

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

含平面配位碳的过渡金属烃配合物 M_nH_nC 密度泛函理论研究李思殿^{1,*} 郭巧凌² 苗常青¹ 任光明¹(¹忻州师范学院化学系, 材料科学研究所, 山西 忻州 034000; ²太原师范学院化学系, 太原 030001)

摘要: 用密度泛函理论研究了含平面配位碳中心的过渡金属配合物 M_nH_nC ($n=4$, $M=Ni, Pd, Pt$; $n=5$, $M=Cu, Ag, Au$) 的结构和稳定性, 发现平面四配位碳满足八隅律规则, 而平面五配位碳与过渡金属配体形成部分离子键. 同时讨论了形成含两个或多个平面四配位碳中心的链状配合物 $M_{2n+2}H_{2n+2}C_n$ 的可能性.

关键词: 密度泛函理论; 平面配位碳; 过渡金属烃; 几何结构; 电子结构

中图分类号: O641

Investigation on Transition-Metal Hydrometal Complexes M_nH_nC with Planar Coordinate Carbon Centers by Density Functional TheoryLI Si-Dian^{1,*} GUO Qiao-Ling² MIAO Chang-Qing¹ REN Guang-Ming¹(¹Institute of Materials Science, Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, Shanxi Province, P. R. China; ²Department of Chemistry, Taiyuan Teachers College, Taiyuan 030001, P. R. China)

Abstract: Planar coordinate carbon-centered transition-metal hydrometal complexes M_nH_nC ($M=Ni, Pd, and Pt$ for $n=4$, and $M=Cu, Ag, and Au$ for $n=5$) were predicted to be stable species by density functional theory. The result showed that the planar tetracoordinate carbon centers in M_4H_4C systems followed the octet rule while the planar pentacoordinate carbon centers in M_5H_5C form partially ionic bonds with their transition metal ligands. The possibility to form one-dimensional $M_{2n+2}H_{2n+2}C_n$ or multi-dimensional chains containing double or multi planar tetracoordinate carbons was also investigated.

Key Words: Density functional theory; Planar coordinate carbon; Transition-metal hydrometal; Geometrical structure; Electronic structure

Hoffmann 等^[1]于 1970 年首次提出平面四配位碳(ptC)的概念(D_{4h} CH_4), Schleyer 等^[2]在三十年后设计了平面六配位碳(D_{6h} B_6C^{2-})和平面五配位碳(C_{2v} $B_3C_2H_2C$)^[3]结构. 近年来, Wang 等^[4]采用阴离子光电电子能谱和密度泛函(DFT)方法确认了气相中平面四配位碳 (Al_4C^{2-}) 及平面四配位硅和锗的存在(MAI_4 , $M=Si, Ge$)^[4]. 这些进展丰富了人们对碳立体化学的认识, 开辟了碳化学研究的新领域. 利用碳烃 C_nH_n 和过渡金属烃 M_nH_n ^[5]的相似性, 2004 年, 本课题组提出第一过渡系金属烃 M_nH_n (hydrometals)配位的平面四配位碳 (M_4H_4C , $M=Cu, Ni$)^[6] 和五配位碳

(Cu_5H_5C)^[7], 将单环过渡金属烃作为配体引入碳的配位化学. 本文采用密度泛函理论方法研究第二和第三过渡系金属烃配位的平面四配位碳(M_4H_4C , $M=Pt, Pd$)和平面五配位碳(M_5H_5C , $M=Ag, Au$)系列化合物的几何构型和电子性质, 并与相应第一过渡系元素化合物进行对比, 为该系列化合物 M_nH_nC ($n=4, 5$)进一步的理论和实验研究奠定基础.

1 理论方法

由于目前第二和第三过渡系元素缺乏严格的 Gaussian 基组, 在 DFT-B3LYP 密度泛函计算过程

Received: September 11, 2006; Revised: December 6, 2006; Published on Web: April 21, 2007.

*Corresponding author. Email: lisidian@yahoo.com; Tel: +86350-3048202.

