

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## CpRu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH 与 HNCS 的模型化反应机理

赵 义<sup>1</sup> 董东栋<sup>2</sup> 毕思玮<sup>2,\*</sup><sup>1</sup> 山东理工大学化学工程学院, 山东 淄博 255049; <sup>2</sup> 曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜 273165)

**摘要:** 应用密度泛函理论(DFT), 通过 CpRu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH(Cp=环戊二烯基)与 HNCS 的模型化反应, 探讨了 CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH 与 RNCS(R=Ph, 1-naphthyl)反应生成 CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNHR 的两种可能的反应机理. 一种可能的机理是, 一个 PH<sub>3</sub> 配体先从反应物 CpRu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH 解离出来, 得到一个 16e 中间体, 然后经过一个氢转移反应, 得到产物; 另一种可能的机理是, 先经过一个氢转移反应, 然后一个 PH<sub>3</sub> 配体再从金属中心解离出来, 得到产物. 通过分析两种机理的势能曲线发现, 反应的决速步骤为从硫原子到氮原子的氢迁移过程. 第一种反应机理中反应的最高活化能明显比第二种反应机理的最高活化能高. 因此, 我们预测反应倾向于先发生氢迁移, 然后配体 PH<sub>3</sub> 再从金属中心上解离出来. 在该反应机理中, 尽管和产物相连的中间体稳定性稍高于产物, 由于熵效应致使最终产物仍然是实验中所得到的产物.

**关键词:** 密度泛函理论; PH<sub>3</sub> 解离; 氢迁移; HNCS; 反应机理

**中图分类号:** O641

## Mechanism of the Model Reaction between CpRu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH and HNCS

ZHAO Yi<sup>1</sup> DONG Dong-Dong<sup>2</sup> BI Si-Wei<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong Province, P. R. China;<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong Province, P. R. China)

**Abstract:** Reaction mechanisms for the reaction between CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH (Cp=cyclopentadienyl) and RNCS (R = Ph, 1-naphthyl) were investigated by density functional theory using the model reaction between CpRu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH and HNCS. Two possible mechanisms are proposed. First, one PH<sub>3</sub> ligand dissociates from CpRu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH to give a 16e intermediate upon which hydrogen migration occurs giving the product. Second, hydrogen migration occurs before the dissociation of a PH<sub>3</sub> ligand, giving the product. Based on our calculations, the second mechanism is more favorable. From the potential energy curves for the two possible mechanisms, the rate-determining step for the reaction is hydrogen migration. The overall reaction activation energy for the first mechanism is markedly higher than that for the second mechanism. Therefore, we predict that this reaction tends to experience hydrogen migration before the dissociation of PPh<sub>3</sub> from the metal center. In the second mechanism, the product is eventually obtained because of an increase in entropy but the product is thermally less stable than the intermediate that directly connects to the product.

**Key Words:** Density functional theory; PH<sub>3</sub> dissociation; Hydrogen migration; HNCS; Reaction mechanism

RNCS 是一种独特的配体, 其中的 C=S 和 N=C 双键均能与过渡金属化合物作用, RNCS 与过渡金属化合物的反应引起了人们广泛的兴趣. 因

其具有较强分子间作用力、特殊的成键模式以及反应的新奇性, RNCS 的金属有机化合物成为金属有机化学合成的目标之一. 实验证明, RNCS 是通过

Received: November 2, 2009; Revised: December 31, 2009; Published on Web: January 28, 2010.

\*Corresponding author. Email: siweibi@126.com; Tel: +86-13853746301.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Y2007B23) and State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, China (200702).

