

溶剂对镍连二硫烯与乙烯反应的影响^{*}

韩清珍^{1,2)} 耿春宇^{1,2)} 赵月红¹⁾ 戚传松³⁾ 温 浩¹⁾

1) (中国科学院过程工程研究所多相实验室, 北京 100080)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) (北京石油化工学院化学工程系, 北京 102617)

(2007 年 1 月 9 日收到, 2007 年 4 月 27 日收到修改稿)

用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算得到了镍连二硫烯与乙烯反应的势能面上各驻点(反应物、中间体、产物和两个过渡态)的分子几何构型、电荷分布和一些热力学参数等, 研究了溶剂对镍连二硫烯与乙烯反应的影响. 结果发现, 随着溶剂极性的增强, 乙烯和镍连二硫烯之间的成键作用增强, 两个过渡态的前线轨道能量差增大, 而产物和中间体的前线轨道能量差却减小, 同时各驻点的溶剂稳定化能也减小. 进一步, 这表明溶剂极性增强能提高产物的稳定性, 有利于反应的进行. 此外, 当溶剂相对介电常数 $1.00 \leq \epsilon \leq 7.58$ 时, 溶剂效应十分显著, 而在 $\epsilon > 7.58$ 时, 溶剂效应的影响将达到极限.

关键词: 镍连二硫烯, 乙烯, 溶剂效应, 密度泛函理论

PACC: 3130L, 7115M

1. 引言

烯烃是生产聚烯烃、聚酸、聚酯和聚醚等材料的重要原料, 我国国民经济的快速发展使烯烃的需求量日益增长^[1,2]. 以乙烯为代表的烯烃的生产和分离已经成为工业生产中的关键环节之一. 目前, 用于烯烃分离的主要方法有深冷分离法^[3]和化学吸附法^[4-8]. 然而, 这些方法存在着选择性低和能耗高的缺点. 因此, 寻找经济高效的烯烃分离方法必将对石油化工的节能降耗和技术进步产生积极的影响.

20 世纪 70 年代, 含双五元环结构的过渡金属连二硫烯配合物因其独特的几何结构以及光学、电化学和化学氧化还原特性而受到人们的广泛关注^[9,10]. 研究表明^[11-13], 含双五元环的过渡金属络合物能在温和的条件下与降莰二烯和 1,3-二甲基-1,3-丁二烯等二烯烃发生反应, 生成 1/1 的加合物, 且反应位点是硫原子. 最近, Wang 等^[2,14,15]利用 UV-vis 分光光度法对这类反应在甲苯中的反应情况进行了研究, 结果发现: 在甲苯溶液中, 常温常压下, Ni, Pd, Pt 等过渡金属连二硫烯配合物能选择性地、可逆地与简单烯烃发生反应, 生成 1/1 的加合物. 同时, 由

于反应位点是硫原子而不是金属原子, 避免了过渡金属连二硫烯配合物被裂解气中 H_2 , H_2S , CO , CO_2 和 C_2H_2 等组分毒化的问题, 显著提高了烯烃分离过程的选择性和经济性.

在理论研究方面, Fan 等^[16]采用密度泛函理论的 B3LYP 方法^[17,18]研究了气相中乙烯与 $N(S_2C_2R_2)_2$ ($R = H, CN, CF_3$) 的反应, 发现该反应是一个两步的反应过程, 同时指出, 强吸电子基团能降低反应的位阻, 提高反应中间体和产物的稳定性, 有利于反应的进行. 实际上, 过渡金属连二硫烯配合物与烯烃的反应几乎都是在溶剂中进行的, 溶剂将对参与反应的分子的几何和电子结构产生影响^[19], 进而对整个反应的进行产生影响. 因此, 研究溶剂效应将对该反应用于烯烃分离的溶剂选择具有重要的指导意义. 据我们所知, 目前尚未有过渡金属连二硫烯配合物与烯烃反应的溶剂效应的报道.

2. 计算方法

本文首先用密度泛函理论的 B3LYP 方法对气相中镍连二硫烯与乙烯的反应进行了研究. 其中, 镍原子采用相对论有效核势近似和修正的 LANL2DZ

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 20221603, 20703047, 10604005)资助的课题.

