

过渡金属化合物的 CNDO 计算

VI. NiCp_2 和 Ni_2Cp_3^+ 的电子结构

王志中* 沈尔忠

(吉林大学理论化学研究所, 长春)

单核金属夹心化合物和双核三环戊二烯夹心化合物 Ni_2Cp_3^+ 的合成、结构及其量子化学计算已有多人作过研究^[1-8]。但是, 迄今尚很少见到讨论单核与双核夹心化合物的成键图象。本文以 NiCp_2 和 Ni_2Cp_3^+ 的 CNDO 计算为例, 对比讨论了它们的电子结构。这对于了解它们的成键图象是颇有益处的。

单核夹心化合物 NiCp_2 的磁矩 μ 为 2.86 B. M.^[9], 其基态为三重态, 因此对它进行了 $S=1$ 的开壳层 UHF 计算。双核三层夹心配离子 $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+$ 具有 34 个配位体价 π 电子和金属 d 电子 ($\pi^6\text{d}^8\pi^6\text{d}^8\pi^6$), 基态是单重态, 为反磁性配离子^[10], 对它施行了 $S=0$ 的闭壳层 SCF 计算。计算中所用的几何数据是: 对于 Cp^- 选用 $r_{\text{CC}}=1.43 \text{ \AA}$, $r_{\text{CH}}=1.08 \text{ \AA}$, 而对 NiCp_2 选用 $r_{\text{NiC}}=2.20 \text{ \AA}$, 分子具有 D_{6h} 对称性^[10]; 对于 Ni_2Cp_3^+ 选用 Dulber 等人测定的结构数据平均值^[4], 即 Ni 与 Cp^- 环中心距分别为 $r_{\text{NiC(外)}}=1.70 \text{ \AA}$ 和 $r_{\text{NiC(中)}}=1.79 \text{ \AA}$, 分子具有 D_{6h} 对称性。

全部计算在 Eclipse S/250 微机上完成, 使用经改编的 CNDO/spd 程序, 该程序的特点是: 把原子基函数区分成 s, p, d 型三类轨道, 计算双电子排斥积分, 并按类轨道选择成键参数 $\beta_s, \beta_p, \beta_d$ 等。Ni 原子的 CNDO 参数同前文^[11,12], C 和 H 原子仍用 Pople 等人的标准 CNDO 参数^[13]。文中给出的分子轨道电子密度图, 用自编的 JD PLOT 程序^[14]绘制。

结果和讨论

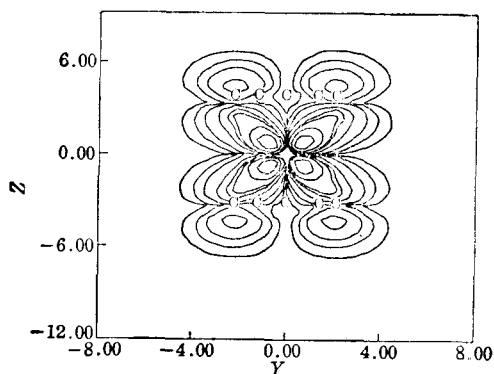
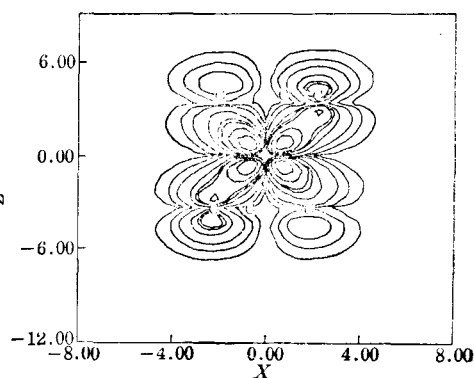
NiCp_2 的分子轨道 单核夹心化合物 NiCp_2 的 UHF 能级和成分列于表 1。从能级分析中可知, 三个最高占有轨道是 $(4a_{1g})^3(3e_{1u})^4(4e_{1g})^2$, 为 $^3A_{1g}$ 基态。