山东省自然科学基金(Y2007B23)和固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)(200702)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

C=S而不是N=C双键与过渡金属化合物作用<sup>[1]</sup>. Shaver等<sup>[2]</sup>发现, 室温条件下CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH与RNCS (R=Ph, 1-naphthyl)在苯溶液中反应, 生成了CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNHR, 并检测到溶液中产物和游离的PPh<sub>3</sub>的摩尔比为1:1. 基于上述反应事实和理论分析, 推测该类反应中配体PPh<sub>3</sub>的解离存在两种可能的机理: 一种是PPh<sub>3</sub>先从金属中心解离, 然后再发生氢转移, 得到产物; 另一种是先经过一个氢转移反应过程, PPh<sub>3</sub>配体发生解离, 得到产物. 本文应用密度泛函理论<sup>[3-6]</sup>中的B3LYP方法<sup>[7-8]</sup>, 采用模型化反应计算两个反应机理的势能曲线, 找出反应的决速步骤, 通过理论与计算研究, 推测哪一种反应机理更可行.

## 1 计算方法

本文选择密度泛函理论(DFT)<sup>[3-6]</sup>中的B3LYP<sup>[7-8]</sup>方法, 对相关化合物做了结构优化和频率计算. 频率计算用于考察哪些驻点是稳定态(零个虚频), 哪些驻点是过渡态(单个虚频). 用Hay-Wadt有效核势(ECP)中的双 $\zeta$ 价基组(LanL2DZ<sup>[9-11]</sup>)描述金属Ru、P和S原子, 并对P原子( $\zeta(d)=0.34$ )和S原子( $\zeta(d)=0.42$ )分别加极化函数<sup>[12]</sup>; 用6-31g基组描述H、N、C原子, 并对-SH中的H原子、HNCS中的H、N、C原子加极化函数<sup>[13]</sup>. 理论计算研究表明, 用密度泛函方法处理较大的过渡金属有机体系是切实可行的<sup>[14]</sup>. 我们用类似的方法研究过大量的过渡金属有机体系<sup>[15-20]</sup>, 均得到合理的结果. IRC<sup>[21]</sup>方法用于检

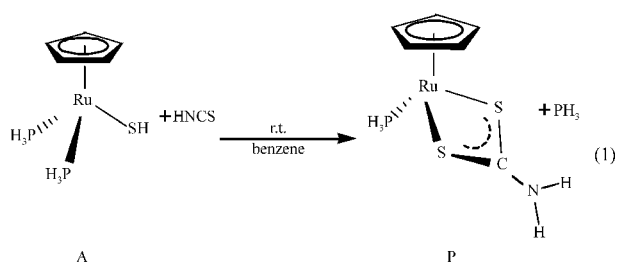


图1 模型化反应

Fig.1 Model reaction

验过渡态是否连接势能面上相应的结构. 所有计算均用Gaussian 03程序包<sup>[22]</sup>完成. 本工作的主要目的不是比较计算结果与实验结果的一致性, 而是探讨反应过程中各步反应是如何进行的. 因此, 我们对该反应模型化, 即RNCS中的R基团用氢代替得到反应物HNCS, PPh<sub>3</sub>中的Ph基团用氢代替得到反应物A. 模型化反应如反应(1)所示(图1). 这种模型化不会改变反应进行的途径, 尽管分子内空间位阻的变化会导致计算结果与实验值有所偏差.

## 2 结果与讨论

### 2.1 机理I (mechanism-I)——配体PH<sub>3</sub>解离在前, 氢转移反应在后

我们曾经通过模型化反应研究过CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SSiPPr与RNCS的反应机理<sup>[23]</sup>. 在此基础上类推, 反应(1)有可能经历与上述反应相似的反应机理, 即先脱去PH<sub>3</sub>配体, 再发生氢转移. 图2给出了该反应机理及相应的势能曲线. 图3给出了相应各化合物

