

# 半三明治配合物的芳香性及其与环伸缩振动拉曼光谱频率的相关性

韩立楠, 刘子忠\*, 刘红霞, 沈臣飞

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022

**摘要** 寻找实验上定量测定芳香性分子芳香性大小的方法是科学家一直追求的一个目标, 应用拉曼光谱测量半三明治配合物芳香性大小是一项新的尝试。采用 Gaussian09 计算程序中的密度泛函理论(DFT), 对 $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$ 和半三明治配合物 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{X}=\text{F}\sim\text{Br}$ ,  $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}$ ,  $n=1, 2$ )进行几何优化, 并对其几何结构、静电引力、稳定化能  $\Delta E$ 、核独立化学位移(NICS)值及环伸缩振动拉曼光谱频率(RSVRSF)大小进行了理论计算。结果表明: 取代苯及其形成的半三明治配合物的 NICS 值均为负值, 均为芳香性分子; 取代苯及其半三明治配合物中均存在  $A_{1g}$  或  $A_1$  对称性的 RSVRSF, 且其峰强度均很大, 其 NICS 绝对值、RSVRSF 值均随着 F, Cl, Br 取代的顺序逐渐减小, 均呈高度正相关, 且相关性系数均达到 0.99 以上, 理论预测可通过实验测定其 RSVRSF 值测定该类物质的芳香性大小。

**关键词** 密度泛函理论; 半三明治配合物; 环伸缩振动拉曼光谱; 芳香性; 相关性

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0114-09

## 引言

自从 1919 年 Hein 等分离出第一个芳香性金属化合物, 引发了科学研究芳香性金属化合物(三明治、半三明治配合物)的新热潮, 一直以来这类物质的研究就从未被忽视, 尤其是近几年关于半三明治配合物的合成、计算研究越来越多, 发现半三明治配合物在药物、材料、纳米化学等研究领域都有着极为重要的研究意义<sup>[1]</sup>。如 Horváthová 等应用密度泛函理论不同计算方法计算研究了中性和带正电的 V-benzene 和 Co-benzene 半三明治配合物的结构、能量等性质, 从能量角度推断出几何结构相似的 V-benzene 和 Co-benzene 体系均存在多种不同的电子结构<sup>[2]</sup>, 为实验合成不同种过渡金属-苯类型的半三明治配合物提供了较为扎实的理论基础; 孙章等从实验上应用激光烧灼法合成了  $\text{M}[\text{C}_6\text{F}_6]^-$  ( $\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$ )半三明治配合物, 又应用密度泛函理论计算了其结构, 发现分子的光电子能谱(PES)、绝热电子亲合势(EAS)的实验测量值与理论计算值均一致, 不仅合成了新的半三明治配合物为后续取代苯形成半三明治配合物提供实验方法,

还验证了理论研究该类物质方法的可靠性<sup>[3]</sup>, 越来越多的科研工作者将理论与实验相结合, 研究分子的振动光谱、结构等性质, 计算为实验提供理论基础, 实验验证计算的可靠性; 2011 年张敏<sup>[4]</sup>、刘玉宁<sup>[5]</sup>等理论研究了以六氟代苯和 $(\eta^6\text{-1,3,5-C}_3\text{P}_3\text{H}_3)$ 为配体与 V、Cr 形成的半三明治、三明治配合物的结构、键能、芳香性等性质, 发现配合物均为芳香性分子, 并且随着 F 取代数目的增加芳香性增大; 其中用来判断半三明治配合物芳香性的依据是核独立化学位移(NICS)<sup>[6-11]</sup>, 它是一种从理论上预测分子芳香性的判据, 但无法从实验上测量物质的 NICS 值。到目前为止还没有一种十分准确的方法能够在实验上定量测量半三明治配合物芳香性大小的方法, 而且以 $(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)$ ,  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)$ 为配体的半三明治配合物的结构、芳香性、光谱等性质仍然没有得到系统的研究。

基于以上问题, 本研究应用量子化学方法, 研究 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ ,  $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}$ ,  $n=1, 2$ )半三明治配合物的结构、芳香性、拉曼光谱等性质, 以期从理论上寻找到一种能够在实验上定量测量半三明治配合物芳香性大小的新方法。

收稿日期: 2017-12-06, 修订日期: 2018-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21563023)资助

作者简介: 韩立楠, 1992 年生, 内蒙古师范大学化学与环境科学学院硕士研究生 e-mail: hln503586588@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: liuzz@imnu.edu.cn

## 1 计算方法

应用 Gaussian09 量子化学计算程序, 密度泛函理论 (DFT)B3LYP 计算方法, 有 H 原子的体系应用 6-311++G(d, p) 基组, 无 H 原子体系应用 6-311+G(d) 基组对目标分子进行几何结构优化以及  $A_{1g}/A_1$  对称类型的环伸缩振动拉曼光谱频率 (RSVRSF) 计算; 几何结构优化到最高对称性的基础之上采用 B3LYP-GIAO 方法计算目标分子的核独立化学位移 (NICS), 同时应用 Gaussian09 量子化学计算程序中的 NBO3.1 程序, B3LYP 计算方法计算目标分子的电荷、轨道系数、成键情况等; 应用 GaussView5.0 绘制目标分子几何结构图、特征分子轨道图; 采用社会科学软件包 SPSS17.0 计算目标分子的 NICS 与其 RSVRSF 之间的相关系数; 最后用 Origin8.0 绘制相关性曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体几何、电子结构分析

#### 2.1.1 几何结构

所有配体均属于  $D_{6h}$  点群, 几何结构见图 1。没有虚频, 能稳定存在。取代苯的 C—C 和 C—X 键长均随着 F, Cl 和 Br 取代的顺序逐渐增大, 分析键长变化原因, 键长即两原子间核间距, C—C 键长变化微小, 主要是因为 C—C 键的成键原子均为 C 原子, 核间距变化微小, 而 C—X 键的成键原子

电子层数随着 F, Cl 和 Br 顺序逐渐增大导致 C—X 键核间距增大, 即键长逐渐增大, H 原子的电子层数少, C—H 键之间的核间距较短, 导致 C—H 键长较短 (见图 1)。

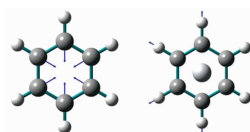


图 1  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  优化几何结构、环伸缩振动模式

Fig. 1 Optimized geometries and ring stretching vibration mode for  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$

