42.5(C ₅) + 53.8(H _{5A})	C ₅ —H _{5A} σ bond
17	-28.906	47.3(C ₃) + 50.4(H _{3A})	C ₃ —H _{3A} σ bond
18	-28.770	46.2(C ₇) + 51.4(H _{7A})	C ₇ —H _{7A} σ bond
19	-28.750	47.1(C ₅) + 50.3(H _{5B})	C ₅ —H _{5A} σ bond
20	-28.472	15.5(Fe) + 78.2(P ₂)	Fe←P ₂ σ coordinate bond
21	-28.303	47.1(C ₆) + 50.6(H _{6A})	C ₆ —H _{6A} σ bond
22	-28.241	45.1(C ₅) + 52.7(H _{5B})	C ₅ —H _{5B} σ bond
23	-28.236	46.0(P ₁) + 51.4(H ₁₁)	P ₁ —H ₁₁ σ bond
24	-28.072	46.3(C ₆) + 50.8(H _{6B})	C ₆ —H _{6B} σ bond
25	-28.068	43.6(P ₃) + 52.9(H ₃₁)	P ₃ —H ₃₁ σ bond
26	-28.045	44.3(P ₃) + 51.4(H ₃₂)	P ₃ —H ₃₂ σ bond

续表

No. of MO	energy level (eV)	main composition of MO	assignment of MO
27	-28.038	43.7(P_2) + 52.3(H_{21})	$\text{P}_2\text{—H}_{21}$ σ bond
28	-28.009	43.3(P_2) + 53.4(H_{22})	$\text{P}_2\text{—H}_{22}$ σ bond
29	-27.942	46.4(C_7) + 51.5(H_{7B})	$\text{C}_7\text{—H}_{7B}$ σ bond
30	-27.884	45.6(P_3) + 51.1(H_{33})	$\text{P}_3\text{—H}_{33}$ σ bond
31	-27.759	43.3(P_1) + 53.5(H_{12})	$\text{P}_1\text{—H}_{12}$ σ bond
32	-27.471	43.6(P_1) + 52.8(H_{13})	$\text{P}_1\text{—H}_{13}$ σ bond
33	-27.432	43.3(P_2) + 52.9(H_{23})	$\text{P}_2\text{—H}_{23}$ σ bond
34	-26.348	7.9(Fe) + 58.0($\text{C}_2, 2p$) + 28.0($\text{C}_3, 2p$)	$\text{Fe} \leftarrow \begin{array}{c} \text{C}_2 \\ \\ \text{C}_3 \end{array} \pi$ coordinate bond
35	-26.062	11.8(Fe) + 16.0($\text{C}_3, 2p$) + 62.2($\text{C}_4, 2p$)	$\text{Fe} \leftarrow \begin{array}{c} \text{C}_3 \\ \\ \text{C}_4 \end{array} \pi$ coordinate bond
36	-17.803	94.5($\text{Fe}, 3d$)	Fe 3d lone pair electron
37	-17.616	98.8($\text{Fe}, 3d$)	Fe 3d lone pair electron
38	-17.576	98.8($\text{Fe}, 3d$)	Fe 3d lone pair HOMO electron,
39	-2.037	2.8(Fe) + 48.7(P) + 47.5(H)	} LUMO delocalized vacant orbit
40	-1.537	5.2(Fe) + 43.2(P) + 50.6(H)	
41	-1.462	7.3(Fe) + 42.2(P) + 49.5(H)	
42	-0.623	2.9(Fe) + 39.8(P) + 52.3(H)	

轨道成分和轨道性质。图2示出了根据Mulliken集居分析法^[14]得出的键级和原子净电荷数值。图3为第10号分子轨道的示意图。

讨 论

1. $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 的电子结构和化学键

由表2可知: 经过定域化变换后, $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 的38个占据定域分子轨道, 对应于价键理论中的35个化学键以及铁的三对孤对电子。其中, 第9、11、20号轨道为三个磷原子的三对孤对电子对铁的配键; 第34、35号轨道为 C_8H_{13} 环上的二个共轭 π 键对铁原子的配位作用, 这表明 C_8H_{13} 环是以包含三个碳原子的 η^4 —共轭体系与铁原子相互作用的, 而不是Schultz等^[7]认为的 η^8 —共轭体系与铁原子作用。第36、37、38号轨道为铁原子的三对孤对3d电子, 由此可知: 铁原子在此离子中是以只有六个d电子的二价形式存在的, 即为 $d^6\text{—Fe}$

(II)。

由于Fe(II)的六个3d电子以三对孤对电子的形式局域在三个d轨道上,从价键理论的角度来看,铁原子应以四角双锥构型的 d^2sp^8 杂化形式与配体相互作用,这与该离子中铁的实际配位环境相一致。根据分子中原子价的新定义^[15], $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$ 离子中Fe(II)的共价为12价,上述三 $\text{P} \rightarrow \text{Fe}$ 个配键和二 $\text{C} \rightarrow \text{Fe}$ 配键只满足了其中的10价。