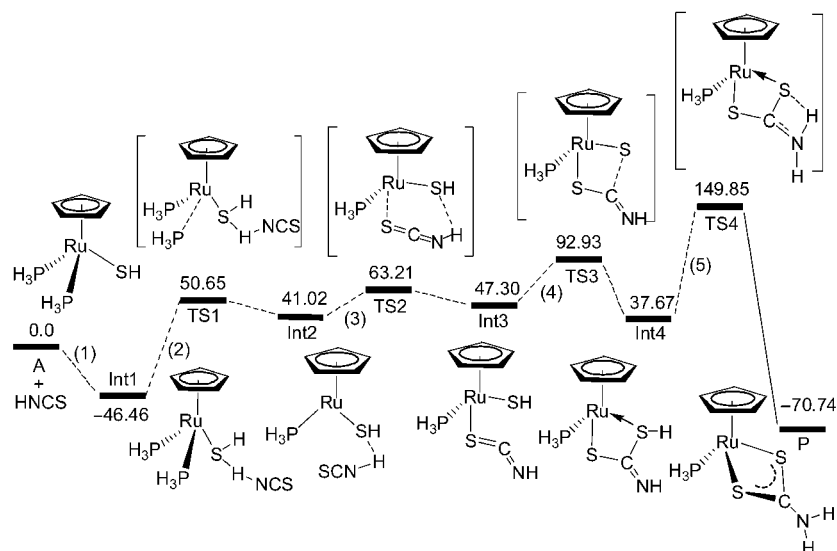


图2 模型化反应机理I的势能曲线

Fig.2 Potential energy profile of mechanism-I for model reaction

Relative energies on the lines are given in kJ·mol<sup>-1</sup>.

