

若干镧系三环戊二烯化合物的EHMO计算

曹 阳 曹国宪

(苏州大学化学系)

用EHMO方法对 LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) 进行了处理。计算结果表明: LnCp_3 系列的能级、分子轨道百分组成等非常相似。总能量与原子序数成线性关系。 Ln 的 $4f$ 轨道基本不参与成键。 $\text{Ln}-\text{Cp}$ 间的键是以离子性为主的极性键。 LnCp_3 系列的电荷分布有一定规律。依据上述信息,对 LnCp_3 的一些化学性质作出了较为合理的解释。

关键词: 镧系三环戊二烯化合物EHMO计算

引 言

希土金属有机化合物近三十年来引起了许多学者的重视。自成功地合成了二茂铁开始就有许多人试图合成希土金属环戊二烯化合物。直至五十年代中期, Wilkinson 和 Birmingham 才首次合成出希土金属三环戊二烯化合物。^[1,2] 到六十年代已经合成出了一系列环戊二烯化合物^[3-7]。对这类化合物的物理和化学性质已作了一些研究。然而,相对于过渡金属有机化合物而言,对希土金属有机化合物的理论研究工作做得不多,有关它们的量子化学计算更为少见。近年来,随着计算机科学的发展,已经有人对一些希土化合物进行了计算及理论研究,并取得了有意义的结果。

由于希土金属三环戊二烯化合物的体系较大,并且含有 f 轨道,迄今为止尚未见到有关此类化合物的计算及处理。基于上述原因,我们采用EHMO方法来对它们进行计算。通过对计算结果的分析,初步解释了这类化合物的一些化学性质和结构方面的问题。

参数的选择

利用自编的EHMO程序^[8],我们计算了若干镧系金属三环戊二烯化合物 LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$)。根据文献^[9,10], PrCp_3 , PmCp_3 , SmCp_3 及 TbCp_3 具有相同的结构,为 C_{3v} 对称性,三个 Cp 环中心与中心离子处在同一平面上,并且一单位的 Cp 与另一单位的 Ln 以较为远程的桥式结构相连。为了计算方便,忽略单位之间的近程作用,并假定它们具有图(1)所示结构。通过对镧系元素的其他一些化合物(如 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 等)结构的研究,随着原子序数的递增,结构会起变化。往往是原子序数较小的镧系化合物具有某种结构,而原子序数大的则具有另一种结构。因 PrCp_3 与 TbCp_3 结构相同,

所以我们假定从Pr到Tb间所有的 LnCp_3 都是等结构的, 即 NdCp_3 、 EuCp_3 及 GdCp_3 的结构亦如图1所示。

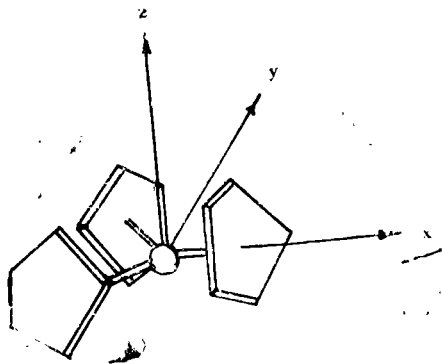


图1 LnCp_3 计算所用的结构图(三个Cp环中心与Ln在同一平面上)

Fig.1 Structural figure for calculation of LnCp_3 (the centres of three Cp cycles and Ln are all on the same plane)

1. 键长的选择

此类化合物的Lu-C键长未见报道, 我们采用结构与此类化合物相似的化合物的Ln-C键长。其中, Pr-C键长参照 $\text{PrCp}_3 \cdot (\text{Cyclohexylisonitrile})^{[11]}$, Nd-C键长参照 $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3^{[12]}$, Sm-C键长参照 $\text{Sm}(\text{Indenyl})_3^{[13]}$, Gd-C键长参照 $\text{GdCp}_3 \cdot (\text{tetrahydrofuran})^{[14]}$ 。而Pm、Eu、Tb的键长无相应的化合物参照。根据Pr、Nd、Sm、Gd与C键长与原子序数基本成线性关系, LnCp_3 具有明显的离子特性^[15]及希土离子半径与原子序数间的线性关系, 我们假定Ln-C键长与原子序数间具线性关系, 得出了Pm-C, Eu-C和Tb-C的键长, 见图2及表1。

