

五羰基合铁分子化学键特性的研究

胡宗球* 秦子斌[†] 杨水金

(湖北师范学院化学系, 黄石 435002; [†] 武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词: 五羰基铁 化学键特性 键能 键强度
分类号: O614.81 O641.12

五羰基合铁

自五羰基铁化合物制备以来,不少人对其成键特性作过研究^[1,2]。我们注意到,五羰基铁分子中,平面的 Fe-C 键与轴向的 Fe-C 键相比,其键长要长 0.0027 nm,但该键的键力常数 k 比轴向 Fe-C 键的大 0.18 N/cm,键振动频率 $\tilde{\nu}$ 大 22 cm^{-1} ,即平面的 Fe-C 键比轴向的 Fe-C 键强。轴向 C-O 键和平面 C-O 键的键长相等,但前者的 k 和 $\tilde{\nu}$ 比后者的分别大 0.1 N/cm 和 12 cm^{-1} ,且都比 CO 分子中的 C-O 键弱。按传统的观点,键越短键就应越强,特别是对同一分子中的不同键更是如此。而上述现象与此观点则不一致。对五羰基铁分子中的 C-O 键比 CO 中的弱的普遍解释是五羰基铁分子中 Fe、C 间的 σ - π 配键的形成加强了 Fe-C 键,而削弱了 C-O 键。但对于键长相同的 C-O 键的键强度为何不同,键长短的 Fe-C 键为何反比键长长的弱,目前尚未见解释。

本文用作者先前提出的计算键能 E_{AB} 的方法^[3],对五羰基铁分子的键能进行了计算,得到了与文献完全一致的结论。通过对 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分子成键情况的分析,从而对上述现象作出了令人满意的解释,并可从中获得一些有益的启示。

1 计算方法与结果

按求键能 E_{AB} 的方法,进行电荷自洽叠代的 EHMO 量子化学计算,用 FORTRAN 语言在 486DX/60 微机上进行。C 和 O 的 EHMO 参数取自文献[4],Fe 的 EHMO 参数取自文献[5], $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的几何构型取自文献[6],CO 键长为 0.1128 nm。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 CO 分子的键能 E_{AB} 的计算结果和键力常数 k ^[1]、键振动频率 $\tilde{\nu}$ ^[1] 列于表 1。表 2 给出了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 CO 分子的 σ 、 π 键能 E_{AB} 和 Mulliken 布居 M_{AB} ,表 3 是分子中原子上的电荷 $n(A)$ ^[7] 和净电荷 q_A 。

2 结果与讨论

键能 E_{AB} 的大小可以用来表示键的强弱和键的性质^[3], E_{AB} 越大,表示 A-B 越强。将 E_{AB} 与 k 和 $\tilde{\nu}$ 进行线性回归分析,可得相关方程 $E_{AB} = 1.7364 + 0.3510k$ 和 $E_{AB} = 1.1342 + 0.0031\tilde{\nu}$,相

收稿日期:1998-05-25。 收修改稿日期:1998-07-17。

* 通讯联系人。

第一作者:胡宗球,男,43岁,副教授;研究方向:量子无机化学。

关系数 r 分别为 0.9980 和 0.9999。

表1 标题化合物与 CO 分子的 E_{AB} 、 k 和 $\tilde{\nu}$ 值

Table 1 Values of E_{AB}/eV , $k/(\text{N}/\text{cm})$ and $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ of Titled Compound and CO Molecule

bonds	Fe-C		C-O		CO
	axial	planar	axial	planar	
E	2.7365	2.9068	7.4527	7.4046	8.1603
k	3.09	3.27	15.83	15.73	19.0
$\tilde{\nu}$	525	547	2006	1994	

