

BX_3NH_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的相对论赝势 *ab initio* 研究 II.

李西平 马忠新 戴树珊
(昆明工学院基础部, 昆明 650093) (云南大学化学系, 昆明 650091)

本文应用相对论赝势 *ab initio* 优化了 BX_3NH_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列配合物的分子构型, 分析了该系列配合物的电子结构及成键性质。结果表明在 N 原子和 B 原子之间发生了电荷转移, 形成了主要定域在 N 原子上的 σ 配键。配键强度依次增强。与此顺序相反, 配合物的稳定性顺序为 $\text{BF}_3\text{NH}_3 > \text{BCl}_3\text{NH}_3 > \text{BBr}_3\text{NH}_3 \approx \text{BI}_3\text{NH}_3$ 。

关键词: 相对论赝势 配位化合物 三卤化硼氨配合物

引 言

对于含有重元素的体系, 除了考虑大的计算量外, 相对论效应不容忽略。相对论赝势 *ab initio* 方法对实电子用赝势来代替, 对价电子按 *ab initio* 方法计算, 大大简化了计算。此法将主要的相对论效应纳入其中, 其计算结果达到全电子计算的同一精度。为含重原子体系的研究提供了简单可靠的方法。

量子化学方法已用于研究 BX_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的 Lewis 酸强度及其氨配合物的成键机理。对 BH_3NH_3 讨论较多。对 BF_3NH_3 和 BCl_3NH_3 进行过 STO-3G 水平上的计算。由于含 Br、I 的体系的计算难以完成, 主要限于半经验方法。至今对 BX_3NH_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 整个系列的可靠计算未见报导。前文⁽¹⁾我们探讨了 BX_3 系列化合物的结构和成键性质。本文将对 BX_3NH_3 进行系统的研究。首先优化了此系列配合物的分子构型, 讨论了它们的电子结构和成键性质。结果表明, BX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 和 NH_3 以 σ 配键结合, 其配键强度依次增强。从此系列配合物的配位能顺序推出平面分子 BX_3 的 Lewis 酸强度顺序是 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 \approx \text{BI}_3$ 。

方 法

在计算中, 对 B、N、F、Cl、Br、I 等原子均使用 Christiansen 等发展起来的赝势和基⁽²⁻⁴⁾。 BX_3NH_3 的几何构型采用能量上有利的交叉式构象。计算中对 B、X、N 和 H 的价基集合分别使用了收缩基组 $[1s]p/1s]p/1s]p/1s]$ 和 $[2s2p/2s2p/2s2p/2s]$, 文中分别简写为 BSI 和 BSII。整个计算是采用修改的 GAUSSIAN 系列和 GAMESS 等程序完成的。

将两个单体结合成配合物时所放出的能量称之为配位能 (ΔE_{comp}), 即

$$\Delta E_{\text{comp}} = E_{\text{comp}} - E_{\text{BX}_3} - E_{\text{NH}_3}$$

本文于1989年7月4日收到。

中国自然科学基金资助的课题。

结 果 讨 论

一. BX_3NH_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的几何构型

BH_3NH_3 和 BF_3NH_3 虽然早已成为电荷转移配合物的范例, 然而 BCl_3NH_3 、 BBr_3NH_3 及 BI_3NH_3 配合物的合成至今未见报导。表 1 分别给出了在 BSI 和 BSII 两个基组水平上优化的几何构型。将我们预测的结构参数与已知配合物 BH_3NH_3 和 BF_3NH_3 的结构参数一并列出。还同时列出了 BH_3NH_3 和 BF_3NH_3 的实验值⁽⁵⁾ 以及它们在 6-31G* 水平上的 *ab initio* 计算⁽⁵⁾ 的优化构型以便对照。