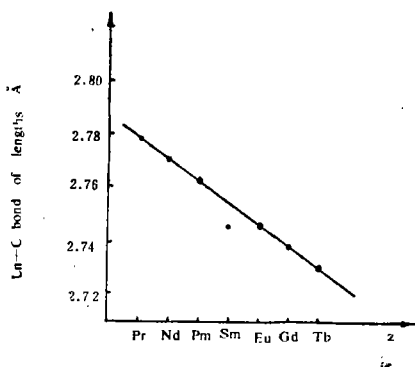


图2 Ln-C键长与原子序数的关系

• 文献值 • 本文值

Fig.2 Relation between bond lengths of Ln-c and atomic number

• literature value • this paper value

表1 Ln-C键长

Table1 Bond Lengths of Ln-C

Ln	键长(Å) bond lengths
Pr	2.778
Nd	2.769
Pm	2.761
Sm	2.744
Eu	2.744
Gd	2.738
Tb	2.729

我们还假定环戊二烯为正五边形, C-C及C-H键长取标准键长^[16]。

2. 原子基组的选择

对中心离子, 取4f、5d、6s和6p价轨道。对C取2s和2p价轨道。对H取1s价轨道。轨道指数根据文献^[17,18]选取。

3. H矩阵元的选择

$$\begin{cases} H_{ii} = -I_i \\ H_{ij} = \frac{1}{2}K(H_{ii} + H_{jj})S_{ij} \quad (i \neq j) \end{cases}$$

其中 I 为原子轨道电离能, S 为重叠积分, K 为可调参数, 取 1.75。

原子轨道电离能根据文献^[17,18]选取。

Ln 的轨道指数和电离能选用文献^[17]的数据, 若用文献^[18]的数据, 计算结果略有不同。计算在 AM-1072 计算机上完成。

计算结果与讨论

$LnCp_3$ 共有 91 个分子轨道, 其中 1-39 为电子填满轨道, 47-91 为空轨道, 40-46 主要由 Ln 的 $4f$ 轨道组成, 它们是 $LnCp_3$ 的前线轨道。

从计算所得的能级看, (见图 3), $LnCp_3$ 系列的能级非常相似, 它们的成键与反键轨道的能级, 前线轨道的能级以及能级简并情况都极为相似。 $LnCp_3$ 系列的能级分布基本上是对应的。

