

过渡金属夹心化合物的电子结构*

李 前 树 唐 敖 庆

(吉林大学理论化学研究所, 长春)

摘 要

本文利用过渡金属杂硼烷的结构规则, 一般性地讨论了过渡金属夹心化合物的电子结构. 得到 $N+1$ 层 (N 个金属原子) 夹心化合物的价成键轨道数为:

$$VBO = 6N + 3 - 6N + 5,$$

与金属原子和配位环的性质无关. 进而, 通过用 EHMO 量子化学方法, 对二、三和四层夹心化合物进行模型骨架计算, 并结合实际化合物的结构分析, 验证和讨论了上述公式的可靠性.

关键词: 夹心化合物, 过渡金属络合物, 电子构型, EHMO 计算

自 1952 年二茂铁合成成功之后, 又合成出一系列过渡金属夹心化合物 (以下简称化合物), 其层数远不限于两层, 已有三、四、五、六层, 甚至更多层. 同时从三元环到七元环的各类配位环也都存在, 其中既有碳环, 也有杂环. 它们在结构上的丰富多彩形式, 及在一维导体、半导体材料和催化等方面的应用前景, 早已引起人们对其电子结构研究的兴趣, 并且进行了大量的工作^[1-5]. 本文试图在这些工作的基础上, 统一地对多层夹心化合物进行讨论.

一、结构规则

多层化合物, 可以视为直线共点的过渡金属杂硼烷^[6,7]. 利用后者的结构规则, 得到 N 个过渡金属原子, $N+1$ 层配位环, 第 i 个配位环骨架含 n_i 个主族原子 (如 C, B, S 和 P 等原子) 的化合物的价成键轨道数

$$VBO' = 9N + \sum_{i=1}^{N+1} 4n_i - \sum_{i=1}^{N+1} F_i,$$

其中

$$F_i = f_i + 3(S_i + 1).$$

这里 f_i 为化合物骨架中, 相应于第 i 个多面体单元的封闭型三角多面体的面数, S_i 为构成实际单元多面体时, 应从相应的封闭型三角多面体移走 (用负号) 或加上 (用正号) 的顶点数. 显然, 任一化合物的第 1 个和第 $N+1$ 个多面体是巢型, 其余者都为封闭型, 于是

本文 1987 年 8 月 14 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

$$F_1 = f_1 = 2n_1,$$

$$F_{N+1} = f_{N+1} = 2n_{N+1},$$

$$F_i = f_i + 3 = 2n_i + 3, i = 2, 3, \dots, N.$$

从而,有

$$VBO' = 9N + \sum_{i=1}^{N+1} 2n_i - \sum_{i=2}^N 3 = 6N + \sum_{i=1}^{N+1} 2n_i + 3.$$

通常所谓的价电子数 VE , 是指过渡金属原子的价电子和配位环提供的配位电子数之和, 与之相应的价成键分子轨道数, 应从 VBO' 中扣除每个环中形成 σ 键所用去的价成键轨道数 $2n_i$ ($i = 1, 2, \dots, N+1$), 即

$$VBO = 6N + 3,$$

由此即得, 化合物增加一层时, 增加的 VBO 为:

$$\Delta VBO = 6,$$

即可增加12个价电子, 这是已知的结果^[8].

还需考虑的是, 若将 z 轴取在化合物的主轴方向, 则每个金属原子提供的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道, 将与环上原子提供的 p_z 轨道相互作用, 形成分子轨道. 其中, 一部分在成键区, 一部分在反键区. 当金属原子间的距离拉长时, 反键区能量最低的含 d_{xz} 和 d_{yz} 成分的两个轨道, 其能级将迅速下降, 进入成键区. 化合物的价成键分子轨道数可以为:

$$VBO = 6N + 3 - 6N + 5, \quad (1)$$

相应的闭壳层分子的价电子数将为 $2(6N + 3)$ 或 $2(6N + 5)$. 当然, 这对轨道进入成键区后, 能量仍较高, 具有非键轨道的性质, 电子往往不必填满, 使

$$VE = 2(6N + 3) - 2(6N + 5). \quad (2)$$

显然, 上述推导没涉及到过渡金属原子和配位环的性质, 因此有很大的适用性. 表1中列入我们查到的87个化合物的价电子数分布. 其中大部分是满足(2)式的, 还有一小部分的 $VE < 2(6N + 3)$. 这时价成键轨道没有被价电子全部填满, 往往存在着不成对电子, 使分子具有磁性.