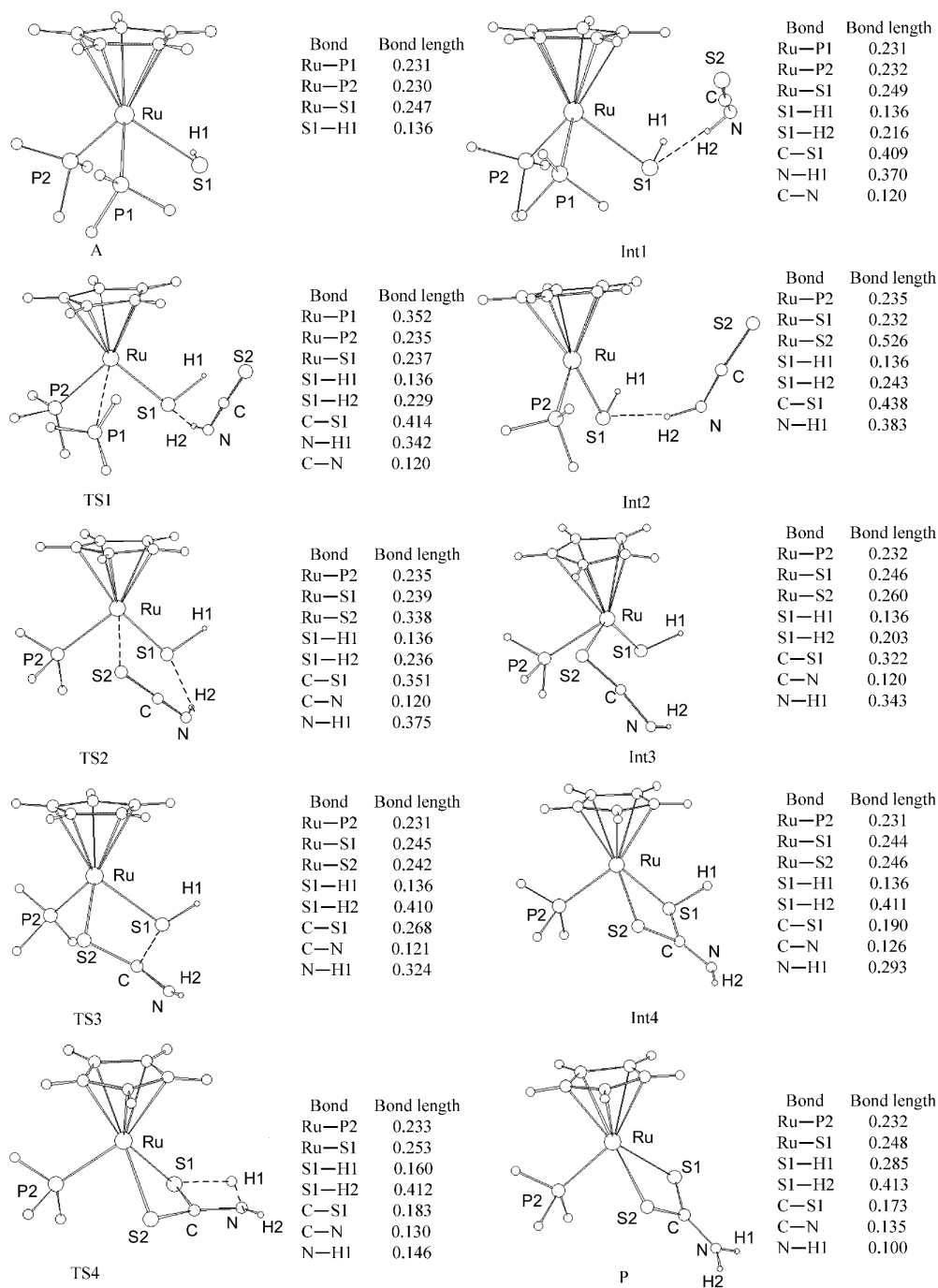


图 3 机理 I 中优化后相关化合物的结构及其参数

Fig.3 Optimized structures and selected structural parameters of the species involved in mechanism-I  
bond length in nm

几何结构和重要结构参数。

由图 2 可知,该反应机理分五步.第一步,反应物 A 中的 S 原子与 HNCS 中的 H 原子形成 S...H 氢键<sup>[24]</sup>,得到反应中间体 Int1.第二步,Int1 脱去一个 PH<sub>3</sub> 配体,得到 16e 中间体 Int2.第三步,Ru—SCNH 配位键的生成并伴随 S...H 氢键的消失,得到 18e 中间体 Int3.第四步,配合物中的 S=C 的  $\pi$

键断开,生成一个含有过渡金属中心的四元环配合物中间体 Int4.第五步是氢转移反应,即 S 原子上的 H 转移到 N 原子上得到产物 P.

对于第一步反应,反应物 A 具有 18e 结构,HNCS 不可能再与金属中心作用.因硫原子电负性较大且含有孤电子对,HNCS 中的氢原子带有强的正电性,反应物 A 中的硫原子应与 HNCS 中的氢原

子发生相互作用. 计算结果证实了这一推测, 在 Int1 中两者之间(S1—H2)的距离为 0.216 nm, 具有一定的氢键相互作用<sup>[25]</sup>. 该相互作用导致从 A 到 Int1 能量降低(-46.46 kJ·mol<sup>-1</sup>). 对于第二步(Int1 到 Int2), PH<sub>3</sub> 配体解离是必需的, 因为在后继步骤中 HNCS 中的硫原子要配位到金属中心上. Ru—PH<sub>3</sub> 配位键的断开, 导致 Int2 比 Int1 的稳定性明显降低(相差 87.48 kJ·mol<sup>-1</sup>). 考察连接 Int1 和 Int2 的过渡态 TS1 的结构, 发现 Ru···P1 距离较长(0.352 nm), 说明该过渡态为一后过渡态. 有趣的是 Int2 的结构特点. 通常对于 16e 体系的 CpML<sub>2</sub>(M 为过渡金属, L 为配体)化合物, 其结构特点是两个配体 L 偏离垂直平分 Cp 环的平面. 而对于 18e 体系的 CpML<sub>2</sub> 化合物, 其结构特点是两个配体 L 位于垂直平分 Cp 环的平面内, 呈现良好的对称性. 而对于 Int2, 计算结果表明, 二面角(Cp 环中心 RuP2S1)为 178.0°. 其电子构型是 16e, 但却具有类似于 18e 型 CpML<sub>2</sub> 化合物的结构. 对于该类问题, 我们已利用体系中相关轨道的对称性进行了探讨并给出了解释<sup>[23]</sup>. 主要原因是, Int2 中的 LUMO 与和金属相连的硫原子中的孤电子对存在着较强的  $\pi$  相互作用. 对于第三步(Int2 到 Int3), S···H—NCS 氢键相互作用转变成了 Ru—SCNH 配位键. 计算结果表明, Int3 还不如 Int2 稳定, 尽管 Int3 具有 18e 构型而 Int2 具有 16e 构型. 这主要是因为在该步反应中, 需要断开一个 Ru—S 中的  $\pi$  键和一个 S···H—NCS 氢键, 而生成的 Ru—SCNH 配位键却相对较弱. 总的来说, 该步转化在