#### 2.1.2 电子结构

图 2 是配体的部分特征分子轨道图, 均有 6 个  $\pi$  电子满足休克尔  $(4n+2)\pi$  电子规则, 其中  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  的 HOMO-4,  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  的 HOMO-2 这 2 个  $\pi$  分子轨道均是由 C 原子的  $p_z$  轨道肩并肩形成的共轭大  $\pi$  键, 诱导产生  $\pi$  电子环流, 表现出  $\pi$  芳香性。与苯的 HOMO-4 相比较  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  的 HOMO-14 不仅有 C 原子的  $p_z$  轨道, 还有 F 原子的  $p_z$  轨道共同参与形成, 诱导产生更大的  $\pi$  电子环流, 表现出更强的  $\pi$  芳香性; 其中  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  的 HOMO-14 和  $\text{C}_6\text{F}_6$  的 HOMO-26 是  $\sigma$  分子轨道, 诱导产生  $\sigma$  环流, 表现出  $\sigma$  芳香性, 苯的 H 原子参与形成了  $\sigma$  分子轨道, 而 F 原子没有参与形成  $\sigma$  分子轨道; 氯苯、溴苯的  $\pi$  芳香性与氟苯相似,  $\sigma$  芳香性与苯相似。

表 1  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  的点群、虚频 (NIF)、键长 ( $\text{\AA}$ )、理论计算 NICS 和  $(A_{1g})$  RSVRSF

Table 1 Point group, the number of imaginary frequencies (NIF), bond lengths ( $\text{\AA}$ ), theoretical values of the RSVRSF ( $A_{1g}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ), force constants and NICS (ppm) for  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$

Molecular	Group	NIF	$R_{\text{C-C}}/\text{\AA}$	$R_{\text{C-X}}/\text{\AA}$	NICS(0.0)	NICS(1.0)	RSVRSF	Force constant
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(^1A_{1g})$	$D_{6h}$	0	1.398	1.086	-8.34	-10.21	1 012.83	3.643
$(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)(^1A_{1g})$	$D_{6h}$	0	1.391	1.334	-18.24	-11.90	1 503.15	17.044
$(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)(^1A_{1g})$	$D_{6h}$	0	1.401	1.735	-10.52	-9.41	1 211.75	10.668
$(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)(^1A_{1g})$	$D_{6h}$	0	1.404	1.901	-9.35	-8.69	1 140.88	9.293

注: 密度泛函理论 (DFT)B3LYP 方法

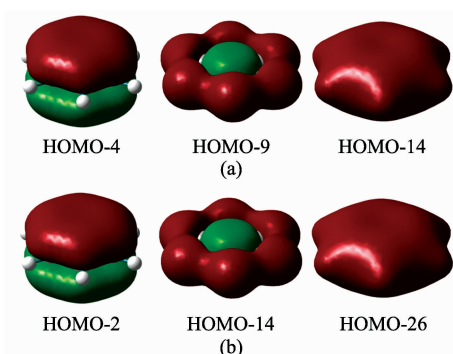


图 2  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  的特征分子轨道图

(a):  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ; (b):  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$

Fig. 2 Characteristic molecular orbitals for  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$

(a):  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ; (b):  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$

为了进一步探讨配体芳香性, 分析其自然键轨道 (natural bond orbital, NBO) 电荷转移情况, 以苯、氟苯中原子 NBO 电荷的自然排布为例:

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ :

C [core]2s(0.97)2p(3.25[2p<sub>x</sub><sup>1.05</sup>2p<sub>y</sub><sup>1.20</sup>2p<sub>z</sub><sup>1.00</sup>])4p(0.01)

H 1s(0.76)

$(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$ :

C [core]2s(0.84)2p(2.82)[2p<sub>x</sub><sup>1.07</sup>2p<sub>y</sub><sup>0.68</sup>2p<sub>z</sub><sup>1.07</sup>]3d(0.01)  
4p(0.01)

F [core]2s(1.83)2p(5.47)[2p<sub>x</sub><sup>1.68</sup>2p<sub>y</sub><sup>1.87</sup>2p<sub>z</sub><sup>1.92</sup>]

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  中 C 原子的 2s 轨道中电子数目相比较于未成键的自由 C 原子的 2s 轨道中电子数目减小 1.03e, H 原子的 1s 轨道中电子数目减小 0.24e, 共减小 1.27e, 而 C 的 2p 轨道中的电子数目增加了 1.25e, 其中 2p<sub>z</sub> 电子数目不变, 2p<sub>x</sub>

和  $2p_y$  共增加了 1.25e, 即  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  中 C 和 H 原子的 s 轨道中电子主要转移到了 C 的  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道中, 展现了苯的  $\sigma$  芳香性, 如  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  的 HOMO-14, 苯中 C 原子的  $p_x$  和  $p_y$  轨道参与形成诱导产生的  $\sigma$  环流, 其余减小部分转移到了 C 的极化函数  $3d$  和  $4p$  轨道中; 同理  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  中 C 和 F 原子的  $2s$  轨道中电子、F 的  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道中电子主要转移到了其 C 的  $2p_x$  和  $2p_y$  以及 F 的  $2p_z$  轨道中, 既说明了氟苯中 C 的  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道参与形成了  $\sigma$  分子轨道, 诱导产生  $\sigma$  环流, 与苯相似存在  $\sigma$  芳香性, 又说明了氟苯中 F 原子的  $2p_z$  轨道也参与了 C 原子  $2p_z$  轨道之间形成的共轭大  $\pi$  键, 诱导产生了更大的  $\pi$  电子环流, 如  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  的 HOMO-14, 而 F 原子的  $2p_x$  和  $2p_y$  共减少 0.45e 转移到其  $2p_z$  轨道中, 并且没有参加形成  $\sigma$  分子轨道如  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  的 HOMO-26, 即与苯相比较氟苯中 F 原子的  $2p_z$  参与了其环上碳碳共轭的  $\pi$  电子环流的形成, 增加了其  $\pi$  芳香性, 而对其  $\sigma$  芳香性影响不大, 其余减小部分转移到了 C 的极化函数  $3d$  和  $4p$  轨道中; 氯苯、溴苯中电子转移情况与苯、氟苯相似。

配体分子中 C, H 和 X 的 s 轨道中减少的电子主要转移到其  $p$  轨道中, 其  $p$  轨道中电子数目增加由多到少的顺序是:  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)$ , 而芳香性受 C, X 的  $p$  轨道参与成键情况以及其中电子数目影响, 其  $p$  轨道中

电子数目增加的顺序与其芳香性大小密切相关, 进一步研究发现其  $p$  轨道中电子数目增加由多到少的顺序与其芳香性顺序一致  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)$ 。

## 2.2 半三明治配合物几何、电子结构分析

### 2.2.1 几何结构

半三明治配合物均属于  $C_{6v}$  点群, 几何结构见图 1。其中  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Ti}]^{2+}$  有一个虚频为过渡态,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Cr}]^+$  系列半三明治配合物均存在两个虚频(NIF)见表 2, 其余分子均没有虚频(见图 1)。与配体相比较, C—C 键长均有所增大, C—H 键长基本不变, C—X 键长均有所减小, 见表 1 和表 2。金属离子的加入使其 C—C 键长增大, 作用力减小, 如  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  和  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  的  $\text{WBI}_{\text{C-C}}$  分别为 1.438 和 1.350,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的  $\text{WBI}_{\text{C-C}}$  分别为 1.345 和 1.250, 分别减小了约 0.1, 即金属离子的加入活化了其 C—C 键。分析变化原因, 过渡金属离子与配体之间不仅存在静电引力见表 2, 还存在一定的共价作用见图 3, 即与配体相比较, 不仅 C 原子之间成键、受取代原子变化影响, C 原子还与金属离子成键, 此时 C 原子形成 C—C 键的成分就会有所减小, 所以 C—C 键的强度、作用力就会减弱, C—C 键的键长就会增大, 以氯苯、溴苯为配体形成的半三明治配合物的键长变化规律与氟苯相似不做一一解释。

