

二茂锆衍生物的量子化学计算

I. 一氯一氢二茂锆络合物的 EHMO 计算

黄贻深* 万邦和

(中国科学院大连化学物理研究所)

本文采用 EHMO 方法计算了 $Cp_2Zr(H)Cl$ 络合物的分子轨道、能级和电荷分布。计算结果表明: (1) 最低空轨道主要是由中心金属锆原子的 $4d_{xy}$, $4d_{xz}$ 和 $4d_{yz}$ 所组成; 最高填满轨道主要由两个环戊二烯基配位体的原子轨道所组成。(2) 此络合物的电荷分布是: 中心金属锆原子带正电荷, 两个 Cp 环及 Cl, H 配位体带负电荷。(3) Zr-H 键长接近于 Zr^{4+} 和 H^- 的离子半径之和, 而不是 Zr 和 H 原子的共价半径之和。这表明 Zr-H 键可能更接近于具有离子键的特征。

过渡金属的二茂络合物的衍生物, Cp_2ML_n (M: 过渡金属, L: 配位体, Cp: 环戊二烯基) 是一类重要的有机金属化合物。它在发展有机合成新方法和络合催化新体系中具有重要意义。因此, 近年来有关这类络合物的合成、结构和性质的研究, 已引起广泛重视。许多作者对这类化合物的结构进行了大量的研究, 并利用分子轨道理论对这类化合物的电子结构和成键模型进行处理^[1~4], 取得了有意义的结果, 对于深入了解这类化合物的性质很有帮助。

Schwartz^[5] 对 $Cp_2Zr(H)Cl$ 的反应性质进行广泛研究并发展了锆氢化反应 (hydrozirconation)^[6]。最近, 应用此类化合物进行一氧化碳催化加氢后水解生成醇的反应也获得了一定的结果^[7]。但是, 到目前为止, 对于这种化合物的结构和成键模型, 仍未有报道。

我们采用 EHMO 方法, 计算了 $Cp_2Zr(H)Cl$ 的分子轨道、能级和电荷分布的情况, 并初步描述了此化合物的电子结构。

计算方法和参数的选择

关于 $Cp_2Zr(H)Cl$ 的结构参数, 以前未见报道。我们参照这一类型的其他络合物的结构分析数据^[8], 初步确定了此化合物的结构模型如图 1 所示。从中心 Zr 原子到两个 Cp 环的中心的法线, 处于 xz 平面上。为计算方便, 假定两 Cp 环互相掩盖。Zr-Cl 键和 Zr-H 键定域在 yz 平面上。计算中所采用的键长及键角数据见表 1。其中 Zr-C 键, Zr-Cl 键的键长和键角参照 Cp_2ZrCl_2 的结构参数选定^[9]。Zr-H 键没有直接的实验数据, 我们参照原子共价半径和离子半径, 分别选择了几种不同数值进行计算而求得。

1980年9月8日收到。

* 通讯联系人。

表 1 $Cp_2Zr(H)Cl$ 的结构参数
(The structural parameters)

C-C(Å)	C-H(Å)	Zr-Cl(Å)	Zr-C(Å)
1.391	1.117	2.459	2.492
Zr-H(Å)	$\angle Cp-Zr-Cp$	$\angle H-Zr-Cl$	$\angle C-C-C$
1.78~3.5	133.3°	97.8°	108°

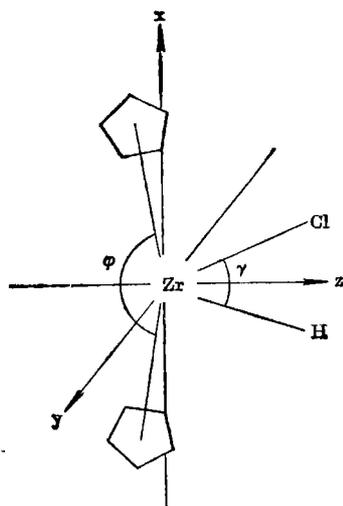


图 1 $Cp_2Zr(H)Cl$ 的结构模型
(The structural model)

