

用从头算研究 Shilov 反应的机理

丁涪江* 张良辅 江丽葵

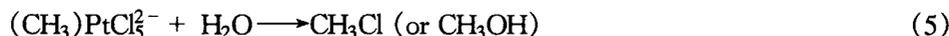
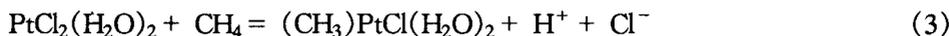
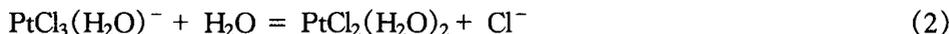
(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘要 Shilov 反应在 CH₄ 活化中占有中心地位, 它有氧化加成和 σ 迁移两种可能的机理. 本文用较大基组的从头算研究了这两种机理的反应过程, 认为 Shilov 反应应按氧化加成机理进行.

关键词 烷烃活化, 反应机理, 从头算

甲烷 CH₄ 是最难活化的小分子之一. 六十年代末, Shilov 等^[1]用 PtCl₄²⁻ 和 PtCl₆²⁻ 的水溶液在室温下实现了 CH₄ 的活化, 生成 CH₃Cl 和 CH₃OH. 这一反应开创了用过渡金属有机配合物在温和条件下均相催化活化甲烷的新时期. 被称为 Shilov 反应或 Shilov 体系^[2]. Crabtree^[2]详细评述了 Shilov 反应的重要意义和之后的研究进展.

由于 Shilov 反应在饱和烃 C—H 键活化中的中心地位, 多年来对该反应的机理进行了详细的研究. 目前比较一致的意见是^[1]:



动力学实验证据表明催化剂的活性种是 PtCl₂(H₂O)₂^[1]. CH₄ 活化的关键步骤, 也是速度决定步骤是反应(3), 即 CH₄ 中 C—H 键的断裂并生成 Pt—C 键. 而对于这一反应的详细机理却有不同意见.

Shilov^[1]认为该反应开始阶段是 CH₄ 的 C—H 键以 σ 键电子配位到 Pt(II) 配合物上, 与氧化加成的开始阶段相似, 但并未能形成氧化加成的 Pt(IV) 中间产物 (CH₃)Pt(H)Cl₂·(H₂O)₂, 而是倾向于失去质子而形成 Pt(II) 的中间产物 (CH₃)PtCl(H₂O)₂. 最近量子化学研究^[3]支持这种观点. 该文对重金属只考虑价电子, 用双 ζ 基组, 密度函数方法计算了反应(3)的各种中间产物和过渡态, 并加极化函数计算了单点能量, 认为 Shilov 反应中, C—H 键以 σ 配合物的形式配位到 Pt 原子后, H 原子首先迁移到相邻的 Cl 原子上, 然后再迁移到水分子上, 称为 σ 迁移反应. Labinger 等^[4]也认为是这种机理.

最近的一项实验研究^[5]提出该反应是氧化加成机理. 作者发现 HCl 在 -78℃ 时氧化加成到 [Pt(en)(CH₂Ph)Cl] 上 (en = ethylenediamine), 经过 [HPt(en)(CH₂Ph)Cl₂] 中间体然后生成 CH₃Ph 和 Pt(II) 的配合物. 由此, 作者推断其逆反应, 烷烃活化是氧化加成机理.

* 男, 54 岁, 硕士, 研究员

收稿日期: 1998-01-20, 修回日期: 1998-04-01, 国家自然科学基金(2967304)资助项目

由于这两种反应机理(σ 迁移和氧化加成)的中间体都没有能在实验上得到证实,而该反应又是 Shilov 体系的关键步骤,本文用量子化学从头算进一步研究该反应的机理。

1 计算模型和计算方法

本文研究的体系的模型如下:

