论文

几种典型芳烃杂环配体对双 Pd 三联苯配合物结构和性质的影响

闫秀丽^①, 张雪英^{①②}, 孟令鹏^{①②}, 李晓艳^{①②*}^① 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050024^② 河北省无机纳米材料重点实验室, 石家庄 050024

*通讯作者, E-mail: lixiaoyan@mail.hebtu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-14; 接受日期: 2016-01-04; 网络版发表日期: 2016-08-10

国家自然科学基金(编号: 21372062, 21373075)、河北省自然科学基金(编号: B2016205042)和河北省教育厅基金(编号: ZD20131053, ZD20131037)资助项目

摘要 采用密度泛函方法的 M06-L 泛函对由不同芳烃杂环(苯、呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡啶)及甲基化芳烃杂环配位的双 Pd 三联苯配合物的结构及配合物中 Pd-Pd 和 Pd $\cdots\pi$ 作用的本质进行了研究. 通过分子表面静电势分析、分子中的原子理论、化学键的能量分解分析和自然键轨道分析等方法, 讨论了不同芳烃杂环对 Pd $\cdots\pi$ 作用模式及 Pd-Pd 键和 Pd $\cdots\pi$ 作用性质的影响. 结果表明, 芳烃杂环的静电势分布决定 Pd₂ 与芳香环的配位方式; 杂环中杂原子种类影响 Pd-Pd 强度, Pd-Pd 键按杂原子 O、S、N 的顺序化学键逐渐减弱; Pd 与芳烃杂环之间的作用(Pd $\cdots\pi$)为部分共价相互作用, 交换作用决定 Pd $\cdots\pi$ 作用的强度和性质. 杂环上的-CH₃ 取代基减弱了 Pd-Pd 键, 增强了 Pd $\cdots\pi$ 作用.

关键词 芳烃杂环, 金属-金属键, 金属 $\cdots\pi$ 作用, 电子密度拓扑分析, 自然键轨道

1 引言

虽然大多数金属有机化学的研究都集中在单金属化合物方面, 但对于发生在表面、簇合物的反应及均相催化而言, 多金属化合物体现出更好的性质. 在一些涉及芳香体系的氢化和交叉偶联反应中经常引入 π 体系与多个金属配位形成化合物, 即包含金属 $\cdots\pi$ 作用^[1-3]. 金属 $\cdots\pi$ 作用在化学、制药以及生物科学等领域都有着广泛应用^[4], 在催化、材料学以及有机合成等方面也占据着重要地位^[5]. 因此, 苯、芳香杂环

等含有 π 电子体系与金属阳离子之间相互作用形成的化合物的结构特征以及定量计算引起了科学家的极大兴趣.

由双 Pd(I)金属簇(Pd₂)与不饱和烃、芳烃形成的配合物已引起了人们的普遍关注. Murahashi 等^[6,7]和 Paton 等^[8]认为, Pd(I)-Pd(I)键能够和多种 π 电子体系相互作用, 并以金属-金属 σ 键的形式稳定存在. Duraj 等^[9]报道了结构类似的双 Pd(I)单元和芳烃相结合形成的稳定化合物 [Pd₂(Al₂Cl₄)₂(C₆H₆)₂] 和 [Pd₂(Al₂Cl₇)₂(C₆H₆)₂] 结构. 2006 年, Vilar 和他的团队

引用格式: 闫秀丽, 张雪英, 孟令鹏, 李晓艳. 几种典型芳烃杂环配体对双 Pd 三联苯配合物结构和性质的影响. 中国科学: 化学, 2016, 46: 900-907
Yan XL, Zhang XY, Meng LP, Li XY. Effects of several typical heterocyclic arenes ligands on the structures and properties of terphenyl diphosphine dipalladium(I) complexes. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 900-907, doi: 10.1360/N032015-00255

