

有机金属化合物中二级化学键的理论研究(V)

——二级化学键生成的分子力学研究

姜 萍 石 静 孙宏伟 袁满雪 赖城明

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 用分子力学方法对一些金属汞化合物进行了探讨和研究。通过与参考体系对比以及内旋转势垒计算的方式, 说明了在诸如 *cis*-CH₃HgCHCHCl (I), *o*-C₆H₄HgCl₂ (IV), Cl—Hg—CH₂—CH₂—CN (VIIa), Cl—Hg—CH₂—CH₂—C₆H₅ (XIa) 分子中, 非相邻的 Cl, Hg 原子间存在着弱相互作用。

关键词 二级化学键; 分子力学; 有机汞化合物

中图分类号 O613.13

文献标识码 A

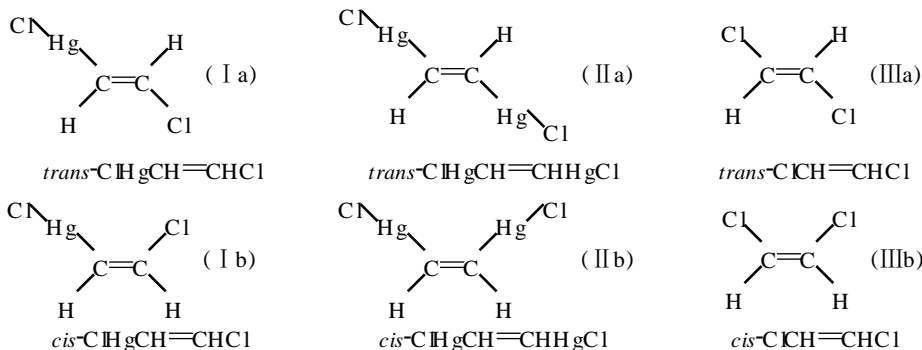
文章编号 0251-0790(2001)01-0055-04

在我们有关二级化学键的研究中^[1~4], 主要是在实验数据的基础上, 着重从轨道重叠及集居数分析来了解有关有机金属化合物中二级化学键的生成。从集居数分析可以看出, 这是一种很弱的化学键。这一结论需要从能量上进一步加以论证。为此, 我们将分别应用分子力学方法、半经验分子轨道(MOPAC)方法以及从头计算方法3个不同精度层次, 对二级化学键的生成从能量上加以计算。本文将主要应用分子力学这一经验方法, 以有机汞化合物为例进行二级化学键的研究, 结果说明二级化学键的生成的确引起分子能量的降低, 但其数值不很大, 是很弱的键。

首先, 用分子图形学 PCMODEL 软件建造初始结构, 应用分子力学 MMX 进行优化以得到空间能, 通过参考体系来对比说明二级化学键的生成引起能量降低。因此, 本文不在于求二级化学键的绝对键能, 而是具有相对比较的意义。

1 *cis*-ClHgCH=CHCl 分子中的二级化学键

选择下列3对顺式及反式分子, 以说明有机汞化合物分子中的确存在二级化学键:



选择参照体系的考虑是要反映烯基两端所连取代基的实际情况。应用 MMX 分子力学程序, 分别对上述3对不同结构的顺、反式的6个分子进行优化。由于在芳基及烯基汞化合物中 C—Hg 键长为 0.21 nm 左右, 因此, 优化时采用此数值。计算结果如表1所示。从各对分子能量关系可以看出, 化合物 II 及 III 的顺式能量均高于反式, 很显然, 这是由于顺式分子中两端取代基 (II 中的 —Hg—Cl 与 —Hg—Cl, III 中 —Cl 与 —Cl) 相互排斥所致。事实上, I 中的顺式分子优化得到的 Hg...Cl 间的距离为