表 2  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$  的虚频、键长( $\text{\AA}$ )、WBI、静电引力 V、稳定化能  $\Delta E$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、理论计算  $\text{RSVRSF}(A_1)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{NICS}(\text{ppm})$

Table 2 NIF, bond lengths ( $\text{\AA}$ ), WBI, electrostatic forces stabilization energies  $\Delta E$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), the theoretical values of the  $\text{RSVRSF}(A_1)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), force constants and  $\text{NICS}(\text{ppm})$  for  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$

Molecular	NIF	$R_{\text{C-C}}$	$R_{\text{C-X}}$	$R_{\text{M-centre}}$	$\text{WBI}_{\text{C-C}}$	$\text{WBI}_{\text{C-X}}$	$\text{WBI}_{\text{C-M}}$	$V_{\text{M-EP-C}}$ ( $k^*$ )	$\Delta E$	RSVRSF	Force constant	NICS (0.0)	NICS (1.0)
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ( ${}^3A_1$ )	0	1.41	1.09	1.93	1.35	0.88	0.22	-0.54	-572.36	978.67	3.36	-40.11	-19.53
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ( ${}^3A_1$ )	0	1.42	1.30	2.07	1.25	1.01	0.17	0.64	-220.54	1 527.23	17.878	-57.45	-21.71
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ( ${}^3A_1$ )	0	1.43	1.71	1.95	1.23	1.15	0.18	-0.38	-385.95	1 188.08	10.37	-45.41	-18.61
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ( ${}^3A_1$ )	1	1.43	1.88	1.91	1.24	1.12	0.20	-0.62	-446.34	1 105.00	8.75	-43.07	-17.82
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{V}]^{2+}$ ( ${}^4A_1$ )	0	1.41	1.09	1.92	1.35	0.88	0.21	-0.47	-672.13	981.66	3.34	-41.34	-18.99
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{V}]^{2+}$ ( ${}^4A_1$ )	0	1.42	1.30	1.99	1.24	1.01	0.19	0.67	-341.32	1 533.52	18.04	-48.82	-19.80
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{V}]^{2+}$ ( ${}^4A_1$ )	0	1.43	1.70	1.90	1.22	1.18	0.18	-0.34	-504.10	1 191.35	10.43	-41.68	-17.56
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{V}]^{2+}$ ( ${}^4A_1$ )	0	1.43	1.88	1.87	1.24	1.13	0.19	-0.54	-564.48	1 107.49	8.79	-40.44	-16.94
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}]^+$ ( ${}^6A_1$ )	0	1.42	1.08	2.11	1.41	0.90	0.06	-0.30	-278.30	988.04	3.46	-7.48	-9.63
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Cr}]^+$ ( ${}^6A_1$ )	2	1.40	1.32	2.34	1.32	0.96	0.04	0.29	-23.63	1 503.15	17.17	-15.35	-9.99
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{Cr}]^+$ ( ${}^6A_1$ )	2	1.42	1.72	2.22	1.30	1.12	0.04	-0.17	-70.89	1 191.97	10.38	-8.16	-8.17
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Cr}]^+$ ( ${}^6A_1$ )	2	1.42	1.89	2.18	1.31	1.08	0.04	-0.27	-89.27	1 115.02	8.90	-6.84	-7.62
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}]^{2+}$ ( ${}^6A_1$ )	0	1.42	1.09	2.00	1.38	0.88	0.11	-0.52	-640.62	975.70	3.31	-5.32	-8.98
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Mn}]^{2+}$ ( ${}^6A_1$ )	0	1.42	1.30	2.13	1.27	1.01	0.09	0.61	-301.93	1 521.54	17.77	-14.66	-9.32
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{Mn}]^{2+}$ ( ${}^6A_1$ )	0	1.43	1.72	2.01	1.25	1.18	0.08	-0.40	-456.84	1 179.13	10.95	-7.75	-7.65
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Mn}]^{2+}$ ( ${}^6A_1$ )	0	1.44	1.88	1.97	1.27	1.13	0.08	-0.63	-517.22	1 094.58	8.60	-6.22	-6.96

Note: \*  $k$  is the proportionality coefficient of electrostatic attraction formula  $V_{\text{M-EP}} = k \frac{q_{\text{M}} q_{\text{EP}}}{r_{\text{M-EP}}^2}$ ;  $\Delta E = E_{(\text{half sandwich complex})} - E_{(\text{ligand})} - E_{(\text{metal ion})}$

$E_{(\text{metal ion})}$

注: 密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法

相同配体不同过渡金属离子形成的半三明治配合物的 C—C, C—X 键长变化无明显变化规律, 而不同配体相同过渡金属离子形成的半三明治配合物 C—C, C—X 键长变化有

一定规律, 其  $R_{\text{C-C}}, R_{\text{C-X}}$  键长由大到小的顺序均是:  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{M}]^{n+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{M}]^{n+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{M}]^{n+}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}]^{n+}$  的  $R_{\text{C-C}}, R_{\text{C-X}}$  键长小于  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{M}]^{n+}$  的

$R_{C-C}$ ,  $R_{C-X}$  键长, 即取代苯形成的半三明治配合物 C—C 键活化程度强于苯为配体形成的半三明治配合物, 取代苯形成的半三明治配合物之间进行比较, 随着 F, Cl, Br 取代的顺序逐渐增大, 与配体规律一致。

比较相同配体不同过渡金属离子形成的半三明治配合物的  $R_{M-环中心}$  键长, 略有不同,  $Cr^{+}$ ,  $Mn^{2+}$  形成的半三明治配合物的  $R_{M-环中心}$  明显大于  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$  形成的半三明治配合物, 约大 0.3 Å, 考虑到配体相同, 影响其变化的主要因素应该是键级  $WBI_{C-M}$ ,  $Cr^{+}$ ,  $Mn^{2+}$  形成的半三明治配合物的  $WBI_{C-M}$  在 0.03~0.1 之间, 而  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$  形成的半三明治配合物的  $WBI_{C-M}$  在 0.18~0.2 之间, 明显增大了 0.1 左右, 键级大, 则键较强, 所以其键长较短。不同配体相同过渡金属离子形成的半三明治配合物的  $R_{M-环中心}$  键长之间相比较其大小顺序均符合:  $[(\eta^6-C_6F_6)M]^{n+} > [(\eta^6-C_6Cl_6)M]^{n+} > [(\eta^6-C_6Br_6)M]^{n+}$ , 随着 F, Cl, Br 取代顺序, 金属离子到环中心的距离逐渐减小, 分析其变化原因, 金属离子与配体之间既存在静电引力, 又存在化学键即共价作用见表 2, 随着 F, Cl, Br 取代的顺序, 除  $[(\eta^6-C_6F_6)V]^{2+}$ ,  $[(\eta^6-C_6F_6)Mn]^{2+}$  特殊以外, 其余  $WBI_{C-M}$  均逐渐增大, 增大幅度约 0.01 左右, 即  $R_{M-环中心}$  随着键级的增大而减小, 分析其金属离子与碳环之间的静电引力发现, 氟苯为配体形成的半三明治配合物的  $V_{M-Ep碳环}$  均为正值, 而其他配体形成的半三明治配合物的  $V_{M-Ep碳环}$  均为负值, 即氟苯为配体形成的半三明治配合物中金属离子与碳环之间存在静电排斥力, 即具有强吸电子效应的 F 原子与 C 原子成键时, 诱导吸引了 C 上的电子, 导致 C 原子带正电荷, 以至于配体碳环整体带上正电荷, 与带正电