[†] E-mail: qzhan@home.ipe.ac.cn

(341/341/41)基组,碳、硫、氢等其他原子则采用 6-31G(d)基组^[20-26].利用 Gaussian03 程序中的线性内坐标(QST3)法搜索到两个过渡态^[27],并对过渡态进行了振动频率分析和内禀反应坐标^[28-30]计算的验证.同时通过内禀反应坐标计算得到了反应物、中间体和产物的稳定构型,通过频率计算的振动分析确认均为势能面上的极小点.

进一步,用自洽反应场^[31]理论中的 Onsager 溶剂模型^[32-34]在反应温度 $T = 298.15$ K 和压力 $P = 101.3$ kPa 时,分别在苯($\epsilon = 2.247$)、甲苯(2.279)、四氢呋喃(7.58)、二氯甲烷(8.93)、1,2-二氯乙烷(10.36)、丙酮(20.7)、乙醇(24.55)、甲醇(32.63)、1,2,3-丙三醇(42.50)、二甲亚砜(46.7)和水(78.39)共 11 种非极性和极性溶剂中^[35],重新优化镍连二硫烯与乙烯反应势能面上的所有驻点.溶剂效应的计算中,首先根据各个反应驻点在气相($\epsilon = 1$)中的优化构型来求得溶质分子的球形空穴半径^[36],然后保持与气相计算时相同的计算水平,分别在不同溶剂中进行全优化计算,并通过对所有驻点的振动

频率分析确认各驻点的结构.通过分析不同溶剂中分子的几何构型、电荷分布、前线轨道能级差和溶剂稳定化能,研究了溶剂对镍连二硫烯与乙烯反应的影响.

3. 结果与讨论

3.1. 反应途径与几何构型

图 1 给出了计算得到的镍连二硫烯与乙烯反应的反应途径以及 5 个反应驻点的几何构型.镍连二硫烯与乙烯的反应是分两步进行的.反应的第一步是一个加成反应,乙烯中的碳原子配位到镍连二硫烯的硫原子上.在此过程中,作为电子受体的硫原子的 2p 空轨道进攻乙烯的两个碳原子上的 π 电子形成反式结构的中间体配合物.第二步是因该反式结构的中间体不稳定,而迅速转变为稳定的顺式结构的产物的过程^[16].