国家自然科学基金(20573088)资助项目

中,对非金属元素选择 6-31+G(*d,p*) 基组,对过渡金属使用 Lan12dz 赝势基组^[8](标记为 B3LYP/6-31+G(*d,p*)/Lan12dz 方法).对第一过渡系元素化合物的对比研究表明,DFT-B3LYP 方法计算结果对基组选择并不敏感,基组选择不同产生的差别不影响对优化结果的定性结论.例如,在 B3LYP/6-31+G(3*df,p*) 水平上对 D_{4h} $\text{Ni}_4\text{H}_4\text{C}$ 的计算键长为 $r_{\text{Ni-Ni}}=0.2469$ nm, $r_{\text{Ni-C}}=0.1746$ nm, $r_{\text{Ni-H}}=0.1645$ nm,最低振动频率为 $\nu_{\text{min}}=100$ cm^{-1} ,而采用 6-31+G(*d,p*)/Lan12dz 赝势基组,相应键长仅略有增加: $r_{\text{Ni-Ni}}=0.2479$ nm, $r_{\text{Ni-C}}=0.1753$ nm, $r_{\text{Ni-H}}=0.1647$ nm,最低振动频率为 $\nu_{\text{min}}=98$ cm^{-1} .这为本文采用赝势基组对重过渡金属化合物进行研究的可靠性提供了依据.本文中自然轨道(NBO)分析、零点能计算和自然电荷计算与频率分析同步完成.图 1 和表 1 列出了第二和第三过渡系金属羰基配位的平面四配位碳和平面五配位碳化合物的几何构型和电子性质,并与第一过渡系相应化合物进行对比,图 2 比较了 $\text{C } 2p_z$ 轨道参与的离域分子轨道在 D_{4h} $\text{Pt}_4\text{H}_4\text{C}$ 和 D_{5h} $\text{Au}_5\text{H}_5\text{C}$ 体系中的不同情形.本文计算使用 Gaussian 03 程序^[8].

2 结果与讨论

具有 D_{4h} 对称性的过渡金属羰基 $\text{M}_4\text{H}_4(\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt})$ 本身是不稳定结构^[6].但如图 1 和表 1 所示,当在其正方形中心引入平面四配位碳,形成中心占位的 D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{C}$ 配合物时,体系在能量上得到稳定;优化结果表明,含有平面四配位硼和平面四配位氮的等电子体系 D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{B}^-$ 和 D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{N}^+$ 也是稳定结构.当初始结构中中心原子离开配体平面(C_{4v})或完全取消对称性限制(C_1)时,优化过程中这些低对称性结构均自动转化为具有更高对称性的 D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{X}(\text{X}=\text{C, B, N})$ 结构,以在最大程度上满足中心 C、B 或 N 的

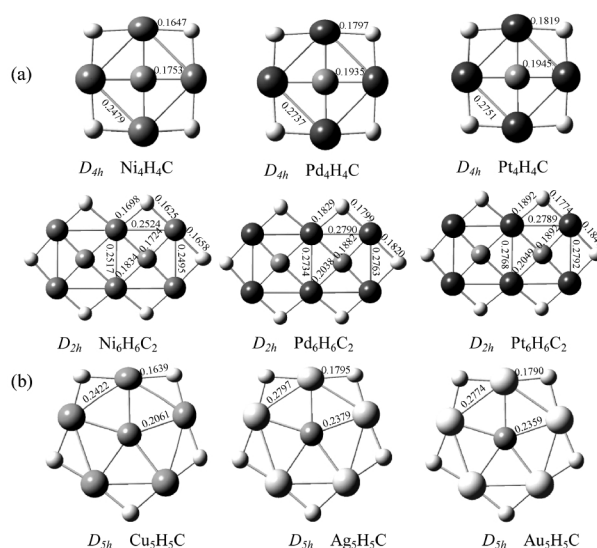


图 1 D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{C}$ 和 D_{2h} $\text{M}_6\text{H}_6\text{C}_2(\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt})$ (a)与 D_{5h} $\text{M}_5\text{H}_5\text{C}(\text{M}=\text{Cu, Ag, Au})$ (b) 的 DFT 优化结构

Fig.1 DFT structures of D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{C}$ and D_{2h} $\text{M}_6\text{H}_6\text{C}_2(\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt})$ (a) and D_{5h} $\text{M}_5\text{H}_5\text{C}(\text{M}=\text{Cu, Ag, Au})$ (b) Bond lengths (nm) are indicated.

平面配位成键要求,而四面体立体构型在能量上极不稳定(例如, T_d $\text{Ni}_4\text{H}_4\text{C}$ 正四面体比 D_{4h} $\text{Ni}_4\text{H}_4\text{C}$ 平面正四边形在能量上高约 5.68 eV).广泛优化搜索表明, D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{X}$ 是体系的全局极小,形成平面四配位 C、B 或 N 对配合物产生了有效的稳定化作用.例如,在 $\text{Pd}_4\text{H}_4(\text{D}_{4h})+\text{C}=\text{Pd}_4\text{H}_4\text{C}(\text{D}_{4h})$ 配位反应过程中,体系的热力学量变化均为较大的负值: $\Delta E=-803.5$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H=-804.2$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G=-799.4$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.有趣的是,两个 D_{4h} $\text{M}_4\text{H}_4\text{C}$ 单体可以进一步脱氢,形成含双 ptC 中心的 D_{2h} $\text{M}_6\text{H}_6\text{C}_2$ 平面结构(参见图 1a),它们也是体系的稳定极小,而含有三个或四个 ptC 中心的 $\text{M}_{2n+2}\text{H}_{2n+2}\text{C}_n$ 则呈略微弯曲的 C_{2v} 一维链状结构.这种一维结构可能进一步延伸,形成一维链状或多维网状结构.

