

茂金属配合物 $[(eat^5-C_5H_4R)Mo(CO)_3]_2$ ($R: SiMe_3, Si_2Me_5$) 的电子结构研究*

邝代治^{a**}, 冯泳兰^a, 许金生^a, 王剑秋^a, 张复兴^a, 周秀中^b

(a. 衡阳师范学院化学系, 衡阳 421008; b. 南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 运用 G98W 采用 Lanl2dz 基组对茂金属配合物 $[(eat^5-C_5H_4R)Mo(CO)_3]_2$ ($R: SiMe_3, Si_2Me_5$) 进行从头算研究, 探讨配合物结构单元的稳定性、分子轨道能量、原子净电荷布居规律, 以及一些前沿分子轨道的组成特征等, 结果表明, 标题配合物结构在能量上是稳定的, 作为结构单元而存在。

关键词: 茂金属配合物; 从头计算; 电子结构

中图分类号: O641.12+1 文献标识码: A

Study on Electronic Structure of Metallocene

$[(eat^5-C_5H_4R)Mo(CO)_3]_2$ ($R: SiMe_3, Si_2Me_5$)^{*}

Kuang Daizhi^{a**}, Feng Yonglan^a, Xu Jinsheng^a, Wang Jianqiu^a, Zhang Fuxing^a, Zhou Xiuzhong^b

(a. Department of Chemistry, Hengyang Normal University, Hengyang 421008;

b. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Electronic structures and properties of metallocene $[(eat^5-C_5H_4R)Mo(CO)_3]_2$ ($R: SiMe_3, Si_2Me_5$) have been calculated by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. The stabilities of the complexes, some frontier molecular orbital energies, the populations of the atomic net charges in these complexes and the composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. The results show that the structure units of the title complexes are energetically stable and they may exist as building blocks. Some results obtained may be useful as references for the synthesis of metallocene complexes and the analysis of the molecular assembly.

Key words Metallocene, *ab initio*, Electronic structure

1 引言

利用三羰基环戊二烯基钼负离子 $[Mo(eat^5-C_5H_5)(CO)_3]^-$ 与 HAc 反应形成含 Mo-H 的配合物^[1], 再经氧化偶联, 或环戊二烯与 $Mo(CO)_6$ 直接反应形成含 Mo-Mo 键的标题族配合物, 具有丰富的反应性和新颖的结构特征, 是金属有机化学中一

个活跃的研究领域^[2,3]. 我们在以前的研究中^[4-6], 将三甲硅基或五甲二硅基引上茂环后, 验证了这些反应特性, 三羰基三甲硅基(或五甲二硅基)环戊二烯基钼负离子表现出亲核性能, 引起我们的兴趣. 随着研究的深入, 有很多实验现象需要从电子结构的理论角度加以分析, 从而进一步指导实践. 量子化学方法研究配合物的电子结构, 受到人们的重

* 湖南省自然科学基金(00JJY2010)和湖南省教育厅重点(00A004)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn 收稿日期: 2002-03-12; 修回日期: 2002-05-13.

视^[7-10]. 然而, 由于 *eta* 配键比一般 σ 配键化合物的结构更为复杂^[11,12], 又由于钼负离子和 Mo-H 化合物均为不稳定的活性体, 迄今未能分离获得其分子或离子的结构信息, 因此, *eat*⁵-C₃H₅ 与金属 Mo 配合物的理论研究困难, 它们的电子结构与成键特征报道不多^[13]. 为了探讨其电子结构和反应性能, 本工作用量子化学方法探讨其能量、电荷分布和成键特征, 为茂金属配合物的合成、分子组装分析提供理论参考.

2 研究方法

运用 G98W^[14] 量子化学程序, 在 RHF/LanL2dz 基组水平进行计算和分子轨道成份分析, 其中 LanL2dz 基组是有效核芯势 (ECP) 和价层双 ζ 基组, 配合物 [(*eat*⁵-C₅H₄R)Mo(CO)₃]₂ (R: (1) SiMe₃, (2) Si₂Me₅) 结构单元取晶体结构的原子坐标^[4,6], 为节省机时, 分子按对称处理. 对于 *eat*⁵-环戊二烯 Mo 配合物 (1) 结构计算, 涉及 29 个原子、182 个原子基函、464 个初始高斯函数, 其中 61 个为占据轨道, 配合物 (2) 结构计算, 涉及 38 个原子、220 个原子基函、550 个初始高斯函数, 其中 72 个为占据轨道. 图 1 为配合物 (1) 和 (2) 的原子计算编号. 全部计算在 P4 计算机上完成.

