

稀土夹心化合物的 SCF-X<sub>α</sub>-SW 研究I. Cp<sub>2</sub>Sm、Cp<sub>2</sub>Yb 和 Cp<sub>2</sub>Sm

闵新民

(武汉工业大学新材料研究所, 武汉, 430070)

对 Cp<sub>2</sub>Sm、Cp<sub>2</sub>Yb 和 Cp<sub>2</sub>Sm 进行了非相对论和相对论 SCF-X<sub>α</sub>-SW 计算, 用轨道相互作用、分子轨道图形、布居数分析等方法讨论了化学键图象。在 Cp<sub>2</sub>Ln (Ln=稀土元素) 中以 Cp 为主要成分的轨道能级两种方案结果变化不大, 而相对论间接效应的存在, 使 Ln4f 能级明显升高, 与 Cp<sub>2</sub>Ln 易被氧化的实验结果一致。二价的 Cp<sub>2</sub>Ln 成键轨道中 Ln 成分是 d>f>p>s, 与三价的 Cp<sub>2</sub>Sm、LnF<sub>3</sub> 比较, Ln 的 s、p、d 成分变化不大, 而 Ln f 成分明显减少, 使 Cp<sub>2</sub>Ln 共价性明显地低于 Cp<sub>2</sub>Sm 和 LnF<sub>3</sub>。

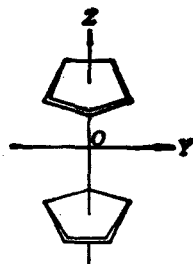
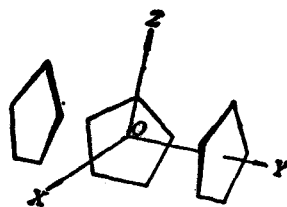
早在 1954 年, Birmingham 和 Wilkinson<sup>[1]</sup> 就合成了稀土元素的环境二烯化合物。从此, 稀土元素有机化合物的研究工作迅速发展, 但直至 1985 年, 才报道了游离的二环戊二烯化合物的发现<sup>[2]</sup>。1987 年, Evans 等<sup>[3]</sup> 合成并测定了 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 和混合价化合物 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm<sup>3+</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Sm<sup>2+</sup>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 的结构。1986 年, Andersen 等<sup>[4]</sup> 用不同于本文的相对论 SCF-X<sub>α</sub>-SW 方法研究了 Cp<sub>2</sub>Ln (Ln=Sm、Eu、Yb), 简单介绍了非平行 C<sub>2v</sub> 结构和平行 D<sub>5d</sub> 结构的 Cp<sub>2</sub>Ln 无明显差异, 共价键都很弱的结果。1985 年, 任镜清<sup>[5]</sup> 用非相对论 INDO 方法研究了类似于 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 结构的三茚基钐、Cp<sub>4</sub>Ce 和 Cp<sub>2</sub>Gd(THF) 等, 主要结论是稀土元素 5d 轨道参与成键最强, 4f 轨道成键很弱。

Cp<sub>2</sub>Ln 是多种稀土元素有机化合物的基本结构, 对它进行详细理论研究对于了解众多化合物系列化学键图象具有重要参考意义。对 Cp<sub>2</sub>Sm 的研究则主要讨论稀土元素价态对化学键的影响。同时, 本文采用非相对论和相对论两种方案及统一标准的参数计算, 以讨论相对论效应及便于与其它有机和无机稀土化合物比较。

