

钷杂苯的电子结构及芳香性*

黄一枝, 杨胜勇**, 李象远

(四川大学化工学院, 成都 610065)

摘要: 使用密度泛函理论及片段轨道相互作用分析方法, 研究了典型的钷杂苯的电子结构和芳香性. 结果表明, 钷碳六元环具有较好的环平面性及键的离域性, 占据的钷 d_{xz} 轨道与碳环的 3π 空轨道之间的反馈 π 键相互作用, 使得环上离域 π 电子数满足 Hückel 的 $4n+2$ 规则, 计算的环外质子化学位移、同键反应芳香性稳定化能、绝对硬度和磁化率增量数据均表明钷杂苯具有芳香性.

关键词: 钷杂苯; 电子结构; 芳香性; 密度泛函理论

中图分类号: O641 文献标识码: A

Electronic Structure and Aromaticity of Osmabenzene*

Huang Yizhi, Yang Shengyong**, Li Xiangyuan

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Electronic structure and aromaticity of the typical osmabenzene complex have been investigated with the aid of qualitative fragment orbital interaction analysis and density functional theory calculations. The model osmabenzene has been fully optimized at the B3LYP level. And the results show that the theoretical calculations well reproduce the experimental geometry. The six-membered metallacycle in the osmabenzene keeps very good coplanarity and also the average of bond lengths has been observed, which is the typical characteristic of aromaticity. The valence electron analysis shows that the six-membered metallacycle possesses six delocalized π -electrons due to the back-bonding interaction between the occupied metal d_{xz} -orbital and the empty 3π orbital of the carbon unit, i. e. $d_{xz}(\text{Os})-3\pi(\text{C}_5\text{H}_5^-)$, and therefore obeys the Hückel $4n+2$ rule. The bending away from the carbon unit of the P(phosphine)-Os-P(phosphine) can also enhance the $d_{xz}(\text{Os})-3\pi(\text{C}_5\text{H}_5^-)$ back-bonding and benefit the aromaticity of the metallacycle, which is consistent with the calculated smaller P-Os-P angle. The NMR chemical shift, homodesmotic reaction aromatic stabilization energy (HASE), absolute hardness, susceptibility exaltation of the model osmabenzene as well as benzene and pyridine have been also investigated. The calculated chemical shifts of the ring protons in the metallacycle of the osmabenzene are obviously shifted downfield, which mainly stem from the cyclic current in the metallacycle. And an extreme case is that the two α -Hs, which are nearly close to the osmium, have shifted much more. The change can be attributed primarily to the magnetic anisotropic influences of the adjacent large metal atom. The calculated HASE of the osmabenzene is negative, which demonstrates that the resonance energy exists in the studied system. The calculated absolute hardness of the osmabenzene is 4.43 eV.

Key words Osmabenzene, Electronic structure, Aromaticity, Density functional theory

* Project supported by SRF for ROCS, SEM and the Youth Foundation of Sichuan province.

** Corresponding author, E-mail: syyang@scu.edu.cn Received 17 October 2002; in final form 23 December 2002.

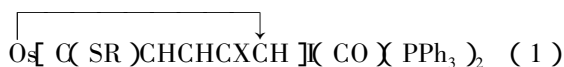
1 引言

传统的杂环化合物,如咪喃、吡啶、噻吩等,都是由非金属杂原子取代碳环上的一个碳氢环节而形成,其共同特点是杂原子以其 p 轨道与碳原子的 p 轨道形成 p-p π 共轭体系。人们对这种 p-p π 共轭体系的电子结构、芳香性及其性质都进行了深入而透彻的研究^[1,2]。但对于过渡金属杂环化合物,即过渡金属取代碳环上的一个碳氢环节而形成的 d-p π 共轭体系研究的还较少。目前,仅有少许过渡金属杂环化合物被合成^[3,4],还未见对于其深入的电子结构理论研究。而对这种 d-p π 共轭体系的深入研究,不仅可以大大地丰富结构化学、金属有机化学的内容,而且对新型催化剂的开发也具有重要的意义。

