

过渡金属铁配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 的结构与性质的理论研究

郭彩虹* 李海宇 李俊 贾建峰 武海顺

(磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)对一系列低价铁化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$, $\text{R}=\text{H}, \text{F}, \text{Me}$) 的几何结构、电子结构、成键特点以及热力学性质进行了理论研究。结果表明引入膦配体后不会造成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的几何结构畸变, 为略扭曲的三角双锥形。自然键轨道(NBO)分析显示, 膦配体与羰基铁基团间存在电荷转移, 有效增强 Fe-CO 之间的共价作用。多数稳定结构 $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR}_3)_{5-x}$ 的第一膦配体解离能要比第一羰基解离能低, 预示 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 的反应活性比 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 有明显提高。

关键词: 密度泛函理论; 羰基铁衍生物; 膦配体; 解离能; 自然键轨道(NBO)分析

中图分类号: O634 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)07-1187-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.143

Theoretical Study on Structure and Property of Iron Carbonyl Derivatives $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$

GUO Cai-Hong* LI Hai-Yu LI Jun JIA Jian-Feng WU Hai-Shun

(School of Chemical and Material Science, Shanxi Normal University, Key Laboratory of Magnetic Molecules & Magnetic Information Materials Ministry of Education, Linfen, Shanxi 041004, China)

Abstract: The geometric structures, electronic configurations, bonding characteristic, and thermodynamic properties of low valence iron complexes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$, $\text{R}=\text{H}, \text{F}, \text{Me}$) were studied using the density functional theory (DFT) method. The results show that the geometric framework of $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ is not aberrant but maintain the distorted trigonal bipyramidal structure after the introduction of phosphorus ligand. Natural bond orbital (NBO) analysis show that there is charge transfer between the phosphorus ligand to the carbonyl iron fragment. Moreover, the covalent interaction between Fe and CO is enhanced. The phosphorus ligand dissociation energy is lower than the first carbonyl dissociation energy from the most stable structure $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$. This indicates that the reactivity of $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ is largely greater than $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Keywords: density functional theory; iron carbonyl derivatives; phosphorus ligand; dissociation energy; natural bond orbital (NBO) analysis

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 是人们熟知的一种重要过渡金属配合物, 在实验室和工业上应用十分广泛。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 不仅可以作为制备其它低价金属配合物和团簇的起始反应原料^[1-3], 而且是众多有机转化的计量试剂, 以及重要催化过程的催化剂前体^[4-7]。自 Mond 和 Quincke^[8] 实验上发现以来, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 一直备受人们的关注, 被广泛的应用于有机金属化学研究中, 但是这些预催化剂的使用需要配合高温或紫外线才能获得活性催

化物种^[9-11], 反应底物有限且伴随副反应如脱氢硅烷化、氢化、烯烃异构化等^[12]。随着测试手段的提高和理论方法的完善, 人们试图通过对 Fe 的配位点引入膦配体等(考虑电子效应和结构效应)来调变催化剂的电子结构和性能^[13-14]。早在 20 世纪 60 年代, Clark^[15] 在高温高压条件下研究了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 PF_3 的反应, 得到混合物 $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$ ($x=1\sim 5$), 遗憾的是未能获得各取代的纯净化合物, 研究者提出 $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$ 的

收稿日期: 2016-12-31。收修改稿日期: 2017-05-09。

国家自然科学基金(No.21203115, 21373131, 21571119)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sxgch2006@163.com; 会员登记号: S060006265M。

结构不是简单的三角双锥,在异构体间可能存在快速转化的立体结构。有课题组在研究 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 PF_5 的立体化学性质时提出了同样的假设^[16-18]。20 世纪 70 年代,Sheline 等^[19-21]采用 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F NMR、IR 谱捕获到化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$ ($x=0\sim 4$) 的存在,并对各物种的可能构型进行了预测。不久之后,Nathanson 等^[22]也通过紫外激光光解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 PF_3 混合物制备得到 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$,但它们很难分离,到目前为止,其几何参数和成键性质仍未被阐明。1986 年,Therien 等^[23]用双阶跃计时库仑法对膦配体取代羰基生成阳离子自由基 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2^+$ 的动力学过程做了研究,其中 $\text{R}=\text{Ph}$, Cy , Me 。此后人们通过各种实验方法用 PR_3 ($\text{R}=\text{Ph}$, Cy , Me) 取代羰基生成了化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ^[24-26]。1993 年,Nayak 和 Burkey^[27]首次在 337 nm,环己烷中对 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Me}$) 的配体光取代反应的量子产率和热化学进行了研究,指出在 CO 配体被取代的过程中涉及两个过程的焓变:CO 的解离焓变 (ΔH_1) 和随后 PMe_3 的加成焓变 (ΔH_2)。他们得出在 $\text{L-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ ($\text{L}=\text{CO}$ 和 PR_3) 中 Fe-L 键强度相等,而在 $\text{L-Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{L}=\text{CO}$ 和 PR_3) 中 Fe-L 键强度不等,Fe- PR_3 要比 Fe-CO 键弱。最近,Frenking 等^[28]合成了多种单膦取代羰基配合物 $\text{M}(\text{CO})_3\text{PX}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W ; $\text{X}=\text{H}$, Me , F , Cl),并采用量子化学 DFT 方法研究了 M-P 键的本质。为了更深入认识和理解化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$; $\text{R}=\text{F}$, Me) 的几何结构、成键特点和化学活性等,本文采用 DFT 方法对羰基铁衍生物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$; $\text{R}=\text{H}$, F , Me) 的结构与性质进行了理论研究,得到配体改性(多种膦取代基)对化合物反应活性和稳定性的影响规律,为设计合成新型高效廉价的铁羰基配合物衍生物提供有益思路。