表 1 在 DFT-B3LYP/6-31+G(*d,p*)/Lan12dz 水平上计算 $\text{M}_n\text{H}_n\text{C}_m$ 的结构参数

Table 1 The structure parameters of $\text{M}_n\text{H}_n\text{C}_m$ calculated at DFT-B3LYP/6-31+G(*d,p*)/Lan12dz

$\text{M}_n\text{H}_n\text{C}_m$	Symmetry	$\nu_{\text{min}}/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$	$q_{\text{C}}/ e $	$q_{\text{M}}/ e $	WBI_{C}	$\text{WBI}_{\text{C-M}}$
$\text{Ni}_4\text{H}_4\text{C}$	D_{4h}	98	-5.86	3.08	-0.60	+0.49	3.63	0.76
$\text{Pd}_4\text{H}_4\text{C}$	D_{4h}	61	-6.78	3.52	-0.52	+0.41	3.54	0.71
$\text{Pt}_4\text{H}_4\text{C}$	D_{4h}	50	-6.97	3.46	-0.54	+0.37	3.74	0.82
$\text{Ni}_6\text{H}_6\text{C}_2$	D_{2h}	38	-6.33	2.79	-0.57	+0.51; +0.50	3.59	0.15; 0.86
$\text{Pd}_6\text{H}_6\text{C}_2$	D_{2h}	33	-6.78	2.94	-0.49	+0.43; +0.40	3.48	0.46; 0.82
$\text{Pt}_6\text{H}_6\text{C}_2$	D_{2h}	35	-6.97	3.26	-0.55	+0.41; +0.40	3.68	0.53; 0.95
$\text{Cu}_5\text{H}_5\text{C}$	D_{5h}	46	-5.42	1.94	-1.88	+0.78	2.41	0.33
$\text{Ag}_5\text{H}_5\text{C}$	D_{5h}	37	-5.11	1.81	-1.66	+0.70	2.24	0.28
$\text{Au}_5\text{H}_5\text{C}$	D_{5h}	37	-5.08	1.91	-1.70	+0.61	2.32	0.35

WBI_{C} : total Wiberg bond of carbon centers; $\text{WBI}_{\text{C-M}}$: the bond order of C—M interactions.

根据表 1 的自然电荷计算结果, D_{4h} M_4H_4C 和 D_{2h} $M_6H_6C_2$ 体系中 ptC 中心携带 $-0.49|e|$ - $-0.60|e|$ 的负电荷, 过渡金属配体具有 $+0.37|e|$ - $+0.51|e|$ 的正电荷, 而处于桥连位置的氢大约承担 $+0.30|e|$ 的正电荷, 整个配合物呈现负-正-负交错的环状电荷分布. 平面四配位碳的总 Wiberg 键级 (WBI_C) 为 3.48-3.74, 符合八隅律共价成键要求, 其中碳与过渡金属配体间的键级 (WBI_{C-M}) 为 0.71-0.95 (含双平面四配位碳的体系另有两个较弱的键 (WBI_{C-M}) 为 0.46-0.53). 值得指出的是, C-H 之间也有较弱的成键 (WBI_{C-H} 为 0.14-0.17), 整个体系尚存在由于轨道离域作用形成的涉及中心碳及其过渡金属配体的多中心键. 这些体系具有稳定的波函数、负的最高占据轨道能 (负的 E_{HOMO}) 和较大的 HOMO-LUMO 能隙 (ΔE_{gap} 为 2.79-3.52 eV), 进一步支持体系的稳定性. 以上结果与我们在第一过渡系金属炔体系 Ni_4H_4X 观察到的情形类似^[6], 说明在周期表中同族的 Ni、Pd、Pt 对平面碳具有类似的配位性质, 这一性质对过渡金属催化材料和储碳材料研究具有重要意义.

