

关于反馈键理论在小分子活化中的应用的讨论

黄聪聪, 林莉莉, 李苏华, 张利*, 苏成勇

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 小分子活化是目前的热门研究领域之一。利用过渡金属和小分子间的反馈键作用, 是实现对自然界中稳定存在的二氧化碳、氮气、水和氢气等小分子的活化的一种重要策略。本文从分析过渡金属的 d 轨道和小分子的前线轨道的相互作用入手, 对这一策略进行解读, 希望可以帮助学生更好地理解在金属有机化学课程中学习到的反馈键理论。

关键词: 过渡金属有机化学; 反馈键理论; 小分子活化; 化学键解离能; 前线轨道

中图分类号: G64; O6

Discussion on the Application of Back Bonding Theory to Small Molecule Activation

Congcong Huang, Lili Lin, Suhua Li, Li Zhang*, Chengyong Su

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China.

Abstract: Small molecule activation has attracted much attention in recent years. It can not only facilitate a range of organic reactions, but also transform low-value reagents into high-value products. Nevertheless, it is a big challenge to activate small molecules such as carbon dioxide, dinitrogen, water and dihydrogen due to their high bond dissociation energy. One of the most important strategies for the effective small molecule activation is the application of transition metal catalysis. The key point lies in the interactions between the d orbitals of transition metal and the frontier orbitals of small molecules. This perspective will discuss the interactions between the metal d orbitals and the frontier orbitals of small molecules, and elucidate how these interactions facilitate small molecule activation. We hope that this perspective could help students to gain a better understanding of back bonding theory.

Key Words: Organometallic chemistry of the transition metals; Back Bonding Theory; Small molecule activation; Bond dissociation energy; Frontier orbitals

1 前言

作为当今社会热点问题, 环境和能源一直是人们研究的重点。如果能将二氧化碳(CO_2)、氮气(N_2)、水(H_2O)以及氢气(H_2)这类稳定的小分子转变为清洁燃料、农业肥料、以及高附加值的化工产品, 不但能缓解环境污染和能源短缺压力, 也能给人类社会带来经济效益^[1]。然而, 这些小分子具有很高的键解离能, 例如, CO_2 、 N_2 、 H_2O 和 H_2 中的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}\equiv\text{N}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{H}-\text{H}$ 键键能分别为 749、944.8、497.1 和 435.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此直接活化具有很大的挑战^[2]。

基于这一挑战, 学术界开展了很多有意义的工作, 其中, 通过过渡金属化合物对小分子进行活化是一种很有效的策略^[3,4]。过渡金属(第 3–11 族)具有部分填充电子的 d 轨道, 这些 d 轨道和电子赋

收稿: 2019-08-28; 录用: 2019-11-05; 网络发表: 2019-11-18

*通讯作者, Email: zhli99@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 中山大学实验室开放基金; 中山大学本科教学质量工程项目

予它们特殊的化学性质：一方面，空的 d 轨道可以接纳底物分子的孤对电子，从而使底物分子变得缺电子，增加与亲核试剂的反应性；另一方面， d 轨道上的电子可以流向底物分子的空轨道，使底物分子变得富电子，增加与亲电试剂的反应性^[5-7]。通过和金属 d 轨道的作用，底物分子的电子性质发生变化，实现活化，从而获得价值更高的产物。

金属 d 轨道上的电子流向与金属相连的配体或者底物分子空轨道的过程，也被称为反馈作用。以正八面体场为例，反馈键对分子轨道能量的影响如图 1 所示。初始状态下，金属的 5 个 d 轨道能量相同，处于简并态。当配体从正八面体的六个方向($\pm x, \pm y, \pm z$)靠近金属时，指向配体的金属 d_{σ} ($d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2})轨道由于受到配体负电荷的去稳定化作用，轨道能量升高，而偏离配体方向的 d_{π} (d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz})轨道因为较少受到配体负电荷的去稳定化作用，轨道能量几乎保持不变^[6]。如果配体中存在 π 键，配体的 π^* 轨道与金属的 d_{π} 轨道的对称性匹配，金属 d_{π} 轨道上的电子可以流向配体的 π^* 轨道，形成反馈作用，其在能量上表现为金属的晶体场(Δ')分裂能增大，从而使得金属和配体的作用力更强。