表 2 列出了中心离子的价轨道在各个分子轨道中的百分数。根据这些在分子轨道中有贡献的原子轨道的百分数可以得出如下几点结论。

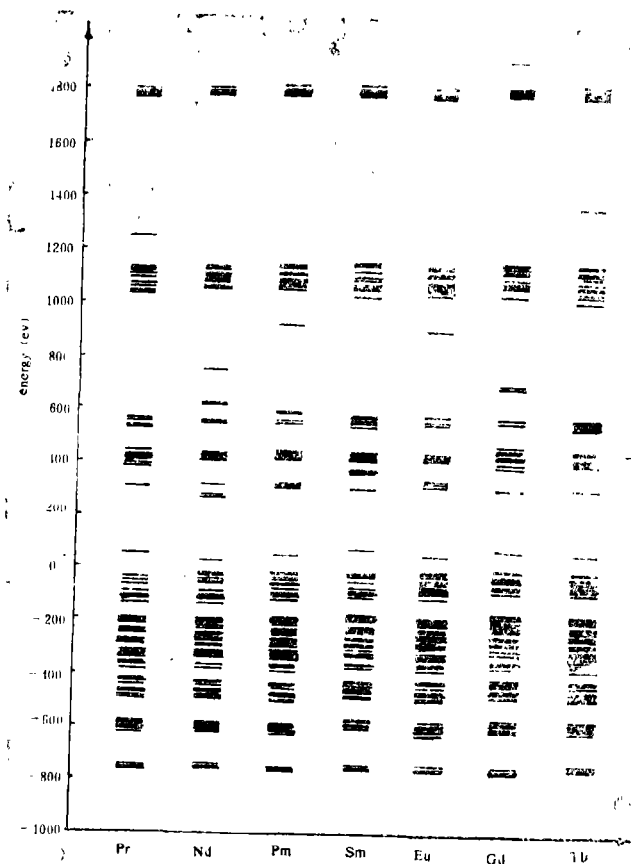


图 3 $LnCp_3$ 的能级图

Fig. 3 Energy levels of $LnCp_3$

分子轨道40—46主要由中心离子的4f轨道组成, 4f轨道的贡献超过99.99%。而在其他分子轨道中, 4f轨道的贡献几乎为零(未列出范围约为0~0.0008%)。从能级值可见这个7分子轨道的能级分裂甚小(能级差 $\leq$ KT)。以SmCp₃为例, 列出了它前线轨道的能级、能级

表2 在各个分子轨道中有贡献的原子轨道的百分数

Table 2 The Percentage of Contributive A.O. in Various M.O.

MO	Ln AO	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
1	6py	15.59	13.56	14.41	15.50	14.56	17.29	15.66
2	6px	15.25	12.88	13.30	12.93	18.42	17.46	15.68
3	6s	11.66	9.79	10.80	11.73	10.19	10.91	9.42
40—46	4f	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
47	5dx ²	66.86	66.25	62.27	58.04	59.12	34.66	54.53
48	5dx ² -y ²	36.03	35.62	35.62				
	5dyz				33.73	37.62	37.23	24.52
	5dxz				7.85	4.89	0.65	12.47
49	5dxz	23.52	43.21	40.23	7.80	4.79	0.65	12.50
	5dxz	27.85	4.67	7.11	33.58	36.95	37.09	12.10
50	5dz ²				2.31	2.55	3.45	3.41
	5dx ² -y ²				84.74	85.04	48.51	84.51
	5dyz	27.86	4.58	7.11				
	5dxz	23.54	47.32	40.41				
51	5dxy	53.56	53.99	43.16	29.36	37.24	22.84	22.23
54	5dxy	20.64	20.82	29.17	41.76	39.73		
	5dz ²						19.69	20.44
55	5dz ²	14.63	14.90	16.63	19.12	18.89		
	5dx ² -y ²						49.82	50.61
56	5dyz	22.47	22.60	25.80	30.01	92.39	33.41	33.93
57	5dxz	22.35	22.38	29.94	30.12	29.87	33.55	33.78
58	6pz	31.85	31.45	31.45	80.78	81.89	87.16	79.95
59	6s	26.21		6.61	29.37	2.47	12.65	26.05
	6px		73.50	58.16		66.43		
60	6s			28.20				
	6py		73.94			71.79	18.19	
	6px	41.17		11.04	72.10			
61	6s		36.68			29.83		
	6py	75.86		72.10	71.24		23.72	
66	6px							68.07
67	6py						15.48	65.44
71	6px		11.64				46.80	
72	6py		12.22				50.55	
73	6s		38.66	37.29		45.58		
79	6s				26.83			
85	6s	50.87			12.80			49.60
91	6py					11.55		

图及分子轨道(见表, 图 4)。其余的 LnCp_3 就不再列出了。由表 3 可见, SmCp_3 的激发态与基态能量间隔很小($\leq \text{KT}$), 与文献所报道的用磁矩测定的能量间隔基本相符。 LnCp_3 的七个 f 轨道能量间隔小是因为外层 $5s$, $5p$ 轨道的屏蔽使其不易参与成键, 轨道能级的分裂是由于配位场的作用, 因而在 LnCp_3 中, Lu 的 $4f$ 轨道基本上不参与分子中原子间的成键。

表 3 SmCp_3 前线轨道的能级和分子轨道系数Table 3 Energies and M.O. Coefficients of Frontier Orbitals of SmCp_3