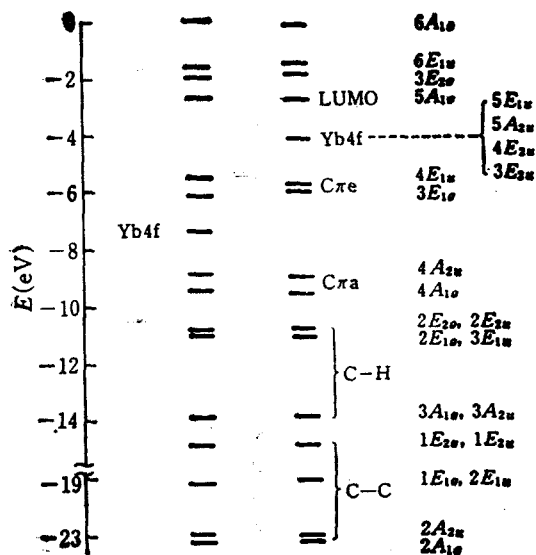
计算方案 相对论原理及计算方法见前文<sup>[6]</sup>。Cp<sub>2</sub>Sm 和 Cp<sub>2</sub>Yb 具有 D<sub>5d</sub> 对称性, Cp<sub>2</sub>Sm 是 C<sub>8v</sub>, 构型及坐标系见图 1 和 2, Ln 处于原点。表 1 是 Cp<sub>2</sub>Ln 实验键长<sup>[7]</sup>, 各原子球半径及 α 值。Cp<sub>2</sub>Sm 中 Sm—C 键长是 0.275 nm<sup>[8]</sup>, 其它参数均与 Cp<sub>2</sub>Sm 相同。II 和 III 区 α 取价电子权重平均值。最大分波数 Ln 取 3, C 取 1, H 取零, 外球取 4。为讨论空轨道, 采用了外加 Watson 球电荷的方法<sup>[8]</sup>, 求解能级和分子轨道后, 扣除相应的能级下降值。

表 1 Cp<sub>2</sub>Ln 计算参数

键 长(nm)		半 径(nm)		α
Sm—C	0.279	Sm	1.62	0.69623
Yb—C	0.259	Yb	1.51	0.69317
C—C	0.143	C	0.88	0.75928
C—H	0.112	H	0.56	0.77725

图1  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  分子示意图图2  $\text{Cp}_3\text{Sm}$  分子示意图

能级结构 图3是  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  O—O 键以上的部分分子轨道能级。以  $\text{Cp}\pi$  轨道为主要成分的



N.R. Ref.  
图3  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  能级

轨道能级按能量高低及对称性分为  $\text{Cp}\sigma$  和  $\text{Cp}\pi$  两组。  $\text{Cp}\sigma$ 、 $\text{Cp}\pi$  及 O—O、O—H 键能级两种方案结果变化不大。以 Yb4f 为主要成分(以下简称 Yb4f)的轨道能级分裂能仅 0.1 eV 左右,故只给出了平均能级。非相对论 HOMO 是  $\text{Cp}\pi$ , 而相对论间接效应的作用,使 Yb4f 上升了约 3 eV,成为 HOMO,它也比 YbF<sub>3</sub> 相对论结果<sup>[9]</sup> Yb4f 能级高出约 5 eV。  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  相对论和非相对论 HOMO 都是 Sm4f(图略),但前者既高于后者,也高于 SmF<sub>3</sub> 和  $\text{Cp}_3\text{Sm}$ 。  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  的相对论结果与二价稀土化合物不稳定、易被氧化的实验结果<sup>[2]</sup>一致。

轨道图形与轨道相互作用 图4是  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  相对论结果的四组 f 轨道等值图形。因 Yb4f 能级高于  $\text{Cp}\pi$ ,四个图中都是反键相互作用。图中 Cp 仅一圈等值线,与 LnF<sub>3</sub> 相应图形<sup>[9]</sup>比较,  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  轨道定域程度高,轨道相互作用弱。  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  相应图形也类似。