荷的过渡金属离子相排斥, 导致以氟苯为配体的半三明治配合物中金属离子到环中心的距离最大; 而其他配体形成的半三明治配合物中金属离子和碳环之间存在静电引力, 因苯、氟苯、溴苯中 H, Cl, Br 原子与 C 原子成键时, C 原子电负性强于前者, 自身吸引电子带上负电荷, 与带正电荷的过渡金属离子之间相互吸引, 随着 F, Cl, Br 取代的顺序其  $V_{M-Ep碳环}$  由静电排斥力增大到静电引力, 导致金属离子到环中心的距离变短, 即  $R_{M-环中心}$  随着静电引力的增大而减小。

为分析半三明治配合物的稳定性, 计算半三明治配合物的稳定化能  $[\Delta E = E(\text{半三明治配合物}) - E(\text{配体}) - E(\text{金属离子})]$ , 发现所有半三明治配合物的稳定化能均小于零见表 2, 其中相同配体不同金属离子构成的半三明治配合物的  $\Delta E$  由小到大变化顺序为:  $[(\eta^6-C_6X_6)V]^{2+} < [(\eta^6-C_6X_6)Mn]^{2+} < [(\eta^6-C_6X_6)Ti]^{2+} < [(\eta^6-C_6X_6)Cr]^{+}$ , 稳定化能越小, 分子越稳定, 即  $Cr^{+}$  形成的半三明治配合物最不稳定, 与其存在两个虚频, 不能稳定存在得到相同结论, 以取代苯为配体形成的半三明治配合物的  $\Delta E$  的变化规律与  $[(\eta^6-C_6H_6)M]^{n+}$  的  $\Delta E$  的变化规律一致。相同金属离子不同配体形成的半三明治配合物之间进行比较发现, 其  $\Delta E$  由小到大变化顺序是:  $[(\eta^6-C_6H_6)M]^{n+} < [(\eta^6-C_6Br_6)M]^{n+} < [(\eta^6-C_6Cl_6)M]^{n+} < [(\eta^6-C_6F_6)M]^{n+}$ , 即氟苯为配体形成的半三明治配合物稳定性较差, 与其静电引力数据得到相同结论。

### 2.2.2 电子结构

初始设计、计算了多种不同电子结构的半三明治配合物, 其中包括①金属原子(3d 电子高自旋、3d 电子低自旋)、②金属离子即失去 4s 电子(3d 电子高自旋、3d 电子低自旋)

表 3  $(\eta^6-C_6X_6)Mn^{2+}$  的五种电子结构比较

Table 3 Compare five electronic structures for  $(\eta^6-C_6X_6)Mn^{2+}$

Molecular	Group	State of valence electron in metal	Spectral term	NIF	Energy/(GJ · mol <sup>-1</sup> )
$(\eta^6-C_6H_6)Mn$	C <sub>1</sub>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>		Low symmetry
$(\eta^6-C_6H_6)Mn$		3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>		Non-convergence
$(\eta^6-C_6H_6)Mn$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	0	-3.630
$(\eta^6-C_6H_6)Mn$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	1	-3.629
$(\eta^6-C_6H_6)Mn$	C <sub>1</sub>	3d <sup>4</sup>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		Low symmetry
$(\eta^6-C_6F_6)Mn$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	1	-5.195
$(\eta^6-C_6F_6)Mn$	C <sub>2v</sub>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>		Low symmetry
$[(\eta^6-C_6F_6)Mn]^{2+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	0	-5.193
$[(\eta^6-C_6F_6)Mn]^{2+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	2	-5.193
$[(\eta^6-C_6F_6)Mn]^{3+}$		3d <sup>4</sup>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		Non-convergence
$(\eta^6-C_6Cl_6)Mn$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	1	-10.872
$(\eta^6-C_6Cl_6)Mn$	C <sub>2v</sub>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>		Low symmetry
$[(\eta^6-C_6Cl_6)Mn]^{2+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	0	-10.870
$[(\eta^6-C_6Cl_6)Mn]^{2+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	0	-10.870
$[(\eta^6-C_6Cl_6)Mn]^{3+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>4</sup>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2	-10.868
$(\eta^6-C_6Br_6)Mn$		3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>		Non-convergence
$(\eta^6-C_6Br_6)Mn$	C <sub>2v</sub>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>		Low symmetry
$[(\eta^6-C_6Br_6)Mn]^{2+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	0	-44.171
$[(\eta^6-C_6Br_6)Mn]^{2+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>5</sup>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	2	-44.170
$[(\eta^6-C_6Br_6)Mn]^{3+}$	C <sub>6v</sub>	3d <sup>4</sup>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	0	-42.754

注: 密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法

和③金属失去 4s 电子之后继续失去 3d 电子这样五种电子结构, 优化计算发现只有第②种情况中金属离子失去 4s 电子并且 3d 电子保持高自旋状态与苯、取代苯形成的半三明治配合物能全部优化得到高对称性, 并且基本没有虚频, 与其他电子结构的半三明治配合物相比较能量较低(见表 3), 说明该电子结构的半三明治配合物理论上可以存在, 而其他有些电子结构的半三明治配合物在理论上就是不能稳定存在的, 所以最终选择了金属原子失去 4s 电子且 3d 电子保持高自旋状态的金属离子与配体形成的半三明治配合物为研究对象。

对第②种情况中金属失去 4s 电子并且 3d 电子保持高自旋状态与配体构成的半三明治配合物优化计算, 结果显示半三明治配合物确实是具有 $A_1(n=3, 4, 6)$ 对称性的高自旋状态的分子(见表 2)。