表 1 BX_3NH_3 的平衡几何构型优化结果Table 1 Optimized Equilibrium Geometries of BX_3NH_3

complex	basis sets	$R_{\text{B-N}}$ (Å)	$R_{\text{B-X}}$ (Å)	$R_{\text{N-H}}$ (Å)	$\angle\text{XBX}^\circ$	$\angle\text{HNN}^\circ$
BH_3NH_3	BSI	1.804	1.251	1.071	114.51	109.93
	BSII	1.694	1.201	0.995	112.08	111.11
	6-31G* <i>ab initio</i>	1.690	1.208	1.004	114.10	108.00
	exp.	1.60	—	—	—	—
BF_3NH_3	BSI	1.844	1.519	1.072	115.10	110.16
	BSII	1.616	1.396	0.983	113.64	111.82
	6-31G* <i>ab initio</i>	1.695	1.354	1.005	114.70	108.50
	exp.	1.60	1.38	—	111.0	—
BCl_3NH_3	BSI	1.771	2.044	1.074	114.39	109.83
	BSII	1.601	1.887	0.984	113.51	111.33
BBr_3NH_3	BSI	1.762	2.210	1.071	114.30	109.95
	BSII	1.600	2.032	0.994	113.43	110.75
BI_3NH_3	BSI	1.762	2.431	1.075	114.14	109.41
	BSII	1.602	2.242	0.986	113.32	110.61

可以看出, 对 BH_3NH_3 和 BF_3NH_3 两个有文献值对照的配合物来说, 相对论赝势 *ab initio* 方法在 BSII 水平上的计算结果, 与 6-31G* 全电子 *ab initio* 的结果接近, 而且与实验值一致。因此, 本文在 BSII 水平上优化出的 BX_3NH_3 的平衡几何构型是可靠的。

BX_3NH_3 配合物由平面分子 BX_3 和锥形分子 NH_3 结合而成。在相应的配合物中, 除 BH_3NH_3 外, B-X 键长都变长, 增加值从 F 到 I 分别是 0.060 Å, 0.092 Å, 0.104 Å, 0.119 Å。即随着卤素原子体积变大, 键长增值变大。这主要是因为生成配合物以后, N 原子将电子给予 B 的空 p_z 轨道, BX_3 由平面型变为锥形, 破坏了 BX_3 分子中的共轭 π 键。对 BX_3 相对论赝势 *ab initio* 计算说明, 共轭 π 键从 F 到 I 变强⁽¹⁾。这样, 使 B-X 键强度变弱, 键长变长, 而且依此顺序增加值变大。 BH_3 分子中没有共轭 π 键存在, 所以在配合物中 B-H 键没有明显变化。

在 BX_3NH_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列中, 结构参数发生显著变化的有 B-N 和 B-X 键长。其中, B-N 键长变短, B-X 键长增长, 表明配价键依次增强。

二. BX_3NH_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电子结构

BX_3 平面分子属于 D_{3h} 点群, NH_3 和 BX_3NH_3 配合物属于 C_{3v} 点群。 BX_3NH_3 配合物共有电子 32 个, 在不考虑旋-轨作用的偶合图象中, 使用 BSII 基组得出的 BX_3NH_3 配合物分子的价电子组态是: $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2(3a_1)^2(2e)^4(4a_1)^2(3e)^4(4e)^4(5e)^4(1a_2)^2(5a_1)^2$ 。图 1 是在 BSII 水平上从 BX_3 和 NH_3 构成 BX_3NH_3 的能级相关图。从中可以看出, BF_3NH_3 配合物基态价电子

组态与其余三个配合物差别较大。能量最低的三个分子轨道的组成成分及排列顺序, 能量最高的三个分子轨道的排列顺序与其余三个配合物不同。BF₃NH₃ 配合物的三个能量最低的分子轨道 1a₁ 主要是 BF₃ 的 1a₁' 分子轨道, 含有少量 NH₃ 的 1a₁ 分子轨道, 具有弱反键作用; 2a₁ 主要是 NH₃ 分子的 1a₁ 分子轨道, 有少量 BF₃ 的 1a₁' 分子轨道成分, 有弱成键作用; 1c 基本上是 BF₃ 的 1c' 非键轨道。而其余三个配合物的 1a₁ 主要是 NH₃ 的 1a₁ 分子轨道, 2a₁ 主要是 BX₃(X=Cl, Br, I) 1a₁' 分子轨道。这主要是由于 BF₃ 平面分子的两个最低占据分子轨道 1a₁' 和 1c' 的能量远远低于 NH₃ 分子的最低占据轨道 1a₁ 的能量, 而其余三个平面分子的最低占据轨道的能量只是稍低或稍高于 NH₃ 分子最低占据轨道的能量。BF₃ 其余的分子轨道能都比其余三个分子对应的分子轨道能量低得多, 最低空轨道的能量又比其他三个分子高, 因此引起了它们配合物在分子轨道排列顺序及轨道成分上的差别。