0.334 nm, 小于二者范德华半径之和, 满足生成二级化学键的几何条件

Table 1 The steric energies of molecules I, II and III

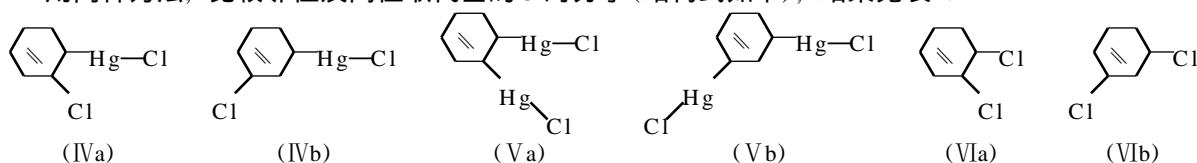
Pairs	Molecule	Steric energy/ (kJ · mol ⁻¹)	Energy order
I	<i>cis</i> -CH ₃ CH=CHCl	10.67	$E_{cis-I} < E_{trans-I}$
	<i>trans</i> -CH ₃ CH=CHCl	11.84	
II	<i>cis</i> -CH ₃ CH=CHHgCl	24.95	$E_{cis-II} > E_{trans-II}$
	<i>trans</i> -CH ₃ CH=CHHgCl	24.07	
III	<i>cis</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCl	12.22	$E_{cis-III} > E_{trans-III}$
	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCl	6.43	

Table 2 The steric energies of molecules IV, V and VI

Pairs	Molecule	Steric energy/ (kJ · mol ⁻¹)	Energy order
IV	<i>o</i> -C ₆ H ₄ HgCl	46.49	$E_{o-IV} < E_{m-IV}$
	<i>m</i> -C ₆ H ₄ HgCl	47.63	
V	<i>o</i> -C ₆ H ₄ HgC ₆ H ₄ HgCl	56.45	$E_{o-V} > E_{m-V}$
	<i>m</i> -C ₆ H ₄ HgC ₆ H ₄ HgCl	55.86	
VI	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	55.19	$E_{o-VI} > E_{m-VI}$
	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	28.69	

2 *o*-ClC₆H₄HgCl 分子中的二级化学键

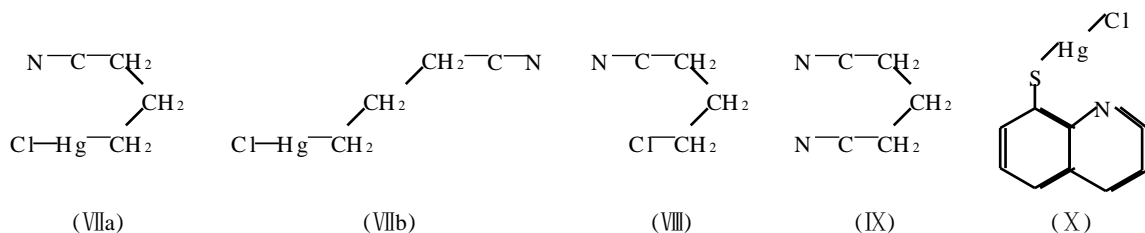
用同样方法, 比较邻位及间位取代基的 3 对分子(结构式如下), 结果见表 2



从表 2 可以看到, V 和 VI 的邻位取代化合物的能量均大于间位取代化合物的能量, 这正是由于邻位分子中基团相距较近, 排斥作用较大, 从而使能量升高; 而化合物 IV 中的邻位分子, 由于 Cl...Hg 间生成二级化学键, 因此反而比间位取代化合物的能量要低, 此时优化得到的 Cl...Hg 间的距离为 0.34 nm, 满足生成二级化学键的几何条件

3 ClHgC₃H₆ 分子中的二级化学键

分子中由于存在 C—C 单键, 因而可以出现多种构象。例如, 化合物 VII 分子对中, —CN 与 —HgCl 可以处于同侧(VIIa), 也可以处于相反方向(VIIb):



在化合物 VIIa 分子中, 优化后 C...Hg 间距为 0.303 nm, N...Hg 间距为 0.304 nm, 亦即 Hg 到 C—N 叁键中心的距离约为 0.303_0.304 nm, 完全可以形成二级化学键。为了说明这一点, 可以绕 C—C 单键旋转, 使在两种构象间进行旋转变换, 所得内旋转势垒如图 1(A) 所示。由于 C—H 键之间的排斥, 因而在 120°、240° 时出现两个低能谷, 但其能量均大于初始结构的能量, 这说明在初始结构情况下 Hg...Cl—N 键间有二级化学键的生成。当将 —Hg—Cl 换成 —Cl (分子 VIII) 时, 则能垒如图 1(B) 所示, 在 130° 左右出现能谷且低于初始时的值。这是由于 Cl 原子不能与 C—N 间生成二级化学键, 而因排斥使能量升高, 当旋转至 130° 时, 排斥最小, 因而出现低于初始构象的能值。当将 Cl 换成 —C—N (分子 IX) 时, 则排斥更大, 如图 1(C) 所示。尽管有两个 C—C 单键可以旋转, 其内旋转能量曲线虽不尽相同, 但计算结果表明的结论是相同的。