本工作试图使用密度泛函理论和片段轨道相互作用分析方法^[5]研究典型的过渡金属杂环化合物——钨杂苯的电子结构,阐明过渡金属与碳环之间的轨道相互作用机制,探索其芳香性,并与其它 p-p π 共轭体系芳香化合物进行比较分析。

2 计算模型与方法

目前实验已合成并表征的钨杂苯为^[4,6]:



(R = H, Me; X = H, Br, NO₂)

为了简化计算,我们选择模型钨杂苯 1(图 1)即将配体 PPh₃ 简化为 PH₃,碳环上的取代基用 H 代替)作为研究对象。

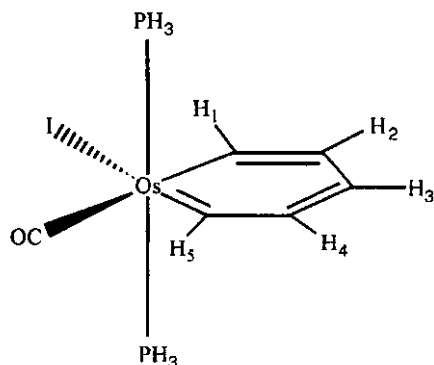


图 1 模型钨杂苯 1

Fig. 1 Model osmabenzene 1

使用 DFT/B3LYP 方法,对 Os、P、I 使用相对论赝势 LANL2DZ^[7],其基组也使用 LANL2DZ,并对 P、I 加极化函数(P: $\xi(d) = 0.34$; I: $\xi(d) =$

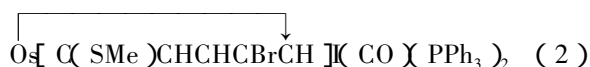
0.266)对 C、H、O、N 使用 6-31G** 基组。计算程序为 Gaussian 98。

本工作所有模型分子的构型优化均未作任何限制,采用全优化方法。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

优化的模型钨杂苯 1 见图 2,图中标出了计算的部分键长和键角数据,为便于比较,也标出了实验所测得的钨杂苯 2 的相应结构参数^[6]。



由图 2 可见,除有较大差异的 P-Os-P 键角之外(理论值:162°,实验值:175°),理论优化结构数据与实验吻合得较好。

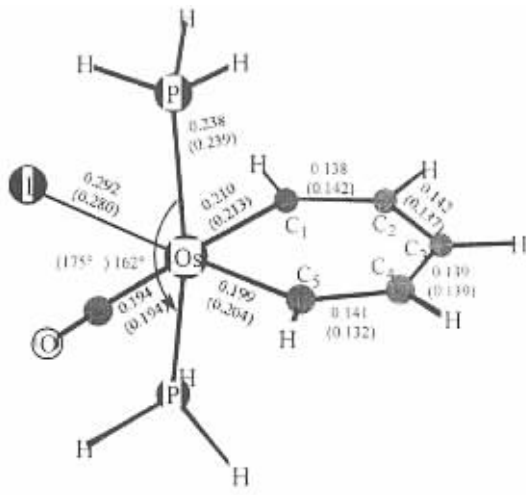


图 2 优化的模型钨杂苯 1 和实验测得的钨杂苯 2 的部分结构参数(括号中),键长 nm,键角(°)。

Fig. 2 Optimized structure with selected structure parameters for the model osmabenzene 1 together with experimental structural parameters of 2 (given in parentheses) Distances: nm, angles: (°)。

计算的钨杂苯 1 中钨碳六员环的结构参数见表 1,六个二面角几乎都为 0°,同时,六员环的六个内角之和为 720°,表明钨碳六员环保持了很好的平面性。钨碳六员环中四个 C-C 键长均介于典型的 C-C 单键(0.154 nm)和 C=C 双键(0.134 nm)^[8]之间,与苯环的 C-C 键长(0.140 nm)^[3]很接近。而 Os-C₁ 和 Os-C₅ 的键长也介于常规的 Os=C 双键(0.190 nm)和 Os-C 单键(0.221 nm)之间(取自对 Os(=CH₂)(CH₃)(CO)(PPh₃)₂ 的优化结果),