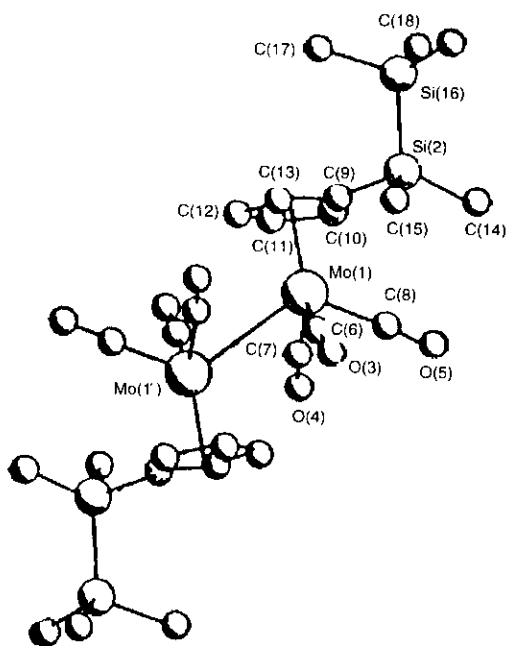


图 1 结构 (1) 和 (2) 计算的分子模型

Fig. 1 The calculation models of complexes (1) and (2)

3 结果与讨论

3.1 能量和成键特征分析

配合物结构整体上稳定性与前沿分子轨道能量有着密切关系, 计算得到标题化合物体系的总能量为 $E_{(1)} = -719.0253$ a. u., $E_{(2)} = -801.8813$ a. u., 前沿占据轨道 HOMO 的能量分别为 -0.3035 a. u. 和 -0.0858 a. u., LUMO 的能量分别为 0.0666 和 0.0697 a. u., 两者的前沿轨道间的能量间隙分别为 0.3701 和 0.15551 a. u.. 从体系能和占据前沿轨道的能量表明, 两配合物的基态具有一定的稳定性. 从氧化还原或电荷转移的分析, 占据前沿轨道能为绝对值较大的负值, LUMO 轨道能为正值, $|\varepsilon_{\text{HOMO}}|$ 越大, 说明从 HOMO 上电离一个电子越困难, 因此, 配合物 (1) 失电子较难, 配合物 (2) 虽占据轨道能级均为负值, 但 HOMO 为绝对值较小的负值, 且它的 LUMO 能级较低, 因此, 配合物 (2) 得失电子较容易, 两者相比 (1) 比 (2) 的基态稳定.

为探索标题配合物的电子结构与成键特征, 对配合物分子轨道进行分析, 用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化. 把配合物原子分为六部分: ① Mo 原子; ② Si 原子; ③ 羰基 O 原子; ④ 羰基碳原子 C (I); ⑤ 茂环碳 α (II); ⑥ 甲基碳 α (III). 前线占有轨道和未占有轨道各取 10 个, 计算结果见表 1、表 2 和图 2、图 3. 显示配合物的成键特征: 茂环具有良好的共轭离域性, 中心 Mo 原子通过 d 轨道与茂环形成配键, 与羰基之间形成 σ 键, 羰基碳-氧形成 σ 键和 π 键, 在配合物 (1) 的 HOMO 轨道中, 钼原子轨道成份占 45.10%, 并且主要集中于 d 轨道 (37.06%), 占了钼原子轨道贡献的 82.17%; 配合物 (2) 的 HOMO 轨道中, 钼原子轨道成份占更大 (68.48%), 也主要集中于 d 轨道 (62.36%), 占了钼原子轨道贡献的 91.06%, 是配合物的活性部位, 即化学反应或催化作用的敏感区, 表现出丰富的反应性^[5]; 两配合物羰基碳和氧原子对 HOMO 的贡献相似, 分别约占有 12% 和 8%, Si(1) 和甲基碳对 HOMO 的贡献在配合物 (1) 和 (2) 中分别只占有 1% ~ 2% 和小于 1%, 这表明茂环和羰基与钼形成的 *eat*⁵-配合物主要通过配键形成的化合物. 未占轨道的电子云更集中在 Mo 原子上, 并在较深轨道也有较大体现, 主要由 Mo 与配体的 p 轨道构成的 $d-p^*$ 轨道成份组成, s 成份也很少; 在最低未占轨道,

表 1 分子轨道组成(%) (HF/Lan12dz)

Table 1 The calculated some frontier molecular orbitals composition of complex at Lan12dz level