合成了一系列结构相似的双 Pd 化合物 $[\text{Pd}_2\text{X}(\mu\text{-X})\{\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2(\text{Bph-R})\}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Bph}=\text{biphenyl}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{NMe}_2$), 并利用密度泛函(DFT)方法对体系进行了计算研究. 他们认为这些分子的催化效率主要受电子以及配体磷的空间位阻的影响^[10]. 许多类似的以芳烃^[11~15]、丁二烯^[16~18]、烯丙基^[19~21]以及吡咯^[22]为桥接配体结合双金属 Pd 形成的配合物也已经被报道. 2013 年, Agapie 等^[23]合成了一系列以对三联苯二膦为结构骨架, 并以芳烃、杂环化合物及其他有机分子为配体的双金属 Pd 化合物. 他们通过单晶 X-射线衍射(XRD)、核磁共振光谱分析(NMR)以及 DFT 计算研究了金属与配体之间的配位形式、动力学过程以及金属与配体之间结合能力的强弱.

本文主要研究不同芳烃杂环(C_6H_6 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 和 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$)配体对三联苯二膦双 Pd 配合物结构及其中化学键性质的影响. 目的在于明确:

- (1) 不同芳烃杂环与 Pd_2 簇的配位方式的决定因素;
- (2) 不同芳烃杂环与 Pd_2 簇间 $\text{Pd}\cdots\pi$ 作用强度和本质;
- (3) 芳烃杂环上取代基对 Pd-Pd 键及 $\text{Pd}\cdots\pi$ 的影响.

2 计算方法

本部分工作中, 所有的计算均采用 Gaussian09^[24]程序包, 使用 M06-L^[25]方法对所研究的分子进行了构型优化. 其中 Pd 原子采用 DZP 基组, 其他所有原子均采用 cc-PVDZ 基组. 在相同计算水平上进行频率计算, 所有化合物均无虚频, 证实所得平衡构型为最稳定构型. 采用分子表面静电势 WFA^[26]程序计算分子表面静电势. 使用基于分子中的原子(AIM)理论的 AIMALL^[27]程序包对体系进行了电子密度拓扑分析. 自然键轨道分析(NBO)^[28]是运用 Gaussian09 程序

内置的 NBO 程序包计算得到的. 为了说明 $\text{Pd}\cdots\pi$ 作用的本质, 我们使用 Gamess^[29]程序对 $\text{Pd}\cdots\pi$ 作用进行了能量分解.

3 结果与讨论

3.1 平衡构型

对 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 构型进行全优化, 优化所得的构型如图 1 所示, 构型参数列于表 1. 其中 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 的对称性均为 C_s , 其他为 C_1 对称性.

由表 1 可以看出, 计算所得的 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 中 Pd-Pd、Pd-P 以及 Pd-C 键的键长分别为 2.6720、

图 1 对三联苯二膦配体的双金属 Pd 化合物的构型图(甲基上的氢原子未显示). (a) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}, -\text{CH}_3$); (b) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{E})]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}, -\text{CH}_3$; E, S); (c) $\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$; (d) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ (网络版彩图)

表 1 计算得到的对三联苯二膦双金属 Pd 配合物的构型参数^{a)}

Compounds	Symmetry	$R(\text{M1-M2}) (\text{\AA})$		$R(\text{M1-P3}) (\text{\AA})$		$R(\text{M1-C5}) (\text{\AA})$		$\theta(\text{M2-M1-P3}) (^{\circ})$	
		Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$	C_s		2.7113		2.2845		2.1008		176.8
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$	C_1	2.7091	2.7167	2.2995	2.2843	2.1766	2.1013	175.4	176.8
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$	C_s		2.6012		2.3044		2.0820		178.0
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$	C_1		2.6231		2.3125		2.0727		170.6
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$	C_s	2.6717	2.6720	2.3088	2.2902	2.1813	2.0626	173.1	177.8
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$	C_1	2.6929	2.6794	2.3092	2.3032	2.1992	2.0650	175.7	172.3
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$	C_1	2.7087	2.6949	2.3051	2.2913	2.2736	2.0834	172.9	173.4
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$	C_1	2.7184	2.7196	2.3015	2.2827	2.1997	2.1034	176.1	175.5

a) 表中的实验数值均来自文献[22] (XRD 晶体数据)