1 计算方法

本文所有计算均采用 Gaussian09 程序进行^[29]。离域泛函 BP86 和杂化泛函 B3LYP 是两种常见的密度泛函理论(DFT)方法,本课题组曾用 BP86 方法对二茂铁及其衍生物进行了理论计算^[30],B3LYP 方法也常被用来研究羰基铁衍生物的催化活性^[31-32]。为了更好地与实验值进行对比,本文对所有几何构型在 B3LYP 和 BP86 水平上进行了全优化和频率分析,获得了键长、键角、振动频率等参数。本文选取一个混合基组,即对 Fe 原子采用双- ζ 的 LANL2DZ 赝

势基组,用 Hay 和 Wadt 的有效核势近似(ECP)描述 Fe 内层的 10 个电子,对 C、H、O、P、F 等非金属原子均采用 6-31G(d)基组。利用自然键轨道分析(NBO)^[33]方法研究了成键的本质和原子的自然布居^[34]。所有化合物的热力学数据均为零点能校正(ZEP)之后的相对能量。

2 结果与讨论

2.1 基态结构的几何构型

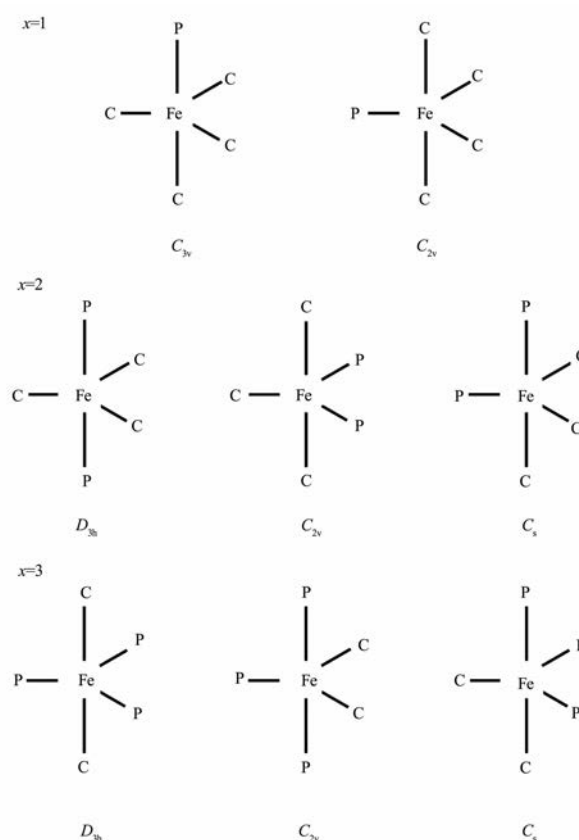
在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的三角双锥结构^[35-36]的基础上,用 PR_3 取代 CO 得到化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$) 的初始结构,如图 1 所示设计其骨架结构(即不考虑 R)。

图 2 为 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ ($\text{R}=\text{H}$, F , Me) 各异构体的结构示意图,几何参数,以及相对能量值,括号内为 BP86 水平下的数值。可以看出,除 PF_3 外,其余膦配体位于轴向位置的结构更稳定,即骨架结构具有 C_{3v} 对称性。这些稳定化合物的对称性随着膦配体体积的增大,按照 $\text{R}=\text{H}>\text{Me}>\text{F}$ 的顺序逐渐降低,由 C_{3v} 变到了 C_{2v} 。Fe-P 键和 C-O 键的键长按照 $\text{R}=\text{Me}>\text{H}>\text{F}$ 的顺序逐渐减小,Fe-C 键的键长变化顺序恰好相反。在 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ 的基态结构中,无论是轴向还是水平面上的 Fe-C 键长都比 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 要短。这是由于 PR_3 具有强的 σ -供体和弱的 π -受体性质,中心 Fe 的电子密度增加,从而使得 Fe 与 CO 的反馈 π 键稍微增强,其键长与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中相比缩短了。

图 3 给出了 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R}=\text{H}$, F , Me) 各异构体的结构示意图,几何参数以及相对能量值,括号内为 BP86 水平下的数值。如图 3 所示,所有的稳定结构都发生了一定的扭曲。计算结果表明,除 PF_3 外,其余膦配体位于轴向位置的结构更稳定,即骨架结构具有 D_{3h} 对称性。

