

金属硒配合物与烯烃反应为教学案例分析分子轨道相互作用模式

邬佳汛, 李明德*, 党丽*

汕头大学化学与化工学院, 广东 汕头 515063

摘要: 结合本科计算化学课程的重要教学内容, 本文设计了一个量子化学计算的教学案例, 通过使用密度泛函理论计算方法, 对含金属硒键的金属配合物分子的电子结构和前线轨道分析, 提出这类配合物与烯烃反应的可能活性位点, 设计反应路径, 计算反应能垒, 预测能高效分离提纯乙烯的金属硒配合物。定量、直观地描述反应的立体选择性, 旨在使学生理解化学反应与前线轨道对称性之间的关系, 了解影响反应规律的因素, 强化对电子效应、前线轨道对称性、物质分子轨道相互作用原理等基本理论知识的理解和应用。

关键词: 金属硒配合物; 反应位点选择性; 轨道相互作用; 密度泛函理论计算

中图分类号: G64; O6

The Reaction of Metal Selenium Complexes with Olefins as a Tutorial Case Study for Analyzing Molecular Orbital Interaction Modes

Jiaxun Wu, Mingde Li*, Li Dang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong Province, China.

Abstract: Combined with the important teaching content of the undergraduate computational chemistry course, this paper presents a quantum chemical computation case study. Using density functional theory (DFT) methods, the electronic structure and frontier molecular orbitals of metal selenium complexes are analyzed to identify potential reactive sites for their reactions with olefins. Reaction pathways are designed, reaction energy barriers are calculated, and the most efficient metal selenium complexes for ethylene separation and purification are predicted. The quantitative and intuitive description of the stereoselectivity of reactions aims to enable students to understand the relationship between chemical reactions and molecular orbital analysis. Additionally, this study enhances students' comprehension of factors influencing reaction mechanisms and strengthens their understanding and application of fundamental theoretical concepts, such as electronic effects, frontier molecular orbital symmetry, and the principles of molecular orbital interactions.

Key Words: Metal selenium complexes; Reaction site selectivity; Orbital interaction; Density functional theory calculation

1 前言

分子轨道理论和分子轨道相互作用原理不仅用于构建化合物分子结构, 在理解化学反应机理方面也起着重要的作用。自福井谦一提出前线分子轨道理论以来, 分子轨道理论在周环反应、电环化反应、环加成反应、催化反应机理等方面取得了成功, 并逐渐成为讨论基元反应可能性的重要原则。

收稿: 2024-05-10; 录用: 2024-08-14; 网络发表: 2025-01-09

*通讯作者, Emails: ldang@stu.edu.cn (党丽); mdlig@stu.edu.cn (李明德)

基金资助: 国家自然科学基金(22173055, 22273057)

直到现在, 科学家们仍在对分子轨道理论的思想与计算方法进行不断的拓展与完善。在金属硫族配合物的研究中, 分子轨道及其相互作用扮演着极其重要的角色, 帮助人们深入认识了这类金属配合物及其催化反应活性。金属硒配合物是以金属原子为中心原子, 配体中含有硒元素的配合物。金属硒配合物是蛋白质和生物酶里面常见的结构成分, 在稳定蛋白质结构方面起着重要的作用; 此外, 金属硒配合物在催化还原方面也有很大的潜力, 可以用作优良的电催化剂和光催化剂^[1]。金属二硒配合物中配体的不确定性使得这类配合物的氧化还原电极电势不高, 而且具有特殊的光学性质^[2]。相比于其他过渡金属配合物催化剂来说, 过渡金属硒化物的优势就在于它仅仅通过简便的水热法就可以制得, 材料的组成和制备过程很简便, 在一定程度上降低了生产催化剂的成本。在石油化工行业中, 这类金属配合物能有效吸附不饱和有机小分子乙烯, 是分离提纯的潜在材料。