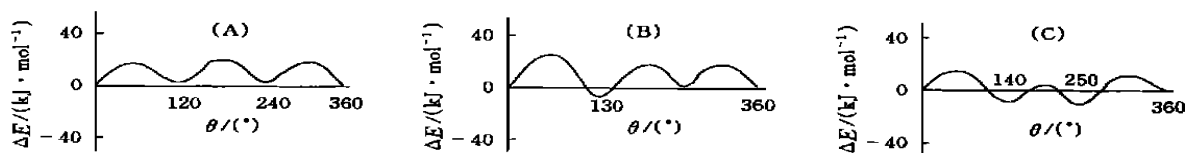


Fig 1 Energy barrier of internal rotations of molecules VIIa (A), VIII (B) and IX (C)

4 8-SHgCl-喹啉分子中的二级化学键

分子 8-SHgCl-喹啉(X) 近似为平面分子, 由于 C—S 键可以旋转, 因而 N 与 HgCl 可以在同一侧(顺式), 也可以在不同侧(反式), 旋转并计算内旋转势垒, 未出现能谷。当由顺式旋转至反式时,

$$\Delta E = E_{\text{trans-X}} - E_{\text{cis-X}} = 5.80 \text{ kJ/mol}$$

说明顺式能量较低, 此时 N...Hg 间距离为 0.30 nm, 满足生成二级化学键的几何条件, 因而使顺式能量反而比反式能量要低

5 ClHgC₃H₆C₆H₅ 分子中的二级化学键

分子 ClHgC₃H₆C₆H₅ 中存在着可旋转的 C—C 单键, 因而 Cl—Hg— 可处于苯环之上(XIa) 或苯环之外(XIb), 分子 XIa 的内旋转势垒如图 2(A) 所示。当偏离苯环上方时, 能量均升高, 说明 Cl—Hg— 能与苯环共轭体系形成二级化学键。为了说明这一点, 若将 —HgCl 换成 —Cl(XII) 或 —CN(XIII) 时, 能谷均低于初始构象(XIa) 时的能量[其内旋转势垒分别如图 2(B) 和图 2(C) 所示]。这时, 当 —Cl 或 —CN 处于苯环上方时, 由于不生成二级化学键, 只存在与苯环间的排斥, 因而能量较高, 进一步证实了只有 —HgCl 中的 Hg 能与苯环形成二级化学键。

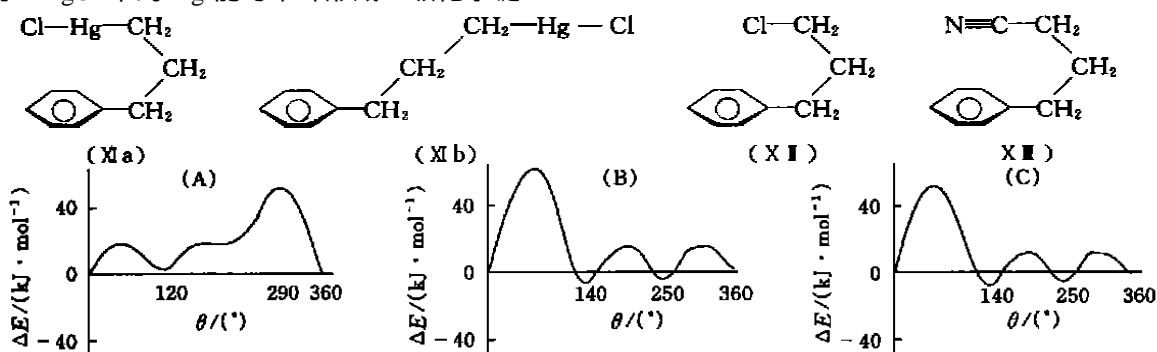


Fig 2 Energy barrier of internal rotations of molecules XIa (A), XII (B) and XIII (C)