在 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R}=\text{H}$, F , Me) 各化合物中,Fe-P 键、Fe-C 键和 C-O 键的平均键长与单膦配合物的变化顺序相一致。与单取代化合物相比,二膦羰基铁化合物中相应的 Fe-P 和 Fe-C 键的键长较短,这是由于膦配体的增加进一步增大了中心金属 Fe 的电子密度,加强了 $\text{P}\rightarrow\text{Fe}$ 的 σ 配键,使得二膦配体化合物中的 Fe-P 键长要短一些;同时增强了 $\text{Fe}\rightarrow\text{C}$ 反馈 π 键,Fe-C 键收缩,二膦配体化合物中的 Fe-C 键长也要短一些。

图 4 给出了 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R}=\text{H}$, F , Me) 各异构体相应的几何参数和相对能量值。可以看出,除 PF_3 外,其余膦配体位于轴向位置的结构更稳定,即骨架

图 1 配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x(x=1\sim 3)$ 的基本骨架图Fig.1 Basic skeleton diagram of complexes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x(x=1\sim 3)$

结构具有 C_{2v} 的对称性。在 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$ 各基态结构中, Fe-P、Fe-C 和 C-O 键的平均键长与上述单膦、二膦配合物的变化规律相同, 需要指出的是, 三膦配体羰基铁化合物的 Fe-P 键长与单膦和双膦配体化合物相比进一步缩短了。

2.2 基态结构的稳定性

2.2.1 异构体相对能量

两种方法计算得到 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$ 的两种异构体具有 C_s 和 C_{3v} 对称性, B3LYP 方法显示 C_s 为基态结构, C_{3v} 对称性为亚稳态结构, BP86 方法得到的稳定性次序相反。有趣的是, 2 种结构能量相差仅为 1.0 (0.3) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP(BP86)), 表明这两种结构稳定性相当, 实验上很难分离, 这很好地解释了 Mahnke 等^[21]的实验结果。计算显示, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ 的两种结构差值为 20.0(20.0) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明 C_{3v} 构型不会向 C_s 构型转化; $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)$ 的两种异构体在能量上相差为 3.6(2.6) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP(BP86)), 理论上预测两种结构也是共存的, 低对称性 C_{2v} 结构和高对称性 C_{3v} 结构之间很可能存在快速的转化。

$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ 的基态结构具有 D_{3h} 对称性, C_s 和 C_{2v} 构型都不稳定, 其能量要比 D_{3h} 构型分别高 36.5 和 40.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ 的稳定结构为 C_{2v} 构型, PF_3 均占据水平方向位置, 键角接近 120° , 这与 Mahnke 等^[21]在 25~100 $^\circ\text{C}$ 通过 ^{13}C 核磁共振谱研究 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PF}_3)_x(x=0\sim 4)$ 的结果不完全一致, 他们发现三氟化磷铁羰基化合物中配体的排布并不是由配体的质量效应决定而是由所得结构的高对称性决定, 即 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ 的异构体中, 具有高对称性的 D_{3h} 结构最稳定(即 PF_3 占据三角双锥结构的轴向位置), 次稳定结构依次为 C_{2v} 和 C_s 。值得注意的是, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ 各异构体的相对能量差值并不大, 亚稳态 C_s 构型比基态能量高 7.7(8.2) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP(BP86)), D_{3h} 构型比基态能量高 11.4(9.2) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP(BP86)), 表明这些异构体之间可以通过羰基的快速旋转能实现构型的相互转化。这有待于精密实验的进一步证实。 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2$ 的 D_{3h} 基态结构在能量上较 C_s 和 C_{2v} 结构稍微稳定 0.62 (0.59) 和 3.8 (2.4) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP(BP86)), 理论上预测 3 种结构