MO 能级 energy AO	40	41	42	34	44	45	46
	-231.290	-231.290	-231.290	-231.287	-231.287	-231.284	-231.265
$4fy(3x^2 - y^2)$	-0.00031	0.00004	0.00001	-0.00005	-0.00003	0.00001	0.99993
$4fxyz$	0.00016	0.00162	-0.00046	-0.04940	0.99874	0.00091	0.00002
$4fyz^2$	0.00859	0.82950	0.55841	-0.00665	-0.00142	-0.00011	-0.00004
$4fz^3$	-0.00011	-0.00003	0.00025	0.00036	-0.00089	0.99999	-0.00001
$4fxz^2$	0.12030	0.55354	-0.82408	0.00312	-0.00115	0.00023	0.00003
$4fz(x^2 - y^2)$	-0.00068	0.00390	0.00623	0.99871	0.04940	-0.00032	0.00005
$4fx(x^2 - 3y^2)$	0.99269	-0.07426	0.09504	0.00037	0.00002	0.00008	0.00031

注: 表中仅列出 Sm 的 $4f$ 原子轨道的系数, 其他轨道(包括 C, H) 的系数未曾列出, 数量级均不大于 10^{-3} 。

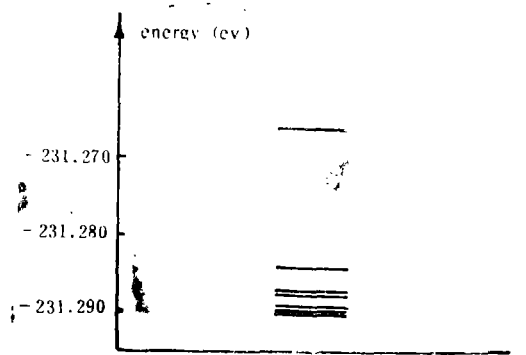
Note: Only coefficients of $4f$ A.O. of Sm are listed in the table, the other (including C and H) that are all not greater than order of 10^{-3} are not listed.

我们知道物质的化学性质与前线分子轨道及价电子有很密切的关系。由于 LnCp_3 的前线轨道情况相似, 且主要由 $4f$ 轨道组成, 而 $4f$ 轨道又基本上不参与成键, 因此差别主要在于中心离子的 $4f$ 电子数及核电荷的不同, 可以预期 LnCp_3 这类化合物的化学性质是比较相似的。文献^[15]所列举的一些 LnCp_3 与某些物质的反应及 LnCp_3 的催化作用等都具有比较相似的性质。

2. 中心离子的 $6s$ 、 $6px$ 、 $6py$ 在分子轨道中有一定的贡献, 除此以外, 在其他成键分子轨道中贡献甚微。这表明由于 $6s$ 、 $6px$ 、 $6py$ 轨道处在原子外层, 易于同邻近的 Cp 成键。分析分子轨道 1-3 可知, $6s$ 、 $6px$ 、 $6py$ 与三个环成键的方式是 $6px$ 主要与环中心处在 X 轴上的 Cp_1 成键, 而 $6s$ 、 $6py$ 则主要

与 Cp_2 、 Cp_3 成键。这样一种成键方式与 $6s$ 、 $6px$ 、 $6py$ 进行 sp^2 杂化, 然后三个杂化轨道分别指向三个环中心与之重叠成键的方式颇为相符。而 $6p_z$ 则由于它垂直于分子平面不易与 Cp 成键, 故在成键分子轨道中几乎看不出它的贡献。

3. 分子轨道 47-51, 54-57 中, 中心离子的 $5d$ 轨道贡献较大, 在成键轨道及其他一些反键轨道中, 贡献就较小。从分子轨道的百分组成来看, $5d$ 轨道的作用是不可忽视的。它的

图 4 SmCp_3 的前线轨道能级Fig. 4 Energies of frontier orbitals of SmCp_3

贡献来源于4f电子跃迁到5d轨道上,从而使它参与成键,因而可在成键轨道中看到5d轨道占有一定的组分,而不象4f轨道几乎完全不参与成键。

综合上述几点,可知中心离子的轨道不参加成键,5d轨道的贡献大部分在反键轨道中,6s、6p_x、6p_y在成键轨道中有一定贡献,但不大。再从中心离子与C之间的重叠集居数均小于零来看(未列出),可以得出结论:中心离子与Cp环之间的键是以离子性为主,但有一定共价成分的极性键。