表1 过渡金属夹心化合物的 VE 分布

N	总数	$<2(6N + 3)$	$2(6N + 3)$	$2(6N + 3) - 2(6N + 5)$	$>2(6N + 5)$
1	48	16	16	16	0
2	21	2	10	9	0
3	14	2	5	7	0
4	3	0	0	3	0
5	1	0	0	1	0

二、量子化学计算及结构分析

为了用量子化学方法, 讨论上述的结论, 我们用 Hoffmann 的 EHMO 程序和参数, 对化合物理想对称性下的骨架 $M_N(C_i)_{N+1}$ 进行计算. 此时, 取主轴方向为 z 方向, 固定 C—C 键长 d_{C-C} ($=1.43 \text{ \AA}$, 当 $j = 4, 5$ 或 $=1.40$, 当 $j = 6, 7$), 变化每一个多面体单元中, 环上碳原

子与金属原子间的距离 d_{C-M} , 考察

$$\eta = d_{C-M}/d_{C-C}$$

变化时, 在 $\eta = 1.3-1.8$ 范围内对骨架轨道能量 E 的影响, 并将金属原子的 $4s$ 轨道能级, 作为骨架的价成键和反键轨道的分界, 在 $E-\eta$ 图中, 用水平虚线加以表示。

进而, 我们逐类分析已合成的化合物的几何结构参数, 并与由分子的实际 VE 和自旋 S 决定的占据轨道数 $ROO = \frac{1}{2}VE + S$ 相比较。其中 S 由实测磁矩 μ , 利用公式

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$$

换算而得。对比计算模型对称性低的分子骨架, 取 η 的相应对称性的平均值。

1. 双层夹心化合物

我们计算了 D_{jh} 对称性的骨架 $M(C_j)_2$, 其中 $M = Ti-Ni$ 的第一长周期原子, $j = 4-7$ 。计算结果表明, 除 $Ti(C_j)_2$ 外, 其余骨架的大多数轨道的能量随 η 变化平缓, 不改变其成键或反键性质。只有两条简并轨道, 能量随 η 增大而迅速下降, 在某一 $\eta = \eta^\circ$ 处, 由反键进入到成键轨道区(以下简称具有这种性质的轨道为特征轨道)。使分子的 VBO 值由 9 变为 11, 符合 (1) 式。特征轨道的成分, 主要是由金属原子的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道, 以及 C 原子的 p_z 轨道所构成。它的对称性质, 与金属原子的性质无关, 对于 $j = 4-7$, 依次为 e_g, e'_1, e_{1g} 和 e'_{1g} 。在图 1 中, 仅绘出 $Fe(C_5)_2$ 的 $E-\eta$ 曲线, 作为例子。至于 $Ti(C_i)_2, i = 4, 5, 6$, 影响 VBO 值的轨道, 是一条由 Ti 原子的 d_{z^2} 和环上 C 原子的 p_x 和 p_y 轨道为主要成分的非简并轨道。它在 $\eta = \eta^\circ$ 处, 由反键进入成键轨道区, 使 VBO 值由 8 变为 9, 当 η 再增大, 类似于上述性质的两条简并轨道, 才由反键进入成键轨道区。

在表 2 中, 列入了计算 $M(C_j)_2$ 所得的 η° 值, 及其同一类金属原子的平均值 $\bar{\eta}^\circ$ 。若定义 $\eta' = \eta/\eta^\circ$, 则按上述讨论, 应有

$$VBO \begin{cases} \leq 9, & \text{当 } \eta' < 1, \\ = 9-11, & \text{当 } \eta' > 1. \end{cases} \quad (3)$$