2.2902 和 2.0626 Å, 与 XRD 实验所得的晶体数据值 2.6717、2.3088 和 2.1813 Å 非常接近, 计算结果表明, 采用的计算方法和基组对于研究这个体系是合适的. $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 中 Pd-Pd 的键长分别为 2.7113、2.6012 和 2.6720 Å, $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 中分别为 2.6949 和 2.7196 Å. 上述键长表明, 芳烃中杂原子种类影响 Pd-Pd 键强度, Pd-Pd 键按 O、S、N 的顺序键长逐渐增加. 说明 Pd-Pd 键的强度按照杂环中杂原子 O、S、N 的顺序逐渐减弱; 而当芳烃杂环的一个 H 原子被 $-\text{CH}_3$ 取代后, $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 中 Pd-Pd 键分别为 2.7167、2.6231 和 2.6794 Å, 与取代前比较均有所增长, 说明在芳烃杂环上引入甲基取代基削弱了 Pd-Pd 键强度.

3.2 分子表面静电势分析

分子静电势可以用来预测某些分子之间的相互作用. 图 2 分别为 C_6H_6 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 和 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 分子在 0.001 a.u.等值面的分子静电势图, 表 2 列出了分子静电势的极小值.

由图 2 可以看出, 在苯环的上下两侧为 π 电子形成的负的静电势区域, 其中苯环内侧 C(5)和 C(6)附

图 2 C_6H_6 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 和 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 分子在 0.001 a.u.等值面的分子静电势图(图中为俯视图). 红色和蓝色分别代表极大值和极小值(网络版彩图)

表 2 杂环芳烃分子表面静电势的极小值($V_{s,\min}$, kcal/mol)

$V_{s,\min}$	$V_{s,\min1}$	$V_{s,\min2}$
C_6H_6	-16.24	-16.24
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	-15.43	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	-15.79	-15.79
$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$	-13.37	
$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	-22.14	

近各有一个负的静电势极小值, $V_{s,\min1}$ 和 $V_{s,\min2}$ 均为 -16.24 kcal/mol (1 cal=4.1868 J). 在 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 中环的上下 C(5)和 C(6)中间部位显示出负的静电势区域, 图中静电势的极小值 $V_{s,\min}$ 为 -15.43 kcal/mol. $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 的 C(5)和 C(6)附近下方同样各有一个负的静电势区域, 同时 S 原子下方也存在电子富集的区域, 静电势的极小值 $V_{s,\min1}$ 和 $V_{s,\min2}$ 均为 -15.79 kcal/mol. 根据静电势分析, 杂环的负静电势区域与 Pd_2^{2+} 以静电作用结合, 因此可以预测 Pd(I)原子很容易与 $V_{s,\min}$ 位置, 即芳烃杂环的 C(5)和 C(6)原子结合形成双金属 Pd 化合物. 因此 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$) 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{E})]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$; $\text{E}=\text{O}$, S) 中, Pd_2^{2+} 中两个 Pd 原子与 C_6H_6 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{E}$ ($\text{E}=\text{O}$, S) 均表现出了 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 的配位方式. $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 环上存在着一个静电势的极小值 $V_{s,\min}$ 位于 C(5)-C(7)键的下方, 另外 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 中 S 原子处虽然不是 $V_{s,\min}$, 其静电势也较负. 因此, 在以 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 为配体的双 Pd 配合物中, Pd(1)与 C(5)和 C(7)原子配位, Pd(2)与 S 原子配位, 即 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 分子为 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ 的配位方式. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 分子在苯环上存在着更负的静电势区域. 因此, Pd_2 与 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 分子为 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 的配位方式. 静电势分析的结果与下面分子中的原子 (AIM) 理论所得到的分子图一致. 由此证明, 杂环芳烃分子表面静电势分布决定 Pd_2 与芳烃杂环之间的配位方式.