表 2 Slater 轨道指数 (ξ) 和轨道电离能 (I_0)

原 子	轨 道	$\xi^{[10]}$	$I_0^{[11]}$
Zr	5s	1.2891	6.84
	4p	3.3650	34
	4d	3.2679	8.61
C	2s	1.6807	19.52
	2p	1.5679	9.75
H	1s	1.2	13.61
Cl	3s	2.3561	25.23
	3p	2.0387	13.92

原子基组的选择 对中心 Zr 原子, 选择了 5s, 4p 及 4d 轨道。对于配位体的非过渡金属原子, 除氢原子选择 1s 轨道外, 其余原子均选择最外层的 ns 和 np 轨道。计算采用的最佳单一 Slater 轨道指数列于表 2 中。

哈密顿矩阵元的选择 对角元 H_{ii} 采用各原子的轨道电离能。计算中未考虑电荷及构型影响。非对角元 H_{ij} 采用 Wolfsberg-Helmholtz 近似:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

式中 $K=1.75$ 。各原子轨道的电离能见表 2。

计算时使用吴永化等^[9]编制的 EHMO 程序, 在国产 TQ-16 型计算机上完成。

计 算 结 果

Zr-H 键长与络合物总电子能的关系 由于 Zr-H 键长没有实验数据可供使用, 我们参照 Zr 和 H 的原子共价半径和离子半径, 选择了数个假设的 Zr-H 键长, 计算了体系的总电子能。计算结果见图 2。

自图 2 可以看出, 在 Zr-H 键长为 2.88 Å 时, 此络合物的总电子能达到最低值。因此, 在以下的计算中, Zr-H 键长均取 2.88 Å。

分子轨道和能级分布 计算结果获得了 64 个分子轨道。其中从第 1 到第 34 轨道为填满轨道, 每个轨道各填充 2 个电子。从第 35 轨道开始为空轨道。表 3 为 $Cp_2Zr(H)Cl$ 的前沿轨道组成情况, 图 3 为前沿轨道能级图。

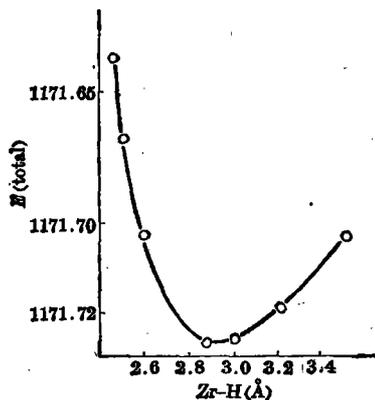


图2 Zr-H 键长与总电子能关系
(The relation between Zr-H bond lengths and total electronic energies)

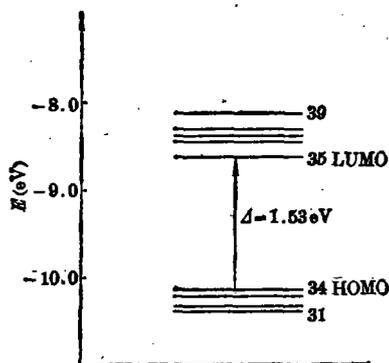


图3 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 的前沿轨道能级图
(Energy level diagram of frontier orbitals)

表3 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 的前沿轨道组成
(The compositions of the frontier orbitals)

前沿轨道	电子填充数 (Electrons filled in)	E(eV)	轨道组成情况	
			中心 Zr 原子轨道 %	配位体原子轨道 %
HOMO 34	2	-10.12	4 d_{xz} 5.5	Cp(1) 46.8, Cp(2) 46.8
LUMO 35	0	-8.59	4 d_{yz} 27.2 4 d_{xy} 13.2 4 $d_{x^2-y^2}$ 31.6	Cp(1) 11.6, Cp(2) 11.6

从表3可以看到, 这个络合物的最低空轨道(LUMO)主要是由中心金属 Zr 原子的 $4d_{yz}$, $4d_{x^2-y^2}$ 和 $4d_{xy}$ 组成。因此这个空轨道基本上定域于 yz 平面。这一点和 Lauher 等^[4]的结果基本一致。这一结果对于进一步考虑此络合物和其他配位体配位是很有帮助的。