过渡金属与硒配体形成的金属硒配合物具有独特的电子结构, 在与烯烃发生加成的过程中电子结构发生变化, 分子轨道成分发生改变^[3]。过渡金属硫配合物与烯烃加成反应的位点选择性取决于分子轨道的相互作用, 如硫配体内 p 轨道和乙烯的HOMO轨道之间的相互作用^[4], 硫的配体间 p 轨道与1,3-丁二烯的HOMO轨道之间的相互作用^[5], 而硒原子和硫原子同为第VIA族的非金属元素, 具有很多相似的化学性质, 最重要的是, 在金属配合物中, 硫原子和硒原子在前线轨道中都有着非常重要的贡献(图1)。金属硒配合物中的硒原子的 p 轨道(包括金属二硒、单硒), 而不是金属的 d 轨道, 在前线轨道中占主要成分, 这与金属硫配合物的前线轨道的特征类似。然而, 硒原子对前线轨道的贡献大于硫原子的贡献(图1), 因此推测硒配体在协同金属催化有机反应时更有优势, 具体表现在: 1) 这类配合物与有机小分子的反应更容易发生在硒原子上且具有多样性; 2) 硒原子的电子更离域, 极化性更强, 因此硒配体有更好的氧化还原能力; 3) 硒配体离金属中心较远, 能与不同类型的亲电试剂反应, 官能团容忍性更好。

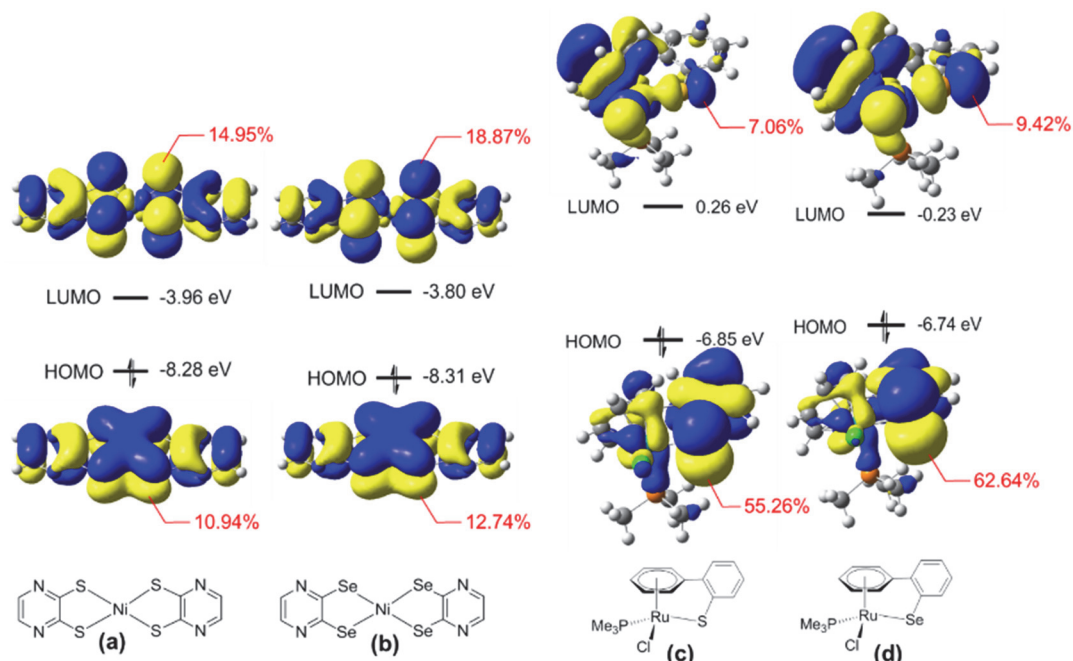


图1 金属硫、硒配合物的前线分子轨道(计算方法: wb97XD^[6]/6-31+G*)

2 模型体系和计算方法

探明金属硒配合物对有机小分子吸附能力的影响因素, 将为发展新型金属硒配合物材料提供理论基础。在涉及金属配合物的反应中, 配合物表面位点的活性大部分由其配位环境所决定。具体来