3.3 分子的拓扑性质

AIM 理论是一种有效的探索和描述化学键性质的理论, 可以很好地描述化学键的性质^[30,31]. 为了讨论和研究金属-金属键和金属-配体键的性质, 我们对体系 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 采用 AIM 理论^[32,33]进行了电子密度拓扑分析, 所得到的分子图(图 3)显示在两个 Pd 原子中间存在键鞍点 (BCP), 并且从键鞍点处出发的两条键径与两个 Pd 原子相连. 此拓扑结构表明, 这两个 Pd 原子间存在化学键的作用.

由图 3 可以看出, Pd_2 除了与三联苯中中间苯环的 C 原子通过键径连接以外, 与芳香杂环中 C 原子也相连. 在 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$) 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{E})]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$; $\text{E}=\text{O}$, S) 中, Pd_2^{2+} 中两个 Pd 原子分别与 C_6H_6 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{E}$ ($\text{E}=\text{O}$, S) 中的 C(5)和 C(6)连接,

表现出了 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 的配位方式. $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 分子中, Pd(1)与C(5)和C(7)原子配位, Pd(2)与S原子配位, 即 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ 配位. 在 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 分子中 Pd $_2^{2+}$ 以 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 方式分别与C(5)和C(6)配位. 此配位方式与静电势分析的结果一致, 证实了杂环芳烃分子表面静电势分布决定Pd $_2$ 与芳烃杂环之间的配位方式.

表3列出了 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 分子中M-M和M-C键各键鞍点处的电子密度 ρ_b 、电子密度的拉普拉斯量 $\nabla^2\rho_b$ 、拉格朗日动能密度 G_b 、维里势能密度 V_b 、总能量密度 H_b 和离域指数DI等拓扑性质. 从表3可以看出, $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$ 分子中Pd-Pd键在BCP处的电子密度值分别为0.0436、0.0554和0.0469 a.u., 而在 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 中分别为0.0433、0.0522和0.0463 a.u., 在 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$ 和 $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ 中分别为0.0447和0.0432 a.u. 电子密度值按照O、S、N的顺序逐渐减小, 即Pd-Pd键的强度按照O、S、N的顺序逐渐减弱; 同时, 在芳烃杂环上引入 $-\text{CH}_3$ 取代基也削弱了Pd-Pd键强度. 这与键长的分析结果相一致.

表3键鞍点处的拓扑参数可以看出, Pd-Pd键键鞍点处的 $\nabla^2\rho_b$ 大于零, H_b 大于零, $-G_b/V_b$ 大于1, 说明

Pd-Pd键以静电作用为主. 金属-配体键Pd-C键鞍点处的 $\nabla^2\rho_b$ 大于零, H_b 小于零, $-G_b/V_b$ 在0.5和1之间, 这说明Pd-C之间具有部分共价相互作用. 离域指数DI可以用来估计化学键的键级, 从而描述化学键的强度^[34,35]. 化合物分子Pd-C键BCP处的DI值从0.5811到0.6638, DI较大, 表示Pd-C键之间主要为共价键的性质.

图3 对三联苯二膦配体的双金属Pd化合物的分子图. (a) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ (R=H, $-\text{CH}_3$); (b) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{E})]^{2+}$ (R=H, $-\text{CH}_3$; E=O, S); (c) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$; (d) $[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$ (网络版彩图)