MO	$\varepsilon/\text{a. u.}$	Mo	Si	O	$\alpha(\text{I})$	$\alpha(\text{II})$	$\alpha(\text{III})$
$[(\text{eat}^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{M}(\text{CO})_3]_2(1)$							
52	-0.5550	0.31	0.23	0.66	0.99	35.41	36.75
53	-0.5387	26.11	0.41	2.00	6.46	60.40	2.91
44	-0.4625	1.95	12.27	0.20	0.42	63.23	17.52
45	-0.4467	3.08	12.75	0.19	0.29	9.34	65.85
56	-0.4266	0.88	13.76	0.07	0.46	8.71	67.12
57	-0.3948	42.13	0.74	4.95	3.13	41.51	5.72
58	-0.3650	21.41	0.72	1.98	15.82	52.50	5.96
59	-0.3421	69.11	0.36	17.15	5.83	6.48	0.66
60	-0.3395	69.45	0.54	15.63	4.31	8.93	0.87
61HOMO	-0.3035	45.10	1.63	7.93	11.40	31.81	1.44
62LUMO	0.0666	81.16	2.18	1.05	6.06	8.19	0.53
63	0.0748	79.21	2.28	1.99	9.09	6.29	0.57
64	0.0827	84.05	3.46	0.62	2.16	8.68	0.48
65	0.0957	53.86	0.45	9.48	23.29	11.65	0.27
66	0.1137	14.00	1.15	11.62	33.55	36.88	2.04
67	0.1206	33.63	1.52	7.35	33.91	21.86	1.22
68	0.1288	38.40	0.66	11.51	31.19	16.48	0.37
69	0.1498	47.77	0.87	5.10	22.83	17.88	3.99
70	0.1583	62.80	2.86	2.61	15.27	8.01	7.12
71	0.1660	28.14	6.24	2.78	10.08	45.24	6.40
$[(\text{eat}^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2(2)$							
63	-0.4631	2.62	14.85	0.13	0.65	57.63	20.24
64	-0.4409	0.11	15.00	0.01	0.09	5.10	70.04
65	-0.4234	0.25	13.18	0.05	0.03	8.59	70.08
66	-0.4151	0.09	11.87	0.01	0.02	1.78	77.84
67	-0.3900	10.41	20.66	1.23	3.72	44.82	15.31
68	-0.3665	20.21	0.23	1.97	12.31	63.03	0.33
69	-0.3435	30.75	19.49	6.07	6.23	21.27	13.90
70	-0.3261	62.92	3.45	14.64	4.72	11.48	2.27
71	-0.3217	45.93	15.90	11.63	3.34	14.19	7.72
72HOMO	-0.0858	68.48	0.82	8.04	11.88	10.36	0.17
73LUMO	0.0697	80.99	1.93	0.99	6.52	7.92	0.82
74	0.0768	81.38	2.18	1.39	8.32	5.35	0.68
75	0.0855	83.08	3.79	0.56	1.91	9.08	0.75
76	0.1001	48.92	0.45	11.93	25.57	11.94	0.39
77	0.1193	8.63	5.58	9.91	23.57	45.31	6.00
78	0.1269	25.84	3.08	6.97	34.68	25.25	3.15
79	0.1309	36.49	2.63	8.95	22.08	24.86	2.89

续表 1.

MO	$\epsilon/a. u.$	Mo	Si	O	$\alpha(I)$	$\alpha(II)$	$\alpha(III)$
80	0.1560	46.18	4.83	4.07	20.85	11.76	10.48
81	0.1582	22.48	17.72	3.03	12.05	17.57	24.20
82	0.1638	56.78	6.67	2.13	11.91	10.95	10.42

表 2 配合物(1)的前线分子轨道中各原子轨道的布居

Table 2 The populations of various atomic orbitals in frontier molecular orbitals for complex(1)

	Mo			Si		O		$\alpha(1)$		$\alpha(2)$		$\alpha(3)$	
	s	p	d	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p
[(<i>eat</i> ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₃)Mo(CO) ₃] ₂ (1)													
H	2.77	5.27	37.06	1.23	0.39	0.10	7.83	6.72	4.68	1.06	30.75	0.62	0.82
L	2.34	77.00	1.82	1.58	0.60	0.16	0.89	0.44	5.62	2.39	5.80	0.14	0.39
[(<i>eat</i> ⁵ -C ₅ H ₄ Si ₂ Me ₅)Mo(CO) ₃] ₂ (2)													
H	3.17	2.95	62.36	0.57	0.25	0.14	7.90	7.63	5.93	1.07	9.29	0.12	0.04
L	1.75	77.51	1.73	1.06	0.87	0.14	0.85	0.38	5.86	2.54	5.38	0.33	0.48