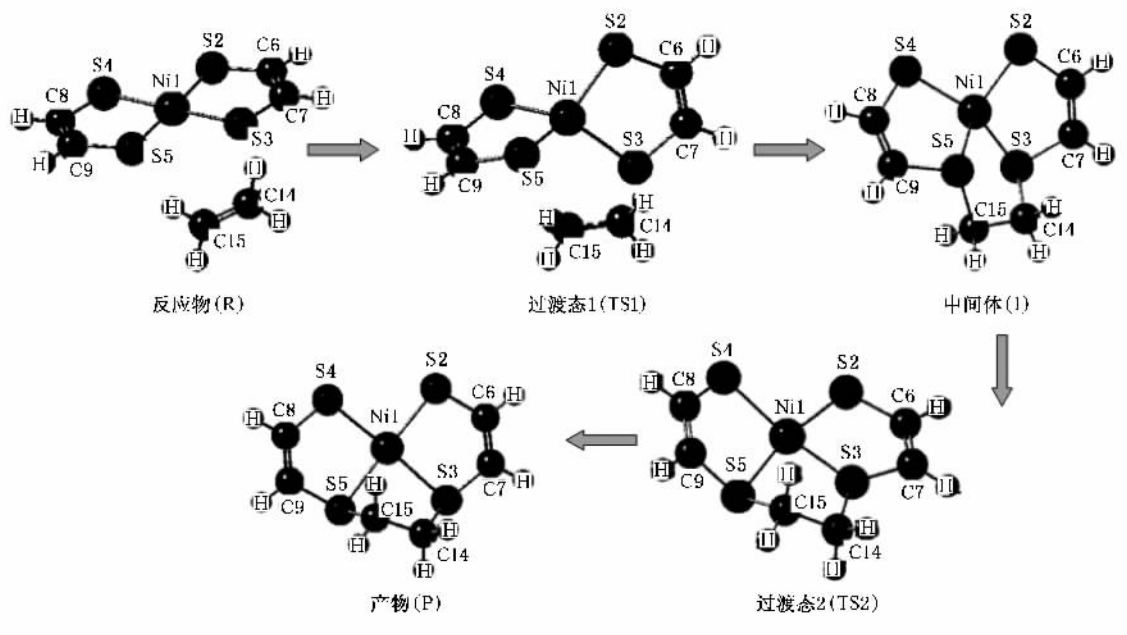


图 1 反应途径

表 1 是 5 个反应驻点在气相和几种典型溶剂中的主要几何参数.考虑到计算中采用的是 Onsager 模型,且反应物具有 D_{2h} 对称性,因此,反应物的几何参数在所有溶剂中均不发生改变^[37,38],故表 1 中仅给出了反应物在气相中的几何参数.首先,从表中可以发现,气相中产物的 C—C 键长($R_{14-15} = 0.1533$ nm)比反应物中相应的 C—C 键长($R_{14-15} = 0.1311$

nm)增大了约 0.02 nm,这主要是由于在反应物乙烯中的 $C_{14}-C_{15}$ 为双键,而在产物中电子的重新排布使 $C_{14}-C_{15}$ 键转变成了单键,这与 Fan 等的研究结果一致^[16].此外,随着反应的进行,镍连二硫烯分子中的 Ni—S 键长 R_{1-3} 和 C—S 键长 R_{5-9} 分别增大了约 0.009 nm 和 0.003 nm,这是因为随着反应的进行,镍连二硫烯分子中 Ni 原子与 S 原子,以及 C 原子与 S

原子之间的相互作用由原来的多中心大 π 键分别转变为配位键和共价单键,这与 Szilagyi 等研究的实验事实一致^[39].另外,反应前为平面型的反应物逐渐扭曲,形成反式结构的中间体,而后再继续弯曲形成

顺式结构的产物^[16],导致处于反应活性中心的 C—S 键长 R_{3-14} 、镍连二硫烯的夹角 $\angle S_3NiS_5$ 以及二面角 $\beta(S_5NiS_2S_3)$ 随着反应的进行先增大后减小,而夹角 $\angle NiS_5C_{15}$ 单调减小.

表 1 几何结构参数

驻点	溶剂 ϵ	R_{1-3}/nm	R_{5-9}/nm	R_{14-15}/nm	R_{3-14}/nm	$\angle S_3NiS_5(^{\circ})$	$\angle NiS_5C_{15}(^{\circ})$	$\beta(S_5NiS_2S_3)(^{\circ})$
反应物		0.2206	0.1705	0.1311		88.08	124.60	0.1373
过渡态 1	1.000	0.2183	0.1727	0.1411	0.2377	96.36	107.55	22.49
	2.247	0.2182	0.1728	0.1410	0.2388	96.27	107.80	22.52
	7.580	0.2182	0.1729	0.1408	0.2400	96.15	108.05	22.52
	20.70	0.2182	0.1729	0.1407	0.2404	96.11	108.15	22.51
	78.39	0.2181	0.1729	0.1407	0.2407	96.08	108.20	22.50
中间体	1.000	0.2239	0.1748	0.1532	0.1860	91.35	100.70	19.05
	2.247	0.2237	0.1751	0.1532	0.1861	91.16	101.07	19.05
	7.580	0.2235	0.1754	0.1531	0.1861	90.81	101.52	19.04
	20.70	0.2234	0.1755	0.1531	0.1861	90.70	101.68	19.03
	78.39	0.2233	0.1756	0.1530	0.1862	90.65	101.75	19.02
过渡态 2	1.000	0.2149	0.1744	0.1543	0.1833	84.92	98.29	5.428
	2.247	0.2150	0.1747	0.1542	0.1835	84.73	98.69	5.488
	7.580	0.2151	0.1751	0.1541	0.1837	84.72	98.71	5.544
	20.70	0.2151	0.1752	0.1541	0.1838	84.43	99.30	5.560
	78.39	0.2152	0.1753	0.1539	0.1839	84.39	99.38	5.566
产物	1.000	0.2295	0.1739	0.1533	0.1873	85.42	86.93	2.737
	2.247	0.2293	0.1741	0.1533	0.1872	85.41	87.40	2.588
	7.580	0.2292	0.1743	0.1532	0.1871	85.36	87.91	2.561
	20.70	0.2291	0.1744	0.1532	0.1871	85.34	88.11	2.529
	78.39	0.2290	0.1745	0.1531	0.1871	85.33	88.20	2.031