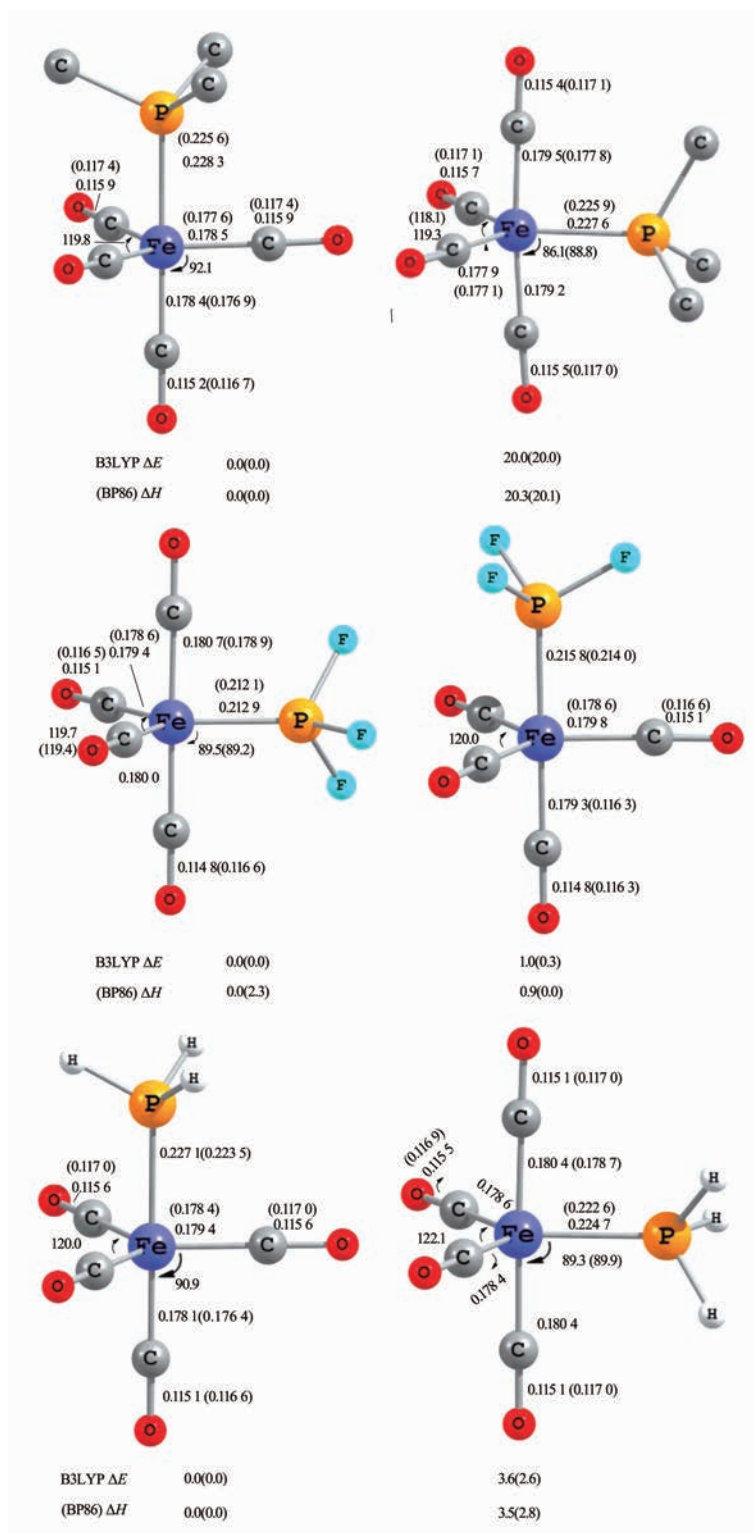


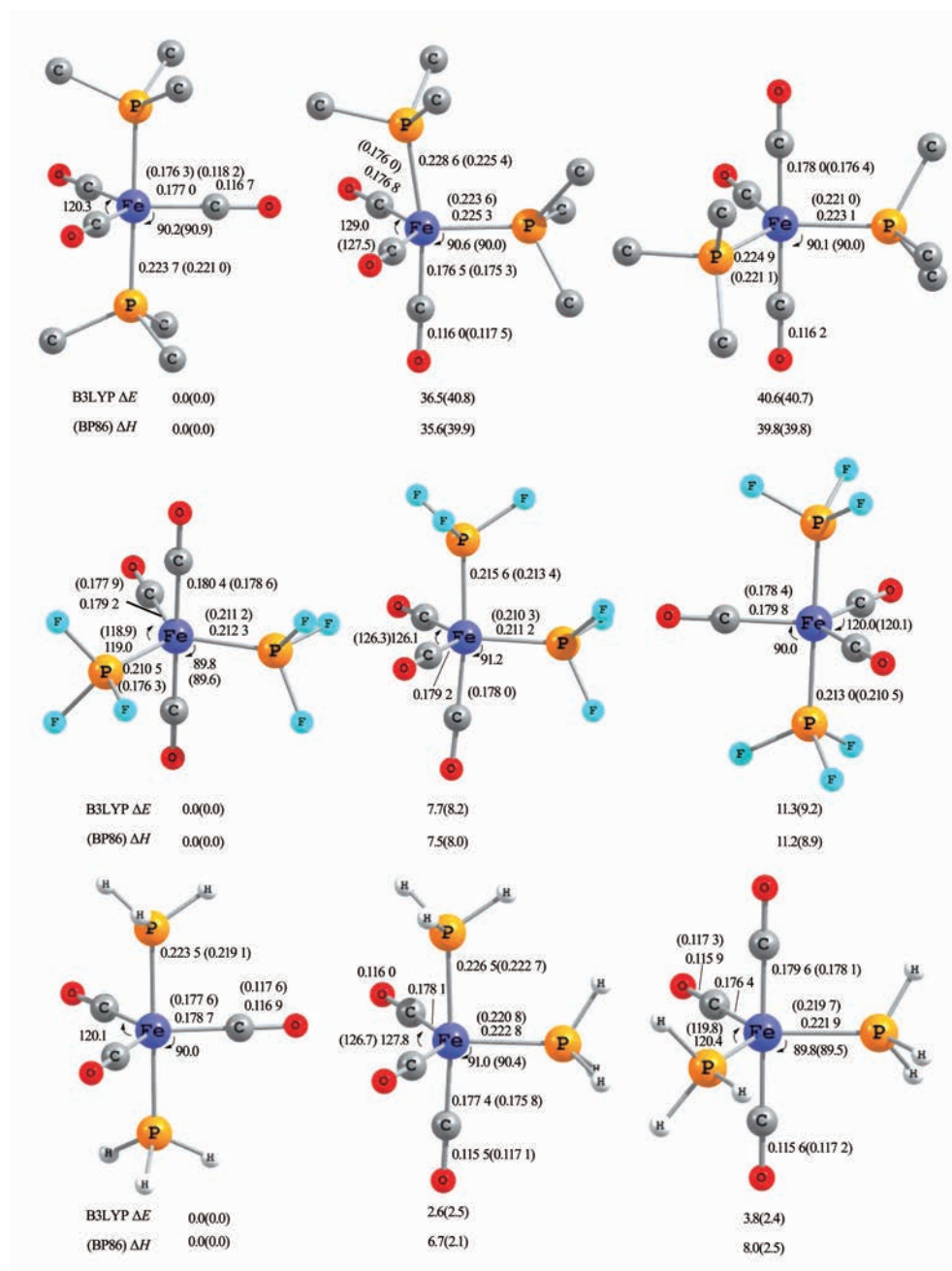
图 2 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{F}, \text{H}$) 各异构体的几何参数及相对能量值