自图3可以看出, 此络合物的 HOMO 与 LUMO 的能级差为 1.53 eV。由于在计算中未考虑电荷和构型的影响, 这一数值只是近似的。

电荷分布在 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 中的电荷分布情况见表4。通常认为, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 是属于 d^0 体系的络合物, 因而 Zr 是正四价的, 但计算结果表明, 在此络合物中, 通过成键轨道发生了电子从配位体向中心金属原子的转移。

表4 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 的电荷分布
(Charge distributions)

Zr	Cl	H	Cp(1)	Cp(2)
3.60	-0.92	-0.97	-0.86	-0.86

Cp₂Zr(H)Cl 络合物的存在形式

在我们的近似计算中,发现此络合物的总电子能为最低时的 Zr-H 键长是 2.88Å,即相当于 Zr⁴⁺ 和 H⁻ 的离子半径之和,而不是在 Zr 与 H 原子的共价半径 1.78Å 处. 这一点表明 Zr-H 键可能更接近于离子键. 从表 4 中的电荷分布数据也可说明这一点.

我们认为,产生这样结果的原因可能是由于 Cp₂Zr(H)Cl 络合物通过氢桥形成二聚体的结果,因为氢桥本身通常具有离子键的性质. 而在一般的单体的过渡金属氢化物中的 M-H 键则具有共价键特性,其键长与 M-H 的共价键长接近^[12].

关于 Cp₂Zr(H)Cl 以二聚体形式存在已有实验数据证实^[13],例如,它在大多数有机溶剂中不溶解,其红外光谱在 1390 cm⁻¹ 处有宽阔的谱带等. 这些事实都表明此络合物可能通过氢桥形成了聚合物.

本工作承蒙徐荫晟同志热情指导和帮助,郑全勤同志协助修改计算程序,特此志谢.

参 考 文 献

- [1] J. C. Green, M. L. H. Green, C. K. Prout, *Chem. Commun.* 421(1972).
- [2] C. P. Stewart, A. L. Porte, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 722(1973).
- [3] J. C. W. Chien, *J. Phys. Chem.* **67**, 2477(1963).
- [4] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729(1976).
- [5] D. W. Hart, J. Schwartz, *ibid.* **96**, 8115(1974).
- [6] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **88**, 402(1976).
- [7] L. I. Shoer, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5831(1977).
- [8] И. А. Попова, Н. В. Алексеев, *Ж. Общ. Хим.* **18**, 212(1977).
- [9] 吴永化,徐荫晟,何安邦,未发表.
- [10] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **39**, 2686(1963); E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt, *ibid.* **47**, 1300(1967).
- [11] Zr 原子轨道电离能取自 T. A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", New York, Plenum, 1978; 其它原子的轨道电离能取自 "Transition Metals in Homogeneous Catalysis", ed. by G. N. Schrauzer, New York, Marcel Dekker, 1971.
- [12] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **72**, 231(1972).
- [13] P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **24**, 405(1970).

QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF ZIRCONOCENE DERIVATIVES

I. EHMO CALCULATIONS OF DICYCLOPENTADIENYLHYDRIDOZIRCONIUM CHLORIDE

HUANG YI-SHEN* WAN BANG-HE

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The molecular orbitals, energy levels and charge distributions of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (Cp=cyclopentadienyl group) complex by the semi-empirical EHMO method have been calculated. The results are as follows: (1) The lowest unoccupied molecular orbitals(LUMO) are chiefly composed of $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{z^2}$ and $4d_{yz}$ of the central Zr atom. The highest occupied molecular orbitals(HOMO) are chiefly composed of the orbitals of two Cp rings; (2) The charge distribution of this complex has been obtained. The central Zr atom is positively charged and the Cp rings, chlorine and hydrogen ligands are negatively charged; (3) The Zr-H bond length is close to the sum of the ionic radii of Zr^{4+} and H^- , but not to the sum of the covalent radii of Zr and H atoms. This indicates that the Zr-H bond may be of ionic character.