另一方面,溶剂的存在并没有导致中间体、过渡态和产物分子结构的本质性变化.因此,溶剂中的反应机理和反应途径应与气相中的一致.值得注意的是,溶剂效应却仍然引起了各驻点的键长和键角的一些微变化.其中,受溶剂影响较大的是位于反应活性中心的镍连二硫烯的 C—S 键长 R_{5-9} 、乙烯的 C—C 键长 R_{14-15} 和连接二者的 S—C 键长 R_{3-14} ,即随着溶剂相对介电常数 ϵ 的增大, R_{5-9} 和 R_{3-14} 变长,而 R_{14-15} 变短,相应的夹角和二面角变小.这表明随着溶剂极性增大,乙烯与镍连二硫烯间的成键作用增强,产物的稳定性提高,从而有利于反应的进行.此外,当溶剂的相对介电常数 ϵ 约小于 7.58 时,溶剂效应能引起分子几何参数的明显变化,但当溶剂的相对介电常数大于 7.58 时,溶剂的作用基本不再引

起几何参数的显著变化,溶剂效应达到一个极限,这与文献 40 的结论类似.

3.2. 原子电荷分布

为更好地理解溶剂对镍连二硫烯与乙烯反应的影响,表 2 给出了不同溶剂环境下分子中的电荷分布.在镍连二硫烯与乙烯的反应中,镍连二硫烯中 S 原子的空 2p 轨道进攻乙烯,与乙烯中的 π 电子配位,形成新的配合物.以气相中的反应为例,从反应物到中间体 $\mathcal{S}(3)$ 和 $\mathcal{A}(14)$ 的原子净电荷数分别从 0.1981e 和 -0.2783e 增加到 0.3496e 和 -0.4416e.另外,在同一种溶剂中,处在反应活性中心位置的 $\mathcal{S}(3)$ 和 $\mathcal{A}(14)$ 等原子的净电荷数先增加后减少,同时与之相连的 Ni(1)和 $\mathcal{A}(7)$ 则表现为先减少后增加,这是因为在反应进行中,会首先形成一个亚稳态

的反式中间体,然后再生成稳定的顺式产物^[16],与前面根据几何参数的变化得到的结果一致;而远离反应中心的 $\zeta(2)$ 原子和 $\alpha(6)$ 原子在反应过程中净电荷数的变化却表现出一定的无序性.

表 2 原子电荷分布(e⁻)