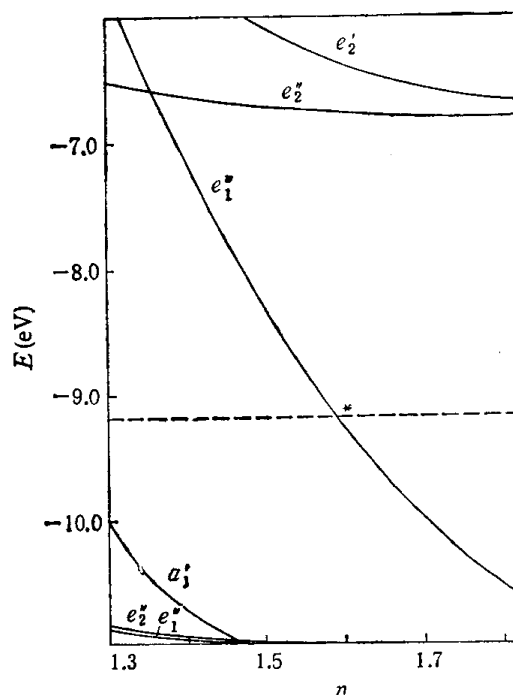


图 1 $Fe(C_5)_2$ 骨架的分子轨道能级 E 与参数 η 的关系

表 2 VBO 值从 9 到 11 的转折点 η° 值

$M(C_j)_2$	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$M(C_4)_2$	1.735	1.760	1.525	1.665	1.475	1.490
$M(C_5)_2$	1.725	1.745	1.525	1.590	1.410	1.425
$M(C_6)_2$	1.750	1.780	1.545	1.605	1.425	1.430
$M(C_7)_2$	1.475	1.470	1.465	1.468	1.430	1.430
平均 $\bar{\eta}^\circ$	1.671	1.681	1.515	1.582	1.435	1.444

表 3 双层化合物的结构性质

分 子	VE	μ	S	ROO	η	η'	文献
VCp_2	15	3.90	$\frac{3}{2}$	9	1.590	0.949	[9]
$CrCp_2$	16	3.23	1	9	1.516	0.897	[9]
$MnCp_2$	17		$\frac{5}{2}$		1.665	1.099	[10a]
$FeCp_2$	18	0	0	9	1.433	0.906	[11]
$CoCp_2$	19	2.04	$\frac{1}{2}$	10	1.478	1.030	[12a]
$NiCp_2$	20	2.90	1	11	1.536	1.064	[13]
$Mn(C_5Me_5)_2$	17				1.489	0.983	[14]
$Mn(C_5H_4Me)_2$	17		$\frac{1}{2}$	9	1.502	0.991	[12b]
$Mn(C_5H_4Me)_2$	17		$\frac{5}{2}$	11	1.705	1.125	[12b]
$Fe(C_5Me_5)_2$	18				1.445	0.913	[12c]
$Fe(C_5Me_5)_2^+$	17				1.478	0.934	[10b]
$V(C_6H_6)_2$	17		$\frac{1}{2}$	9	1.552	0.926	[15]
$Cr(C_6H_6)_2$	18	0	0	9	1.512	0.895	[16]
$Cr(C_6H_6)_2^+$	17				1.521	0.900	[17]
$Cr(C_6H_4Me)_2^+$	17				1.465	0.867	[18]
$Co(C_6Me_6)_2^+$	20	2.95	1	11	1.614	1.125	[19]
$(C_3Ph_3)NiCp$	18	0	0	9	$C_3:1.373$ $C_5:1.476$	0.986	[20]
$(C_4H_4)CoCp$	18	0	0	9	$C_4:1.367$ $C_5:1.465$	0.987	[21]
$CpFe(C_6Me_6)$	19	1.73	$\frac{1}{2}$	10	$C_5:1.531$ $C_6:1.518$	0.964	[22]
$CpV(C_7H_7)$	17	1.73	$\frac{1}{2}$	9	$C_5:1.566$ $C_7:1.604$	0.949	[23]