表3 对三联苯二膦配体的双Pd体系中Pd-Pd以及Pd-C键BCP处的拓扑性质

Complexes	BCP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	G_b	V_b	H_b	$-G_b/V_b$	DI
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0436	0.1052	0.0232	-0.0200	0.0032	1.1579	0.4471
	Pd1-C5	0.1051	0.2308	0.0819	-0.1062	-0.0243	0.7716	0.5811
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0433	0.1029	0.0227	-0.0197	0.0030	1.1542	0.4493
	Pd1-C5	0.1056	0.2353	0.0828	-0.1068	-0.0240	0.7754	0.5885
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0554	0.1631	0.0343	-0.0279	0.0064	1.2304	0.5182
	Pd1-C5	0.1142	0.2401	0.0890	-0.1180	-0.0290	0.7544	0.6343
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0522	0.1516	0.0319	-0.0259	0.0060	1.2317	0.4996
	Pd1-C5	0.1164	0.2294	0.0891	-0.1208	-0.0317	0.7374	0.6340
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0469	0.1240	0.0267	-0.0224	0.0043	1.1914	0.4527
	Pd1-C5	0.1175	0.2333	0.0907	-0.1230	-0.0324	0.7370	0.6638
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0463	0.1206	0.0260	-0.0219	0.0041	1.1895	0.4528
	Pd1-C5	0.1167	0.2277	0.0894	-0.1219	-0.0325	0.7335	0.6560
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0447	0.1138	0.0250	-0.0216	0.0034	1.1591	0.4486
	Pd1-C5	0.1120	0.2352	0.0869	-0.1150	-0.0281	0.7556	0.6175
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$	Pd1-Pd2	0.0432	0.1017	0.0225	-0.0197	0.0029	1.1457	0.4441
	Pd1-C5	0.1054	0.2289	0.0815	-0.1058	-0.0243	0.7705	0.5811

3.4 Pd₂ 与芳烃杂环间的作用性质

为了深入了解 Pd₂ 与芳烃杂环之间相互作用的本质, 我们对体系进行了能量分解(EDA). EDA 是指分子中 Pd₂ 与芳烃杂环之间的相互作用能 E^{int} , 分解为以下 5 种能量的加和: 静电相互作用能 E^{ele} 、交换相互作用能 E^{ex} 、排斥能 E^{rep} 、极化相互作用能 E^{pol} 和色散能 E^{disp} . 这些 EDA 计算的结果列于表 4.

E^{ex} 通常是指片段之间电子云的重叠, 较大的 E^{ex} 值意味着分子轨道之间的较多的电荷转移^[36]. 由表 4 的数据可以看出, 在 Pd₂ 与芳烃杂环之间的相互作用中, 静电相互作用能 E^{ele} 和交换相互作用能 E^{ex} 在总的吸引能(E^{ele} 、 E^{ex} 、 E^{pol} 和 E^{disp})中占主要成分. 静电作用占到总吸引能的 37%~40%, 而交换作用的成分更大, 占到总吸引能的 41%~43%. 这表明 Pd₂ 与芳烃杂环之间以静电作用和交换作用为主, 受轨道作用的影响更大. 当芳烃杂环上引入-CH₃ 时, 金属-配体之间的作用能和作用能中各能量构成变化不大, 说明芳烃杂环上引入的-CH₃ 虽然增强了 Pd₂ 与芳烃杂环之间的相互作用能, 但对作用性质影响很小.

3.5 自然键轨道分析

为了更好地了解 Pd₂ 与芳烃杂环之间相互作用的原理, 我们对所研究的体系采用了 NBO^[28,37,38] 分析. 表 5 列出了 NBO 分析的结果: 电子供体轨道和受体轨道相互作用产生的二级稳定化能 $\Delta^2 E$ 以及相应的受体轨道占据系数(δ).

从表 5 可以看出, Pd₂ 与苯环配位的 [Pd₂L(C₆H₆)]²⁺ 和 [Pd₂L(C₇H₈)]²⁺ 中, Pd₂ 与苯分子之间的相互作用, 电荷转移主要是从苯环上的 π 轨道到 Pd(1)-Pd(2) 的反键轨道 [BD(C(6)-C(7)) $\rightarrow$ BD*(Pd(1)-