驻点	溶剂 ϵ	N(1)	$\zeta(2)$	$\zeta(3)$	$\alpha(7)$	$\alpha(6)$	$\alpha(14)$
反应物		-0.5486	0.1897	0.1981	-0.2533	-0.2514	-0.2783
过渡态 1	1.000	-0.5020	0.1201	0.2375	-0.2367	-0.2818	-0.3456
	2.247	-0.5007	0.1046	0.2383	-0.2360	-0.2807	-0.3421
	7.580	-0.4992	0.0892	0.2391	-0.2353	-0.2796	-0.3384
	20.70	-0.4987	0.0834	0.2394	-0.2351	-0.2792	-0.3369
	46.70	-0.4985	0.0813	0.2395	-0.2350	-0.2791	-0.3364
	78.39	-0.4984	0.0806	0.2395	-0.2349	-0.2790	-0.3362
中间体	1.000	-0.4086	0.0573	0.3496	-0.2343	-0.3116	-0.4416
	2.247	-0.4057	0.0330	0.3556	-0.2334	-0.3088	-0.4439
	7.580	-0.4023	0.0080	0.3619	-0.2328	-0.3059	-0.4463
	20.70	-0.4011	-0.0013	0.3641	-0.2325	-0.3048	-0.4472
	46.70	-0.4006	-0.0046	0.3649	-0.2324	-0.3045	-0.4475
	78.39	-0.4004	-0.0057	0.3651	-0.2324	-0.3043	-0.4476
过渡态 2	1.000	-0.3822	0.0760	0.2925	-0.2920	-0.2591	-0.4240
	2.247	-0.3814	0.0496	0.2958	-0.2905	-0.2559	-0.4245
	7.580	-0.3801	0.0220	0.2992	-0.2889	-0.2527	-0.4248
	20.70	-0.3794	0.0115	0.3005	-0.2883	-0.2516	-0.4249
	46.70	-0.3791	0.0077	0.3009	-0.2881	-0.2511	-0.4249
	78.39	-0.3790	0.0065	0.3010	-0.2880	-0.2510	-0.4249
产物	1.000	-0.3868	0.0737	0.2840	-0.2213	-0.3221	-0.4107
	2.247	-0.3891	0.0559	0.2904	-0.2208	-0.3199	-0.4118
	7.580	-0.3906	0.0382	0.2973	-0.2205	-0.3178	-0.4128
	20.70	-0.3910	0.0315	0.2998	-0.2204	-0.3170	-0.4132
	46.70	-0.3911	0.0292	0.3007	-0.2203	-0.3167	-0.4133
	78.39	-0.3912	0.0284	0.3010	-0.2203	-0.3166	-0.4134

下面进一步考虑溶剂极性对电荷分布的影响.如表 2 所示,在不同溶剂中,溶液极性的增强将使中间体和过渡态中 N(1)原子的净电荷数减少,使所有驻点的 $\zeta(3)$ 原子的净电荷数增加,这表明 N(1)原子与 $\zeta(3)$ 原子之间的相互作用增强.显然这与前面讨论键长 R_{1-3} 得到的结论一致.虽然 $\zeta(3)$ 原子和 $\alpha(14)$ 原子的净电荷数随溶液极性增强均有增加,但 $\zeta(3)$ 原子与 $\alpha(14)$ 原子之间的距离 R_{3-14} 却变化很小(见表 1),说明溶剂极性增强将有利于乙烯与镍连二硫烯之间的电子转移.与此同时,随着溶剂极性的增强,镍连二硫烯中 $\zeta(2)$ 原子、 $\alpha(6)$ 原子和 C(7)原子的净电荷数却均减小,这表明 $\zeta(2)$ 原子与 C(6)原子之间的相互作用减弱,而位于反应中心的 S

(3)原子与 $\alpha(7)$ 原子之间的相互作用增强.总之,原子净电荷数的变化均说明,溶剂极性的增强能加剧乙烯与镍连二硫烯间的电子传递和相互作用,从而促进反应的进行.

3.3. 前线轨道能量差

表 3 给出了不同溶剂中 5 个反应驻点的前线轨道能级差 ΔE ,即前线轨道 E_{HOMO} 减去 E_{LUMO} .在气相($\epsilon = 1$)中,随着反应的进行,前线轨道能级差 ΔE 先从反应物的 288.49 kJ 降低到过渡态 1 的 253.72 kJ,继续降低到中间体的 231.34 kJ,然后开始升高到过渡态 2 的 248.05 kJ,再继续升高至反应产物的 272.93 kJ.这表明两个过渡态和中间体的活性较高,

容易发生电子跃迁,而反应物和产物的活性较低,能级差较大,不容易发生电子跃迁,结构也较稳定.