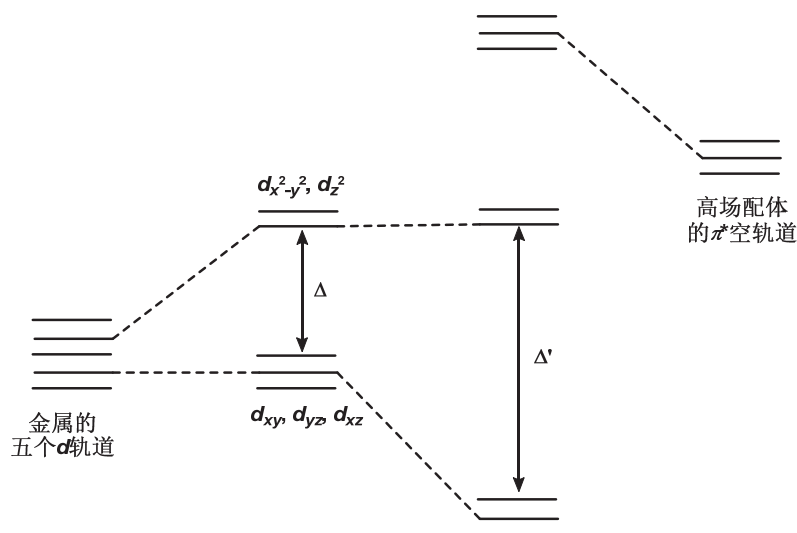


图 1 反馈键对分子轨道能量影响示意图

反馈键理论是金属有机化学课程学习中的重点和难点。本文以文献工作为例，分析反馈键理论在小分子活化中发挥的作用，拟加深学生对反馈键理论的理解以及对金属有机理论知识在实际应用中的重要性认识。

2 反馈键理论在小分子活化中的应用

2.1 CO_2 和 H_2O 的竞争性还原

在化石能源依旧是能源主体的今天，大量煤炭、石油以及天然气的使用不但会产生大量 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒危害人体健康^[8]，而且导致 CO_2 气体排放量急速上升，温室效应加剧，全球气候变暖。然而，自然界的碳循环是一种相对复杂且缓慢的过程。在这一背景下，利用化学的手段将 CO_2 还原为高附加值的化工产品具有极大吸引力。另一方面，环境中存在的水汽有可能在这一过程中发生还原反应，意味着 H_2O 和 CO_2 有潜在的竞争性还原。值得注意的是，相比于 CO_2 中的超高的 $\text{C}=\text{O}$ 键键能 ($749 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)， H_2O 中的 $\text{O}-\text{H}$ 键键能小得多 ($497.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，更容易活化断裂。因此提高催化剂对 CO_2 的结合能力是实现在有水体系下的高效催化还原 CO_2 的一个关键因素。 CO_2 的分子轨道如图 2 所示^[9]：1) CO_2 分子的 HOMO (最高占有轨道)是由 O 原子的 $2p$ 轨道构成的 $1\pi_g$ 轨道。N 的 $2p$ 轨道与金属的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道对称性匹配，相互作用成键，电子可以从 N 的 $2p$ 轨道流向金属的 $d_{x^2-y^2}$ 轨

道；2) CO_2 分子的 LUMO (最低空轨道) 是 C 的 $2p$ 和 O 的 $2p$ 构成的 $2\pi_u$ 轨道。C=O 的 π^* 轨道与金属的 d_π 轨道对称性匹配，相互作用成键，电子可以从金属的 d_π 轨道流向 C=O 的 π^* 轨道。