说，配位环境以及中心原子的类型影响了位点的电子结构；不同的电子结构，比如电子离域程度、电子自旋极化效应、费米能级处的态密度以及与周围配体的成键情况等，都会直接影响反应活性位点以及反应产物的选择性。为了探究不同金属中心、给电子基团、吸电子基团对金属配合物与乙烯分子加成反应活性以及反应位点选择性的影响，本文设计了五种过渡金属硒配合物，这五种过渡金属硒配合物都含有两个邻苯二硒，四个硒原子共同与过渡金属中心形成配位键。在其中一侧的苯环的对位上有给电子基团—OH，在另一侧苯环的对位上有吸电子基团—CF₃，形成了五种过渡金属硒配合物，如图2中所示的1、2、3、4、5。乙烯分子分别加成到五种金属硒配合物靠近给电子基团—OH一侧的金属硒键上，或靠近吸电子基团—CF₃一侧的金属硒键上，得到十种不同的加合产物。五种金属硒配合物1、2、3、4、5与乙烯分子发生加成的反应方程式如图2所示。在这些反应中，乙烯

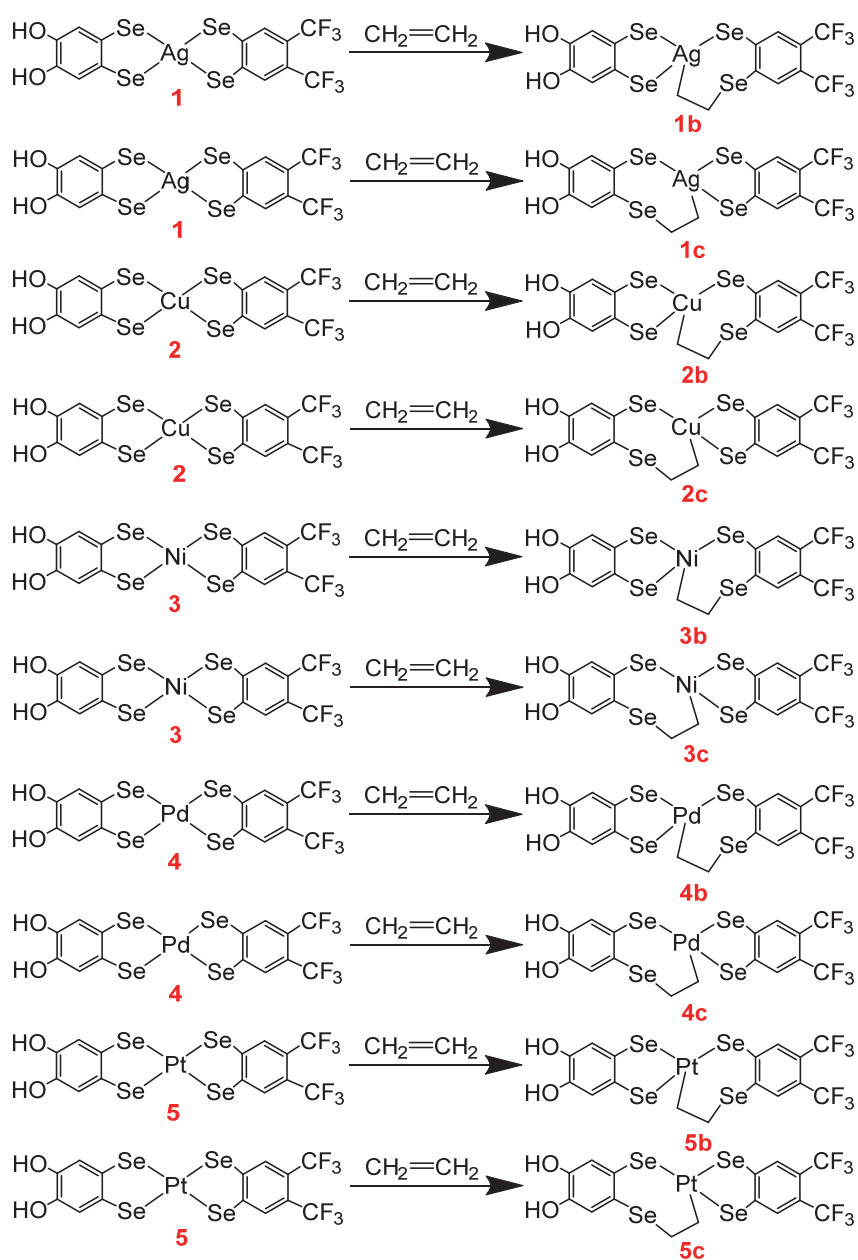


图2 五种过渡金属硒配合物与乙烯分子发生加成反应的化学方程式

的双键断开并向金属硒键靠近，金属硒键断开后金属原子与硒原子分别与乙烯的两个碳原子相连，形成加合产物。由于在这个过程中化合物的电子结构发生改变，也引起了分子轨道的相互作用，所以研究其电子结构和分子轨道组成有助于揭示过渡金属硒配合物与乙烯加成的反应活性位点以及反应的选择性的本质。金属硒配合物能与烯烃结合以实现石油化工行业中烯烃的提纯分离，分析其活性位点及反应的选择性有利于提升烯烃的吸附率。金属硒配合物与烯烃的反应机理为例进行教研，对于发展新的烯烃提纯分离方法有着重要意义。