Fig.2 Geometrical parameters of isomers $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{F}, \text{H}$) and the relative energy

是共存的,异构体之间很有可能存在相互转化。

采用 B3LYP 和 BP86 两种方法得到 $\text{Fe}(\text{CO})_2$

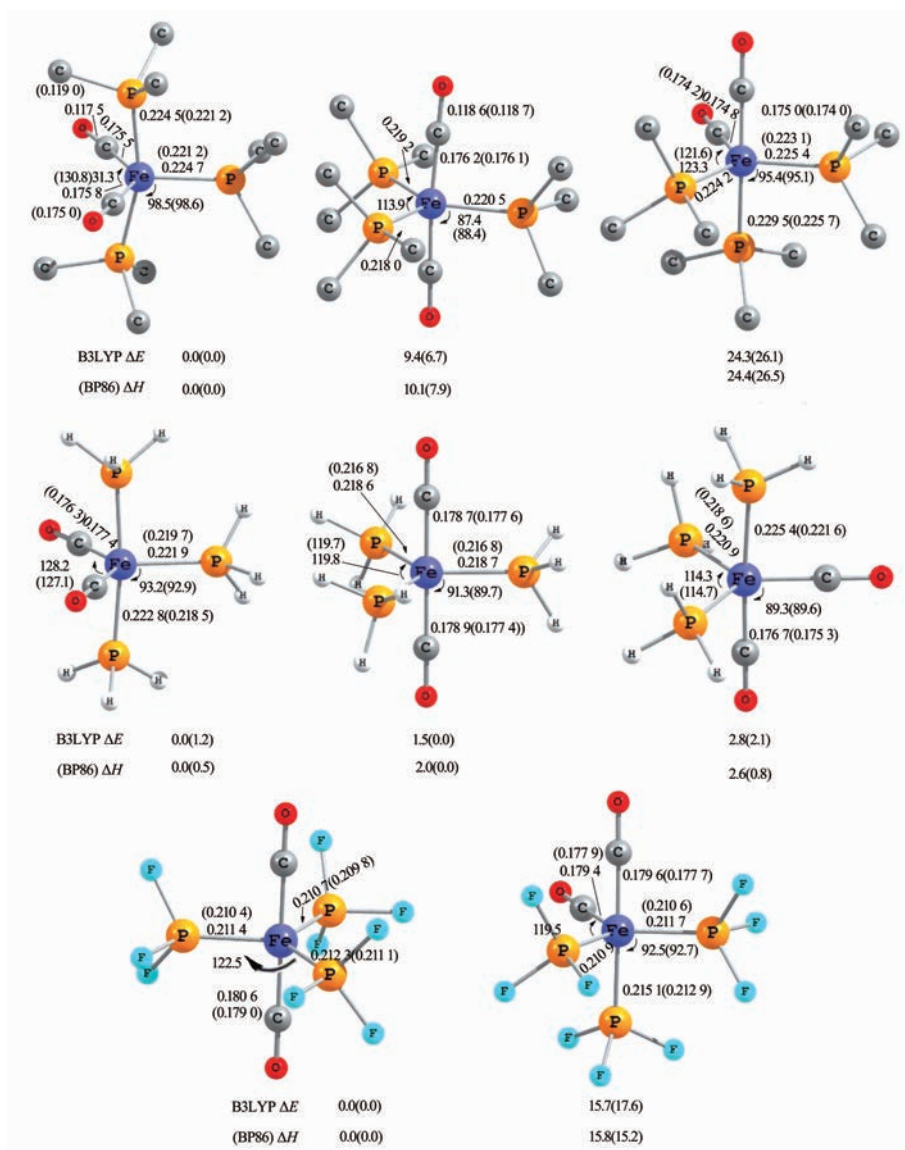
(PMe_3)₃ 的 3 种构型稳定性次序均为: $C_{2v} > D_{3h} > C_s$ (骨架结构)。两种方法计算稳定与亚稳定结构间的相对能

图 3 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR})_2(\text{R}=\text{Me}, \text{F}, \text{H})$ 各异构体的几何参数及相对能量值Fig.3 Geometrical parameters of isomers $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR})_2(\text{R}=\text{Me}, \text{F}, \text{H})$ and the relative energy