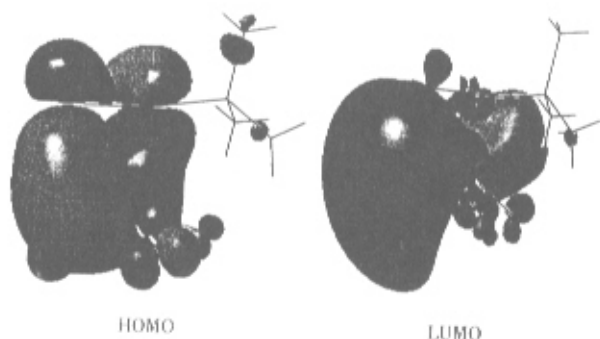


图 2 配合物(1)的前沿分子轨道示意图

Fig. 2 The schematic diagram of frontier MO for complex(1)

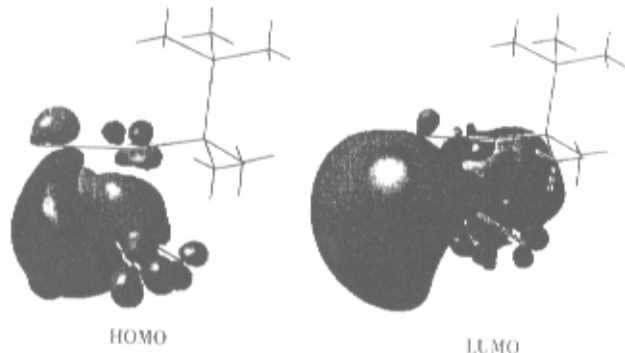


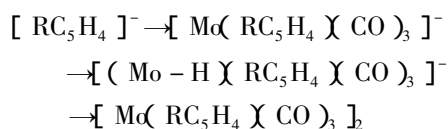
图 3 配合物(2)的前沿分子轨道示意图

Fig. 3 The schematic diagram of frontier MO for complex(2)

电子云发生了一些变化,羰基 CO 和茂环的电子云对 LUMO 的贡献明显减小,甲基碳和硅原子变化较少,钼原子的贡献明显增加,表明配合物的从基态向激发态电子转移时,是将茂环和羰基的电荷向中心钼原子转移,钼原子的电荷由 d 轨道向 p 轨道转移.

3.2 电子结构布居分析

标题配合物经环戊二烯负离子[Me₃SiC₅H₄]⁻或[Me₅Si₂C₅H₄]⁻和三羰基三甲硅基(或五甲二硅基)环戊二烯基钼负离子[Mo(Me₃SiC₅H₄)₂(CO)₃]⁻或[Mo(Me₅Si₂C₅H₄)₂(CO)₃]⁻两种活性中间体反应而合成(R : SiMe₃, Si₂Me₅):



为了探讨电荷转移,在同一条件下计算了活性体的电子结构.现在以 R = Si₂Me₅ 为例讨论,配体[Me₅Si₂C₅H₄]⁻的主要的原子电荷布居为: $\alpha(10)$, -0.2925; $\alpha(11)$, -0.2786; $\alpha(12)$, -0.2625; $\alpha(13)$, -0.2423; $\alpha(9)$, -0.2863; Si(2) 0.6812; Si(16) 1.0321, 表明环碳原子的电荷密度较大且分布均衡,茂环形成较好的 π_5^6 共轭体系,硅烷通过 Si(2)- $\alpha(9)$ Si(2) $3p^{0.75}4p^{0.02}$ $\alpha(9)$ $2p^{1.03}3p^{0.01}$ 的 $\alpha(9)$ 电子离域向茂环给电,硅烷充当供电基,富有负电荷的碳环再净得 0.3622 个电子,使负电荷更集中于“环腔”而具较强的配位能力.当该负离子与 Mo(CO)₆ 形成 [Mo(Me₅Si₂C₅H₄)₂(CO)₃]⁻ 后,整个电荷发生有趣的变化: Mo 0.1677; Si(2) 1.2165; Si(16) 1.3412; $\alpha(3)$, -0.3896; $\alpha(4)$, -0.3826;