本文借助量子化学计算软件Gaussian16^[7]来实现密度泛函理论(DFT)计算，对图2中的十个化学反应中的化合物，使用B3LYP泛函^[8]和混合基组(对过渡金属原子Ag、Cu、Ni、Pd、Pt和硒原子使用赝势基组LanL2DZ^[9]，对C、H、O、F原子使用6-31+G*基组^[10])进行计算，并且对金属和硒原子的基组增加了极化函数，对C、H、O、F原子的基组增加了极化函数和弥散函数。对于所有涉及的结构优化均是在气相条件下进行的，并且通过频率分析确保了所有的反应物和产物都没有虚频，过渡态只有一个虚频。为了能够在势能面上找到能量最低的反应路径，对所有的过渡态进行了内禀反应坐标路径解析(IRC)^[11]，确保了每一个过渡态连接的是反应物和产物。对分子能量的计算，是在298 K下计算的电子能和自由能，在能量分析图中，如无特别说明，均讨论自由能变化。本文中的分子轨道等值面是使用波函数分析程序Multiwfn^[12]和VMD程序^[13]产生的，并采用了Multiwfn程序^[12]中的Mulliken布居^[14]来分析计算分子轨道的成分。

3 结果与讨论

本文涉及的五个过渡金属硒配合物中，金属中心和邻苯二硒配体处于一个平面上，四个硒原子具有高度对称性，每边共同连接同一个苯环的两个硒原子是等价的，也就是说每个配合物只有两种硒原子，一种是靠近给电子基团-OH的硒原子，另一种是靠近吸电子基团-CF₃的硒原子，当过渡金属配合物与一个乙烯分子发生加成反应时，由于在同一边的两个硒原子等价，因此乙烯分子与同侧金属硒键加成是等效的。当一分子乙烯加成在配合物上时，过渡金属原子与硒原子之间的配位键断开，同时乙烯上的双键断开，乙烯上的两个碳原子分别与金属和硒原子成键。加成后的产物中，金属碳键与硒碳键的形成扩大了配体与金属的配位角，使得反应的一侧金属与配体不再处于一个平面，而未反应的一侧，配体与金属中心仍在一个平面上。