热力学上稍有不(能量升高了 6.28 kJ·mol<sup>-1</sup>), 但动力学上比较容易(反应势垒仅为 22.19 kJ·mol<sup>-1</sup>). 第四步反应是 HNCS 中的 S=C  $\pi$  键打开, 新的 S—C 键生成, 得到一个含金属中心的四元环中间体(Int4). Ru—S2 相互作用在这一转化中由 Int3 中的配位键(0.260 nm)变成了 Int4 中的  $\sigma$  键(0.246 nm), 成键能力增强. 该步环化过程的反应势垒为 45.63 kJ·mol<sup>-1</sup>, 反应的能量变化为-9.63 kJ·mol<sup>-1</sup>, 说明动力学上不是很困难, 热力学上也稍有利. 对于最后一步氢转移过程, 发现反应势垒比较高(112.18 kJ·mol<sup>-1</sup>), 主要因为断开 S—H 键需要吸收较多的能量. 纵观整个反应过程, 该步反应具有最高的反应势垒(186.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)(相对于 Int1 能量), 因此确认整个反应的决速步骤应是氢转移过程. 从 Int3 到 Int4, 热力学上是有利的. 产物 P 不仅比 Int4 稳定, 而且比反应物(A+HNCS)稳定(能量降低了 70.74 kJ·mol<sup>-1</sup>), 确证整个反应在热力学上是完全可行的. 产物 P 之所以最稳定, 主要是因为产物结构中结构单元 Ru( $\eta^2$ -S<sub>2</sub>)CNH<sub>2</sub> 具有特殊的稳定性. 该结构单元为一共平面结构, 形成了共轭  $\pi$  键, 增强了分子的稳定性.

## 2.2 机理 II(mechanism-II)——氢转移反应在前, 配体 PH<sub>3</sub> 解离在后

机理 II 为先进行氢转移, 然后配体 PH<sub>3</sub> 再解离. 图 4 给出了反应机理及相应的势能曲线. 图 5 给出了反应物、各中间体、相关过渡态, 以及产物的几何结构及重要结构参数. 由图 4 可知, 该机理的第一步