$\alpha(5)$, -0.3837 ; $\alpha(6)$, 0.1996 ; $\alpha(7)$, 0.1510 ; $\alpha(8)$, 0.1499 ; $\alpha(10)$, -0.3751 ; $\alpha(11)$, -0.4666 ; $\alpha(12)$, -0.3596 ; $\alpha(13)$, -0.3241 ; $\alpha(9)$, -0.3198 . 可见, 在此负离子中, 三个羰基碳、中心钼原子和硅原子荷正电, 羰基的氧原子和茂环碳荷负电, 并且在茂环上的电荷比反应前电荷密度更大, 表明化合物的成键特征是通过离域键将硅烷的电荷进一步转向茂环, 羰基的电子通过 Mo 原子的 d 轨道流向茂环, 中心钼原子担负着电子转移的中介作用. 电荷平衡结果, 钼荷正电, 钼原子具有弱亲电性能, 若钼负离子与 HAc 反应形成含 Mo-H 键化合物, 它们通过 Mo-H 键 $[Md(5s^{0.34}4d^{5.94}5p^{0.03}5d^{0.04})+H(1s^{1.23})]$ 将电子反馈到 H 原子上, 使钼和氢均荷负电(Mo , -0.0497 ; H , -0.0736), 在 Mo-H 化合物中, Mo

的电荷密度增大可能是发生氧化偶联形成含 Mo-Mo 键标题族化合物的基础. 钼负离子通过氧化偶联成标题配合物后, 电荷布居虽类似于钼负离子, 但又发生一些变化, 羰基的电荷通过钼向茂环转移, 茂环电荷又向甲基转移, 负电荷集中在硅甲基上, 结果配体羰基、茂环和中心钼的电荷密度下降, 如表 3 所示. 此时, 钼原子比含 Mo-Cl 键的类似配合物^[15]失去更多电荷, 表现出弱亲核性能.

从以上分析及标题化合物的前沿轨道(图 2、图 3)更清楚化合物的成键特征, 电子布居通过 Mo 原子的桥梁作用发生转移, 电子结构具有良好的离域性. 配位环境影响钼的反应性能, 在钼离子、Mo-H 中间体, 钼原子既可荷负电, 也可荷正电, 既表现出亲核性能, 又可表现出弱亲电性能.

表 3 化合物的电荷布居
Table 5 The atomic charge populations

	(1)	(2)		(1)	(2)		(1)	(2)
Md(1)	0.2019	0.2173	$\alpha(8)$	0.1430	0.1248	$\alpha(15)$	-0.9652	-1.0326
S(2)	1.5084	1.0719	$\alpha(9)$	-0.4579	-0.4336	$\alpha(16)$	-1.0195	—
$\alpha(3)$	-0.2369	-0.2291	$\alpha(10)$	-0.3062	-0.3182	S(16)	—	1.0640
$\alpha(4)$	-0.2599	-0.2452	$\alpha(11)$	-0.2664	-0.2779	$\alpha(17)$	—	-1.0341
$\alpha(5)$	-0.2329	-0.2392	$\alpha(12)$	-0.3109	-0.2962	$\alpha(18)$	—	-1.0303
$\alpha(6)$	0.1575	0.1529	$\alpha(13)$	-0.3018	-0.3303	$\alpha(19)$	—	-1.0310
$\alpha(7)$	0.1521	0.1458	$\alpha(14)$	-1.0523	-1.0258			

参 考 文 献

- [1] Ginlry D S, Bock C R, Wrighton M S. *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **23**: 85
- [2] Brunner H, Peter H. *J. Organomet. Chem.*, 1990, **393**: 401
- [3] Filippou A C, Gruenleitrer W H, Herdtweck E. *J. Organomet. Chem.*, 1977, **23**: 85
- [4] Kuang Daizhi (邝代治), Zhou Xiuzhong (周秀中), Xu Shansheng (徐善生). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1993, **51**: 1035
- [5] Kuang Daizhi (邝代治), Zhou Xiuzhong (周秀中). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1994, **52**: 853
- [6] Kuang Daizhi (邝代治), Zhou Xiuzhong (周秀中). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1995, **53**: 243
- [7] Zheng Kangcheng (郑康成), Kuang Daibin (匡代彬), Wang Juping (王菊平), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 551
- [8] Zheng Kangcheng (郑康成), Chen Zhongning (陈忠宁), Huang Jiaduo (黄加多), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 159
- [9] Zheng Kangcheng (郑康成), Xu Zhitao (许植涛), Chen Zhongning (陈忠宁), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 287
- [10] Zheng Kangcheng (郑康成), Huang Jiaduo (黄加多), Nao Shucui (毛淑才), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 697
- [11] Thomas E B, John C L, Joyce E S. *Organometallics*, 2000, **19**: 4915
- [12] Victor S A, Nadine E G, Dennis L L, *et al. Organometallics*, 2000, **19**: 2215
- [13] Cacelli I, Poli R, Quadrelli E A, Rizzo A, Amith K M. *Inorg. Chem.*, 2000, **39**: 517
- [14] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA
- [15] Kuang Daizhi (邝代治), Feng Yonglan (冯泳兰). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) 2002, **18**: 394