对其它多个分子的计算均呈现同样的结构, 这说明二级化学键的生成的确使体系能量降低。对上述分子, 我们应用半经验分子轨道方法和从头计算方法进行研究, 计算结论是一致的(表 3 列出了计算结果)。不同方法得到相同的结论, 很好地说明了非相邻的 Cl, Hg 原子间的这一弱相互作用的存在, 对其我们将另文发表^[7,8]。

Table 3 The calculation comparison of the twelve molecules of MOPAC (PM 3) and ab initio method

Compound	PM 3		A b initio total energy/a.u.	Energy order
	10 ⁻⁵ Total energy/kJ	Final heat of formation/kJ		
I a	- 0.896 061	8.915 5	- 147.669 287	E I a < E I b
I b	- 0.895 459	69.373 3	- 147.667 637	
II a	- 0.923 134	141.405 0	- 189.089 185	E II a > E II b
II b	- 0.923 328	127.750 0	- 189.094 681	
III a	- 0.867 532	16.745 1	- 995.751 795	E III a > E III b
III b	- 0.867 550	14.947 0	- 995.752 805	
IV a	- 1.382 272	80.604 6	- 300.292 852	E IV a < E IV b
IV b	- 1.381 719	106.943 9	- 300.289 203	
V a	- 1.409 475	127.724 9	- 341.711 131	E V a > E V b
V b	- 1.409 502	173.946 1	- 341.716 198	
VI a	- 1.353 866	28.813 8	- 1.148 371 073	E VI a > E VI b
VI b	- 1.353 905	42.972 5	- 1.148 376 327	

参 考 文 献

- 学报) [J], 1995, **16**(6): 877_ 880
- 2 LA ICheng-Ming(赖城明), TANG Jun(唐 磊), YUAN Man-Xue(袁满雪) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1995, **16**(7): 1 044_ 1 046
- 3 LA ICheng-Ming(赖城明), TANG Jun(唐 磊), YUAN Man-Xue(袁满雪) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1997, **18**(2): 250_ 253
- 4 YUAN Man-Xue(袁满雪), YANG Da-Jun(杨大军), SHI JIng(石 静) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(4): 583_ 585
- 5 Kiefer E. F., Gericker W.. J. Am. Chem. Soc [J], 1968, **90**: 5 135_ 5 136
- 6 Kiefer E. F., Waters W., Carlson D. A.. J. Am. Chem. Soc [J], 1968, **90**: 5 127_ 5 131
- 7 Jiang P., Shi J., Sun H. W. *et al.* J. Mol. Struct. (Theor. Chem.) [J], 2000, **528**: 91_ 94
- 8 JIANG Ping(姜 萍), SHI JIng(石 静), SUN Hong-Wei(孙宏伟) *et al.* Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (南开大学自然科学学报) [J], 1999, **32**(4): 58_ 62

Theoretical Study on Secondary Chemical Bond in Organo-metallic Compounds(V)

—— Study on Formation of Secondary Chemical Bond by Molecular Mechanics Method

JIANG Ping, SHI JIng, SUN Hong-Wei, YUAN Man-Xue, LA ICheng-Ming*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract In this paper, the steric energies of the following molecule pairs are discussed and compared by means of the molecular mechanics method, (1) *cis*- and *trans*-: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCl}$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHHgCl}$ (II), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCl}$ (III). The energy orders are $E_{\text{cis-I}} < E_{\text{trans-I}}$, $E_{\text{cis-II}} > E_{\text{trans-II}}$, $E_{\text{cis-III}} > E_{\text{trans-III}}$; (2) *o*- and *m*-: $\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}_2$ (IV), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (V), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (VI), the energy orders are $E_{\text{o-IV}} < E_{\text{m-IV}}$, $E_{\text{m-V}} > E_{\text{o-V}}$, $E_{\text{o-VI}} > E_{\text{m-VI}}$. From the energy barriers of internal rotations of the following molecules, $\text{Cl-Hg-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Y}$, $\text{Y} = \text{-CN}$ (VII), $\text{-C}_6\text{H}_5$ (XI), the energies of *cis*-molecules (VII, XI), are lower than those of *trans*-ones. The energies would be increased when we changed -Hg-Cl into -Cl or -CN . From above calculation, we concluded that there are secondary chemical bonds in such an organo-metallic compounds as *cis*-I, *o*-IV, VIIa, XIa. The formation of secondary bond can decrease the molecules energies.

Keywords Secondary bond; Molecular mechanics; Organomercurial compound

(Ed : R, J, L)