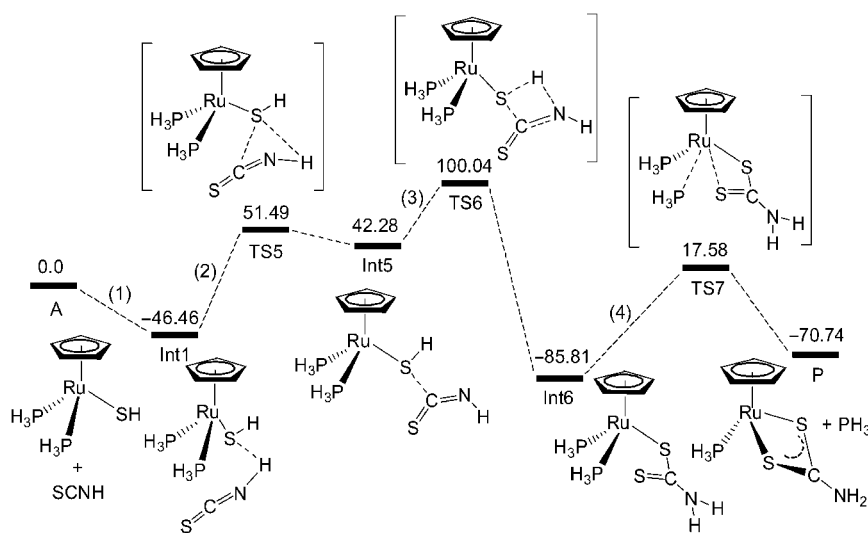


图 4 模型化反应机理 II 的势能曲线

Fig.4 Potential energy profile of mechanism-II for model reaction

Relative energies on the lines are given in kJ·mol<sup>-1</sup>.

与机理 I 中的第一步相同, 即当配合物 A 与 HNCS 混合时, 首先生成中间体 Int1. 第二步中 Int1 中的 S...H—NCS 弱氢键相互作用转变成了 Int5 中 S...C 弱相互作用. 考察连接 Int1 和 Int5 的过渡态 TS5 的结构可知, 与 Int1 相比, S...H—NCS 中的 S...H 距离明显变长, S...C 距离明显变短. 计算结果表明, Int5 的稳定性明显比 Int1 差, 这主要是 Ru—S 键减弱及 S...H—NCS 弱氢键相互作用的消失所致. 第三步是氢转移过程, 即与金属相连的硫原子上的氢原子转移到氮原子上. 该步过程需经历一个四元环过渡态 (TS6). 计算得到的该步反应的势垒并不是很高, 只

有 57.76 kJ·mol<sup>-1</sup>, 说明从 Int5 转变成 Int6 动力学上是可行的. 计算结果发现, Int6 比 Int5 稳定得多, 它们之间的能量差为 -128.09 kJ·mol<sup>-1</sup>, 说明该步转化在热力学上是非常有利的. Int6 比 Int5 稳定, 一是因为 S—H 键转变成了 N—H 键, 而后者比前者稳定, 二是因为在 Int6 中 [S<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>] 组分为平面结构 (参见图 5), 形成了共轭体系, 使分子变得更加稳定. 第四步是产物的生成过程, 即中间体 Int6 解离出一个 PH<sub>3</sub>, 同时 S=C 中的 S 原子与金属配位, 经过过渡态 TS7, 得到产物 P. 计算得到的产物的结构与实验预测的结构<sup>[2]</sup>是完全一致的, 即 [S<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>] 组分作为一