从表 1 数据看, α 和 β 分子轨道成分很相似, 能级排列次序也基本一致, 只是内层 $1e_{1g}$ 和 $1e_{1u}$ 对及 $3a_{1g}$ 和 $1e_{2g}$ 对的 α 和 β 轨道次序有颠倒。这可能是因为这两对 α 轨道能量很相近, 所以, NiCp_2 分子轨道的可能次序似应为 β 轨道。表中的轨道成分清楚地表明: 金属 Ni 的 d 轨道同 Cp^- 环的价 π 轨道有很强的相互作用, 主要表现在前五个高占有轨道的构成上。由此可以看出: (1) 分子轨道 $4e_{1g}$ 和 $2e_{1g}$ 是金属 Ni 的 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$ 轨道与 Cp^- 环间较强的 π 成键, 而轨道 $3e_{1g}$ 是弱 π 键; (2) 轨道 $3e_{1u}$ 只是 Cp^- 环的 π 键成分; (3) 分子轨道 $4a_{1g}$ 以 Ni 的 $3d_{z^2}$ 轨道为主, 掺有少许 Cp^- 环成分, 可视为极弱的 σ 键; (4) 轨道 $3e_{2g}$ 几乎是 Ni 的 $3d_{x^2-y^2}$ 或 $3d_{xy}$, 近于非键成分。此外, 一些内层占有轨道基本上均属于 Cp^- 环的分子轨道成分。

图 1—2 分别给出了最高占有分子轨道 $4e_{1g}$ 的电子密度在 XZ 或 YZ 平面上的等值轮廓

表 1 NiCp_2 的 CNDO 分子轨道能级和成分

轨道序号	2Cp^-	$\text{Ni}(\%)$			e_i^a (a. u.)		e_j^b (a. u.)		$\text{Ni}(\%)$			2Cp^-
		p	s	d					d	s	p	
29, 28	100				$3e_{1u}$	-0.4546	$3e_{1u}$	-0.4114				100
27	7		5	88	$4a_{1g}$	-0.4892	$4a_{1g}$	-0.4892	87	5		8
26, 25	12			88	$3e_{2g}$	-0.5238	$3e_{2g}$	-0.5241	87			13
24, 23	89			11	$3e_{1g}$	-0.5574	$3e_{1g}$	-0.5310	15			85
22, 21	99	1			$2e_{1u}$	-0.6088	$2e_{1u}$	-0.6062			1	99
20, 19	100				$2e_{2u}$	-0.6239	$2e_{2u}$	-0.6224				100
18, 17	94			6	$2e_{2g}$	-0.6282	$2e_{2g}$	-0.6267	6			94
16, 15	58			42	$2e_{1g}$	-0.7204	$2e_{1g}$	-0.6618	20			80
14	99	1			$3a_{2u}$	-0.8324	$3a_{2u}$	-0.8006			1	99
13, 12	100				$1e_{2u}$	-0.9708	$1e_{2u}$	-0.9698				100
11(10)	97			3	$1e_{2g}$	-0.9957	$3a_{1g}$	-0.9775	2	6		94
(10)9	94		4	2	$3a_{1g}$	-0.9963	$1e_{2g}$	-0.9947	4			96
8	98	2			$2a_{2u}$	-1.0250	$2a_{2u}$	-1.0239			2	98
7	93		4	3	$2a_{1g}$	-1.0657	$2a_{1g}$	-1.0634	4	4		92
6, 5	98	2			$1e_{1u}$	-1.3035	$1e_{1g}$	-1.2957	4			96
4, 3	94			6	$1e_{1g}$	-1.3047	$1e_{1u}$	-1.3011			2	98
2	98	2			$1a_{2u}$	-1.8832	$1a_{2u}$	-1.8822			2	98
1	86		12	2	$1a_{1g}$	-2.1823	$1a_{1g}$	-2.1792	2	12		86

图 1 NiCp_2 的 $4e_{1g}$ 轨道在 YZ 截面上的电子密度等值图图 2 NiCp_2 的 $4e_{1g}$ 轨道在 XZ 截面上的电子密度等值图

图。它们也清楚地表明了金属 Ni 和两个 Cp^- 环间的成键图象: Ni 原子以 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$ 轨道分别与 Cp^- 环形成较强的 π 成键。