量差较小($9.4(6.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 同样反映出异构体 D_{3h} 和 C_{2v} 构型可能共存。对于 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$ 来说, 2 种方法均得出稳定结构具有 C_s 对称性, 其骨架结构为 D_{3h} 构型, 要比亚稳定 C_s 骨架结构能量低 $15.7(17.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP(BP86))。 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$ 有较强生成 D_{3h} 对称性结构的倾向, 这是质量效应和对称性效应共同作用的结果, 与 Mahnke 等^[20] 的研究结果相一致。

需要指出的是, 原来设计为 C_{2v} 对称性的结构经计算后变为 D_{3h} 构型, 这与 Mahnke 等^[20] 提出的亚稳定结构骨架为 C_{2v} 不一致, 仍需更精细的实验证实。

B3LYP 方法计算得到 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_3$ 的 3 种异构体的稳定性次序为: $C_{2v} > D_{3h}(1.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) > C_s$ ($2.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。 BP86 方法计算得到的稳定性次序为: $D_{3h} > C_{2v}$ ($1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $> C_s$ ($2.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。 尽管 2 种方法得到

图 4 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR})_3$ (R=Me, F, H)各异构体的几何参数及相对能量值Fig.4 Geometrical parameters of isomers $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR})_3$ (R=Me, F, H) and the relative energy

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_3$ 的异构体的稳定性次序不完全相同, 但计算显示这些异构体之间能量相差非常小, 特别是 D_{3h} 和 C_{2v} 构型很容易经由羰基的旋转发生相互快速转化。

2.2.2 原子上净电荷分布与成键

由自然键轨道(NBO)方法计算获得了基态结构 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$)各原子上的净电荷分布, 列于表 1。需要指出的是, 表中仅列出 B3LYP 水平下获得的计算结果, BP86 数值与 B3LYP 数值相差非常小。由表 1 可见, P-Fe 键的 Wiberg 键级均小于 C-Fe 的键级, 表明 P-Fe 键弱于 C-Fe 键。在形成 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$

$(\text{PR}_3)_x$ 过程中, P 原子上负电荷向 Fe 原子中心有不同程度的转移, 从而使得 P 原子显一定的正电性, Fe 原子与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 相比负电性增强, Fe-P 键离子化, 这与其它含磷配体的羰基金属衍生物相一致^[28]。计算结果显示, 随 PR_3 的取代基 R 推电子能力的增加, Fe-P 键长增大, Wiberg 键级减小, 键级次序为: $\text{Fe-PMe}_3 < \text{Fe-PH}_3 < \text{Fe-PF}_3$ 。如 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PF}_3)_x$ 的配体 PF_3 上 P 的自然电荷均为较大正值。随着 PF_3 取代数目的增多, Fe-P 键增强, 其平均键级分别为 0.889 7, 0.908 9, 0.926 8。由于结构中形成的 Fe-P 键, 导致了 Fe 与 CO 的反馈 π 键相互作用稍微增

表 1 NBO 计算稳定结构 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 的相应电荷(e)和 Wiberg 键级Table 1 Natural charge and Wiberg bond order of stable isomer $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ calculated by NBO method

	Natural charge			Wiberg bond index	
	Q_{Fe}	Q_{P}	Q_{C}	Fe-P	Fe-C
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-1.741	—	0.767	—	0.995 2
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)$	-1.783	0.455	0.726	0.747 6	1.060 2
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$	-1.954	2.207	0.765	0.889 7	1.017 8
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$	-1.804	1.332	0.743	0.717 5	1.065 8
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2$	-1.878	0.489	0.713	0.802 4	1.120 0
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$	-2.189	2.227	0.756	0.908 9	1.041 2
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$	-1.880	1.343	0.702	0.738 7	1.144 1
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_3$	-1.938	0.484	0.704	0.826 2	1.197 2
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$	-2.437	2.242	0.731	0.926 8	1.070 4
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$	-1.857	1.286	0.671	0.754 8	1.236 5

^aThe natural charge of P in PH_3 is 0.017e, the natural charge of P in PF_3 is 1.714e, and the natural charge of P in PMe_3 is 0.848e

强,使得 C 原子的正电性稍微减小,同时 Fe-C 键的键级增大,这很好地解释了与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中相比,其键长缩短的现象。当配体 PR_3 的 R 为推电子基团 H, Me 时更有利于 Fe-C 键的增强,如同类配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$ 中,Fe-C 键最强,键级为 1.236 5。

2.2.3 生成稳定结构的相对焓值

表 2 给出了 B3LYP 计算得到的磷配体修饰 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 生成各 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 稳定结构的相对焓值。可以看出,当磷配体的个数相同时,其相对焓值按照 $\text{R}=\text{Me}<\text{F}<\text{H}$ 的顺序逐渐增大。当 R 相同时,随着磷配体个数的增加,其焓值迅速增大,表明取代越来越难,甚至在热反应条件下不可能发生。当磷配体的个数为 1 和 2 时,磷配体 PMe_3 取代羰基得到产物能量最低;当磷配体的个数为 3 时,生成磷配体 PF_3 产物能量最低,很好地解释了实验上能获得各种 PF_3 取代的羰基铁衍生物。