LnCp₃系列的总能量列于表4中,根据这些数值作出图5,可以看到总能量与原子序数成线性关系。这是LnCp₃中Ln-Cp键为离子成分为主的极性键的必然结论。对于这样的成键方式,体系的总能量就必然与Ln-Cp环间的距离有关,亦即与中心离子的半径有关。中心离子半径是与原离子序数成线性关系的,因而体系的能量亦与原子序数成线性关系。

表4 LnCp₃的总能量
Table 4 Total Energies of LnCp₃

Ln	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
能量(eV) energy	-35497.2	-35724.5	-35957.3	-36128.2	-36663.2	-36680.4	-36934.0

我们知道EuCp₃不能用一般制备LnCp₃(如YbCp₃)的方法来制备,YbCp₃能在常压下除去溶剂得到,但EuCp₃就不行,主要是由于它的热不稳定性,易于分解。这是EuCp₃因此分解反应时的活化能比较低。因而单凭总能量与原子序数间的线性关系无法解释EuCp₃对热的特殊不稳定性。但如果一定条件下(真空或惰性)EuCp₃气体对热则比较稳定,文献^[15]报道它的熔点可达700°C,其余LnCp₃的熔点都低于这个温度。由此可见,在很高的温度下,EuCp₃还未分解。

LnCp₃的电荷分布列于表5中。分析这些数据可知,数值较大是由于LnCp₃分子太大,未能进行优化等计算,而且原子间的重叠集居数是按Mulliken方法平均分配,这对重元素也不是很适当的,鉴于EHMO方法都用此法,因此我们也采用Mulliken集居分析的方法。各方面的因素造成了数据的误差,但LnCp₃系列电荷分布的趋势是正确的,它们间的相对大小消除了系统误差。

从表5可见,中心离子带有较多的正电荷,Cp带有较多的负电荷,再次可看到中心与环戊二烯间的键是以离子性为主。表现在化学性质上,此类化合物应呈明显的离子特征而共价特征非常少。文献^[15]指出LnCp₃具有明显的离子性,它们易与水 and 氯化铁起反应与此相符,而钪系环戊二烯化合物则不与氯化铁反应,

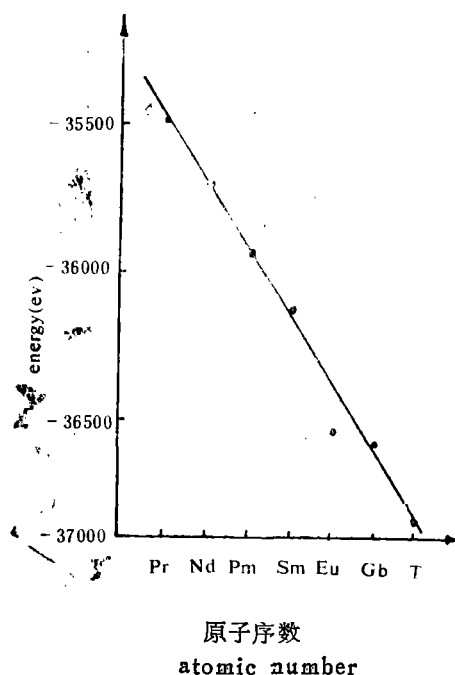


图5 LnCp₃的总能量与Ln的原子序数成直线关系
Fig. 5 Linear relation between total energies of LnCp₃ and atomic numbers of Ln

表5 LnCp_3 的电荷分布
Table 5 Charge Distribution of LnCp_3

Ln, Cp	Ln	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
Ln		3.76	3.69	4.83	5.34	3.86	4.58	6.00
Cp_1		-1.17	-1.13	-1.79	-1.70	-1.09	-1.45	-2.00
Cp_2		-1.23	-1.25	-1.47	-1.33	-1.33	-1.56	-2.00
Cp_3		-1.31	-1.26	-1.57	-1.31	-1.39	-1.57	-2.00