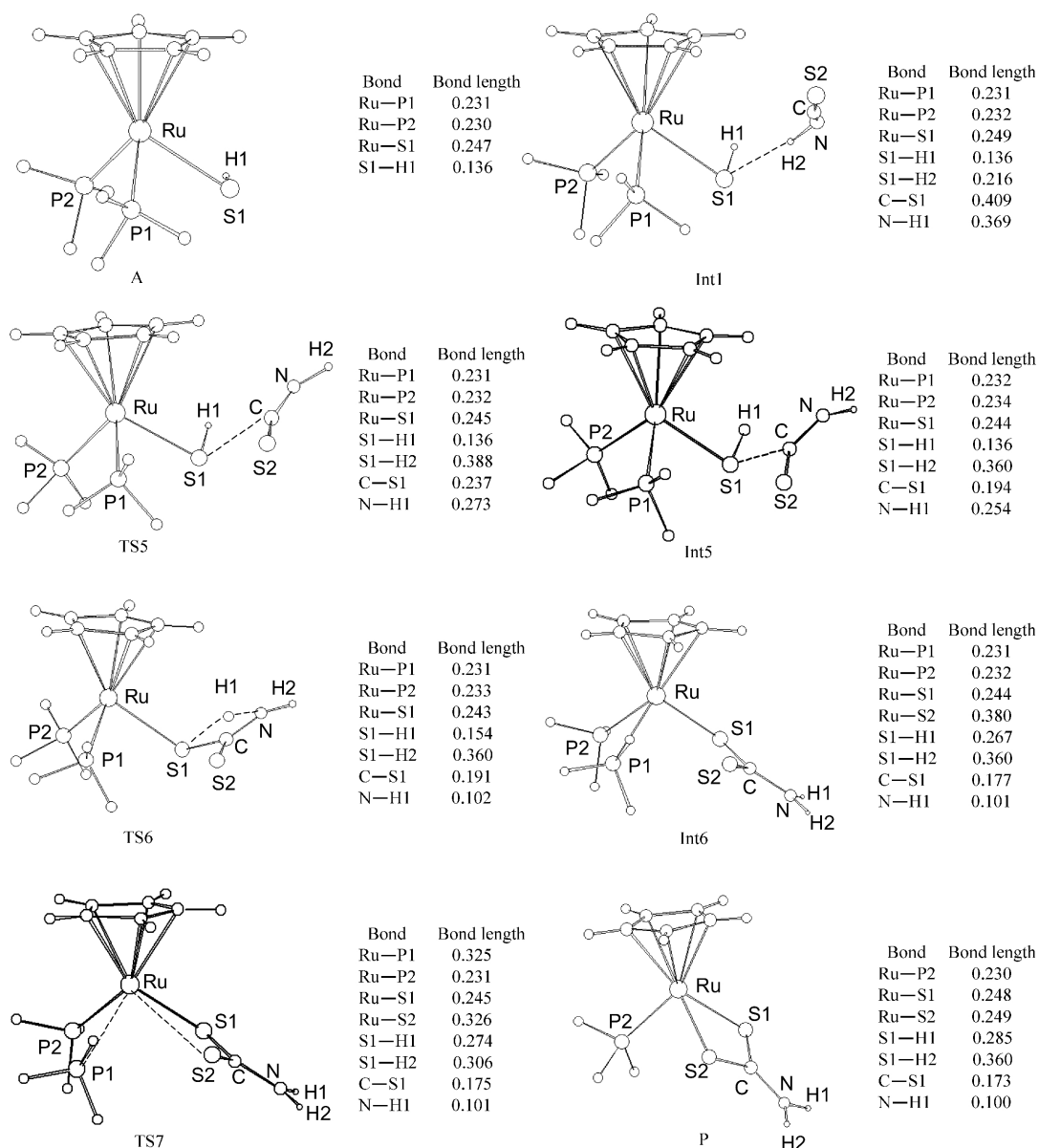


图 5 机理 II 中优化的相关化合物的结构及其参数

Fig.5 Optimized structures and selected structural parameters of the species involved in mechanism-II  
bond length in nm

个三电子给体,两个硫原子同等程度地和金属中心结合.

值得一提的是,从图4可以看出,产物P比中间体Int6的能量稍高,而实验得到的是P而不是Int6.我们认为,这主要是没有考虑熵效应所致.因为在该步反应中有一个 $\text{PH}_3$ 配体从Int6中解离,导致熵增.通过频率计算我们得到了两者相应的自由能变.Int6相对于反应物的自由能变为 $-12.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,P相对于反应物的自由能变为 $-56.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,说明热力学上生成产物P是最有利的.造成该步反应有利的驱动力是熵增所致.在此,有必要探讨一下哪一步是决速步骤.从Int6到TS7,势垒为 $103.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;而从反应物(A+HNCS)到TS6,反应势垒为 $100.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,似乎从Int6到P是决速步骤.但需注意的是,从A到Int1是一步快速放热的过程,所放热量主要释放到环境中,因此必须考察从Int1到TS6所需的能量.由于Int1到TS6能量差为 $146.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,明显大于从Int6到TS7所需的能量,因此我们预测决速步骤应是氢转移,即氢原子从硫原子转移到氮原子上这一步.