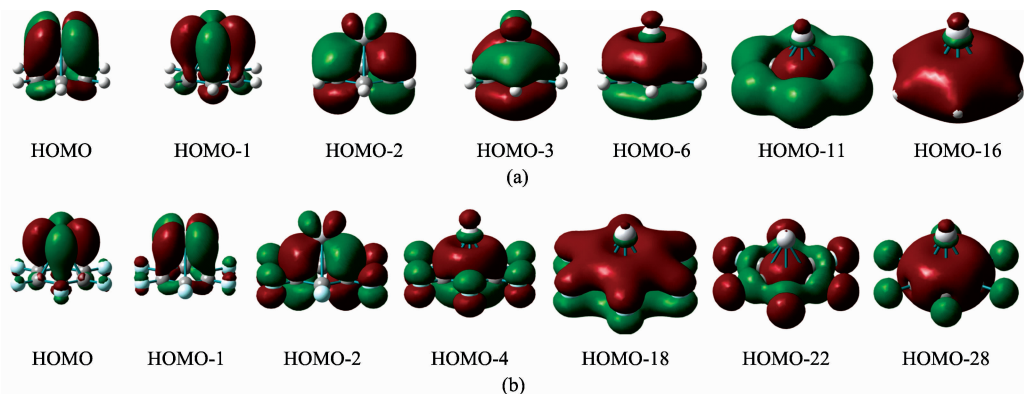


图 3  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  和  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  半三明治配合物的特征分子轨道图

(a):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ; (b):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$

Fig. 3 Characteristic molecular orbitals for  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  and  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$

(a):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ; (b):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$

为了进一步探讨半三明治配合物芳香性, 分析其 NBO 电荷转移情况, 以下为  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $X=\text{H}, \text{F}$ ) 中原子 NBO 电荷的自然排布:

$$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}:$$

$$\text{C} [\text{core}] 2s(0.99) 2p(3.20 [2p_x^{1.04} 2p_y^{1.23} 2p_z^{0.93}]) 3p(0.01), \text{H} 1s(0.71)$$

$$\text{Ti} [\text{core}] 4s(0.06) 3d(2.32 [3d_{xy}^{0.91} 3d_{yz}^{0.24} 3d_{zx}^{0.24} 3d_{x^2-y^2}^{0.91} 3d_{z^2}^{0.03}]) 4p(0.07) 4d(0.01)$$

$$[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$$

$$\text{C} [\text{core}] 2s(0.85) 2p(2.81 [2p_x^{1.06} 2p_y^{0.72} 2p_z^{1.03}]) 3p(0.02) 3d(0.01)$$

$$\text{F} [\text{core}] 2s(1.82) 2p(5.39 [2p_x^{1.95} 2p_y^{1.56} 2p_z^{1.88}]) 3p(0.01)$$

$$\text{Ti} [\text{core}] 4s(0.05) 3d(2.39 [3d_{xy}^{0.94} 3d_{yz}^{0.24} 3d_{zx}^{0.24} 3d_{x^2-y^2}^{0.94} 3d_{z^2}^{0.03}]) 4p(0.05) 4d(0.01)$$

分析研究发现, 半三明治配合物的 C, H, X 的 s 轨道中电子数目均减小, 其 2p 轨道和金属离子的 4p 轨道、3d 轨道中电子数目均有所增加,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  与苯相似, 存在  $\sigma$  芳香性, 由 C 的  $2p_x, 2p_y$  参与形成, 如  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-6, 与配体相比较  $\pi$  芳香性减小,  $\sigma$  芳香性增大, Ti 的 4p 轨道和 3d 轨道中电子分别增加了 0.07 和 0.32e, 即  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  中 C, H 原子的 s 轨道中电子主要转移到了

图 3(a, b) 是  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $X=\text{H}, \text{F}$ ) 的部分特征分子轨道图, 其中  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-6, HOMO-11,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-4 和 HOMO-18 均是  $\pi$  分子轨道诱导产生  $\pi$  电子环流; 其中  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-16,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-28 是  $\sigma$  分子轨道流诱导产生  $\sigma$  电子环流, 均与配体相似既存在  $\pi$  芳香性又存在  $\sigma$  芳香性。分析过渡金属离子与配体成键情况, 如  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-2 是由 Ti 的  $3d_{xz}$  轨道和 C 的  $2p_z$  轨道相互作用形成的能量降低的  $\delta$  分子轨道, 其 HOMO-3 是由 Ti 的  $3d_{yz}$  轨道和 C 的  $2p_z$  轨道相互作用形成  $\delta$  分子轨道, 所以与配体分子不同之处在于半三明治配合物中存在三种类型的化学键即  $\sigma, \pi, \delta$  键, 其余半三明治配合物的成键情况与其类似, 不再一一例举。

其 C 的 2p 轨道和 Ti 的 3d 轨道中;  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  与氟苯相似存在  $\sigma$  芳香性, 由 C 的  $2p_x, 2p_y$  参与形成如  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-28, F 的  $2p_z$  增加 0.88e 主要是由其  $2p_x, 2p_y$  转移给  $2p_z$ , F 原子的  $2p_z$  参与了大  $\pi$  键的形成如  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-18, 与氟苯相比较  $\pi$  芳香性减小,  $\sigma$  芳香性增大, Ti 的 4p 和 3d 轨道中电子分别增加了 0.05 和 1.39e, 即  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  中 C 和 F 原子的 2s 轨道中电子主要转移到了其 C 的 2p 轨道和 Ti 的 3d 轨道中, 与  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  相比较  $\pi$  芳香性增加,  $\sigma$  芳香性减小。氯苯与溴苯形成的半三明治配合物的  $\pi$  芳香性与氟苯形成的半三明治配合物相似,  $\sigma$  芳香性与苯形成的半三明治配合物相似。

总结发现相同金属离子不同配体形成的半三明治配合物中配体 C, X 的 s 电子转移至其 2p 轨道和金属 3d 轨道中电子数目由大到小的顺序是:  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{Ti}]^{2+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Ti}]^{2+}$ , 而该顺序不仅与其配体电子转移顺序相一致, 与其 NICS 值描述的半三明治配合物的芳香性的变化顺序也相一致, 其他金属离子形成的半三明治与  $\text{Ti}^{2+}$  有相似的规律不再一一例举。

## 2.3 芳香性分析

### 2.3.1 配体芳香性

表 1 中 NICS(0.0) 为配体环中心处核独立化学位移值一



般用来表征分子的  $\sigma$  芳香性, NICS(1.0) 为配体环中心上方 1.0 Å 处核独立化学位移值一般用来表征分子的  $\pi$  芳香性<sup>[7-8,10]</sup>。所有配体的 NICS 值均为负值, 即配体分子均为芳香性分子。其  $\sigma$  芳香性由大到小的顺序是:  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ; 其  $\pi$  芳香性由大到小的顺序是  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)$ , 该 NICS(1.0) 值的大小变化顺序与上述配体电子结构中 p 轨道中电子数目增加多少的顺序相一致, 充分证明了分子的  $\pi$  芳香性主要由其 p 轨道贡献。

取代苯之间进行比较, 发现随着 F, Cl 和 Br 取代的顺序其 NICS(0.0) 值和 NICS(1.0) 值均增大, 芳香性逐渐减小, 即取代苯的芳香性顺序为  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)$ 。