这说明钷碳六员环中存在键的离域性,这种键的离域性也可从键级数据得到反映,计算的 $O_s - C$ 键级也介于 $O_s - C$ 单双键(0.464 ~ 1.242)之间,而四个 $C - C$ 键的键级中,除 $C_1 - C_2$ 较大(但也介于

$C - C$ 单键的 1.039 nm 和双键的 2.036 nm 之间),其它三个都与苯环中的 $C - C$ 键级(1.436 nm)^[9] 很接近.钷碳六员环的这种环平面性和键的离域性正是芳香化合物的典型特征.

表1 钷杂苯1中钷碳六员环结构参数的计算值

Table 1 Calculated structural parameters of six-membered metallacycle in osmabenzene 1

Bond length/nm		Bond index		Bond angle/(°)		Dihedral angle/(°)	
$O_s - C_1$	0.210	0.579	$O_s - C_1 - C_2$	129	$O_s - C_1 - C_2 - C_3$	0	
$O_s - C_5$	0.199	0.897	$C_1 - C_2 - C_3$	123	$C_1 - C_2 - C_3 - C_4$	0	
$C_1 - C_2$	0.138	1.608	$C_2 - C_3 - C_4$	126	$C_2 - C_3 - C_4 - C_5$	0	
$C_2 - C_3$	0.142	1.302	$C_3 - C_4 - C_5$	125	$C_3 - C_4 - C_5 - O_s$	0	
$C_3 - C_4$	0.139	1.464	$C_4 - C_5 - O_s$	130	$C_4 - C_5 - O_s - C_1$	0	
$C_4 - C_5$	0.141	1.417	$C_5 - O_s - C_1$	87	$C_5 - O_s - C_1 - C_2$	0	

3.2 定性轨道相互作用

钷杂苯中 $C_5H_5^-$ 单元可看成是负一价的阴离子,即 $C_5H_5^{-[5]}$,因此除去形成碳环骨架的 σ 电子外, $C_5H_5^-$ 单元共有 8 个价电子,其中 4 个电子用来与 O_s 形成 2 个 σ 键,另外 4 个电子则占据 $C_5H_5^-$ 单元的 5 个 $p\pi$ 轨道(由碳的 p 轨道组合形成)中能量较低的 1π 和 2π 轨道(图 3a, b).同时,由于钷杂苯 1 为中性分子,其整体结构可看成是扭曲的 $d^6[O_s(II)]$ 组态的八面体构型络合物,在 $O_s(II)$ 的三个占据的 d 轨道中, d_{xz} 轨道与碳环的 3π 空轨道对称性相同,两者会发生相互作用(以 $d-p\pi$ 反馈键的形式)(图 3c)^[4].这种 $d-p\pi$ 反馈相互作用的结果,使

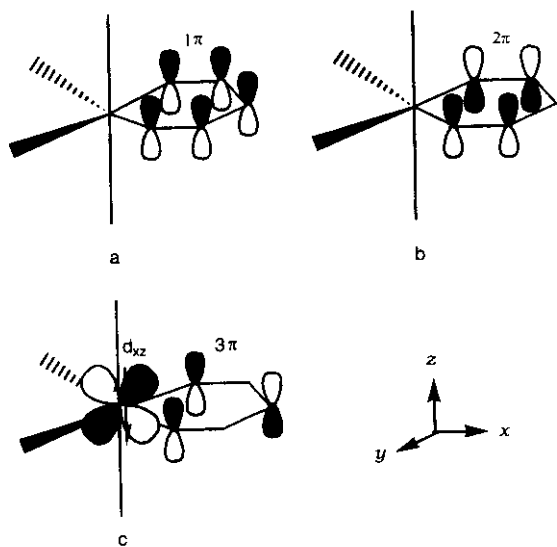


图3 钷杂苯的几个重要轨道

Fig. 3 Several important orbitals in osmabenzene

得钷碳六员环具有 6 个离域的 π 电子,正好满足 Hückel 的 $4n + 2$ 规则.因此,定性的片段轨道分析结果表明钷杂苯具有芳香化合物的电子结构特征.