2. C-H键对铁原子的配位作用

从表2还可以看出:虽然第10号定域分子轨道主要对应于饱和 C_1-H_{1A} 键,但在该轨道中,铁原子的成分为7.8%,明显大于其他C-H键中铁原子的成分。在图2示出的键级数值中, $\text{Fe}-\text{C}_1$ 和 $\text{Fe}-\text{H}_{1A}$ 的键级高达0.302和0.190。这些都表明了铁原子与 C_1 、 H_{1A} 原子间有相互作用。我们认为:这种相互作用,是 C_1-H_{1A} 键的一对 σ 成键电子对铁原子的配位作用。因此,我们将第10号定域分子轨道指认为 C_1-H_{1A} 键对铁原子的配位作用轨道。图3示出了第10号分子轨道示意图,该轨道对于铁、 C_1-H_{1A} 之间的相互作用在对称性上是允许的。由于这种配位作用,移走了 C_1 、 H_{1A} 原子间的电荷密度,从而使 C_1-H_{1A} 键级比另一个 C_1-H 键减小了约20%,并使 C_1 原子带上较大的正电荷。

值得注意的是,在表2中,对应 C_1-C_2 、 C_2-C_3 、 C_3-C_4 σ 键的第1、2、3号定域分子轨道,也明显包含有铁原子的成分,这似乎表明上述三个C-C σ 键也部分参与了与铁原子的相互作用。 $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$ 中原子净电荷的交替变化以及 C_1-C_2 键级的略微增大,表明 C_1-C_2 键也带有一些 π 键的性质。

由于 C_1-H_{1A} 键以一个两电子配体的形式对铁原子进行配位,从而满足了Fe(II)的共价12价。即这种饱和键的C-H配位作用,使铁原子达到了稳定的18电子结构。

参 考 文 献

- [1] Haggin, J., *Chem. Eng. News*, 61 (14), 9 (1983).
- [2] Hoyano, J. K. et al., *J. A. C. S.*, 105, 7190 (1983).
- [3] La place, S. J., Ibers, J. A., *Inorg. Chem.*, 4, 778 (1965).
- [4] Trofimenko, S., *J. A. C. S.*, 89, 6288 (1967).
- [5] Cotton, F. A. et al., *J. A. C. S.*, 96, 754 (1974).
- [6] Schultz, A. J., Williams, J. M., *J. A. C. S.*, 101, 1593 (1979).
- [7] Brown, R. K., et al., *J. A. C. S.*, 102, 981 (1980).
- [8] 任镜清、黎乐民、王秀珍、徐光宪, *北京大学学报(自然科学版)*, 3, 30 (1982).
- [9] Böhm, M. C., Gleiter, R., *Theor. Chim. Acta*, 59, 135 (1981).
- [10] Pople, J. A., Beveridge, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, 江元生译, 科学出版社, 北京, (1976).
- [11] Clark, D. W., et al., *J. Chem. Phys.*, 57, 3503 (1972).
- [12] Gouterman, M., Zenner, M., *Theor. Chim. Acta*, 4, 44 (1966).
- [13] Edmiston, C., Ruedenberg, K., *Rev. Mod. Phys.*, 35, 457 (1963).
- [14] Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, 23, 1833 (1955).
- [15] 徐光宪, *分子科学与化学研究*, 3, 1 (1983).

COORDINATION OF NEIGHBORING C-H
 σ BOND TO TRANSITION METAL CENTER
——LOCALIZED INDO STUDY OF
 $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$

Li Jian Chen Minbo Xu Guangxian

(Laboratory of Structural Chemistry, Beijing University)

A cation $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{13})]^+$, which was a simplified form for $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{C}_8\text{H}_{13})\}^+$, was studied by INDO calculation. The canonical MOs (CMO) obtained from the calculation were transformed to localized MOs (LMO) by Edmiston-Ruedenberg localization method. The results show that the composition of iron atomic orbitals is obviously included in a LMO corresponding to the $\text{C}_1\text{-H}_{1A}$ bond. The Mulliken bond orders of Fe-H_{1A} and Fe-C_1 are 0.190 and 0.302, respectively. It is pointed out that the $\text{C}_1\text{-H}_{1A}$ bond, as a two-electron donor, coordinates to iron atom through a pair of σ bonding electrons. The C_8H_{13} ring, which interacts with iron atom, is a η^4 -ligand containing three π conjugated carbon atoms. The iron in this cation is in oxidation state II ($d^6\text{-Fe(II)}$), and the coordination of $\text{C}_1\text{-H}_{1A}$ bond makes the covalence of Fe(II) , $V_{\text{Fe(II)}}$, equal to 12.

Keywords coordinate bond localized MO