$\text{Cp}_2\text{Ln}$  的共价作用主要存在于  $\text{Cp}\pi$  轨道和 Ln 4f, 5d 轨道之间。下面先讨论  $\text{Cp}\pi$  轨道的对称性特征。图5和6分别是 Cp 和  $\text{Cp}_2\pi$  轨道的示意图<sup>[9]</sup>。将图6中各轨道的一个 Cp 环在环平面内旋转 180°,即由  $D_{5h}$ 变为  $D_{5d}$ 对称性,原有镜面对称性变为中心反演对称性,不可约表示以 g 代替一撇, u 代替两撇,将  $\text{Cp}\pi$  及 Ln 各原子轨道按  $D_{5d}$ 群分类

$$\text{Cp}\sigma = A_{1g} + A_{2u}; \quad \text{Cp}\pi = E_{1g} + E_{1u}$$

$$\text{Ln}: s = A_{1g}; \quad p = A_{2u} + E_{1u};$$

$$d = A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}; \quad f = A_{2u} + E_{1u} + 2E_{2u}$$

这表明  $\text{Cp}\sigma$  将与 Ln s, p, d, f 作用,  $\text{Cp}\pi$  与 Ln p, d, f 作用。但从表2  $\text{Cp}\pi$  轨道布居看,  $\text{Cp}\pi$  轨道中 Ln 成分以 d 和 f 为主,  $\text{Cp}\sigma$  轨道中 Ln 则以 s 和 p 为主,且  $\text{Cp}\pi$  轨道中总的 Ln 成分大于  $\text{Cp}\sigma$ ,即  $\text{Cp}\pi$  参与成键比  $\text{Cp}\sigma$  强。以下来讨论其成键图象。

图7(a)是  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  相对论  $\text{Cp}\pi$  能级中的  $3E_{1g}$  轨道,表现了  $\text{Cp}\pi$  与 Yb5d 的成键相互作用,注意图中节面是  $\text{Cp}\pi$  和 5d 轨道本身的节面, Yb 局部图形可清楚显现 5d 轮廓(图略)。图7(b)是  $\text{Cp}\pi$  能级中的  $4E_{1u}$  轨道,也是  $\text{Cp}\pi$  与 Yb4f 之间的成键分子轨道。两图表现了对称