我们在前面曾提到计算的 $P - O_s - P$ 键角(162°)与实验值(175°)的差异问题,实际上较小的 $P - O_s - P$ 键角能增强 $d_{xz}(O_s) - 3\pi(C_5H_5^-)$ 反馈 π 键相互作用,从而有利于钷杂苯的芳香性和稳定性(图 4)^[9].为验证这一点,我们在保持其它结构参数不变的情况下,将钷杂苯 1 中的 $P - O_s - P$ 键角放大,发现 $O_s - C_1$ 键级几乎没有变化,而 $O_s - C_5$ 键级明显减弱.可见,较小的 $P - O_s - P$ 键角的确有利于增强 O_s 与 $C_5H_5^-$ 之间的相互作用.但实验的 $P - O_s - P$ 键角为较大的 175°,主要是由于我们这里的实验值取自钷杂苯 2,而在钷杂苯 2 中配体 PPh_3 的空间位阻效应较大,不利于 $P - O_s - P$ 的弯曲,从而导致了较大的 $P - O_s - P$ 键角.

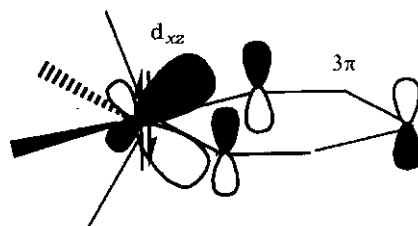


图4 示意性的 $d_{xz} - 3\pi$ 相互作用

Fig. 4 Schematic $d_{xz} - 3\pi$ interaction

3.3 芳香性

研究纯碳环和传统杂环化合物芳香性的定量指

标和计算方法的较多^[1,10]，迄今为止，对于过渡金属杂环化合物芳香性的定量计算则非常少见，我们能够查到的仅有 Chamizo 等人使用“绝对硬度”指标对钼杂苯的芳香性的计算^[11]。但是，正如大多数化学家的观点，根据单一的标准判定某化合物是否具有芳香性以及芳香性的相对大小往往是不准确的，只有取得多种指标的一致性才能得到较可靠的结论^[12-14]。为此，我们使用目前理论化学家们比较认同的几种芳香性判据方法来计算钼杂苯的芳香性，同时为便于比较，也计算了苯和吡啶的相关指标。

3.3.1 环外质子的化学位移 (δH)：在外磁场作用下，共轭环电流的存在对环外质子表现为去屏蔽，因此，芳环外质子的化学位移一般向低场移动。可以通过计算环外质子的化学位移来判断环的芳香性。计算的钼杂苯 1，苯及吡啶的环外质子 δH 见表 2 (为便于比较，同时给出实验所测的钼杂苯 2 的 δH NMR 值^[6])。从表 2 可见，与苯和吡啶一样，钼杂苯

1 的环外质子的化学位移也向低场移动。较特殊的情况是钼杂苯 1 的 H_1 和 H_5 的移动幅度明显偏大，这可能是由于邻近的过渡金属原子的磁各向异性的影响所致^[4]。

3.3.2 同键反应芳香性稳定化能 (HASE)：同键反应芳香性稳定化能 (HASE) 是通过计算共轭体系的 π 电子离域能来表征芳香性的一种有效方法^[15]。

我们设计反应 (1) 来计算钼杂苯 1 的 HASE，而反应 (2) 和 (3) 分别用来计算苯和吡啶的 HASE。这里反应式左边用类似研究对象的环状物比用开链化合物计算能更好地抵消环张力的影响^[16,17]。计算的三种化合物的 HASE 数据见表 3，钼杂苯 1 的 HASE (-85.3 kJ/mol) 绝对值比苯 (-169.6 kJ/mol) 和吡啶 (-140.7 kJ/mol) 的小，但仍为负值，这种共轭稳定化能的存在，表明钼杂苯也具有芳香性。苯、吡啶和钼杂苯的 HASE 相对值符合我们预期的结果。