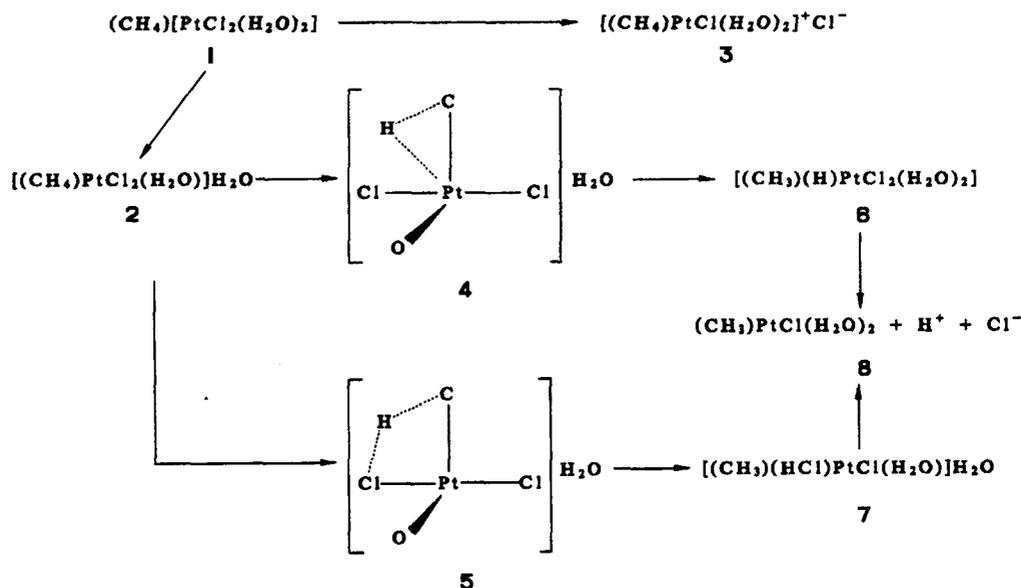


图1 反应体系模型示意图

其中的方括弧之内表示第一配位圈,方括弧之外表示第二配位圈

在水溶液中, CH_4 首先以第二配位圈的形式与催化剂活性种形成松散加合物 1. CH_4 活化的前提是直接配位到催化剂上,形成 σ 配合物. 有两种可能,一是 CH_4 与 H_2O 进行配体交换形成 2;二是 CH_4 与 Cl^- 配体交换形成 3. 计算说明 2 较 3 稳定. σ 配合物 2 可能发生氧化加成反应形成三中心过渡态 4,并进而形成氧化加成反应中间体四价 Pt 配合物 6. σ 配合物 2 也可以发生 σ 迁移反应形成四中心过渡态 5,进而形成二价 Pt 中间体 7. 中间体 6 和 7 在实验上都没有证实. 它们很快进一步反应形成最终产物 8.

计算使用的基组是双 ζ 基组加极化函数. Pt 和 Cl 的原子实部分用 Hay 和 Wadt^[6] 的相对论赝势,它们的价轨道是双 ζ 基组, Pt 的 d 轨道使用三 ζ 基组, Cl 加入一个 d 极化函数,轨道指数是 0.6. 对 C, O, H, 用 Dunning 双 ζ 基组^[7], 并对 C, O 加 d 极化函数,指数为 0.75 和 0.85, 对 H 加 p 极化函数,指数为 1.0. 这个基组比 Crabtree^[2] 使用的基组要大. $(\text{CH}_4)\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 体系共有 14 个原子, 135 个基函数. 计算方法用 RHF 从头算, 程序是 GAMESS^[8].

所有分子 1~7 都在没有对称性限制的条件下用上述基组在 RHF 级别进行构型优化. 其原子编号和排列见图 2. 优化后构型的主要参数和相对能量列于表 1.

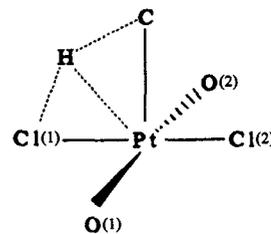


图2 分子中原子编号和排列示意图

表 1 反应体系中各分子的构型的主要参数和相对能量

分子	1	2	3	4	5	6	7
相对能量(kJ/mol)	0.000	93.894	144.262	182.296	217.985	126.859	132.494
键长(nm)							
Pt—C	52.37	25.06	25.51	21.16	21.36	20.35	20.26
Pt—H	41.53	18.42	19.10	15.07	19.27	14.86	30.68
Pt—Cl(1)	23.69	23.73	23.16	23.43	24.72	23.52	25.98
C—H	10.85	11.33	11.23	17.45	15.19	24.12	29.02
Pt—Cl(2)	23.69	23.52	37.50	23.63	23.49	23.52	23.33
H—Cl(1)	48.54	30.60	29.92	28.42	15.21	28.06	12.70
Pt—O(1)	20.69	20.73	20.28	22.21	21.72	23.43	23.18
Pt—O(2)	20.69	43.57	20.99	37.04	40.95	24.09	39.18
键角(°)							
C—Pt—H	0.43	24.70	24.12	54.49	43.54	84.95	65.78
Pt—C—H	1.65	42.79	44.03	44.67	60.87	37.87	74.66
H—Pt—Cl(1)	92.07	92.20	89.60	92.58	37.97	91.08	24.11

2 结果和讨论

2.1 CH₄ 与催化剂 PtCl₂(H₂O)₂ 的配体交换

根据优化后的构型,分子 2 比分子 3 能量低 50.4kJ/mol. 说明溶剂水分子的配位能力比 Cl⁻ 要弱,较易于被 CH₄ 置换. 由于 CH₄ 无偶极矩,而 H₂O 有较大的偶极矩,所以 H₂O 的配位能力比 CH₄ 要强. CH₄ 置换 H₂O 的配位位置后,2 比 1 能量提高 93.9kJ/mol. 我们称 CH₄ 以 σ 键电子配位到 Pt 原子上的配合物,如 2 和 3 为 CH₄ 的 σ 配合物. 在 1 中, Pt—C 距离 52.37 nm,基本上没有相互作用. 在 2 中, Pt—C 距离缩短到 25.06nm, 进入第一配位圈. 而分子中的一个 H₂O 配体到 Pt 的距离由 20.69nm 加大到 43.57nm, 处于第二配位圈. 在 CH₄ 配位形成 σ 配合物 2 时,配位的 C—H 键长由 10.85nm 加长到 11.33nm, 有减弱的倾向,为进一步 C—H 键的活化创造了条件.