当配位的磷配体增多, PMe_3 取代 CO 反应在能量上变得不太有利,定性地与用 PMe_3 光解 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ 的实验结果相一致^[27]。从 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ 到 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$, PMe_3 配体取代了 Fe

$(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ 的轴向羰基,其反应略微吸热,气相焓变为 $25.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,高出实验值 $21.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (在环己胺中反应);从 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ 到 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, PMe_3 配体取代三角双锥腰部的 CO,由于 PMe_3 空间位阻使轴向的磷配体偏离直线,反应变得更加的吸热,气相焓变为 $101.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比实验值高 $59.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (在环己胺中反应)。

2.2.4 羰基解离能和磷配体解离能

前人报道 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 的催化性能与 CO 解离能相关^[37]。为了进一步考察 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 化合物的活性和稳定性,本文采用 B3LYP 方法计算了 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 各基态结构的第一羰基解离能和第一磷配体解离能,定义为:

$$D_{\text{CO}} = (E_{\text{Fe}(\text{CO})_{4-x}(\text{PR}_3)_x} + E_{\text{CO}}) - E_{\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x};$$

$$D_{\text{PR}_3} = (E_{\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_{x-1}} + E_{\text{PR}_3}) - E_{\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x}$$

其中产物 $\text{Fe}(\text{CO})_{4-x}(\text{PR}_3)_x$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_{x-1}$ 考虑两种多重度,即单重态和三重态。

选用 B3LYP 方法计算 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 生成单重态 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 的 CO 解离焓值为 $180.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与实验值 $173.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[38]很吻合,且与前人报道的理论值很

表 2 生成各稳定化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 的相对焓值Table 2 Relative formation enthalpy of stable isomer $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ (kJ·mol⁻¹)

R	H	F	Me
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$	50.0	21.3	-6.2
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$	113.5	47.7	19.1
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$	200.5	73.9	120.2

接近^[32,39]。由表 3 可以看出,对于各羰基铁衍生物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$, 无论解离羰基还是解离膦配体,生成三重态的产物比生成单重态的产物所需能量小。除 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ 外,同一化合物,解离膦配体比解离羰基产生三重态产物所需能量要小得多,这表明在相同的条件下,膦配体的解离优先于羰基的解离,这与 Andreas 等^[40]研究 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)$ 的光解离反应一致。膦配体的解离在加热条件下就可能发生,但是羰基的解离需要光照条件。由于解离产物 $\text{Fe}(\text{CO})_{4-x}(\text{PR}_3)_x$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_{x-1}$ 为 $16e$ 结构,三重态产物比单重态产物更为稳定。

从表中可以发现,随着膦配体取代个数的增加,解离 CO 得到单重态产物所需能量逐渐升高;相反解离膦配体 PH_3 和 PMe_3 所需能量逐渐降低,但解离 PF_3 能量有升高的趋势。而且,当 $\text{R}=\text{H}$ 时,单取代和双取代配合物解离羰基生成单重态和三重态产物

均比 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 容易; $\text{R}=\text{F}$ 和 Me 时, $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=2$ 和 3) 解离羰基所需能量比 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 高。 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ 生成单重态产物的第一羰基解离能分别为 $174.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与实验值 $171.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 非常吻合^[28]。有趣的是,键解离能与 $\text{Fe}-\text{P}$ 键的键长没有相关性。如单取代 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ 和双取代 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ 的第一膦配体解离能的大小次序为: $\text{Fe}-\text{PMe}_3 > \text{Fe}-\text{PF}_3 > \text{Fe}-\text{PH}_3$; 其键长大小的次序却为: $\text{Fe}-\text{PMe}_3 > \text{Fe}-\text{PH}_3 > \text{Fe}-\text{PF}_3$ 。R 为推电子基- Me 时, $\text{Fe}-\text{P}$ 键的键长最大,键级最小为 0.747 6,但是相应 $\text{Fe}-\text{P}$ 键的解离能却最大,这表明体系中应存在其他重要因素导致解离能增加。通过比较基态结构,得出解离能大小还与配体 PR_3 的位置有关,赤道位置的 PR_3 更容易解离。此外,还与 $\text{Fe}-\text{P}$ 键的离子化程度有关,相比之下 $\text{Fe}-\text{PH}_3$ 的离子化程度最小。

表 3 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 的第一羰基解离能和第一膦配体解离能

Table 3 First carbonyl dissociation energy and the phosphorus dissociation energy for $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$

($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	-CO		-P	
	S	T	S	T
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)$	163.9	114.6	130.1	74.8
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2$	173.7	108.0	135.3	61.7
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_3$	186.0	98.0	86.7	21.1
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$	176.0	137.3	138.3	103.5
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$	188.2	145.9	149.6	110.9
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$	217.9	161.3	162.0	120.7
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$	174.9	135.9	186.4	131.1
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$	192.8	147.0	173.8	125.4
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$	203.4	123.6	92.0	46.0