表2 标题化合物与 CO 分子的键能和重叠布居: E_{AB}/M_{AB}

Table 2 Values of E_{AB}/eV , and M_{AB} of Title Compound and CO Molecule

bonds	Fe-C		C-O		CO
	axial	planar	axial	planar	
σ^a	1.7991/0.4320	1.9247/0.4453	5.2007/0.7594	5.1843/0.7583	5.3179/0.7393
$d-p(\sigma)$	1.1137/0.2419	1.0854/0.1969			
π^a	0.9374/0.2356	0.9821/0.2656	2.2520/0.6114	2.2202/0.5987	2.8424/0.7436
$d-p(\pi)$	0.7774/0.1835	0.8373/0.2206			
total ^a	2.7365/0.6676	2.9068/0.7109	7.4527/1.3708	7.4046/1.3570	8.1603/1.4829
$d-p$	1.8911/0.4254	1.9227/0.4175			

a: Values have already included values of bond $d-p$ respectively.

表3 标题化合物与 CO 分子中原子的电荷和净电荷

Table 3 Atomic Charge $n(A)$ and Atomic Net Charge q_A of Titled Compound and CO

	Fe(CO) ₅					CO	
	Fe	C(ax)	C(pl)	O(ax)	O(pl)	C	O
σ	3.5221	1.5500	1.5190	2.9169	2.9121	3.2902	2.9709
π	2.6065	1.2472	1.2855	2.5770	2.5897	0.8754	2.3810
total	6.1286	2.7972	2.8054	5.4939	5.5018	3.1656	5.3519
q_A	0.2460	0.1111	0.1022	-0.1533	-0.1561	0.9340	-0.9340

2.1 Fe-C 键

计算结果表明, CO 有一简并的 π 轨道, 每个 π 键的键能为 1.4212 eV, 总 π 键能为 2.8424 eV。Fe(CO)₅ 中, 例如轴向的 C-O 间的 π 键能为 2.4060 eV, π^* 键能为 -0.1540 eV, 净的 π 键能是 2.2520 eV。与通常的解释^[6]基本一致。

Fe 原子的净电荷 q_A 较大, 说明它有较多的电子流失, 这主要由于两方面的原因: 一是 Fe 的电子的反馈, 一是 O 原子的强吸电子性。五羰基铁分子中, 在 O 原子周围布居的电子 $n(A)$ 比在 CO 中的 (5.3519) 还多 (因 O 的电负性大), 因而 O 原子提供用来成键的电子就不及 CO 中的 O, 而此环境下的 C 原子要提供电子分别与 O 和 Fe 成键, 必然使 M_{C-O} 大大减少。但另一方面, Fe 原子提供了较多的电子用以形成反馈键, 并且由于 O 的电负性大, Fe 的电子通过 C 供向 O^[8], 从而弥补了 C-O 间布居数的减少。

Fe 提供电子由 C 供向 O, 形成反馈键, 但电子转移的程度在轴向上和在平面上不一致。因 O 原子的吸电子性, Fe-C 键越短, 电子的这种转移就越有效, 因而用以在 Fe-C 间成键的电子 (即 M_{Fe-C}) 就越少, 键就越弱。计算 Fe-C 键的 M_{Fe-C} 和 E_{Fe-C} 的值与上面的分析完全一致。从表 2 的结果还可看出, Fe 原子电子的转移不仅限于 π 轨道, σ 电子同样进行了转移。由电子转移引起轴向的与平面的 Fe-C 键间的 M_{Fe-C} 的差别虽然 σ 轨道的 (0.0133) 比 π 轨道的 (0.0300) 小, 但 σ 轨道比 π 轨道的能量低, 故 σ 键能减小 (0.1256 eV) 的幅度比 π 键能的 (0.0447 eV) 大。

2.2 C-O 键

如上分析, $Fe(CO)_5$ 中的 C 和 O 原子提供给 C、O 间成键的电子 M_{C-O} 远不及 CO 中的 C 和 O, 但从表 2 中的数据看, 并未引起这样大的差别, 这是由于 Fe 原子电子的反馈、转移, 从而获得了补偿。Fe-C 键是轴向的比平面的弱。而 C-O 键则刚好相反, 轴向的比平面的强。轴向的 C-O 键强与轴向的 Fe-C 短有关, 因 Fe-C 键越短, Fe 原子电子转移、反馈越有效, 从而使 C-O 间的布居获得更多的补偿, 与前面的分析吻合, 与表 2 中的数据亦非常一致。