当乙烯分子加成在含有一OH基团一侧的金属硒上，或加成在含有一CF₃基团一侧的金属硒上时，反应活化能及加成产物的稳定性有所不同(图3)。十个加成反应的能量，所得的反应物、过渡态以及产物的能量数据及分子式如图3所示。能量图显示，Ag-Se配合物、Cu-Se配合物、Ni-Se配合物、Pd-Se配合物以及Pt-Se配合物与乙烯分子发生加成反应时，乙烯分子加成在靠近给电子基团-OH一侧的硒原子和过渡金属原子上的能垒分别为22.4 kcal·mol⁻¹、22.8 kcal·mol⁻¹、19.2 kcal·mol⁻¹、22.4 kcal·mol⁻¹、24.0 kcal·mol⁻¹，而加在靠近吸电子基团-CF₃一侧的硒原子和过渡金属原子上的能垒分别为22.1 kcal·mol⁻¹、21.5 kcal·mol⁻¹、18.8 kcal·mol⁻¹、20.4 kcal·mol⁻¹、22.1 kcal·mol⁻¹。在这十个加成反应中，无论金属中心为何种金属，加成在靠近给电子基团-OH一侧的硒原子和过渡金属原子上的反应能垒总是比加成在靠近吸电子基团-CF₃一侧的硒原子和过渡金属原子上的反应能垒高，这意味着加成在吸电子基团-CF₃一侧的反应比加成在给电子基团-OH一侧的反应更加容易发生，即靠近吸电子基团-CF₃一侧的反应位点比靠近给电子基团-OH一侧的反应位点更加活泼，反应倾向于在缺电子配体的金属硒键上发生。这就预示着反应过程中发生了从烯烃向金属硒配合物的电子转移，烯烃的成键轨道会与金属硒的反键轨道发生作用。我们也可以从电子效应的角度去解释加成反应能垒不同的原因。配位键是由过渡金属原子d空轨道接受硒原子提供的孤对电子而形成的，由于有吸电子基团-CF₃的存在，导致在-CF₃一侧的配体较为缺电子，因此，金属硒键更容易断裂；而在-OH一侧由于-OH的给电子效应使得配体的给电子能力更强，金属硒键不容易断裂。因此在乙烯