3 结论

本文从理论上对羰基铁衍生物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ ($x=1\sim 3$, $\text{R}=\text{H}$, F , Me) 的几何结构、电子结构、成键性质以及热力学性质进行了详细的研究。研究结果表明,当 $\text{R}=\text{PMe}_3$ 和 PH_3 时,单膦配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)$ 的基态骨架结构为 C_{3v} 对称性,双膦 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ 化合物的基态骨架结构为 D_{3h} 对称性,三膦化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$ 的基态为 C_{2v} 构型。当 $\text{R}=\text{F}$ 时, PF_3 更倾向于占据三角双锥的腰部位置。自然键轨道分析表明:随着膦配体的增加, $\text{P}\rightarrow\text{Fe}$ 的 σ 配键增多,增大了中心金属 Fe 原子的电子密度,进一步增强了 $\text{Fe}\rightarrow\text{C}$ 反馈 π 键,第一膦配体解离能显著降低, Fe

($\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R}=\text{PMe}_3$ 和 PH_3) 的反应活性得到提高。 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ 的第一羰基解离能和第一膦配体解离能的结果表明,在相同条件下膦配体的解离优先于羰基的解离。说明膦配体作为一种辅助型配体,在控制活性上表现出极大的优势。

参考文献:

- [1] Zhou L Q, Li G L, Li Q S, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*(24): 12531-12538
- [2] Lengyl J, Kocisek J, Farník M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(13):7397-7402
- [3] Aiswaryalakshmi P, Mani D, Arunan E. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*(15):9153-9161

- [4] Anne K, Hickey, Lee W T, et al. *Organometallics*, **2016**,**35** (17):3069-3073
- [5] Anne K, Hickey, Chen C H, et al. *Organometallics*, **2015**,**34** (18):4560-4566
- [6] YU Long(于龙), LÜ Zhi-Feng(吕志凤), SONG Cheng-Li(宋承立), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2012**,**26**(3): 284-291
- [7] LIU Rui(刘蕊), XIONG Xu-Mao(熊绪茂), MU Xin-Yuan(慕新元), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2015**,**29**(2): 97-102
- [8] Monda L, Quincke F. *J. Chem. Soc.*, **1891**,**59**:604-607
- [9] Mitchener J, Wrighton M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**(4): 975-977
- [10] Schroeder M A, Wrighton M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**,**98** (2):551-558
- [11] Marciniak B. *Silicon Chem.*, **2002**,**1**(3):155-174
- [12] Kakiuchi F, Tanaka Y, Chatani N, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1993**,**456**(1):45-47
- [13] Howell J, Palin M, McArdle P, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32** (16):3493-3500
- [14] Zampella G, Fantucci P, Gioia L D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(31):10909-10917
- [15] Clark R J. *Inorg. Chem.*, **1964**,**3**(10):1395-1398
- [16] Bramley R, Figgis B N, Nyholm R S. *Trans. Faraday Soc.*, **1962**,**58**:1893-1896
- [17] Muetterties E L, Mahler W, Schmutzler R. *Inorg. Chem.*, **1963**,**2**(3):613-618
- [18] Berry R S. *J. Chem. Phys.*, **1960**,**32**(3):933-938
- [19] Haas H, Sheline R K. *J. Chem. Phys.*, **1967**,**47** (8):2996-3021
- [20] Mahnke H, Clark R J, Rosanske R, et al. *J. Chem. Phys.*, **1974**,**60**(8):2997-3004
- [21] Mahnke H, Clark R J, Sheline R K, et al. *J. Chem. Phys.*, **1977**,**66**(11):4822-4826
- [22] Nathanson G, Gitlin B, Rosan A M, et al. *J. Chem. Phys.*, **1981**,**74**(1):361-369
- [23] Therien M J, Ni C L, Anson F C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**,**108**(14):4037-4042
- [24] Keiter R L, Keiter E A, Hecker K H, et al. *Organometallics*, **1988**,**7**(12):2466-2469
- [25] Allcock H, Therient M, Troglor W, et al. *Inorg. Synth.*, **1989**, **25**:151-156
- [26] Brunet J J, Commenges G, Kindela F B, et al. *Organometallics*, **1992**,**11**(3):1343-1350
- [27] Nayak S K, Burkey T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(14): 6391-6397
- [28] Frenking G, Wichmann K, Golla W, et al. *Organometallics*, **2002**,**21**(14):2921-2930
- [29] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [30] Wu H S, Guo C H, Jia J, et al. *ChemPhysChem*, **2013**,**14** (17):3902-3905
- [31] Bielinski E A, Förster M, Zhang Y, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(4): 2404-2415
- [32] Zhang Z, Li Q S, Xie Y M, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(5): 1974-1988
- [33] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. *J. Chem. Phys.*, **1985**,**83**(2):735-746
- [34] TIAN Zhen-Ning(田真宁), XU Xuan(许旋). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2008**,**24**(8):1481-1486
- [35] Wang W, Weitz E. *J. Phys. Chem. A*, **1997**,**101** (12):2358-2363
- [36] Gonzalez-Blanco O, Branchadell V. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**(2):778-783
- [37] Angelici R J, Siefert E E. *J. Organomet. Chem.*, **1967**,**8**(2): 374-376
- [38] Lewis K E, Golden D M, Smith G P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**,**106**(14):3905-3912
- [39] Radius U, Bickelhaupt F M, Ehlers A W, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**(5):1080-1090
- [40] Goumans T, Andreas W, Marc C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(12):3558-3567