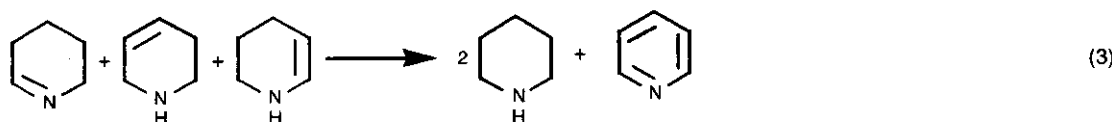
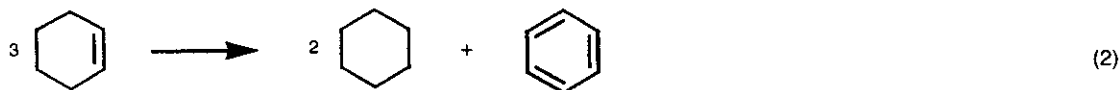
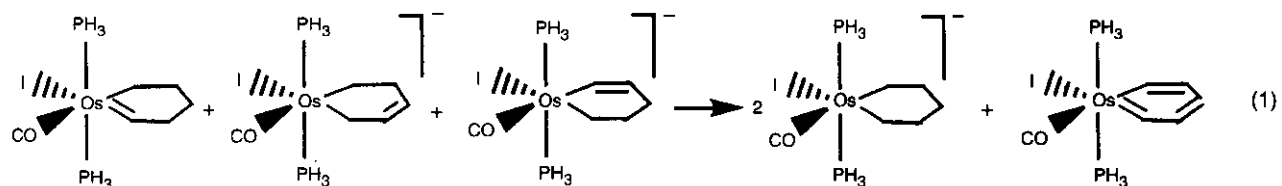


表 2 苯、吡啶、钼杂苯 1 (计算值) 和钼杂苯 2 (实验值) 的 NMR 质子化学位移

Table 2 NMR chemical shift data of protons for benzene, pyridine, osmabenzene 1 (calculated) and 2 (experimental)

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5
C_6H_6	7.39				
$\text{C}_5\text{NH}_5^{\text{a}}$	8.78	7.20	7.55		
Osmabenzene 1	11.45	7.54	7.21	7.14	13.19
Osmabenzene 2		6.79	7.15		12.61

a. H_1 is the hydrogen atom on the carbon adjacent to nitrogen atom, namely $\alpha\text{-H}$; H_2 is the $\beta\text{-H}$ and H_3 is the $\gamma\text{-H}$.

表 3 苯、吡啶和钼杂苯 1 的同键反应芳香性稳定化能、绝对硬度和磁化率增量的计算值

Table 3 Calculated HASE^a, absolute hardness^b and susceptibility exaltation of benzene, pyridine and osmabenzene 1

Compound	HASE/(kJ/mol)	η/eV	$\Delta/10^{-6}$
C_6H_6	-169.6	6.47	-10.90
C_5NH_5	-140.7	6.32	-8.26
Osmabenzene 1	-85.3	4.43	-7.00

a. Scaled by zero-point vibrational energy.

b. By single-point Hartree-Fock calculation using the same basis sets as those for DFT.

3.3.3 绝对硬度 (η)：绝对硬度 (η) 是衡量一个分子的稳定性及反应活性的重要依据^[18]，Pearson

根据 Koopman 的前线轨道理论将其定义为 LUMO 与 HOMO 能量差的二分之一^[19]，即 $\eta = (\varepsilon_{\text{LUMO}} -$

$\varepsilon_{\text{HOMO}}/2$. 而 Zhou 和 Parr 发现绝对硬度是一个极好的判断化合物的芳香性的依据^[20], 并在大量计算比较的基础上, 将 $0.2\eta_{\text{B}}$ (η_{B} 为苯的绝对硬度) 定为芳香性与反芳香性的分界线. 我们计算的钹杂苯、吡啶及苯的绝对硬度分别为 4.43、6.32 和 6.47 eV (见表 3), 显然, 钹杂苯和吡啶的绝对硬度均大于苯的 0.2 倍. 按照 Zhou 和 Parr 的观点, 不难得出结论, 与吡啶一样, 钹杂苯也应具有芳香性.