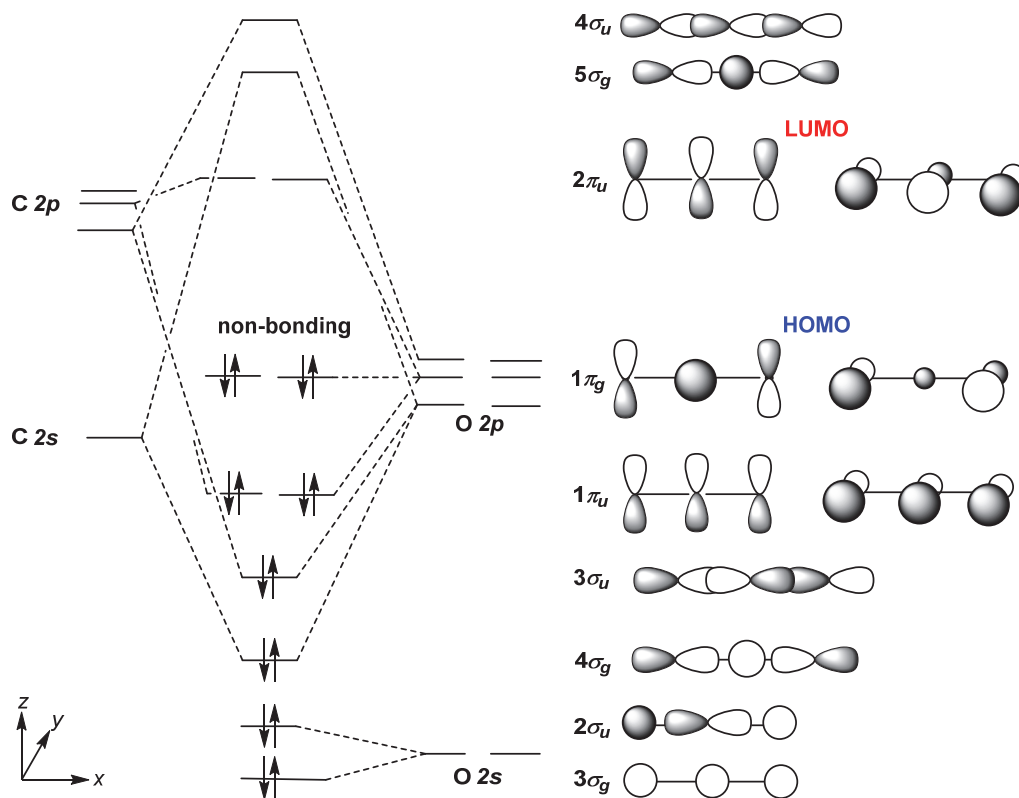


图 2 CO_2 的分子轨道

深色代表轨道负相，浅色代表轨道正相，下同

华南理工大学的林璋教授课题组^[10]报道了能够在有水环境下高效催化还原 CO_2 的金属-有机框架材料。通过分析，我们发现作为连接簇的金属离子 Ni^{2+} 可以与底物分子 CO_2 发生较好的反馈作用。 Ni^{2+} 的 d 轨道上有 8 个电子，它与 CO_2 的作用如图 3 所示， Ni^{2+} 的 d_π 轨道的 d 电子可以很好地传递到 CO_2 的 π^* (C=O) 上形成反馈键，加强了 Ni^{2+} 和 CO_2 的结合。与 CO_2 的情况不同， H_2O 分子中与 Ni^{2+} 的 d_π 轨道对称性匹配的轨道是 O 原子的 $2p$ 轨道，但由于这两个轨道均充满电子，导致互相排斥，所以相比于 CO_2 ， H_2O 分子和 Ni^{2+} 结合作用更弱。