### 2.3.2 半三明治配合物芳香性分析

表 2 中所有半三明治配合物的 NICS(0.0) 值、NICS(1.0) 值(配体环中心正下方 1.0 Å 处的核独立化学位移值)均为负值, 也是芳香性的物质。与取代苯相比较,  $\text{Ti}^{2+}$  和  $\text{V}^{2+}$  形成的半三明治配合物的 NICS 值均小于配体的 NICS 值, 而  $\text{Cr}^{+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  形成的半三明治配合物的 NICS 值均大于配体的 NICS 值, 即相同取代苯为配体形成半三明治配合物的芳香性顺序:  $\text{Ti}^{2+} > \text{V}^{2+} > \text{配体} > \text{Cr}^{+} > \text{Mn}^{2+}$ ; 而苯及其形成的半三明治配合物的  $\pi$  芳香性大小顺序与取代苯一致, 但是其  $\sigma$  芳香性顺序中  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{V}]^{2+} > (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}^{2+}$  其余也与取代苯顺序一致。

相同金属离子与不同取代苯形成半三明治配合物的芳香性大小变化顺序与其配体变化顺序相一致  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{M}]^{n+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{M}]^{n+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{M}]^{n+}$ , 即随着 F, Cl 和 Br 取代的顺序, 半三明治配合物的芳香性逐渐减小。

### 2.4 环伸缩振动拉曼光谱频率

图 1 是配体( $\text{D}_{6h}$ )、半三明治配合物( $\text{C}_{6v}$ )的  $\text{A}_{1g}/\text{A}_1$  对称类型的环伸缩振动模式, 计算配体( $\text{D}_{6h}$ )的全部对称操作, 求其可约表示  $\Gamma_{\text{总}}$ , 进行约化求出所含的不可约表示:  $\Gamma_{\text{振}} = \text{A}_{1g} + \text{B}_{2g} + 2\text{E}_{2g} + \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{E}_{1u} + \text{E}_{2u}$ 。根据光谱选律、 $\text{D}_{6h}$  点群的特征标表得出,  $x^2 + y^2, z^2$  都是不可约表示  $\text{A}_{1g}$  的基, 所以  $\text{A}_{1g}$  对称类型的正则振动是具有拉曼活性的, 即所有的配体分子均有拉曼活性。同理分析半三明治配合物, 发现半三明治配合物( $\text{C}_{6v}$ )中均存在  $\text{A}_1$  对称性的 RSVRSF, 也具有拉曼活性, 与配体相似。

#### 2.4.1 配体的环伸缩振动拉曼光谱频率

图 4(a) 是配体的 RSVRSF 理论计算值, 均存在明显的  $\text{A}_{1g}$  对称类型的谱峰, 且强度很高, 说明配体分子的  $\text{A}_{1g}$  对称类型的 RSVRSF 在实验上是能够测量的, 而且本工作前期对苯的 RSVRSF 的实验值进行了测量, 实验值与理论计算值基本一致<sup>[12]</sup>。其频率数值由大到小的变化顺序是  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6) > (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ , 即取代苯的 RSVRSF 均大于苯, 并且随着 F, Cl, Br 取代的顺序逐渐减小。分析其频率变化原因与力常数相关, 即力常数越大其振动频率就越大, 其中氟苯、氯苯、溴苯和苯的 RSVRSF 对应的力常数分别是 17.044, 10.668, 9.923, 3.643 见表 1, 逐渐减小。

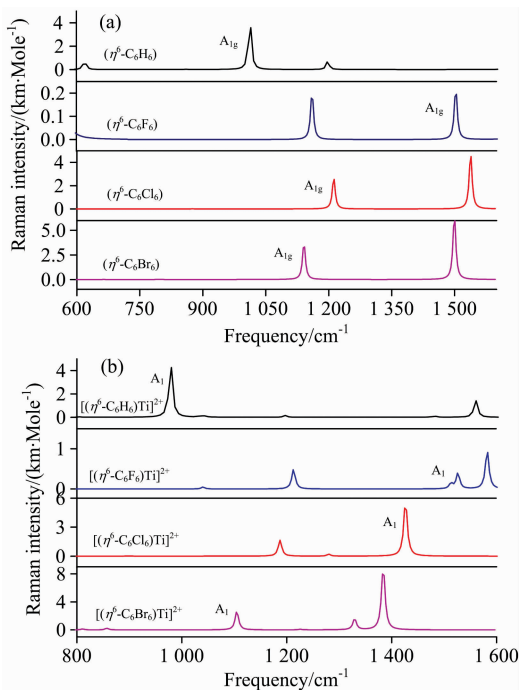


图 4  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  和  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ ) 的理论计算拉曼光谱图

(a):  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ );

(b):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ )

Fig. 4 Theoretical calculation Raman spectrum for  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  and  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ )

(a):  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ );

(b):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ )

#### 2.4.2 半三明治配合物的环伸缩振动拉曼光谱频率

图 4(b) 是  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}\sim\text{Br}$ ) 环伸缩振动拉曼光谱频率 (RSVRSF) 的理论计算值, 均存在明显的  $\text{A}_1$  对称类型的谱峰, 并且强度很高, 说明半三明治配合物的  $\text{A}_1$  对称类型 RSVRSF 在实验上也是能够测量的。其他半三明治配合物的理论计算拉曼光谱图与之相似, 不再一一列举。

与配体比较, 形成半三明治配合物后, 其 RSVRSF 值变化较小见表 1。但相同配体和不同金属离子形成的半三明治配合物之间比较,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}, n=1, 2$ ) 的四个半三明治配合物的  $\text{A}_1$  对称类型的 RSVRSF 值分别为 978.67, 981.66, 988.04 和 975.70  $\text{cm}^{-1}$ , 均小于配体  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  的 RSVRSF 值 1 012.83  $\text{cm}^{-1}$ , 即在  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  上方加入过渡金属离子形成半三明治配合物后, 其 RSVRSF 值相较于  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  有所减小, 分析原因发现金属离子与配体 C 原子之间不仅存在共价作用力, 还存在一定的静电引力 (见表 2), 导致 RSVRSF 值有所减小, 但是减小的幅度不大, 约 30  $\text{cm}^{-1}$ ;  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}, n=1, 2$ ) 中四个半三明治配合物的  $\text{A}_1$  对称类型的 RSVRSF 值分别为 1 527.23, 1 533.52, 1 503.15 和 1 521.54  $\text{cm}^{-1}$ , 均大于  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  的 RSVRSF 值 1 503.15  $\text{cm}^{-1}$ , 即在配体  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  上方加入过渡金属离子形成半三明治配合物后, 其 RSVRSF 值相较于  $(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)$  有所增大, 分析原因发现金属离子与

配体 C 原子之间存在共价作用力, 还存在一定的静电排斥力 (见表 2), 导致 RSVRSF 值有所增大, 增大约  $20.0 \text{ cm}^{-1}$ ; 以氯苯、溴苯为配体形成的半三明治配合物的变化规律与  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}]^{n+}$  相似, 是其力常数、键级、静电引力三者综合作用的结果。