与水反应也很慢。

由于中心离子带有较多的正电荷, 这样导致 LnCp_3 有明显的酸性。文献^[15]列举了 LnCp 可与电中性的碱分子如四氢呋喃, 环己基异腈, 氨等在有机溶剂中反应形成配合物。

Cp 环上较多的负电荷又利于 LnCp_3 与酸反应。文献^[15]指出 LnCp_3 遇酸会起反应并释放出 Cp 。

正是由于中心离子与 Cp 分别带有较多的正负电荷, 必然导致在 LnCp_3 晶体中一个带有较多负电荷的 Cp 单位要与另一个带有较多正电荷的 Ln 单位相互吸引, 形成一种远程作用, 这种作用把许多个 LnCp_3 单位连成一片。文献^[5]表明 SmCp_3 的晶体情况确果如此, 单位间形成桥式结构。

由表5可见, 从Eu到Tb中心离子所带正电荷在增加, Cp 所带负电荷也在增加, Pr到Sm也是如此, 而Eu突然下降, 这是因为镧系元素的原子序数愈大, 半径也大, 外层电子就愈易失去。故从Pr到Sm, 从Eu到Tb中心离子电荷逐渐增加, 而Eu的下降应与它的4f轨道半充满有关。随着原子序数的增大, Tb以后电荷增加的趋势不变, 最终必然导致体系的不稳定, 因此以后某个稀土元素的 LnCp_3 的结构很可能不同于本文所讨论的 LnCp_3 结构。事实上, 文献^[5]报导的 TmCp_3 的结构已不同于本文所讨论的 LnCp_3 结构。

参 考 文 献

- [1] Wilkinson, G. and Birmingham, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6210 (1954).
- [2] Birmingham, J.M. and Wilkinson, G. *ibid.*, 78, 42 (1956).
- [3] Maginn, R.E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 672 (1963).
- [4] Maginn, R.E. et al., *Inorg. Chem.*, 2, 904 (1963).
- [5] Laubereau, et al., *ibid.*, 9, 1091 (1970).
- [6] Baumgartner, F. et al., *Radiochim. Acta.*, 7, 183 (1967).
- [7] Watt, G.W. and Gillow, E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 775 (1969).
- [8] Wong, C.H., Lee, T. and Lee, T., *Acta Cryst.*, B25, 2580 (1969).
- [9] Gysling, H. and Tsutsui, M. *Adv. Organomet. in Chem.*, 9, 370 (1970).
- [10] Burns, J.H. and Baldwin, W.H., *J. Organomet. Chem.*, 120, 361 (1976).
- [11] Burns, J.H., Baldwin, W.H. and Fink, F.H., *Inorg. Chem.* 13, 1916 (1974).
- [12] Atwood, J.L., Burns, J.H. and Laubereau, P.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1830 (1973).
- [13] Rogers, R.D., Bynum, R.V. and Atwood, J.L., *J. Organometal. Chem.*, 192, 65 (1980).
- [14] 吴绍祖, 周耀坤, 有机化学, 4, 16 (1980).

- [15] Pople, J.A., *Approximate Molecular Orbital theory*, 117 (1970).
[16] Bender, C.F. and Davidson, E.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 721 (1980).
[17] 任镜清, 黎乐民, 王秀珍, 徐光宪, *北京大学学报* 3, 49 (1982).

EHMO CALCULATIONS OF SEVERAL LANTHANIDE TRISCYCLOPENTADIENIDES

Cao Yang Cao Guoxian

(*Department of Chemistry, Suzhou University*)

LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) are treated by EHMO method. The results indicate that energy levels, percentage compositions of MO etc. of these lanthanides are very similar. Linear relation between total energies and the atomic numbers of rare elements is found. The $4f$ orbitals of Ln do not take part in bonding. The bonds of Ln-Cp are polar bondings which have ionic character in the main. The charge distributions of LnCp_3 series have some regular pattern. According to above-mentioned informations, the reasonable explanations of some chemical characters for LnCp_3 are obtained.

Keywords lanthanide tricyclopentadienide EHMO calculation