表 3 前线轨道能级差(kJ)

溶剂 ϵ	反应物	过渡态 1	中间体	过渡态 2	产物
1.000	288.49	253.72	231.34	248.05	272.93
2.247	288.49	245.72	230.01	248.17	272.78
2.379	288.49	255.51	229.93	248.17	272.77
7.580	288.49	257.16	228.56	248.28	272.55
8.930	288.49	257.31	228.40	248.28	272.54
10.36	288.49	257.42	228.32	248.27	272.54
20.70	288.49	257.84	227.96	248.27	272.46
24.55	288.49	257.89	227.93	248.34	272.46
32.63	288.49	257.99	227.85	248.33	272.45
42.50	288.49	258.05	227.80	248.33	272.44
46.70	288.49	258.07	227.77	248.33	272.44
78.39	288.49	258.15	227.70	248.33	272.44

纵向比较表 3 数据可以发现,随着溶剂相对介电常数的增大,反应物因具有 D_{2h} 的对称性而未使 ΔE 发生变化,而过渡态 1 和过渡态 2 的 ΔE 则分别从 253.72 kJ 和 248.05 kJ 增大到 258.15 kJ 和 248.33 kJ,而产物和中间体的 ΔE 则分别从 272.93 kJ 和 231.34 kJ 减小到 272.44 kJ 和 227.70 kJ.这表明溶剂极性的增强对产物和亚稳态的中间体具有明显的稳定作用,而对过渡态则有明显的降低稳定性和反应能垒的作用,从而促进反应的发生和进行.此外,各驻点 ΔE 的变化幅度和趋势与相对介电常数的大小有关.当 $\epsilon \leq 7.58$ 时,各驻点 ΔE 的变化较大,而当 $\epsilon > 7.58$ 时, ΔE_{TS} 的变化则趋于平缓,此时溶剂对 ΔE 的影响逐渐减弱,并使 ΔE 趋于一个稳定值.

3.4. 溶剂稳定化能

表 4 给出了溶剂相对介电常数对各个反应驻点的溶剂稳定化能的影响.从表 4 中数据可以发现,在同一种溶剂中(如 $\epsilon = 2.247$),随着反应的进行各驻点的溶剂稳定化能先增大后减小,这可能与 5 个驻点的分子偶极矩的大小不同有关.溶剂化作用会使分子的正、负电荷重心分离得更远且中心电荷值更大,从而造成偶极矩的增大,因此溶剂化能与反应驻点的分子偶极矩常常呈现正相关的关系^[41].然而,溶剂化能增减的幅度并不完全与稳定态和过渡态偶极矩的相对大小成比例.

下面研究溶剂对驻点的溶剂稳定化能的影响.

表 4 中数据表明,溶剂相对介电常数对各个驻点的溶剂稳定化能有显著的影响.随着溶剂相对介电常数从 2.247 增大到 78.39,反应物、过渡态 1、中间体、过渡态 2 和产物的溶剂稳定化能则分别从 -0.0803 , -3.816 , -7.710 , -9.482 和 -5.457 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低到 -0.2274 , -9.843 , -19.92 , -24.82 和 -13.85 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.这表明溶剂化作用将导致镍连二硫烯-乙烯分子间相互作用增强,并对反应体系起到了显著的稳定作用.此外,在溶剂相对介电常数约小于 7.58 时,各驻点的溶剂稳定化能显著降低,而在溶剂介电常数超过 7.58 时,溶剂的改变将不再引起稳定化能的较大变化.

表 4 溶剂稳定化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

溶剂 ϵ	反应物	过渡态 1	中间体	过渡态 2	产物
2.247	-0.0803	-3.816	-7.710	-9.482	-5.457
2.379	-0.0856	-4.056	-8.198	-10.09	-5.797
7.580	-0.1749	-7.697	-15.57	-19.31	-10.89
8.930	-0.1801	-8.025	-16.23	-20.14	-11.34
10.36	-0.1880	-8.285	-16.76	-20.81	-11.70
20.70	-0.2090	-9.150	-18.51	-23.03	-12.89
24.55	-0.2116	-9.293	-18.80	-23.40	-13.09
32.63	-0.2195	-9.489	-19.20	-23.90	-13.36
42.50	-0.2221	-9.628	-19.48	-24.26	-13.55
46.70	-0.2247	-9.670	-19.56	-24.37	-13.61
78.39	-0.2274	-9.843	-19.92	-24.82	-13.85