NiCp_2^+ 的分子轨道 表 2 给出了 CNDO 计算出的双核夹心配离子 Ni_2Cp_2^+ 的分子轨道能级和成分。 Ni_2Cp_2^+ 基态的 18 个最高占有分子轨道的组态为 $(2e_2'')^4(4e_2')^4(3e_1'')^4(3e_2'')^4(5e_2')^4(5e_1')^4(5a_2'')^2(6a_1')^2(4e_1'')^4(6e_1')^4$ 。

表 2 Ni_2Cp_3^+ 的 CNDO 能级及 MO 成分(%)

轨道序号	Γ^g	ϵ_j (a. u.)	MO 类 型	2Ni	Cp(中)	Cp(上,下)
47, 46	$6e'_1$	-0.3511	$\text{Ni} d_{xz}, \text{Cp}^\sigma(\text{中}), \text{Cp}^\pi(\text{上,下})$	53	4	43
45, 44	$4e''_1$	-0.6340	$\text{Ni} d_{yz}, \text{Cp}^\pi(\text{中}), \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	4	25	71
43	$6a'_1$	-0.6576	$\text{Ni} d_{z^2}, \text{Cp}^\sigma(\text{中})$	88	8	4
42	$5a'_2$	-0.6819	$\text{Ni} d_{z^2}, \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	93		7
41, 40	$5e'_1$	-0.6842	$\text{Ni} d_{xz}, \text{Cp}^\sigma(\text{中}), \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	17	8	75
39, 38	$5e'_2$	-0.6897	$\text{Ni} d_{x^2-y^2}, \text{Cp}^\pi(\text{上,下})$	85	4	11
37, 36	$3e''_2$	-0.7263	$\text{Ni} d_{xy}, \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	74	4	22
35, 34	$3e'_1$	-0.7477	$\text{Ni} d_{yz}, \text{Cp}^\pi(\text{中}), \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	1	15	84
33, 32	$4e'_2$	-0.7851	$\text{Ni} d_{x^2-y^2}, \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	6		94
31, 30	$2e''_2$	-0.7894	$\text{Ni} d_{xy}, \text{Cp}^\sigma(\text{上,下})$	15	1	84

从分子轨道的成分可以看出, 各分子轨道的特点是: (1) 前沿轨道 $6e'_1$ 显然是两个金属 Ni 的 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$, 分别同 Cp^- 外环间有很强的 π 键, 同时由很弱的 μ 桥 Cp^- 环所联系. 这种图象从 MO 密度图(图 3—4)也可以明显看出. 显然, 由于同外环有很强的相互作用, 使 Cp^- 外环与 Ni 的 $3d_{yz}$ 相邻处的电子密度增加了, Cp^- 中间环起着弱的桥键作用; (2) 次高占有分子轨道 $4e'_1$ 基本上是 Cp^- 中间环和两个 Cp^- 外环的 π 轨道成分, 也混有少许金属 Ni 的 d_{yz} (或 d_{xz}) 成分. 显然, 由于两个 Ni 原子夹着的中间环为桥环, 所以中间环与金属间形成弱键, 而在单核夹心化合物中, 次高占有的 $3e_{1u}$ 分子轨道为纯 Cp^- 环的 π 轨道成分; (3) 分子轨道 $6a'_{1g}$ 和 $5a'_2$ 是两个金属 Ni 的近于非键 $3d_{z^2}$ 轨道, 同前述单核情况相同; (4) $5e'_1$ 轨道也是 Ni 与外环间较强的 π 成键; (5) $3e''_2$ 和 $5e'_2$ 分子轨道以两个金属 Ni 的非键 $3d_{x^2-y^2}$ 或 $3d_{xy}$ 轨道成分为主, 掺有少许 Cp^- 环的 π 键或 σ 键; (6) 最下面三个较高的占有价轨道($3e'_1$, $4e'_2$ 和 $2e''_2$) 基本上是 Cp^- 环本身的价轨道, 不过已混杂有少量的 d 轨道成分. 此外, 同单核夹心化合物 NiCp_2 情况一样, LUMO 也是金属的 p_x , p_y 非键轨道.