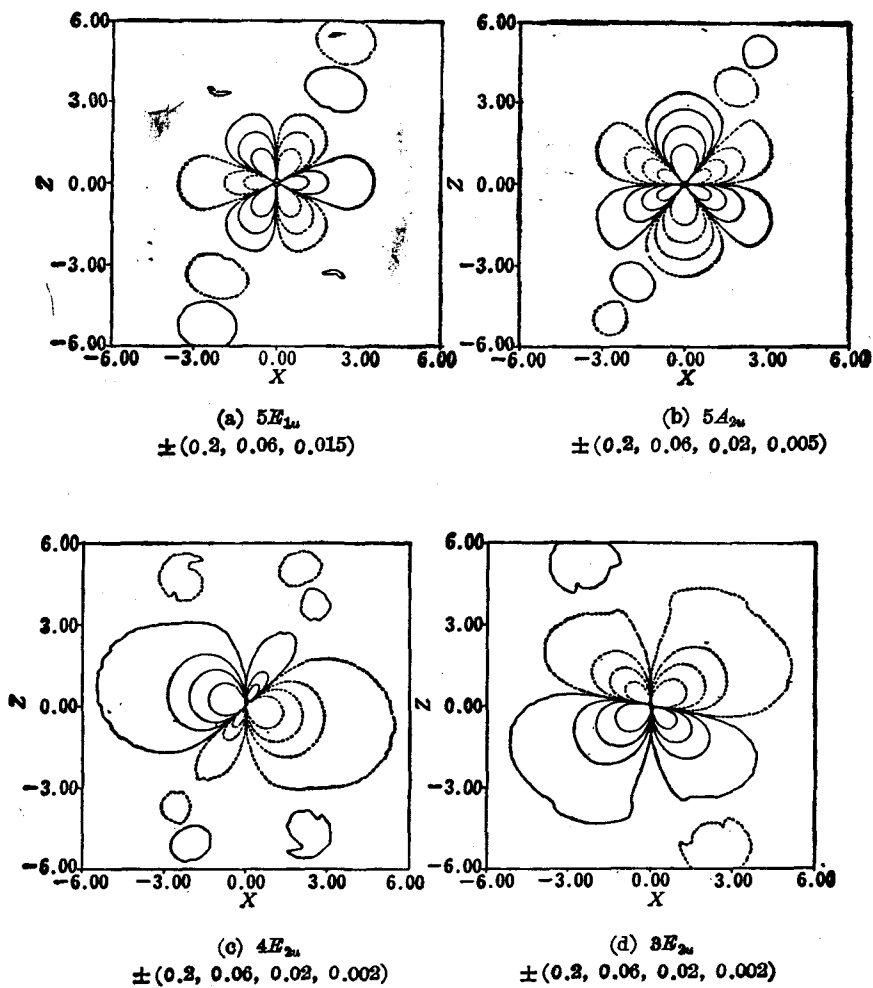


图4  $Cp_2Yb$  相对论  $f$  轨道图形  
 各图下数值表示等值线波函数值, 实线与虚线互为正负

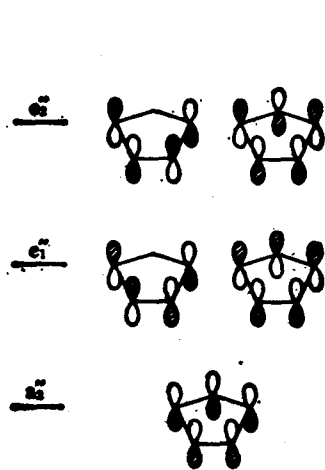


图5  $Cp_2Yb$  轨道示意图

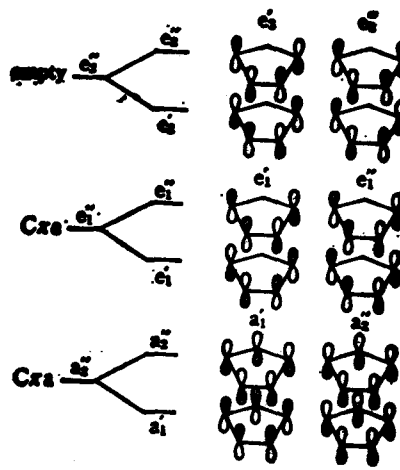
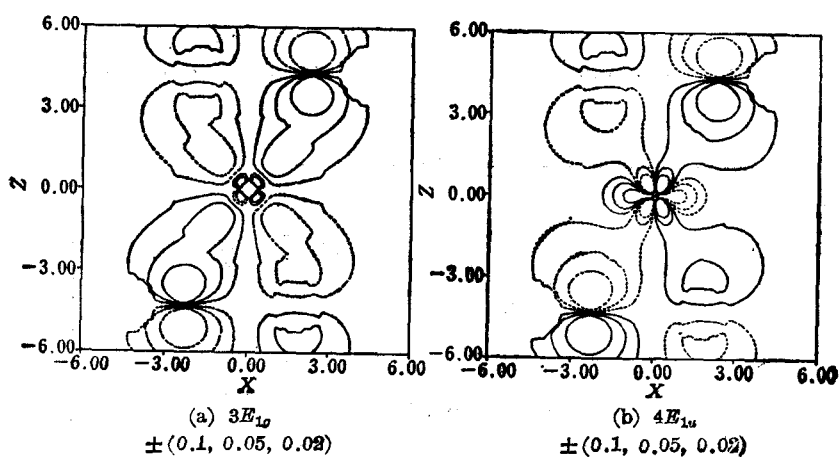
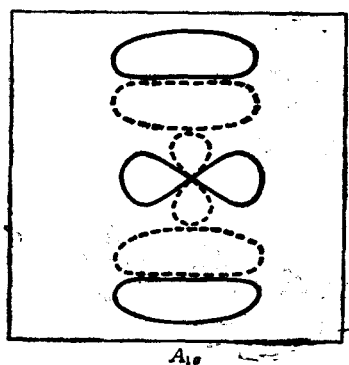
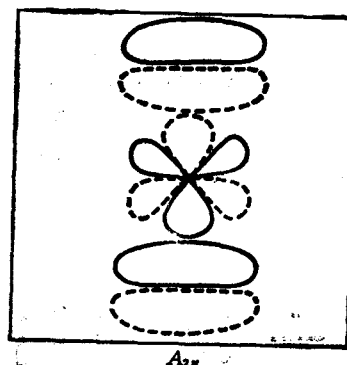