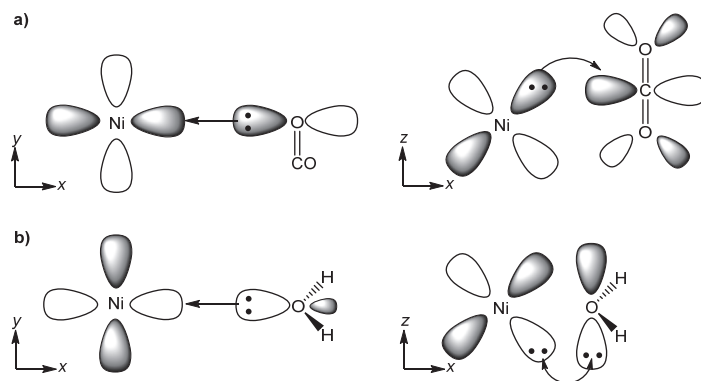


图 3 (a) Ni^{2+} 与 CO_2 前线轨道(局部)作用示意图；(b) Ni^{2+} 与 H_2O 前线轨道(局部)作用示意图

2.2 N₂活化

肥料问题一直是粮食领域的关键问题之一。人工固氮不但可以提供农业上氮肥的来源,还可以应用在化工领域,用途广泛。因此转化空气中大量存在的 N₂ 引起了科学家的广泛关注。N₂ 分子中 N≡N 三键化学键解离能达到了 944.84 kJ·mol⁻¹,要活化 N₂ 分子实现人工固氮通常需要提供高温、高压等极端条件^[11],能源消耗大。通过 Gaussian09 几何优化并应用 HyperChem8.0 进行 CNDO 半经验计算,得到 N₂ 的分子轨道如图 4 所示:1) N₂ 分子的 HOMO 是由 N 原子的 2p 轨道构成的 σ_{2p} 轨道,与金属 $d_{x^2-y^2}$ 轨道对称性匹配;2) N₂ 分子的 LUMO 是由 N 原子的 2p 轨道构成的 π_{2p}^* 轨道,与金属的 d_π 轨道对称性匹配。