综上, 从 NiCp_2 和 Ni_2Cp_3^+ 成键图象的分析, 可以得出如下结论: (1) 无论单核 NiCp_2 还是双核 Ni_2Cp_3^+ 化合物, 金属 Ni 的 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$ 均同 Cp^- 外环形成较强的 π 键, 为此类夹心化

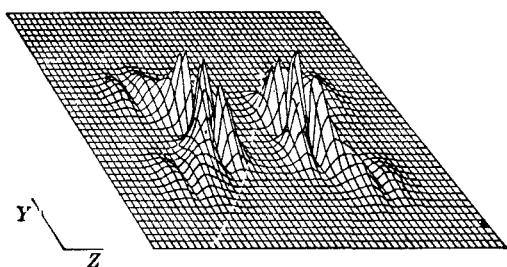


图 3 Ni_2Cp_3^+ 的 $6e'_1$ 轨道在 YZ 截面上的电子密度立体图

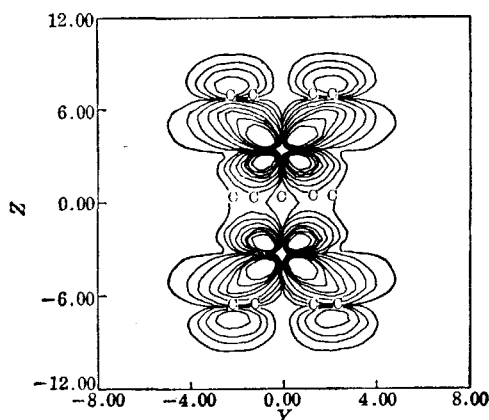


图 4 Ni_2Cp_3^+ 的 $6e'_1$ 轨道在 YZ 截面上的电子密度等值图

合物中的基本成键因素; (2) 金属 Ni 的 $3d_{z^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 及 $3d_{xy}$ 轨道同 Cp^- 环形成很弱的键, 基本上仍属非键金属轨道; (3) 在双核三层夹心化合物 $Ni_2Cp_3^+$ 中, Cp^- 中间环起着桥键作用, 它通过金属 Ni 的 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$ 与 Cp^- 中间环的 π 键形成弱桥键。

参 考 文 献

- [1] Birmingham, J. M., *Adv. in Organometal. Chem.*, **1964**, *2*, 365.
- [2] Werner, H.; Salzer, A., *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, **1972**, *2*, 239.
- [3] Salzer, A.; Werner, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1972**, *11*, 930.
- [4] Dubler, E.; Textor, M.; Oswald, H.; Salzer, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1974**, *13*, 135.
- [5] Hiller, I. H.; Canadine, R. M., *Disc. Faraday Soc.*, **1969**, *47*, 27.
- [6] Clack, D. W., *Theor. Chim. Acta*, **1974**, *35*, 157.
- [7] Böhm, M. C., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 755.
- [8] Coutiere, M. M.; Denmuych, J.; Veillard, A., *Theor. Chim. Acta*, **1972**, *27*, 281.
- [9] Bailar, J. C.; Emeleus, H. S.; Nyholm, R.; Trotman-Dikenson, A. F., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon, New York, **1973**, p. 1137.
- [10] Siebert, W., *Adv. in Organometal. Chem.*, **1980**, *18*, 301.
- [11] 王志中, 沈尔忠, 郭纯孝, 分子科学与化学研究, **1982**, *2*, 47.
- [12] Wang, Z-Z; Shen, E.-Z.; Guo, C.-X.; Kang, Y.-S., *J. Molec. Science*, **1983**, *1*, 105.
- [13] Pople, J. A.; Beveridge, D. L., "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [14] 沈尔忠, 王志中, 江元生, 分子科学与化学研究, **1984**, *4*, 427.

CNDO Calculations on Transition Metal Compounds

VI. The Electronic Structures of $NiCp_2$ and $Ni_2Cp_3^+$

Wang Zhi-Zhong* Shen Er-Zhong

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

Abstract

The electronic structures of mono- and dinuclear metallocenes $NiCp_2$ and $Ni_2Cp_3^+$ have been calculated by means of CNDO method. The bondings of the two compounds have been analyzed and discussed from the compositions of wave functions and density contour maps and a comparison between $NiCp_2$ and $Ni_2Cp_3^+$ have been carried out. The characters of chemical bonds in both $NiCp_2$ and $Ni_2Cp_3^+$ have been indicated.