图6  $Cp_2Yb$  轨道示意图

表2  $\text{Cp}\pi$  能级中 Ln 成分(%)

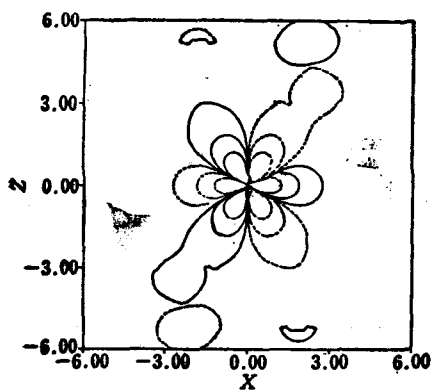
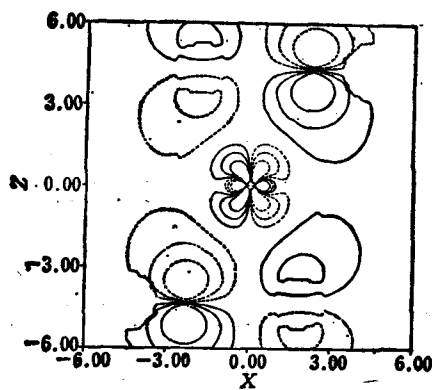
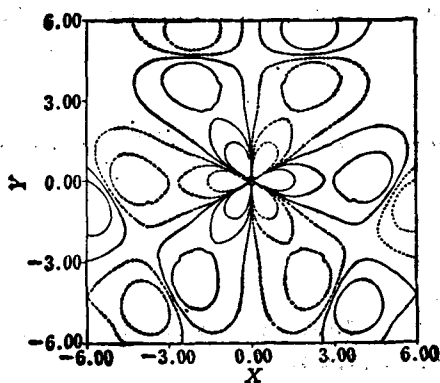
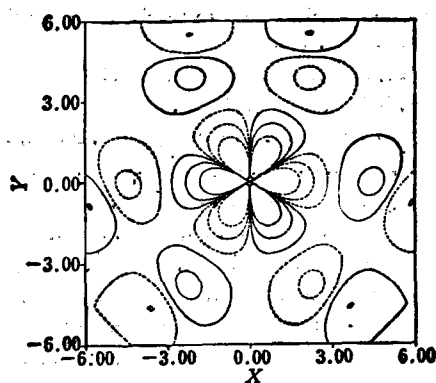
分子	能级	非 相 对 论					相 对 论				
		s	p	d	f	合计	s	p	d	f	合计
$\text{Cp}_2\text{Sm}$	$\text{C}\pi_{\text{ave}}$		0.7	4.1	3.4	8.2		0.7	4.5	1.5	6.7
	$\text{C}\pi_{\text{ra}}$	1.2	1.7	1.2	0.1	4.2	1.6	1.5	1.2	0.1	4.4
$\text{Cp}_2\text{Yb}$	$\text{C}\pi_{\text{ave}}$		1.0	4.9	2.0	7.9		1.0	4.8	3.0	8.8
	$\text{C}\pi_{\text{ra}}$	1.9	1.8	1.1	0.2	5.0	2.7	1.8	0.9	0.1	5.5
$\text{Cp}_2\text{Sm}$	$\text{C}\pi_{\text{ave}}$		0.7	4.5	9.0	14.2		1.0	5.3	6.0	12.3
	$\text{C}\pi_{\text{ra}}$	1.3	1.9	1.6	0.1	4.9	1.7	1.7	1.7	0.1	5.2