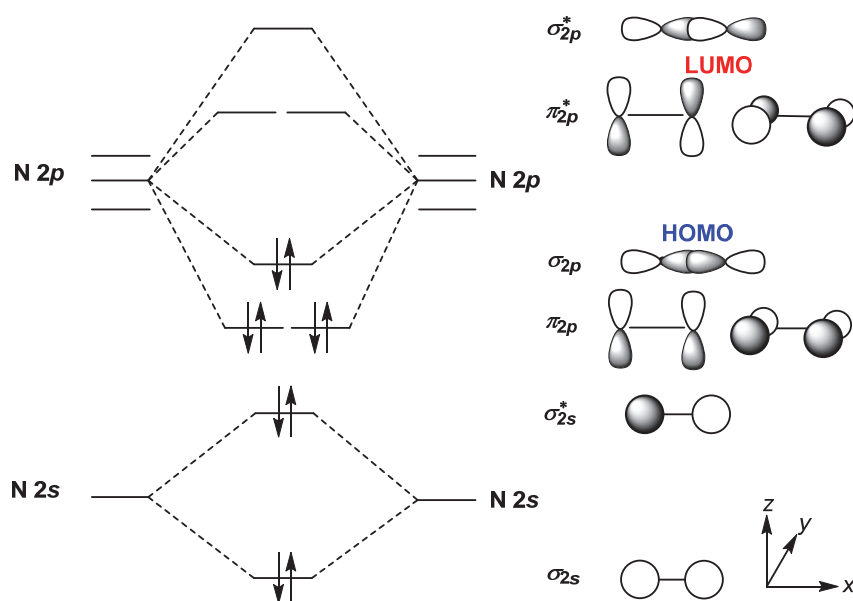


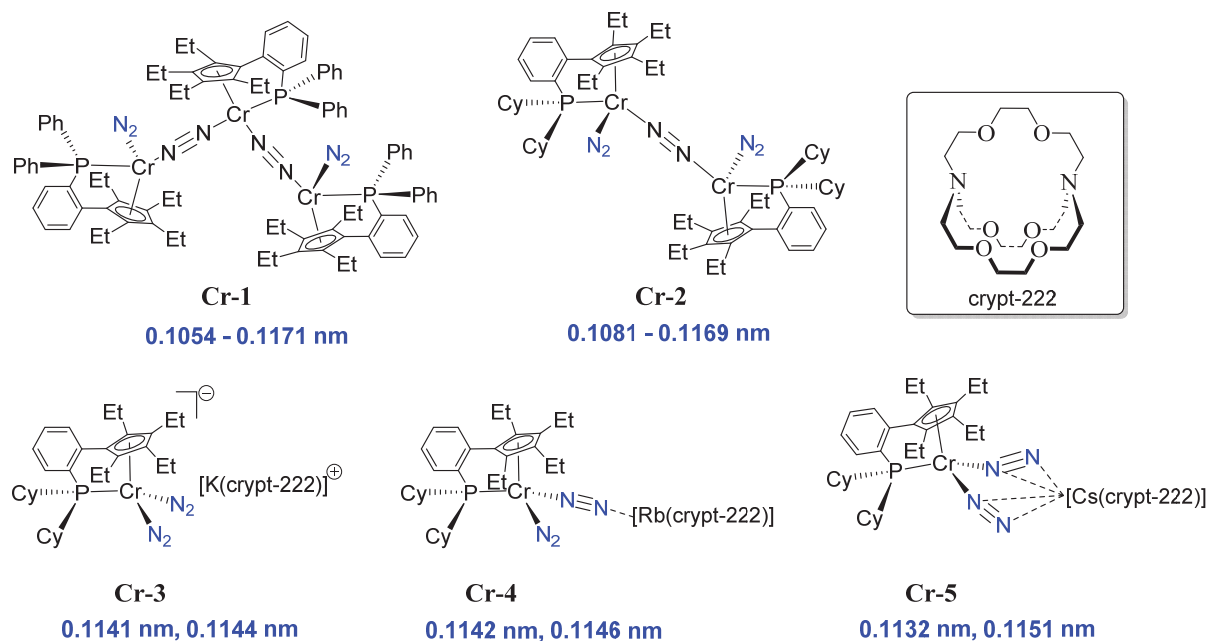
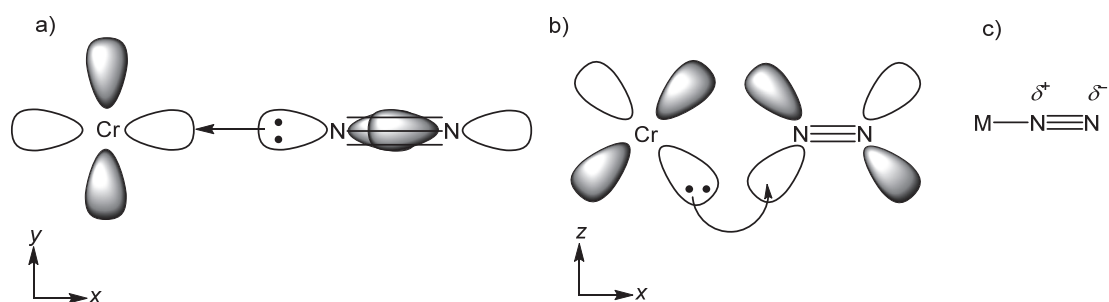
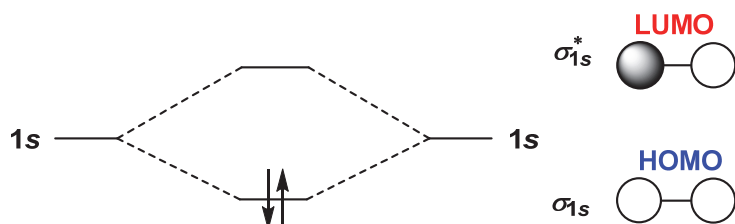
图 4 N₂ 的分子轨道

北京大学席振峰教授等^[12]报道了一系列基于 Cr(0)和 Cr(I)的氮气配合物 Cr-N₂, 结构式如图 5 所示。运用金属中心的 d 轨道和 N₂ 的前线轨道形成反馈键的策略,可以降低 N₂ 分子中 N≡N 键的键能,具体过程如图 6 所示: N₂ 的 HOMO 轨道(σ_{2p})的一对电子作用到 Cr 的 d_σ 轨道,而 LUMO 轨道(π_{2p}^*)接受了金属 Cr 的 d_π 轨道上的电子形成反馈 π 键。在反馈键形成过程中, Cr 的 d_π 轨道上的电子流向 N₂ 的反键轨道,因此 N≡N 键会被削弱,键级小于 3。根据反馈键理论,相比于一价 Cr,零价 Cr 的 d 电子更多, Cr(0)-N₂ 配合物中反馈作用更强, N≡N 键被削弱的程度更大。几种 Cr-N₂ 配合物的非桥联 N-N 键的键长如图 5 所示: Cr(0)-N₂ (Cr-3, Cr-4 和 Cr-5)比 Cr(I)-N₂ (Cr-1 和 Cr-2)配合物中 N-N 键的键长更长。