Pd(2))]. [Pd₂L(C₇H₈)]²⁺ 分子的 π 轨道与 Pd(1)-Pd(2) 的反键轨道 BD*(Pd(1)-Pd(2)) 相互作用的二阶微扰化能 $\Delta^2 E$ 大于 [Pd₂L(C₆H₆)]²⁺, 说明苯环上的氢原子被 -CH₃ 取代后, 增强了 C₆H₆ 与 Pd₂ 簇的作用. 同时表 5 列出了受体轨道上的电子占据数, 对比发现有 -CH₃ 取代的 [Pd₂L(C₇H₈)]²⁺ 的受体轨道 Pd(1)-Pd(2) 反键轨道电子占据数多于 [Pd₂L(C₆H₆)]²⁺ 分子, 因此 [Pd₂L(C₇H₈)]²⁺ 分子中 Pd-Pd 键变弱、键长增长. 对于咪唑和噻吩配位的分子体系 [Pd₂L(C₄H₄O)]²⁺、[Pd₂L(C₅H₆O)]²⁺、[Pd₂L(C₄H₄S)]²⁺ 和 [Pd₂L(C₅H₆S)]²⁺ 分子而言, 电荷转移主要是芳烃杂环上的 π 轨道到 Pd 的孤对电子轨道 [BD(C(5)-C(8)) $\rightarrow$ LP*(Pd(1))、BD(C(6)-C(7)) $\rightarrow$ LP*(Pd(2))]. 从表中可以看出, 咪唑配位体系中给体和受体轨道间作用的二阶微扰化能 $\Delta^2 E$ 和反键轨道上的电子数小于噻吩配位的体系, 咪唑配位的体系中 Pd-Pd 键长小于噻吩配位的 Pd-Pd 键. 以九元杂环为配体形成的 [Pd₂L(C₈H₆S)]²⁺ 和 [Pd₂L(C₈H₇N)]²⁺ 分子中, Pd₂ 与芳烃杂环之间的相互作用, 电荷转移同样为 π 轨道到 Pd 的孤对电子轨道. 总的结果表明: 芳烃共轭杂环与 Pd₂ 间的电子转移均是由共轭环的 π 轨道向 Pd-Pd 的反键轨道上转移, 共轭环上的甲基增强了芳烃共轭杂环与 Pd₂ 的作用, 在一定程度上减弱了 Pd-Pd 键.

4 结论

采用 AIM、EDA 和 NBO 方法分别对 [Pd₂L(C₆H₆)]²⁺、[Pd₂L(C₇H₈)]²⁺、[Pd₂L(C₄H₄O)]²⁺、[Pd₂L(C₅H₆O)]²⁺、[Pd₂L(C₄H₄S)]²⁺、[Pd₂L(C₅H₆S)]²⁺、[Pd₂L(C₈H₆S)]²⁺ 和 [Pd₂L(C₈H₇N)]²⁺ 中的 Pd-Pd 键和 Pd... π 之间的相互作用进行了分析和计算, 得到以下几点结

表 4 对三联苯二膦配体的双金属 Pd 化合物的能量分解(kcal/mol)

	[Pd ₂ L(C ₆ H ₆)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₇ H ₈)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₄ H ₄ O)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₅ H ₆ O)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₄ H ₄ S)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₅ H ₆ S)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₈ H ₆ S)] ²⁺	[Pd ₂ L(C ₈ H ₇ N)] ²⁺
E^{ele}	-217.90	-217.21	-270.90	-270.26	-264.75	-235.89	-221.05	-234.91
	37.4%	37.4%	39.6%	39.6%	38.8%	37.2%	38.4%	37.9%
E^{ex}	-247.33	-243.30	-286.25	-282.22	-287.39	-274.26	-233.25	-253.52
	42.4%	41.9%	41.8%	41.4%	42.1%	43.3%	40.5%	40.9%
E^{pol}	-90.41	-92.00	-101.49	-102.23	-102.59	-92.65	-96.73	-99.92
	15.5%	15.8%	14.8%	15.0%	15.0%	14.6%	16.8%	16.1%
E^{disp}	-27.48	-28.57	-26.21	-26.99	-28.40	-31.26	-24.43	-32.14
	4.7%	4.9%	3.8%	4.0%	4.2%	4.9%	4.2%	5.2%
E^{rep}	547.25	537.93	649.26	641.10	647.62	609.76	525.00	563.16
E^{int}	-35.88	-43.15	-35.59	-40.60	-35.51	-24.30	-50.47	-57.32