3.3.4 磁化率增量(Δ): 20 世纪 60 年代 Dauben 等提出了芳香性的磁化率判据^[21], 近来 Kutzelnigg 和 Schleyer 等将其加以发展^[22-23], 用 Δ 判断化合物的芳香性, 取得了令人满意的结果. Δ 定义为理论计算的某一化合物的磁化率(χ_{M} , 磁化率张量的各向同性部分)与估算的假想的无电子离域体系的磁化率(χ_{M}')之差, 即 $\Delta = \chi_{\text{M}} - \chi_{\text{M}}'$ (χ_{M}' 用键加和方法估算), Δ 为负值时为芳香性化合物, 反之, 则为反芳香性化合物. 表 3 中给出了计算的钹杂苯、吡啶和苯对应的 Δ , 从表中可见, 三者的 Δ 均为负值, 而且其绝对值的大小关系为: 钹杂苯 < 吡啶 < 苯, 与我们期待的结果一致.

4 结 论

使用密度泛函理论计算程序及片段轨道相互作用分析方法研究了钹杂苯 1 的电子结构, 分析了杂原子钹与碳环之间的轨道相互作用机制, 考查了钹杂苯的芳香性. 结果表明, 钹碳六员环具有非常好的平面性, 键长和键级数据表明在钹碳六员环中存在着较好的键的离域性. 由于钹碳之间 $d_{\text{pz}}-3\pi$ 反馈键相互作用, 使得钹碳六员环具有 6 个离域的 π 电子, 满足 Hückel 的 $4n+2$ 规则. 而四种芳香性指标, 即环外质子化学位移、同键反应芳香性稳定化能、绝对硬度及磁化率增量的计算均表明, 钹杂苯具有芳香性, 但与苯和吡啶相比, 其芳香性较弱.

参 考 文 献

[1] Gomes J A N F, Mallion R B. *Chem. Rev.*, 2001, **101**: 1349

- [2] Hua Wenting (花文廷). *Heterocycle Chemistry* (杂环化学), Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社), 1991.
- [3] Bleeke J B. *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**: 271
- [4] Bleek J R. *Chem. Rev.*, 2001, **101**: 1205
- [5] Albright T A, Burdett J K, Whangbo M H. *Orbital Interactions in Chemistry*, New York: Wiley Inc., 1985.
- [6] Rickard C E F, Roper W R, Woodgate S D, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**: 750
- [7] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 299
- [8] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Ed., New York: McGraw-Hill Inc., 1999
- [9] Yang Shengyong, Li Xiangyuan, Huang Yizhi. *J. Organomet. Chem.*, 2002, **658**: 9
- [10] Nyulászki L. *Chem. Rev.*, 2001, **101**: 1229
- [11] Chamizo J A, Morgado J, Sosa P. *Organometallics*, 1993, **12**: 5005
- [12] Garratt P J. *Aromaticity*, New York: Wiley Inc., 1986.
- [13] Minkin V J, Glukhovtsev M N, Simkin B Y. *Aromaticity and Antiaromaticity, Electronic and Structure Aspects*, New York: Wiley Inc., 1994.
- [14] Schleyer P V R, Jiao H. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**: 209
- [15] Krygowski T M, Cyraski M K. *Chem. Rev.*, 2001, **101**: 1385
- [16] Chesnut D B, Davis K M J. *Comput. Chem.*, 1996, **18**: 584
- [17] Zhou Lixin (周立新), Mang Chaoyong (莽朝永), Huang Zunxing (黄尊行). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, **21**: 596
- [18] Pearson R G. *J. Org. Chem.*, 1989, **54**: 1423
- [19] Pearson R G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1986, **83**: 8440
- [20] Zhou Z, Parr R G. *Tetrahedron Lett.*, 1988, **38**: 4843
- [21] Dauben Jr H J, Wilson J D, Laity J L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**: 811
- [22] Schindler M, Kutzelnigg W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**: 1360
- [23] Jiao H, Schleyer P V R, Mo Y, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 7075