金属和 N₂ 相互作用的另一个效果就是使 N₂ 分子极化(图 6c)。直接与金属作用的 N 原子的一对孤对电子通过 σ 键和金属轨道发生作用,导致该 N 原子显示一定的正电性,而 Cr 的 d 电子反馈作用到 N-N 原子轨道杂化形成的 π 反键轨道上,导致末端 N 原子显示为 δ^- ,可以接受亲电试剂(如 Me₃SiCl)的进攻,从而实现 N₂ 的转化。

2.3 H₂活化

H₂ 作为最简单的一种双原子分子,不但可以作为清洁能源,又可以作为有机反应中的催化加氢反应里的 H 源。而在这一过程中也经历了 H-H 键活化解离的过程。H₂ 的分子轨道如图 7 所示, HOMO 和 LUMO 都是由 H 原子的 1s 轨道构成。

图5 Cr-N₂配合物的结构式以及非桥联 N-N 键的键长图6 Cr 的 d 轨道与 N₂ 前线轨道(局部)作用示意图图7 H₂ 的分子轨道

M-H₂ 配合物中存在两种可能的成键模式(图 8): 一种是电子从 H-H 的 σ 键流向金属的 d_σ 键, 另一种是电子从金属的 d_π 键流向 H-H 的 σ^* 键, 两种情况都会导致 H-H 键的键级减小, 键长变长。至于是哪一种可能的成键模式, 需要分析与 H₂ 配位的 ML_n 中金属 M 的价态以及配体 L 的电子效应: M 的价态越低, L 的给电子能力越强, 电子从金属的 d_π 键流向 H-H 的 σ^* 键的趋势越大, 反之亦然。

Zampella 等^[13]报道了几种[FeFe]⁺氢化酶(图 9), 并对其中的 H-H 键长进行了理论计算。结果显示, 相比于自由的 H₂ (H-H 键长为 0.0751 nm), 和[FeFe]⁺氢化酶结合的 H₂ 的 H-H 键键长处于

0.0815–0.0849 nm 的范围内, 键长变长。根据反馈键理论, 导致 H—H 键键长增长的原因是 H_2 的 H—H σ 键上的成键电子流向金属的 d_σ 键, 从而削弱了 H—H 键。 $[FeFe]^+$ 氢化酶的配体(如 CO 和 PF_3)是强的 π -电子受体, 致使 Fe 周围电荷密度降低, 电子从金属的 d_π 键流向 H—H σ^* 键的可能性不大。这也解释了当 $[FeFe]^+$ 氢化酶的配体接受电子能力越强(配体的 π 酸度由大到小的顺序是 $PF_3 \approx CO > P(OMe)_3 > PEt_3 \approx PMe_3$)^[5,6], H—H 键键长越长的现象。