而对于 σ 配合物 3,一方面能量比 2 高,不易于生成,另一方面 Pt—C 键距比 2 长,而 C—H 键距比 2 短. 这些都不利于进一步 C—H 键的活化. 所以,下面我们由 2 为出发点来研究 C—H 断裂的反应.

2.2 C—H 键的断裂

这一步是整个反应的关键步骤. 根据本文引言中所说,有两种可能的机理. 一条是氧化加成反应路线,经过三中心过渡态 4 达到反应中间体 6. 另一条是 σ 迁移反应,经过四中心过渡态 5 达到反应中间体 7.

4~7 优化的构型参数和相对能量见表 1. 整个反应的相对能量画于图 3.

从能量看,氧化加成路线明显优于 σ 迁移路线. 三中心过渡态 4 比四中心过渡态 5 要稳定 35.6kJ/mol. 氧化加成中间体 6 比 σ 迁移中间体 7 要稳定 5.6kJ/mol.

从表1看出,三中心过渡态的主要键距Pt—C, Pt—H, Pt—Cl(1)分别是21.16, 15.07, 23.43nm,比四中心过渡态分别短0.20, 4.20, 1.29nm. 这可以很好地解释三中心过渡态的能量较低. 虽然四中心过渡态 H—Cl(1)键距较小(与三中心过渡态相比),但由于H与Cl(1)之间的相互作用, H的电正性减弱了Cl(1)的配位能力,使Pt—Cl(1)键减弱. 而且四中心过渡态只有较弱的Pt—H作用,所以总能量较高.

形成中间体4或5后的过程,一般认为活化势垒都是较小的^[3], 本文不再涉及.

2.3 溶剂效应

因为Shilov反应是在极性水溶液中进行的,所以考虑溶剂效应是必要的. 在计算中,我们考虑了一个水分子为第二配位圈,已部分考虑了溶剂的影响. Onsager模型^[9,10]提供了一个简单的方法来估计溶剂效应的长程偶极作用. 溶剂对极性分子的稳定化作用能可表示为

$$E = \frac{(\epsilon - 1)\mu^2}{(2\epsilon + 1)R^3}$$

其中 ϵ 是溶剂的介电常数, R 是溶质分子周围溶剂的空腔半径, μ 是溶质分子的偶极矩. 两个过渡态4和5的偶极矩分别是2.75D和3.27D. 从构型排列来看,分子体积的差别也不会很大,所以溶剂作用将不会改变4和5的稳定次序.

根据RHF/DZP级别的从头算,并考虑了溶剂效应,Shilov反应应该是按氧化加成机理进行.

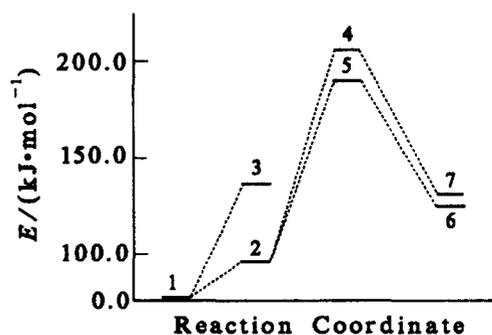


图3 反应(3)的相对能量示意图

References

- 1 A. E. Shilov, "Functionalization of Alkanes", ed. by C. L. Hill, John Wiley and Sons, New York, 1989.
- 2 R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 987.
- 3 Per E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4442.
- 4 J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horvath, K. Eller, *Organometallics*, **1993**, *12*, 895.
- 5 S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5961.
- 6 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
- 7 T. H. Dunning, P. J. Hay, "Modern Theoretical Chemistry", ed. by H. F. Schaefer III, Plenum, New York, 1976, p. 1.
- 8 M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bulletin*, **1990**, *10*, 52.
- 9 L. Onsager, *Electr. Moments Liq.*, **1936**, *58*, 1486.
- 10 M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4776.

***Ab Initio* Study on the Mechanism of Shilov Reaction**

DING Fu-Jiang* ZHANG Liang-Fu JIANG Li-Kui

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041)

Abstract The Shilov reaction, alkane oxidation using soluble platinum salts, holds a central place in alkane activation chemistry. The mechanism of the elementary interaction between CH₄ molecules and Pt(II) complexes deserves well attention:



The real mechanism of this reaction still remains to be explained. We have looked at the oxidative addition and σ bond metathesis pathways for this reaction in this paper. Quantum chemical calculations have been carried out at RHF level using DZP basis set for all the intermediates and transition states in this reaction. Our study suggests that the Shilov reaction goes an oxidative addition of the C—H bond at Pt(II) and yield an alkylhydrodridoplatinum(IV) species.

Keywords alkane activation, reaction mechanism, *ab initio* calculation

(Ed. HUANG Xiu-Yun, PAN Bing-Feng)