4. 结 论

本文从分子的几何结构、电荷分布、前线轨道以及溶剂稳定化能等方面研究了溶剂对镍连二硫烯与乙烯反应的影响.结果发现,溶剂将会引起几何结构、电荷分布、前线轨道以及溶剂稳定化能等变化,但不会导致各个反应驻点的几何构型和反应机理的本质变化.溶剂极性增强可以促进乙烯与镍连二硫烯之间的反应,使反应体系更加稳定,表现为溶剂极性的增大能使乙烯与镍连二硫烯之间的成键作用增强,产物和中间体的前线轨道能量差减小,而过渡态的前线轨道能量差则随之增大,并且各驻点的溶剂稳定化能降低,产物的稳定性提高.此外,当溶剂的相对介电常数 $1.0 \leq \epsilon \leq 7.58$ 时,溶剂效应十分显著,而当 $\epsilon > 7.58$ 时,溶剂效应将达到极限.

本工作的部分计算是在中国科学院超级计算中心深腾

6800 工作站上完成的,在此表示诚挚的谢意.

- [1] Sundaram K M , Shreehan M M , Olszewski E F 1995 *Encyclopedia of Chemical Technology* (New York :Wiley)
- [2] Wang K , Stiefel E I 2001 *Science* **291** 106
- [3] Grantom R L , Royer D J 1987 *Ullmann 's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (New York :VCH)
- [4] Suzuki T , Nobel R D , Koval C A 1997 *Inorg . Chem.* **36** 136
- [5] Terry P A , Noble R D , Swanson D , Koval C A 1997 *AICHE Journal* **43** 1709
- [6] Takashi M , Yasushi M 1994 *J . Am . Chem . Soc.* **116** 3389
- [7] Shibahara T , Sakane G , Maeyama M , Kobashi H , Yamamoto T , Watase T 1996 *Inorg . Chim . Acta* **251** 207
- [8] McKenna M , Wright L L , Miller D J , Tanner L , Haltiwanger R C , DuBois M R 1983 *J . Am . Chem . Soc.* **105** 5329
- [9] Baker-Hawkes M J , Billig I E , Gray H B 1966 *J . Am . Chem . Soc.* **88** 4870
- [10] Krespan C G , Mckusick B C , Cairns T L 1960 *J . Am . Chem . Soc.* **82** 1515
- [11] Schrauzer G N , Ho R K Y , Murillo R P 1970 *J . Am . Chem . Soc.* **92** 3508
- [12] Schrauzer G N , Rabinowitz H N 1968 *J . Am . Chem . Soc.* **90** 4297
- [13] Wing R M , Gerald C , Tustin G C , Okamura W H 1970 *J . Am . Chem . Soc.* **92** 1935
- [14] Wang K , Stiefel E I 2000 *United States Patent* 6120692
- [15] Wang K , Stiefel E I 2001 *United States Patent* 6296755
- [16] Fan Y B , Hall M B 2002 *J . Am . Chem . Soc.* **124** 12076
- [17] Becke A D 1993 *J . Chem . Phys.* **98** 5648
- [18] Lee C , Yang W , Parr R G 1988 *Phys . Rev.* **37** 785
- [19] Field M J , Bash P A , Karplus M 1990 *J . Comput . Chem.* **11** 700
- [20] Li H H , Li Y D , Wang C K 2002 *Acta Phys . Sin.* **51** 1239 (in Chinese) 李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]
Li Z L , Wang C K , Luo Y 2004 *Acta Phys . Sin.* **53** 1490 (in Chinese) 李宗良、王传奎、罗 毅 2004 物理学报 **53** 1490]
Ma Y , Zou B , Li Z L , Wang C K , Luo Y 2006 *Acta Phys . Sin.* **55** 1974 (in Chinese) [马 勇、邹 斌、李宗良、王传奎、罗 毅 2006 物理学报 **55** 1974]
- [21] Xiong B T , Meng D Q , Xue W D , Zhu Z H , Jiang G , Wang H Y 2003 *Acta Phys . Sin.* **52** 1617 (in Chinese) [熊必涛、蒙大桥、薛卫东、朱正和、蒋 刚、王红艳 2003 物理学报 **52** 1617]
- [22] Hay P J , Wadt W R 1985 *J . Chem . Phys.* **82** 270
- [23] Couty M , Hall M B 1996 *J . Comput . Chem.* **17** 1359
- [24] Schwerdtfeger P , Dolg M , Eugen S W H 1989 *J . Chem . Phys.* **91** 1762
- [25] Andrae D , Haubermann U , Dolg M , Stoll H , Preuss H 1990 *Theor . Chim . Acta* **77** 123
- [26] Bergner A , Dolg M , Chle K W , Stoll H , Preuss H 1993 *Mol . Phys.* **80** 1431
- [27] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B 2003 *Gaussian 03* , Revision B.05 ; Gaussian , Inc . : Pittsburgh , PA
- [28] Fukui K 1981 *Acc . Chem . Res.* **14** 363
- [29] Gonzalez C , Schlegel H B 1990 *J . Phys . Chem.* **94** 5523
- [30] Harding L B , Schlegel H B , Krishnan R , Pople J A 1980 *J . Phys . Chem.* **84** 3394
- [31] Tapia O , Goscinski O 1975 *Mol . Phys.* **29** 1653
- [32] Onsager L 1938 *J . Am . Chem . Soc.* **58** 1486
- [33] Wiberg K B , Keith T A , Frisch M J , Murcko M A 1995 *J . Phys . Chem.* **99** 9072
- [34] Wong M W , Wiberg K B , Frisch M J 1992 *J . Am . Chem . Soc.* **114** 523
- [35] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B 2003 *Gaussian 03 User 's Reference* , Gaussian , Inc . : Pittsburgh , PA
- [36] Wong M W , Wiberg K B , Frisch M J 1992 *J . Am . Chem . Soc.* **114** 1645
- [37] Chen Z X , Xiao J M , Xiao H M , Chen Y N 1999 *J . Phys . Chem . A* **103** 8062
- [38] Wiberg K B , Murcko M A 1987 *J . Phys . Chem.* **91** 3616
- [39] Szilagyi R K , Lim B S , Glaser T , Holm R H , Hedman B , Hodgson K O , Solomon E I 2003 *J . Am . Chem . Soc.* **125** 9158
- [40] Shi F Q , Xu Z C , An J Y , Yu J Y 2005 *Acta Chim . Sin.* **4** 283 (in Chinese) [史福强、徐志成、安静仪、俞稼镛 2005 化学学报 **4** 283]
- [41] Yi P G , Hu R D , Yu Q S , Shang Z C 2005 *Acta Chim . Sin.* **1** 44 (in Chinese) [易平贵、胡瑞定、俞庆森、商志才 2005 化学学报 **1** 44]