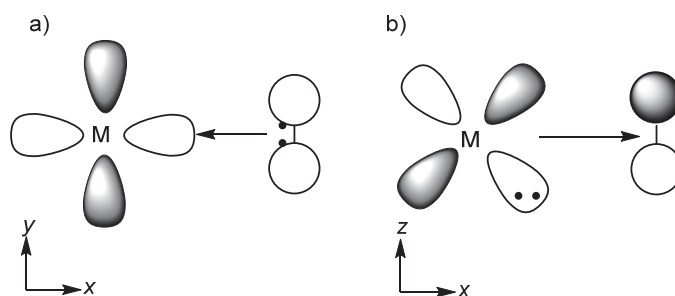


图 8 M 的 d 轨道和 H_2 前线轨道作用示意图

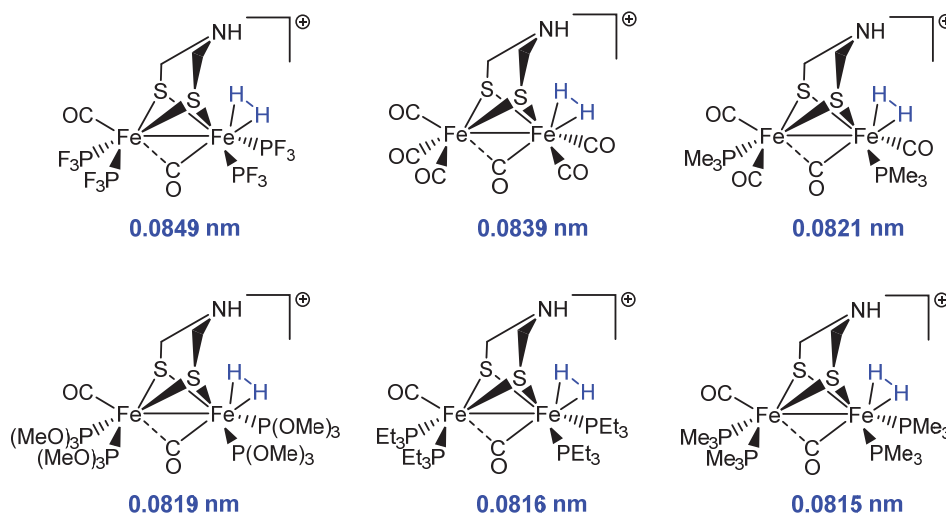


图 9 H—H 键键长随 $[FeFe]^+$ 配合物配体变化示意图

3 结语

本文选取了 CO_2 、 H_2O 、 N_2 以及 H_2 活化的例子, 对利用反馈键活化小分子这一策略作了较为详细的介绍。在和金属作用之后, 原本惰性的小分子发生极化、键级减小、与金属结合加强等一系列变化, 从而实现这些小分子活化和转化的目的。在相关进展的介绍中, 还涉及到了配体的给电子或者拉电子作用的知识 and 理论。这些知识与理论在金属有机化学课程的学习中均有出现, 希望通过结合具体实例, 可以更好地帮助学生理解和掌握反馈键理论。文中选取了国内课题组的最新研究工作, 以他们的研究成果为例深入学习反馈键理论, 以增进学生对国内科研工作者在金属有机化学这个交叉学科的贡献和活跃度的认识。

参 考 文 献

- [1] 陈之尧, 刘捷威, 崔浩, 张利, 苏成勇. 化学学报, 2019, 77, 242.
- [2] Luo, Y. R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*; CRC Press: Cleveland, USA, 2007.

-
- [3] 张宇, 岑竞鹤, 熊文芳, 戚朝荣, 江焕峰. 化学进展, **2018**, *30*, 547.
- [4] 马雪璐, 雷鸣. 化学进展, **2013**, *25*, 1325.
- [5] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, USA, 2014.
- [6] Crabtree, R. H. 过渡金属有机化学. 江焕峰, 祝诗发, 译. 北京: 科学出版社, 2012.
- [7] 宋礼成, 王佰全. 金属有机化学原理及应用. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [8] 程春英, 尹学博. 大学化学, **2014**, *29* (5), 1.
- [9] Paparo, A.; Okuda, J. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 136.
- [10] Bin, H.; Ou, X. W.; Deng, Z. Q.; Song, Y.; Tian, C.; Deng, H.; Xu, Y. J.; Lin, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16811.
- [11] 杨奇, 谢钢, 陈三平, 张一凡, 郭培宇, 高胜利. 大学化学, **2015**, *30* (6), 33.
- [12] Yin, J. H.; Li, J. P.; Wang, G. X.; Yin, Z. B.; Zhang, W. X.; Xi, Z. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4241.
- [13] Arrigoni, F.; Bertini, L.; Bruschi, M.; Greco, C.; Gioia, L. D.; Zampella, G. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1227.