分子接近过渡金属硒配合物的时候，乙烯分子会更容易加成在 $-CF_3$ 一侧的金属硒键上，这为新型烯烃吸附剂的设计和应用提供了一个方向。

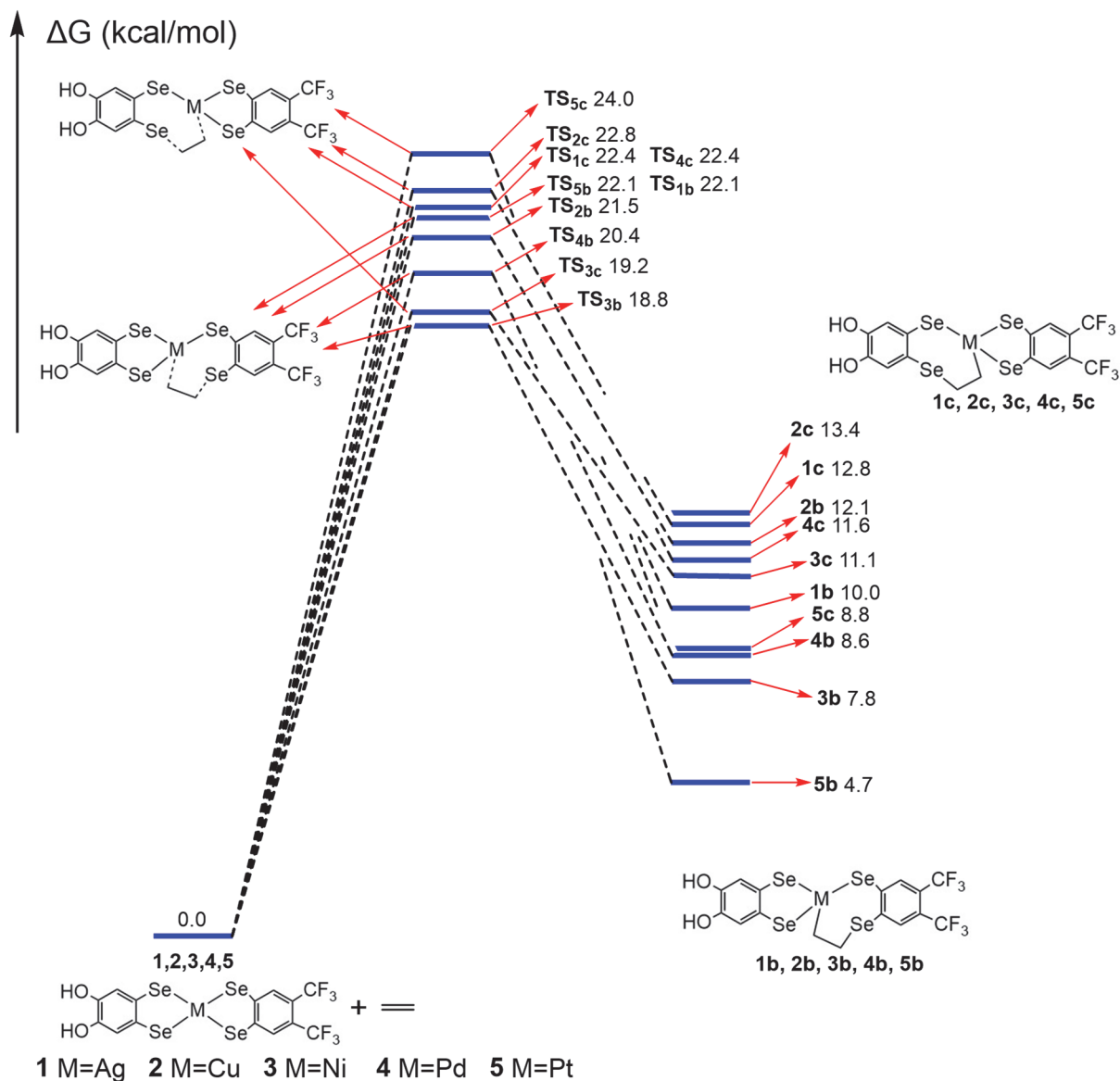


图3 十种加成反应的能量图

为了探讨不同的过渡金属原子对于乙烯分子加成到金属硒键上的影响，本文选择了位于元素周期表中第IB族的Ag、Cu以及位于元素周期表中第VIII族的Ni、Pd、Pt与二硒配体形成配合物。然而，反应活性位点并没有因为中心金属原子的不同而呈现出差别。在这五种过渡金属硒配合物中，不同过渡金属中心原子对于配合物两侧的反应活性位点的影响较小，对于乙烯分子加成到不同位点的反应速率并没有太大的影响。由此可见，在过渡金属硒配合物配位键形成和断裂的过程之中，中心金属原子的种类并没有对配位键产生很大的影响，过渡金属硒配合物与乙烯分子加成反应主要取决于配体的电子结构。

分子轨道是指分子中电子的所有可能的运动状态，分子轨道波函数通常被表示为组成分子的所有原子的原子轨道的线性组合，能够通过近似求解薛定谔方程得到。前线轨道理论认为，在一个分

子的所有分子轨道中,能量最高的占据分子轨道(HOMO)和能量最低的非占据分子轨道(LUMO)对分子的反应活性和物理化学性质起着决定性的作用^[6]。本文计算了乙烯分子和五种过渡金属硒配合物的前线分子轨道,发现乙烯与金属硒配合物中金属硒键发生加成反应时,乙烯的HOMO和配合物的LUMO+2轨道相互作用是对称性允许的,相关的分子轨道组成和能级如图4所示。由于Ag-Se配合物和Cu-Se配合物为开壳层体系,具有未成对电子的单占据分子轨道(SOMO),Ni-Se配合物、Pd-Se配合物、Pt-Se配合物为闭壳层体系,可通过它们的HOMO和LUMO+2来分析。Yang等人研究了过渡金属配合物与乙烯分子的反应,发现过渡金属配合物与不饱和小分子反应时,通常由过渡金属配合物的LUMO和不饱和小分子的HOMO发生轨道相互作用来实现的^[15]。根据计算结果,五种过渡金属硒配合物的LUMO+2和乙烯分子的HOMO之间的能量差均比五种金属硒配合物的HOMO与乙烯分子的LUMO之间的能量差小,这也证实了过渡金属硒配合物与乙烯分子之间的加成反应主要由过渡金属配合物的LUMO+2和乙烯分子的HOMO决定的。乙烯分子的HOMO几乎全部由C原子中的 p 轨道组成,金属硒配合物LUMO+2则主要由硒原子上的 p 轨道组成,另外还有少量的金属原子 d 轨道成分。过渡金属硒配合物在与乙烯分子发生加成反应时,乙烯分子的HOMO轨道与金属硒配合物的LUMO+2轨道发生轨道相互作用,硒原子 p 轨道与金属原子 d 轨道叠加组合形成的配位键发生断裂,然后乙烯分子的HOMO轨道与金属硒配合物的LUMO+2轨道发生有效重叠,乙烯的HOMO轨道中的一对电子填充在新形成的能量比较低的成键轨道上,在反应位点形成新的化学键。