$Fe(CO)_5$ 中 C-O 间的重叠布居, 尽管 σ 轨道比 CO 中的有所增加, 但 π 轨道中却有较多的减少, (如轴向 C-O 间成键 π 布居为 0.6546, 反键 π^* 布居为 -0.0522, 净的 π 布居为 0.6114, 平面 C-O 间净的 π 布居为 0.5987, 而 CO 分子中的 π 布居为 0.7436), 因而总的布居数是减少的。可见 π 轨道上布居数的减少 (因而键能减小) 也是削弱 C-O 键的一个重要因素。

我们按 $Fe(CO)_5$ 中的 C-O 键长 $r=0.1145$ nm 对 CO 分子进行了计算, 所得重叠布居和键能 (eV) 分别是: σ 键, 0.7329 和 5.2323; π 键, 0.7244 和 2.7584; 总和, 1.4573 和 7.9917, (C 和 O 周围的电荷 $\pi(A)$ 分别为 3.1767 和 5.3666), 其 π 键的重叠布居数和键能仍比 $Fe(CO)_5$ 中的大, 总的重叠布居和键能比 $Fe(CO)_5$ 中的也大, 这从另一个角度说明 $Fe(CO)_5$ 中 C-O 键变长不是削弱 C-O 键的唯一因素, C、O 间重叠布居的减少也是削弱 C-O 键的原因之一。

参 考 文 献

- [1] Fateley W. G., Lippincott E. R. *Spectrochim. Acta.*, 1957, 10, 8.
- [2] YI Xiang-Hui (义祥辉), LI Le-Min (黎乐民), XU Guang-Xian (徐光宪) *Kezue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, 1995, 40(2), 127.
- [3] HU Zong-Qiu (胡宗球) *Huaxue Xuebao (Acta Chem. Sin.)*, 1988, 56(4), 353.
- [4] WANG Zhi-Zhong (王志中), LI Xiang-Dong (李向东) *The Theory and Practice of Semi-empirical Molecular Orbital (半经验分子轨道理论与实验)*, Beijing: Science press, 1981, p132, p68.
- [5] Alberto V., Jose L. G. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 5688.
- [6] ZHOU Gong-Du (周公度) *Inorganic Structural Chemistry (无机结构化学)*, Beijing: Science press, 1982, p143.
- [7] XU Guang-Xian (徐光宪), LI Le-Min (黎乐民), WANG De-Min (王德民) *Quantum Chemistry, Vol. 2 (量子化学, 中册)*, Beijing: Science press, 1985, p795.
- [8] NING Shi-Guang (宁世光) *The proceedings of teaching about material structure (物质结构教学参考文集)*, Department of Chemistry, Northwest Normal University, 1984, p251.

STUDY ON THE PROPERTIES OF CHEMICAL BONDS OF IRON PENTACARBONYL

HU Zong-Qiu QIN Zi-Bin* YANG Shui-Jin

(Department of Chemistry, Hubei Normal University, Huangshi 435002)

(* Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

We have found from experimental data that, in the iron pentacarbonyl molecule, the length of Fe-C bond in axial is shorter than that in planar, but the bond is weaker; the bond distances of C-O of both planar and axial are equal, while the bond strengths are different. This is against the traditional view of "the shorter the bond is, the stronger the bond will be". We have got through calculation and research, that the main cause of such difference is that the effects of the backdonor of Fe atom's electrons to C-O bonds in axial and planar are different. The shorter the Fe-C bond is, the more effective the backdonor (or transfer) of electrons is. So that the population between Fe and C in axial are less than those in planar, so the bond is weaker, and the C-O bonds have gained more backdonor electrons than those in planar, thus the bond is stronger.

Keywords: iron pentacarbonyl property of chemical bond bond energy E_{AB}
strength of bond