对比机理I和机理II可知,两个机理的决速步骤都是氢转移反应.但是机理I中,氢转移所需的能量为 $186.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (相对于Int1),而机理II中,氢转移所需的能量只有 $146.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (相对于Int1),说明机理II中氢转移动力学上有利,即反应过程中先发生氢转移,然后配体 $\text{PH}_3$ 再从配合物中脱除.

### 3 结论

本文在实验基础上,应用密度泛函理论(DFT),通过 $\text{CpRu}(\text{PH}_3)_2\text{SH}$ 与HNCS的模型化反应,探讨了 $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{SH}$ 与 $\text{RNCS}(\text{R}=\text{Ph}, 1\text{-naphthyl})$ 反应生成 $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_2\text{CNHR}$ 的反应机理.从理论上分析,有两种可能的机理:一种机理是一个 $\text{PH}_3$ 配体先从 $\text{CpRu}(\text{PH}_3)_2\text{SH}$ 解离出来,然后再发生从硫原子到氮原子的氢转移反应,最终得到产物;另一种机理是先发生从硫原子到氮原子的氢转移反应,然后一个 $\text{PH}_3$ 配体再从金属中心解离出来,最终得到产物.理论计算表明,上述两种机理的决速步骤都是氢转移反应,整个反应热力学上是有利的.比较两种反应机理的势能曲线得知,反应的最高活化能明显不同,分

别为 $186.31$ 和 $146.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (均相对于Int1).因此从理论上预测,该反应倾向于先经过一个氢转移反应,然后一个 $\text{PH}_3$ 配体再从金属中心解离出来.在该机理中,尽管中间体Int6比产物P还稳定,由于熵增的缘故,反应最终仍然得到的是产物P.

### References

- Kovacs, I.; Lebus, A. M.; Shaver, A. *Organometallics*, **2001**, *20*: 35
- Kovacs, I.; Person, C.; Shaver, A. J. *Organomet. Chem.*, **2000**, *596*: 193
- Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *50*: 221
- Foresman, J. B.; Frisch, M. J. Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1993
- Chong, D. P. Recent advances in density functional methods. Part I. Singapore: World Scientific, 1995
- Kohn, W.; Becke, A. D. Parr, R. G. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 12974
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*: 785
- Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*: 3098
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*: 270
- Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*: 284
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*: 299
- Huzinaga, S. Gaussian basis sets for molecular calculations. Amsterdam: Elsevier Science Press, 1984
- Hehre, W.; Radom, J. L.; Schleyer, P. R. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley Press, 1986
- Davidson, E. R. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*: 351
- Bi, S. W.; Lin, Z. Y.; Jordan, R. F. *Organometallics*, **2004**, *23*: 4882
- Bi, S. W.; Ariaifard, A.; Jia, G. C. *Organometallics*, **2005**, *24*: 680
- Xue, P.; Bi, S. W.; Sung, H. Y. *Organometallics*, **2004**, *23*: 4735
- Ariaifard, A.; Bi, S. W.; Lin, Z. Y. *Organometallics*, **2005**, *24*: 2241
- Zhu, X. F.; Zhao, B.; Bi, S. W. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *422*: 6
- Bi, S. W.; Wang, B.; Gao, Y. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *22*: 13 [毕思玮, 王 宾, 高一箴. 无机化学学报, **2006**, *22*: 13]
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*: 2154
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03. Revision A.01. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- Ding, Y. J.; Zhang, Z. W.; Zhu, S. F.; Bi, S. W. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, *65*: 943 [丁养军, 张振伟, 朱淑芬, 毕思玮. 化学学报, **2007**, *65*: 943]
- Desiraju, G. R.; Steiner, T. The weak hydrogen bond. New York: Oxford University Press, 1999
- Jeffrey, G. A. An introduction to hydrogen bonding. New York: Oxford University Press, 1997