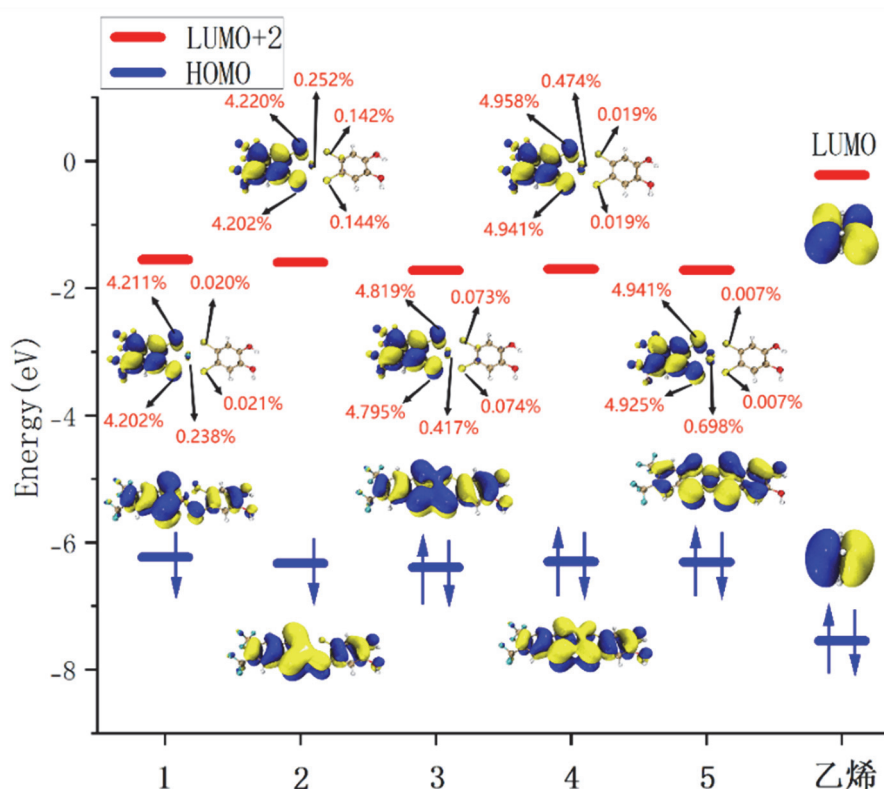


图4 图2所示的五种金属硒配合物中硒原子和金属原子的在前线轨道中的贡献(等值面0.02),横坐标表示1-5金属配合物及乙烯分子

为了探讨轨道的相互作用程度对于乙烯分子加成的反应位点的影响,本文对于五种金属硒配合物分子轨道组成中硒原子的贡献进行了计算,所得的结果如图4所示。五种过渡金属硒配合物之中硒原子对于过渡金属硒配合物的LUMO+2轨道贡献最大,即硒原子的 p 轨道是组成LUMO+2轨道的主要

成分。此外，过渡金属原子的 d 轨道也对LUMO+2轨道有着少量的贡献。与此同时，配合物不同硒原子上的 p 轨道对LUMO+2轨道的贡献是不一样的，在靠近吸电子基团 $-CF_3$ 一侧的硒原子 p 轨道成分较多，对LUMO+2轨道的贡献较大，而在给电子基团 $-OH$ 一侧的硒原子 p 轨道成分很少，对LUMO+2轨道的贡献较少。金属中心原子有 d 轨道，能够与周围的四个硒原子的 p 轨道相互作用形成配位键，在过渡金属硒配合物与乙烯分子反应时，配位键会发生断裂，此时靠近吸电子基团 $-CF_3$ 一侧的硒原子由于 p 轨道贡献较大，与乙烯分子中的 π 轨道相互作用程度更大，所以靠近吸电子基团 $-CF_3$ 一侧的金属硒键会比另一侧靠近给电子基团 $-OH$ 的金属硒键更容易发生加成反应。换言之，乙烯分子加成在靠近吸电子基团 $-CF_3$ 一侧的反应位点时具有更低的反应能垒，反应速率更快，这与图3中反应活化能的计算结果一致。从以上的分析可知道，吸电子基团和给电子基团的引入影响了硒原子 p 轨道对配合物LUMO+2轨道的贡献，决定了乙烯分子与金属硒键加成反应时的位置选择性。