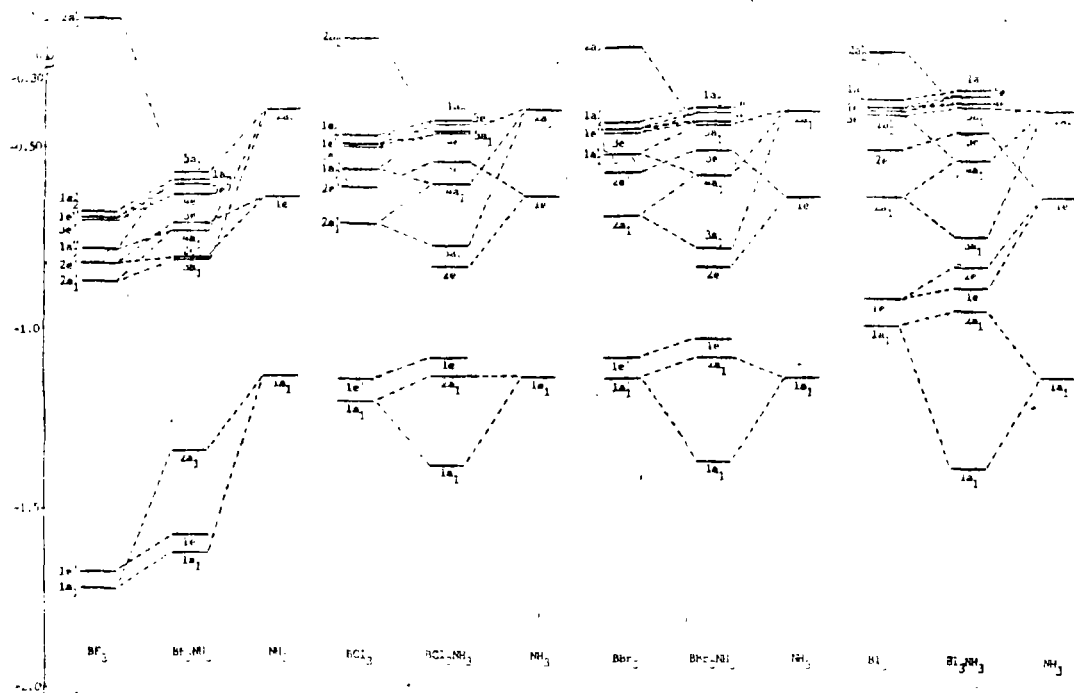


图1 BX₃NH₃ 与 BX₃、NH₃ 的能级相关图(BSII)

Fig.1 Orbital correlation diagram of BX₃NH₃ with BX₃ and NH₃(BSII)

BX₃NH₃ 配合物中起成键作用的分子轨道主要是 3a₁、4a₁、5a₁。3a₁ 分子轨道是强成键轨道, 由 BX₃ 的 2a₁' 和 NH₃ 的 2a₁ 组成。在 BF₃NH₃ 中, BF₃ 的 2a₁' 分子轨道在配合物的 3a₁ 中占 82.93%, NH₃ 的 2a₁ 仅占 17.07%。在这个序列中, NH₃ 的 2a₁ 比例增大, 到 BI₃NH₃ 时, 这两个分子轨道的比例差不多, 离域度增大, 共价性增强。4a₁ 分子轨道是弱成键轨道, 由 BX₃ 的 2a₁' 和 1a₂' 与 NH₃ 的 2a₁ 组成。5a₁ 分子轨道是弱成键轨道。虽然 BX₃ 中的 2a₂'(LUMO) 所占比例比较小, 然而对 5a₁ 的成键起重要的作用。依该系列, 其作用依次增