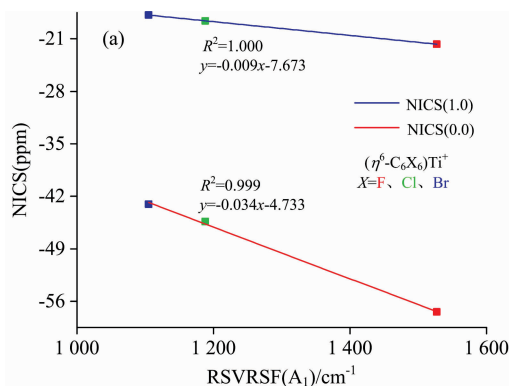
相同金属离子不同配体形成半三明治配合物的 RSVRSF 与其配体的 RSVRSF 变化规律一致, 即其 RSVRSF 由大到小的顺序是:  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Cl}_6)\text{Ti}]^{2+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Ti}]^{2+} > [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$ 。取代苯形成的半三明治配合物的 RSVRSF 大于苯形成的半三明治配合物, 而且随着 F, Cl 和 Br 取代顺序逐渐减小, 同配体变化规律相同。同理分析其原因, 与力常数有关, 即力常数越大其 RSVRSF 越大, 还应该与 C—C 键级、C—M 键级有关, 考虑取代原子的变化发现, 电负性大的原子诱导吸引了环上 C 原子的电子, C 原子之间成键变强, 所以 C 原子之间伸缩振动的频率变大, 即  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 RSVRSF 最大, 而  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的最小。

## 2.5 环伸缩振动拉曼光谱频率-芳香性相关性

物质之所以表现出芳香性 ( $\pi$  芳香性、 $\sigma$  芳香性) 是因分子内部存在  $\pi$  和  $\sigma$  电子环流, 如配体的特征分子轨道图 ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ) 的 HOMO-4 和 HOMO-14, ( $\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6$ ) 的 HOMO-2 和 HOMO-14 (见图 2), 半三明治配合物的特征分子轨道图  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-6 和 HOMO-16,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 HOMO-4, HOMO-18 和 HOMO-28 (见图 3), 电子环流的形成是因为分子内部存在共轭键, 这种共轭键是由分子内原子间大小相等的共轭作用力所决定, 这种共轭作用力表现出的振动方式即为环伸缩振动, 所以理论上讲, 物质的芳香性与分子的环伸缩振动存在一定的相关性; 然而分子的环伸缩振动有很多种类型, 通过群论分析发现分子  $A_{1g}/A_1$  对称类型的环伸缩振动具有很强的拉曼光谱活性, 因此理论上分子的芳香性与其  $A_{1g}/A_1$  对称类型的环伸缩振动拉曼光谱频率存在一定的相关性。下面具体讨论配体、半三明治配合物的 RSVRSF 与其芳香性 (NICS) 的相关性, 见图 5 和图 6。

### 2.5.1 配体环伸缩拉曼光谱大小与其芳香性 (NICS) 大小相关性

图 5 为配体  $A_{1g}$  对称类型的 RSVRSF 值与 NICS 值的相关性曲线, 通过以上对配体芳香性、拉曼光谱频率分析可知, 分子的 RSVRSF 越大其芳香性也越大。其中配体的



RSVRSF 与其 NICS(0.0) 的相关系数达到 0.999, 单侧检验的  $p$  值为 0.020、双侧检验的  $p$  值为 0.041 两者均小于 0.05, 说明配体 RSVRSF 与其 NICS(0.0) 之间的相关性显著; 同理配体的 RSVRSF 与其 NICS(1.0) 的相关性达到 0.996, 单侧检验的  $p$  值为 0.008、双侧检验的  $p$  值为 0.017 两者也均小于 0.05, 说明配体分子的 RSVRSF 与其 NICS(1.0) 之间的相关性同样显著。说明取代苯的  $A_{1g}$  对称类型的 RSVRSF 与其 NICS(0.0) 和 NICS(1.0) 均存在高度的相关性, 认为理论上可以通过测量取代苯的  $A_{1g}$  对称类型的 RSVRSF 大小来测量其芳香性大小, 为实验测量取代苯芳香性大小提供新的实验方法和理论依据。

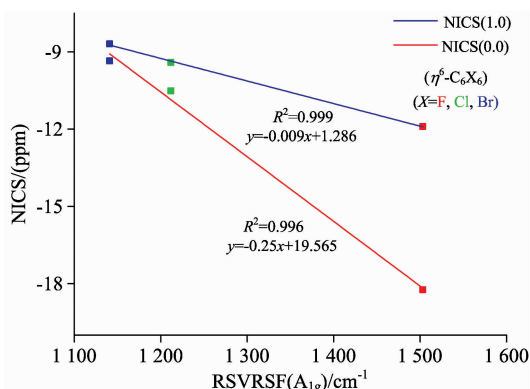
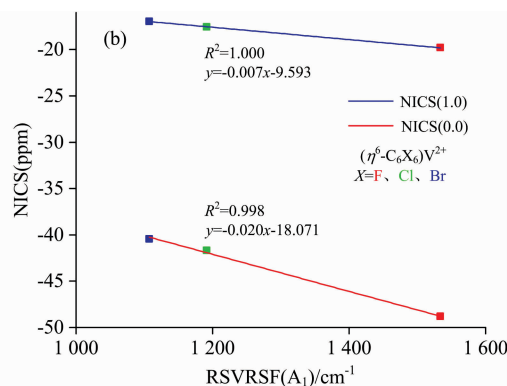


图 5  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  ( $X=\text{F}\sim\text{Br}$ ) RSVRSF( $A_{1g}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 与 NICS(ppm) 的相关性曲线

Fig. 5 The correlation curve between the RSVRSF ( $A_{1g}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) values and NICS (ppm) for  $(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  ( $X=\text{F}\sim\text{Br}$ )

### 2.5.2 半三明治配合物环伸缩拉曼光谱强弱与其芳香性 (NICS) 的相关性

图 6 是取代苯为配体形成的半三明治配合物的  $A_1$  对称类型的 RSVRSF 值与其 NICS 值的相关性曲线, 与配体规律相似。半三明治配合物的芳香性 NICS 值与其 RSVRSF 值也呈一定的正相关。如  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $X=\text{F}\sim\text{Br}$ ) 系列 RSVRSF 与其 NICS(0.0) 的相关性达到 0.999, 单侧检验的  $p$  值为 0.011、双侧检验的  $p$  值为 0.022 两者均小于 0.05, 说明  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 RSVRSF 与其 NICS(0.0) 之间显著相关, 其 RSVRSF 与 NICS(1.0) 的相关性达到 1.000, 单侧检验的  $p$  值为 0.002、双侧检验的  $p$  值为 0.004 两者也均小于