表 5 对三联苯二膦配体的双金属 Pd 化合物的 NBO 分析

Complexes	Donor NBOs	Acceptor NBOs	δ	$\Delta^2 E$ (kcal/mol)
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd(1)–Pd(2) anti-bond pair	0.6397	12.98
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_7\text{H}_8)]^{2+}$	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd(1)–Pd(2) anti-bond pair	0.8312	19.67
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})]^{2+}$	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0998	14.53
	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0998	15.14
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.0998	14.53
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.0998	15.14
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})]^{2+}$	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0962	15.22
	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0962	13.31
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.0998	15.17
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.0998	14.35
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^{2+}$	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.1309	18.34
	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.1309	17.94
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.1309	18.34
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.1309	17.94
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_5\text{H}_6\text{S})]^{2+}$	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.1285	17.50
	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.1285	15.54
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.1283	18.42
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.1283	16.86
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})]^{2+}$	C(5)–C(6) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0992	13.56
	C(5)–C(6) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0992	13.48
$[\text{Pd}_2\text{L}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})]^{2+}$	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0945	14.69
	C(5)–C(8) π -bond pair	Pd1(6) anti-bond pair	0.0945	9.73
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.0946	14.82
	C(6)–C(7) π -bond pair	Pd2(6) anti-bond pair	0.0946	9.36

论: (1) 芳烃杂环的静电势分布决定 Pd_2 与芳香环的配位方式; (2) 杂环中杂原子种类影响 Pd-Pd 键强度, Pd-Pd 键按杂原子 O、S、N 的顺序化学键逐渐减弱; (3)

杂环上的 $-\text{CH}_3$ 取代基减弱了 Pd-Pd 键, 增强了 $\text{Pd}\cdots\pi$ 作用; (4) Pd 与芳烃杂环之间的作用($\text{Pd}\cdots\pi$)为部分共价相互作用, 交换作用决定 $\text{Pd}\cdots\pi$ 作用的强度和性质。

参考文献

- Hafner J. *Monatsh Chem*, 2008, 139: 373–387
- Biffis A, Zecca M, Basato M. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, 173: 249–274
- Augustine RL, O'Leary ST. *J Mol Catal A: Chem*, 1995, 95: 277–285
- Loh C, Seupel S, Görls H, Kriek S, Westerhausen M. *Organometallics*, 2014, 33: 1480–1491
- Carlier PR, Lam PCH, Wong DM. *J Org Chem*, 2002, 67: 6256–6259
- Murahashi T, Nagai T, Okuno T, Matsutani T, Kurosawa H. *Chem Commun*, 2000, 1689–1690
- Murahashi T, Kurosawa H. *Coord Chem Rev*, 2002, 231: 207–228
- Paton RS, Brown JM. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10448–10450
- Pruchnik FP, Duraj SA. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*. New York: Springer US, 1990
- Christmann U, Pantazis DA, Benet-Buchholz J, McGrady JE, Maseras F, Vilar R. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6376–6390
- Allegra G, Tettamanti Casagrande G, Immirzi A, Porri L, Vitulli G. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 289–293
- Dotta P, Kumar PGA, Pregosin PS, Albinati A, Rizzato S. *Organometallics*, 2004, 23: 4247–4254
- Barder TE. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 898–904
- Murahashi T, Takase K, Oka MA, Ogoshi S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14908–14911
- Murahashi T, Fujimoto M, Oka MA, Hashimoto Y, Uemura T, Tatsumi Y, Nakao Y, Ikeda A, Sakaki S, Kurosawa H. *Science*, 2006, 313: 1104–1107
- Murahashi T, Otani T, Mochizuki E, Kai Y, Kurosawa H, Sakaki S. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4536–4537
- Murahashi T, Kanehisa N, Kai Y, Otani T, Kurosawa H. *Chem Commun*, 1996, 825–826