对比图4中金属中心原子对于过渡金属硒配合物的轨道贡献情况，可以发现Ag、Cu这两种第IB族的过渡金属原子对于金属硒配合物的LUMO+2轨道的贡献在0.23%到0.26%之间，相近且较小，而Ni、Pd、Pt这三种金属原子对于金属硒配合物LUMO+2轨道的贡献在0.41%到0.70%之间，相比前两种金属硒配合物较大。虽然位于元素周期表中不同位置的过渡金属原子对于LUMO+2轨道的贡献具有差异性，但从前面的计算中可以发现这种差异性并没有表现在与乙烯分子的加成反应中，再次说明金属硒配合物中的反应活性主要由硒配体而不是金属原子决定的，这一发现降低了这类分离提纯烯烃的金属配合物材料对金属的依赖性。另外，五种过渡金属硒配合物的LUMO+2轨道和乙烯分子的HOMO之间的能量差之间的差异并不是很大，进一步说明不同过渡金属原子对于金属硒配合物与乙烯分子的加成反应影响不大。因此，只能依靠配体上的取代基对金属硒配合物与乙烯的反应活性进行调控，吸电子基团 $-CF_3$ 和给电子基团 $-OH$ 的引入导致硒原子 p 轨道上电子云分布不同，因而所构成的分子轨道能级发生变化，这些差异是乙烯分子与过渡金属硒配合物加成反应位置选择性的根本原因。

4 结语

通过对五种过渡金属硒配合物与乙烯反应的活化能、反应过程中过渡态结构、分子轨道相互作用等方面的分析，本文对过渡金属硒配合物与乙烯分子的反应活性位点及位置选择性提供了很好的解释。金属硒配合物的特别之处，就在于其反应活性位点不在金属中心，而在硒配体的硒原子上，并且不同取代基对硒原子的反应活性造成不同影响，吸电子取代基增强硒原子的反应活性，而给电子取代基削弱硒原子的反应活性。反应活性位点及活化能的差异与分子轨道组成和能级的分析结果一致。该教学内容的实施，为理解反应过程中轨道相互作用原理提供了清晰的指导，不仅理解了反应如何发生，也理解了如何控制反应产物的选择性。该教学研究也为石油化工行业中烯烃的提纯分离提供了创新的思路，为实用的金属配合物材料设计提供理论指导。

参 考 文 献

- [1] Tushar, V. P.; Zhang, H.; Sanna, A.; Xiao, R.; Huber, G. W. *Science* 2010, 330, 1222.
- [2] Zhao, Y.; Yan, Y.; Lee, J. M. *Nanoscale* 2022, 14, 1075.
- [3] 郭用猷, 张冬菊, 刘艳华. 第3版. 物质结构基本原理. 北京: 高等教育出版社, 2015: 113.
- [4] Dang, L.; Shibli, M. F.; Yang, X.; Alak, A.; Harrison, D. J.; Fekl, U.; Brothers, E. N.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 4481.
- [5] Sun, L. L.; Zhang, S. F.; Han, Q. Z.; Zhao, Y. H.; Wen, H. *Mol. Simul.* 2011, 37, 813.
- [6] Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6615.
- [7] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian 16, Revision A. 03; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.

- [8] Miehlisch, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [9] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [10] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [11] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [12] Lu, T.; Chen, F. W. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [13] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Molec. Graph.* **1996**, *14*, 33.
- [14] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [15] Yang, T. L.; Ni, S. F.; Zhang, P.; Dang, L. *J. Org. Chem.* **2016**, *806*, 60.