图7  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  相对论  $\text{C}\pi$  轨道图形图8  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  与 d 轨道成键示意图图9  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  与 f 轨道成键示意图

性匹配对  $\text{C}\pi_{\text{ave}}$  与 d、f 轨道之间的成键是很有利的。

图8是包含  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  与 d 成分的  $A_{1g}$  型成键分子轨道示意图, 可见 d 轨道两侧的多瓣位相变化不利于成键; 将 d 轨道换为 s 轨道, 相当于消除了多位相变化的不利因素, 有利于重叠成键, 与  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  轨道中 Ln s 成分大于 d 成分(表2)相符合。图9是由  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  与 f 形成的成键分子轨道图, 同样原因, 可知 f 轨道成键不如 p 轨道有利, 与表2  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  布居中 p 成分大于 f 成分的结果一致。另外, d、f 参与成键的轨道数和电子数都多于 s、p, 从而  $\text{C}\pi_{\text{ave}}$  与 Ln 的成键比  $\text{C}\pi_{\text{ra}}$  强。

$\text{Cp}_2\text{Sm}$  两种方案计算结果都与  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  相对论结果类似, 但  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  非相对论结果的 Yb4f

图 10  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  非相对论  $\text{Yb}4f$  轨道图形图 11  $\text{Cp}_2\text{Yb}$  非相对论 Core 轨道图形图 12  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  相对论 Core 轨道图形图 13  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  相对论  $\text{Yb}4f$  轨道图形

与 Core 能级颠倒, 成键反键性质与相对论结果偏离, 以  $\text{Yb}4f$  为主要成分的轨道是成键的(图 10), 而 Core 是反键的(图 11), 分别与相对论结果的图 4(a) 和 7(b) 相对应, 可见研究重稀土化合物相对论效应值得考虑。

$\text{Cp}_2\text{Sm}$  分子轨道图形与  $\text{LnF}_3$ <sup>[3]</sup> 很相近, 一方面是因为  $O_{3h}$  是  $D_{3h}$  的子群, 另一方面两者轨道相互作用强弱相近。图 12 是 Core 能级中的  $5A_2$  轨道, 它是成键的, 与  $\text{Ln}-\text{F}$  成键轨道  $1A'_2$  类似, 只是前者多了 Cp 环的节面, 图中 f 轨道六瓣的最大伸展方向都可以与 Core 轨道的最大伸展方向重叠成键, 这样很有利于成键的对称性匹配在  $D_{3d}$  构型  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  中不存在。图 13 是  $\text{Sm}4f$  能级中的  $6A_2$  空轨道, 与  $5A_2$  相对应而是反键的, 也呈现较强的相互作用, 并与  $\text{LnF}_3$  中的  $2A'_2$  相似。

**化学键性质** 表 2 可见,  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  成键轨道 Core 中的 Sm 成分大于  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  Core 中的 Ln 成分, 注意表中是每一个轨道的平均百分数,  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  Core 能级中有六个轨道,  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  中只有四个轨道。布居分析及轨道等值图形的讨论都表明,  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  的共价键比  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  强, 且与  $\text{LnF}_3$  相近。前人的研究也表明, 类似于  $\text{Cp}_2\text{Sm}$  的三茚基钐等<sup>[5]</sup> 有较强的共价性,  $\text{Cp}_2\text{Ln}$ <sup>[4]</sup> 共价键很弱。

$\text{Cp}_2\text{Sm}$  成键轨道中 Sm 成分是  $f > d > p > s$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  中是  $d > f > p > s$ , 二者相比, s、p、d 成