The solvent effects on the complexing reaction of nickel dithiolene and ethylene^{*}

Han Qing-Zhen^{1,2,†} Geng Chun-Yu^{1,2,†} Zhao Yue-Hong^{1,†} Qi Chuan-Song^{3,†} Wen Hao^{1,†}

¹ *Multi-Phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

² *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

³ *Chemical Engineering Department, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China*

(Received 9 January 2007 ; revised manuscript received 27 April 2007)

Abstract

Theoretical studies of solvent effects on the reaction of complexing ethylene and nickel dithiolene have been carried out by calculating the molecular geometry, electron distribution, and frequency of all the stagnation points existing in the reaction potential profiles by means of density functional theory methods at the B3LYP/6-31G(d) level. On the basis of frequency analysis and statistical thermodynamic theory, some thermodynamic parameters for the titled compound have been obtained for different solvents. It is shown that the bond energy of ethylene and nickel dithiolene enhances with the increase of the solvent polarity. In addition, the frontier orbital energy gaps of the two transition states will increase, while those of the product and the intermediate as well as the corresponding solvation stabilization energy will decrease. Furthermore, these results demonstrate that in polar solvents the reaction of complexing ethylene and nickel dithiolene may become easier and faster to occur and yield a more stable product. Notably, an obvious solvent effect can be observed when the value of the solvent dielectric constant lies between 1.0 and 7.58, while the solvent effect will tend to be maximal when the value of solvent dielectric constant exceeds 7.58.

Keywords: nickel dithiolene, ethylene, solvent effect, density-functional theory

PACC: 3130L, 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20221603, 20703047, 10604005).

[†] E-mail: qzhan@home.ipe.ac.cn