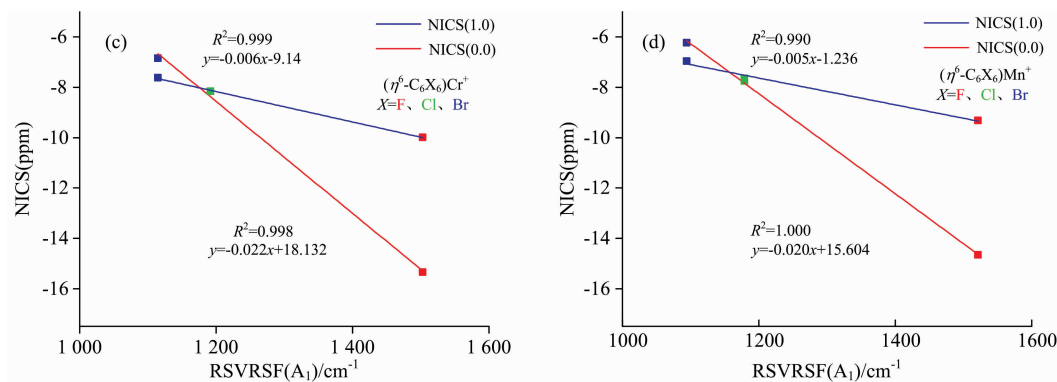


图 6  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{X}=\text{F}\sim\text{Br}$ ,  $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}$ ,  $n=1, 2$ ) 的  $\text{RSVRSF}(A_{1g})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 与芳香性(NICS) (ppm) 相关性曲线

(a):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ; (b):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{V}]^{2+}$ ; (c):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Cr}]^{+}$ ; (d):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Mn}]^{2+}$

**Fig. 6 The correlation curve between the RSVRSF ( $A_{1g}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) values and**

**NICS(ppm) for  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{X}=\text{F}\sim\text{Br}$ ,  $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}$ ,  $n=1, 2$ )**

(a):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$ ; (b):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{V}]^{2+}$ ; (c):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Cr}]^{+}$ ; (d):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Mn}]^{2+}$

0.05, 说明  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  的 RSVRSF 与其 NICS(1.0) 之间也是显著相关的; 其他系列半三明治配合物规律与  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Ti}]^{2+}$  ( $\text{X}=\text{F}\sim\text{Br}$ ) 相似。说明半三明治配合物的 RSVRSF 与其 NICS 的相关性均是显著的, 即半三明治配合物的 RSVRSF 越大其芳香性越强。认为理论上可以通过测量取代苯形成的半三明治配合物的  $A_1$  对称类型的 RSVRSF 大小来测量其芳香性强弱, 为实验测量以取代苯为配体形成的半三明治配合物的芳香性大小提供新的实验方法和理论依据。

### 3 结论

$(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)$  ( $\text{X}=\text{F}\sim\text{Br}$ ) 均属于  $D_{6h}$  点群, 且均无虚频为

稳定结构, 半三明治配合物均属于  $C_{6v}$  点群, 其中  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{Cr}]^{+}$  系列均有两个虚频为不稳定结构,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Br}_6)\text{Ti}]^{2+}$  有一个虚频为过渡态, 其余分子均没有虚频为稳定结构。所有目标分子的 NICS 值均为负值, 均为芳香性分子。配体中均存在  $A_{1g}$  对称性的 RSVRSF, 半三明治配合物中则均存在  $A_1$  对称性的 RSVRSF, 拉曼光谱强度都很大, 取代苯及其形成的半三明治配合物的 NICS 的绝对值、RSVRSF 值均随着 F, Cl 和 Br 取代的顺序逐渐减小, 呈高度正相关, 且相关性系数均达到 0.99 以上。理论预测可通过在实验上定量测定目标分子的  $A_{1g}/A_1$  对称性的 RSVRSF 大小实现对其芳香性大小的定量测定, 分子的 RSVRSF 越大, 其芳香性越强。

### References

- [1] Pitto-Barry A, Lupan A, Zegke M. Dalton Trans, 2017, 46: 15676.
- [2] Horváthová L, Dubecky M, Mitas L. J. Chem. Theory Comput, 2013, 9: 390.
- [3] Sun Zhang, Tang Zichao, Gao Zhen. Journal of Molecular Structure, 2013, 1023: 111.
- [4] ZHANG Min, LIU Zi-zhong, TIAN Wei-quan(张敏, 刘子忠, 田维全). Acta Chim. Sin(化学学报), 2011, 69(13): 1509.
- [5] LIU Yu-ning, LIU Zi-zhong, LI Wei-qi(刘玉宁, 刘子忠, 李伟奇). Acta Phys.-Chim. Sin(物理化学学报), 2011, 27(10): 2282.
- [6] Schleyer P v R, Maerker C, Dransfeld A. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 6317.
- [7] Schleyer P v R, Manoharan M, Jiao Haijun. Org. Lett., 2001, 3(23): 3643.
- [8] Schleyer P v R, Manoharan M, Wang Zhixiang. Org. Lett., 2001, 3(16): 2465.
- [9] Chen Zhongfang, Wannere C S, Corminboeuf C. Chem. Rev., 2005, 105: 3842.
- [10] Fallah-Bagher-Shaidei H, Wannere C S, Corminboeuf C. Org. Lett., 2006, 8(5): 863.
- [11] FNEG Ji-kang(封继康). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2005, 21(4): 1.
- [12] Guo Y B, Liu Z Z, Liu H X. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 164: 84.



# Correlation Between the Ring Stretching Vibration Raman Spectroscopic Frequency and Aromaticity for Half Sandwich Complexes

HAN Li-nan, LIU Zi-zhong\*, LIU Hong-xia, SHEN Chen-fei

College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, Huhhot 010022, China

**Abstract** It is a pursuing goal to find an experimental method for determining the aromatic size of aromatic molecules for scientists. It is a new attempt to measure the aromaticity degree of half-sandwich complexes using Raman spectroscopy. The calculations for the geometries optimization, electrostatic forces, stabilization energies, nucleus independent chemical shifts (NICS) and values of the Raman spectroscopy for ( $\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6$ ) and half sandwich complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6)\text{M}]^{n+}$  ( $\text{X}=\text{F}\sim\text{Br}$ ,  $\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Mn}$ ,  $n=1, 2$ ) were conducted using density functional theory (DFT) method within Gaussian09 process package. The results showed that, for all the ( $\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6$ ) and half sandwich complexes, the values of NICS were all negative. These kinds of molecules all were aromatic. There were strong Ring Stretching Vibration Raman Spectroscopic Frequency (RSVRSF) peaks with  $A_{1g}/A_1$  symmetric in the ( $\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6$ ) and its half sandwich complexes. The RSVRSF values and the absolute NICS values of the ( $\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6$ ) and its half sandwich complexes gradually decreased with the order of F, Cl, and Br, showing a highly positive correlation, and the correlation coefficients were above 0.99. It is theoretically predicted that the determination of the aromatic degree is possible by the experiment determination of the RSVRSF values for the ( $\eta^6\text{-C}_6\text{X}_6$ ) and its half sandwich complexes.

**Keywords** Density functional theory; Half sandwich complexes; Ring stretching vibration Raman spectroscopic; Aromaticity; Correlation

(Received Dec. 6, 2017; accepted Apr. 20, 2018)

\* Corresponding author