强, 与 $\text{BBr}-\text{NH}_3$ 和 BI_3-NH_3 有较短的 B-N 键长相对应。

三. B-N 键的定域化

平面 BX_3 分子属于 sp^2 杂化, 与电子给予体 NH_3 生成配合物时, N 原子将其多余的电子填入 B 原子的 p_z 空轨道。通过对 BX_3NH_3 配合物中 B-N 键对应的定域分子轨道中原子轨道成分和正则分子轨道成分的计算和分析, 得出 B-N 键主要是由少量的 B 原子的 s 、 p_z 原子轨道与 N 原子的 s 、 p_z 原子轨道成键。沿键轴方向, 形成一个主要定域在 N 上的 σ 配键。与 B-N 键对应的定域分子轨道由 $1a_1$ 、 $2a_1$ 、 $3a_1$ 、 $4a_1$ 、 $5a_1$ 五个全对称的正则分子轨道组成。其中起成键作用的四个正则分子轨道占的比例较大, 即 $1a_1$ (BF_3NH_3 中是 $2a_1$)、 $3a_1$ 、 $4a_1$ 、 $5a_1$ 。而起反键作用的一个轨道所含成分较少。在 B-N 定域键中, B 原子的 p_z 轨道成分较小, 配键比较弱。后面三个配合物的 p_z 轨道成分比 BF_3NH_3 大, 所以该配键的强度相应增强。

四. BX_3NH_3 配合物的布居分析

表 2 列出了 BX_3NH_3 、 BX_3 和 NH_3 在 BS II 基组水平上的原子布居及 NH_3 分子向 BX_3 分子的电荷转移值。形成配合物后, N 上的电荷转移到 B 原子的空轨道。但由于电荷的传递, 不只是 N 原子和 B 原子的电荷值发生改变, NH_3 分子上的 H 原子和 BX_3 分子上的 X 原子的电荷值都发生了改变。在 BX_3 和 NH_3 之间形成了给受体配合物。在 BS II 基组水平上计算出 NH_3 分子向 BX_3 分子转移的电荷值从 BF_3NH_3 到 BBr_3NH_3 逐渐增加。这个结果与 Rothe 等^[6] 所得的 BX_3 (X = F、Cl、Br) 分子的电子亲和能一致。I 原子由于电负性很小, 原子体积大等各种原因, 使 BI_3 分子接受 NH_3 的电荷还不如 BBr_3 多。

表 2 BX_3NH_3 、 BX_3 和 NH_3 的布居分析

Table 2 Population for BX_3NH_3 , BX_3 and NH_3

molecule	BS II				
	B	X	N	H	transfer
BH_3NH_3	3.093	1.078	5.750	0.640	0.330
BF_3NH_3	2.414	7.376	5.761	0.566	0.542
BCl_3NH_3	2.743	7.271	5.734	0.570	0.556
BBr_3NH_3	3.130	7.203	5.900	0.454	0.738
BI_3NH_3	3.178	7.124	5.719	0.577	0.550
BH_3	3.065	0.978			
BF_3	2.247	7.251			
BCl_3	2.732	7.089			
BBr_3	2.894	7.035			
BI_3	3.102	6.966			
NH_3			5.890	0.703	

五. BX_3NH_3 (X = F、Cl、Br、I) 配合物稳定性及 BX_3 接受体强度讨论

在 BS II 基组水平上计算的 BX_3NH_3 配合物的配位能从 BF_3NH_3 到 BI_3NH_3 是 -0.18323au 、 -0.17708au 、 -0.15268au 、 -0.15683au 。配位能的数值衡量了配合物的稳定性。本文预测出此系列配合物稳定性顺序是 $\text{BF}_3\text{NH}_3 > \text{BCl}_3\text{NH}_3 > \text{BBr}_3\text{NH}_3 \approx \text{BI}_3\text{NH}_3$ 。这与事实是相符合的。因为 BF_3NH_3 和 BH_3NH_3 一道早已被人们当作典型的电子转移配合物的范例, 通过实验测出了它们的结构参数, 而其余三个配合物的合成及实验结构数据至今未见报道。