图 1 (b) 和表 1 表明, 含有平面五配位碳的 D_{5h} Ag_5H_5C 和 D_{5h} Au_5H_5C 与 D_{5h} Cu_5H_5C ^[7] 具有类似的正五边形结构和电子性质. 与 D_{4h} M_4H_4C 相比, D_{5h} M_5H_5C 系列具有较小的 HOMO-LUMO 能隙 (ΔE_{gap} 为 1.81-1.94 eV), 碳的总键级也比较低 (WBI_C 为 2.32-2.41), 而碳中心携带的负电荷 ($q_C = -1.66|e|$ - $-1.88|e|$) 却大大增加, 相应过渡金属配体具有较高的正电荷 (q_M 为 $+0.61|e|$ - $+0.78|e|$). 这些情况表明, D_{5h} M_5H_5C 体系中平面五配位碳与过渡金属配体的成键体现部分离子键性质. 金属配体 (Cu, Ag, Au) 向碳配位中心发生了有效的电荷转移.

NBO 分析表明, 体系电荷分布的显著差异源于其不同的轨道成键作用. 例如, D_{4h} Pt_4H_4C 中平面四配位碳的电子构型为 $C[He]2s^{1.42}2p_x^{1.19}2p_y^{1.19}2p_z^{0.70}$, D_{2h} $Pt_6H_6C_2$ 中两个等价平面四配位碳的电子构型为 $C[He]2s^{1.46}2p_x^{0.67}2p_y^{1.17}2p_z^{1.20}$, 而在 D_{5h} Au_5H_5C 中平面五配位碳的电子构型为 $C[He]2s^{1.93}2p_x^{0.90}2p_y^{0.90}2p_z^{1.92}$. 显然, 平面五配位碳的 $2p_z^{1.92}$ 轨道几乎是碳独用的孤对电子. 图 2 轨道分布也清楚地表明, D_{5h} Au_5H_5C 体系的最高占据轨道 (HOMO) 以 $C 2p_z^{1.92}$ 孤对电子为主体成份, 其中 C 中心的 $2p_z$ 轨道与配体 Au 的 $5d_{xz}$ (或 d_{yz}) 轨道位相

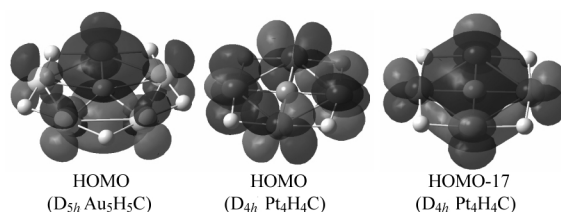


图 2 D_{5h} Au_5H_5C 与 D_{4h} Pt_4H_4C 部分轨道图比较
Fig.2 Comparison of the orbital pictures of D_{5h} Au_5H_5C and D_{4h} Pt_4H_4C

相反, 不符合轨道对称性匹配要求; 而 D_{4h} Pt_4H_4C 体系的 HOMO 轨道为纯的配体 Pt $5d_{xz}$ (或 d_{yz}) 原子轨道间位相相反的组合方式, 与分子平面垂直的 $C 2p_z^{0.70}$ 轨道直接参与的是体系的内层共价轨道 HOMO-17. 该轨道由于 $C 2p_z$ 与配体的 $5d$ (或 d_{yz}) 位相相同, 对称性匹配, 有利于实现最大轨道重叠, 因而成为能量更低的内层轨道.

3 结论

(1) 单环过渡金属炔 M_4H_4 ($M=Ni, Pd, Pt$) 及 M_5H_5 ($M=Cu, Ag, Au$) 在几何与电子结构两方面与平面配位碳中心良好匹配, 可以形成含平面配位碳的系列配合物 M_nH_nC ; (2) M_4H_4C 中平面四配位碳满足八隅律共价成键要求, 而 M_5H_5C 中平面五配位碳与配体的成键具有部分离子键性质; (3) 含有多个平面四配位碳的 $M_{2n+2}H_{2n+2}C_n$ 体系可能形成一维或多维链状结构, 构成含有平面配位碳的新颖材料.

References

- Hoffmann, R.; Alder, R. W.; Wilcox, Jr. C. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, **92**: 4992
- Exner, K.; Schleyer, P. V. *Science*, **2000**, **290**: 1937
- Wang, Z. X.; Schleyer, P. V. *Science*, **2001**, **292**: 2465
- Wang, L. S.; Boldyrev, A. I.; Li, X.; Simons, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 7681;
Li, X.; Wang, L. S.; Boldyrev, A. I.; Simons, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 6033
- Athanassios, C. T.; Constantinou, A. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 1136
- Li, S. D.; Ren, G. M.; Miao, C. Q.; Jin, Z. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**: 1371
- Li, S. D.; Miao, C. Q.; Ren, G. M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 2232
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 03, Revision A. 1. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003