分变化很小,而前者  $f$  成分明显增加。  $\text{Ln}^{3+}4f$  能级低于  $\text{Ln}^{2+}$ , 更靠近配体  $\text{O}\pi$  能级, 因而成键增强。 这也与稀土元素半径随价态变化, 共价性也随之变化的观点一致。 如过渡金属夹心化合物很稳定,  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  具有耐热、耐酸碱的性质<sup>[10]</sup>。  $\text{SCF-X}_\alpha\text{-SW}$  研究也表明,  $\text{Cp}_2\text{Fe}^{[11]}$ 、 $\text{Cp}_2\text{Co}^{[12]}$ 、 $\text{Cp}_2\text{Ni}^{[13]}$  共价键都比  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  强。 Andersen 等<sup>[4]</sup> 认为,  $\text{Ln}^{2+}$  半径约比  $\text{Fe}^{2+}$  大 10%, 是  $\text{Cp}_2\text{Ln}$  共价键弱的原因。 据以上观点,  $\text{Ln}^{3+}$  半径小于  $\text{Ln}^{2+}$ , 相应三价化合物共价键增强。

本文的一部分属作者在吉林大学完成的博士学位论文, 谨向导师江元生教授致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Birmingham, J. B.; Wilkinson, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 42.
- [2] Evans, W. J., *Adv. Organomet. Chem.*, **1965**, *24*, 181.
- [3] Evans, W. J.; Ulibarri, T. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *109*, 4292.
- [4] Anderson, R. A.; Boncella, J. M.; Burns, C. J.; Green, J. C.; Hohl, D.; Rosch, N., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 405.
- [5] 任镜清, 博士学位论文, 北京大学, 北京, **1985**.
- [6] 闵新民, 沈尔忠, 江元生, 游效曾, *化学学报*, **1990**, *48*, 973.
- [7] Baker, E. C.; Brown, L. D.; Raymond, K. N., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1376; Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4270.
- [8] Watson, R. E., *Phys. Rev.*, **1958**, *111*, 1108.
- [9] Rohmer, M. M.; Veillard, A., *Chem. Phys.*, **1975**, *11*, 349.
- [10] Haaland, A., *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 415.
- [11] Rosch, N.; Johnson, K. H., *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *24*, 179.
- [12] Weber, J.; Goursot, A.; Penigault, E.; Ammeter, J. H.; Bachmann, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1491.
- [13] Goursot, A.; Penigault, E.; Weber, J., *Nouveau J. De Chimie*, **1979**, *3*, 675.

SCF- $X_\alpha$ -SW Calculations on Lanthanide MetallocenesI.  $Cp_2Sm$ ,  $Cp_2Yb$  and  $Cp_3Sm$ 

Min, Xin-Min

(New Materials Research Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070)

## Abstract

SCF- $X_\alpha$ -SW calculations are carried out on  $Cp_2Sm$ ,  $Cp_2Yb$  and  $Cp_3Sm$ , both of the nonrelativistic and relativistic schemes have been tried. The bonding pictures are discussed from interactions of the orbitals, the orbital maps and the populations. In  $Cp_2Ln$  ( $Ln$ =Lanthanide) there are little differences in the levels of which orbitals involve dominantly  $Op$  components between the two schemes, but due to relativistic indirect effect,  $Ln$  4f level rises up notably, which is consistent with the experimental results that  $Cp_2Ln$  is easily oxidized.  $Ln$  orbital components for the bonding orbitals of  $Cp_2Ln$  are in the order  $d > f > p > s$ , those of  $Cp_3Ln$  are  $f > d > p > s$ . Comparing each other, s, p and d components almost vary a little bit but f one decreases obviously in  $Cp_2Ln$ . So the covalent bonding strength of  $Cp_2Ln$  is evidently weaker than those of  $Cp_3Sm$  and  $LnF_3$ .