配位能给出了这一系列配合物的稳定性顺序, 同时量度了 BX_3 分子与碱 NH_3 作用的酸强度。本文在 BS II 水平上以 NH_3 作参比碱, 计算出 BX_3 分子 Lewis 酸性的顺序是 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 \approx \text{BI}_3$ 。

Brown 和 Holmer^[7] 根据在硝基苯中三卤化硼与吡啶的反应热得出酸强度顺序与本文结果相反。即使排除溶剂化等诸多因素的影响, 此顺序也只能是以吡啶作为参比碱得到的顺序。最近, 柴田和饭岛^[8] 用电子衍射等方法测定出三卤化硼与 Me_3N 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 等生成的各种配合物的构型, 通过构型变化的分析得出接受体和给予体的强度顺序。例如, 他们利用 Me_3N 和 BX_3 形成配合物中 N-C 键长, $\angle\text{CNC}$ 键角的变化来分析得出接受体强度顺序是

BF₃ < BCl₃ < BBr₃ < BI₃. 这样分析显得有些片面, 只能大致与 B-N 键的强度相对应.

Andres 等⁽⁹⁾ 在 STO-3G 水平上对 BCl₃ 和 BBr₃ 计算得出酸性强弱是 BCl₃ > BF₃. 由于 STO-3G 对 BX₃NH₃ 的构型优化结果不太好, 如对 BF₃NH₃ 来说, B-N 键长与实验值相差 0.17 Å, 使在这个水平上的计算结果不一定可靠.

总之, 预期依 BF₃NH₃ 到 BI₃NH₃ 系列的变化, 配键依次增强, 而其稳定性却依次下降. 然而, 对于电子转移配合物影响因素比较多, 如电子相关等. 还需要包括电子相关等理论的进一步研究和实验的进一步证实.

参 考 文 献

- [1] 马忠新、李西平、戴树珊, 高等学校化学学报, (1), (1990).
- [2] Facios, L.F., Christiansen, P.A., *J. Chem. Phys.*, **82**, 2664(1985).
- [3] Hurjer, M.M. et al., *J. Chem. Phys.*, **84**, 6840(1986).
- [4] Lajohn, P.A. et al., *J. Chem. Phys.*, **87**, 2812(1987).
- [5] Here, W.J. et al., *ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons Inc. New York, (1986).
- [6] Pothe, E.W. et al., *Inorg. Chem.*, **19**, 829(1980).
- [7] Brown, H.C., Holmer, R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2173(1955).
- [8] 柴田周三、饭岛欣哉, 日本化学会志, **11**, 451(1986).
- [9] Andres, J. et al., *J. Mol. Struct.*, **120**, 315(1985).

RELATIVISTIC PSEUDOPOTENTIAL

ab INITIO STUDY OF BX₃NH₃ (X = H, F, Cl, Br, I) II.

Li Xiping

(Department of Basic Science and Technology, Kunming Institute of Technology, Kunming 650093)

Ma Zhongxin

Dai Shushan

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

The relativistic pseudopotential *ab initio* has been used to study the series of BX₃NH₃ (X = H, F, Cl, Br, I). The optimized geometries have been obtained, and the electronic structure and nature of bonding have been discussed. It is found that some of electron has been transferred from atom N to atom B, and the σ -coordinative bond has been formed which is essentially localized on atom N. From BF₃NH₃, BCl₃NH₃, BBr₃NH₃ to BI₃NH₃, the strength of coordinate bond (B-N) increase gradually. On the contrary, the stability order of the coordination compounds are BF₃NH₃ > BCl₃NH₃ > BBr₃NH₃ $\approx$ BI₃NH₃.

Keywords: relativistic pseudopotential coordination compound amine-boron trihalide