- 18 Leoni P, Pasquali M, Sommovigo M, Albinati A, Lianza F, Pregosin PS, Ruegger H. *Organometallics*, 1993, 12: 4503–4508
- 19 Hruszkewycz DP, Wu J, Hazari N, Incarvito CD. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3280–3283
- 20 Kobayashi Y, Iitaka Y, Yamazaki H. *Acta Crystallogr B*, 1972, 28: 899–906
- 21 Sui-Seng C, Enright GD, Zargarian D. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6508–6519
- 22 Girgis MJ, Gates BC. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30: 2021–2058
- 23 Lin S, Herbert DE, Velian A, Day MW, Agapie T. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15830–15840
- 24 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. *Gaussian 09. Revision A.1*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
- 25 Zhao Y, Truhlar DG. *J Chem Phys*, 2006, 125: 194101
- 26 Bulat FA, Toro-Labbe A, Brinck T, Murray JS, Politzer P. *J Mol Model*, 2010, 16: 1679–1691
- 27 Keith TA. AIMALL, 13.02.26. USA, 2012
- 28 Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F. *Chem Rev*, 1988, 88: 899–926
- 29 Schmidt MW, Baldridge KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, Koseki S, Matsunaga N, Nguyen KA, Su S, Windus TL, Dupuis M, Montgomery JA. *J Comput Chem*, 1993, 14: 1347–1363
- 30 郝静, 孟令鹏, 孙政, 郑世钧, 曾艳丽. *化学学报*, 2012, 70: 377–384
- 31 王莹, 孟令鹏, 郑世钧, 孙政, 李晓艳. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 799–805
- 32 Matta CF, Boyd RJ. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2007
- 33 Popelier P. *Atoms in Molecules-An Introduction*. Harlow, Great Britain: Pearson Education, 2000
- 34 Kar T, Ángyán JG, Sannigrahi AB. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 9953–9963
- 35 Firme CL, Antunes OAC, Esteves PM. *Chem Phys Lett*, 2009, 468: 129–133
- 36 Zhuo H, Li Q, Li W, Cheng J. *New J Chem*, 2015, 39: 2067–2074
- 37 Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Weinheim: John Wiley & Sons, 1999
- 38 Almlöf J, Taylor PR. *Adv Quantum Chem*, 1991, 22: 301–373

Effects of several typical heterocyclic arenes ligands on the structures and properties of terphenyl diphosphine dipalladium(I) complexes

Xiuli Yan¹, Xueying Zhang^{1,2}, Lingpeng Meng^{1,2}, Xiaoyan Li^{1,2*}

¹ College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China

² Key Laboratory of Inorganic Nano-materials of Hebei Province, Shijiazhuang 050024, China

*Corresponding author (email: lixiaoyan@mail.hebtu.edu.cn)

Abstract: The structures of dipalladium(I) terphenyl compounds, with different heterocyclic arenes and methylation of heterocyclic arenes (benzene, furan, thiophene, benzothiophene and indole) as ligands are studied in different theoretical methods. The coordinated modes between Pd₂ group and heterocyclic arenes and the nature of Pd–Pd and Pd··· π interactions have been investigated based on molecular electrostatic potential analysis, atoms in molecules theory, energy decomposition analysis and natural bond orbital analysis. The calculated results show that the coordinated modes between Pd₂ group and heterocyclic arenes are determined by the electrostatic potential distribution of aromatic heterocyclic ligands. The heteroatoms in heterocyclic arenes affect the strength of Pd–Pd bond, and the strength of Pd–Pd bond decreases in the order of O, S, and N. The interactions of Pd₂ and heterocyclic arenes belong to partially covalent character, and the strengths and characters of Pd··· π interactions are determined by the exchange interactions. The methyl groups on heterocyclic arenes weaken the strength of Pd–Pd bond, and strengthen the Pd··· π interactions.

Keywords: heterocyclic arenes, metal–metal bond, metal··· π interaction, topological analysis of electron density, natural bond orbital

doi: 10.1360/N032015-00255