结构已测的双层化合物的数据表明(表 3), 与 (3) 式不符的唯一例外是 $C_pFe(C_6Me_6)$, 其 $\eta' < 1$ 而 $VE=19$ 。但是, 从它是一个强的氧化还原催化剂和理想的电子库, 可以推测其最高占据轨道, 可能是反键的。有趣的是, 实验测得 $Mn(C_5H_4Me)_2$, 有高和低自旋 ($\frac{5}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$) 基态之别。它们实际的 η' 值恰好分别大于和小于 1, 从而 VBO 值, 将为 11 和 9。使 17 个价电子中, 前者可以有 5 个, 后者只能有 1 个不成对电子。这是与实验结果相一致的。因而上述的讨论是可信的。值得提出的是, 表 2 中 $M(C_7)_2$ 的 η° 值比 $M(C_i)_2$ 的 $i=4, 5$ 和 6 者都小, 似乎使人误认, 由于此才将 η° 值降低, 使表 3 的结果好, 或者说是有人为性。实际上, 我们也仅取 $i=4, 5$ 和 6 的平均值作为 η° , 对表 3 中的分子重新进行计算, 得到每个分子的 η' 值, 其大于或小于 1 的性质都不变, 只是其绝对值略小一点, 因此表 3 所表示的结论, 具有相当的稳定性。

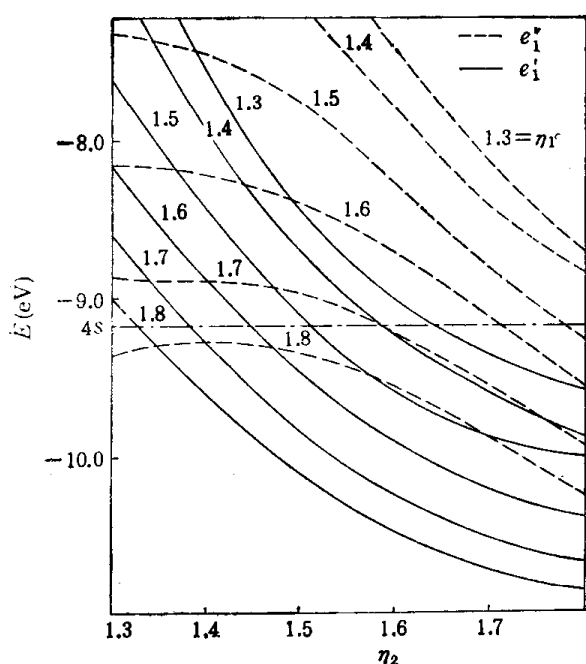
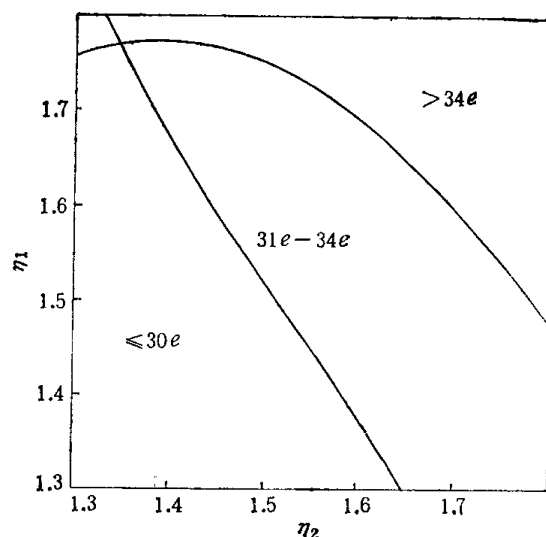
2. 三层夹心化合物

已知的三层化合物不甚多, 因此, 只以计算 D_{5h} 对称性下的 $Fe_2(C_5)_3$ 骨架作为例子。此时

表 4 三层化合物的结构性质

分 子	VE	S	μ	ROO	η_1	η_2	文献
$(CpCo)_2[C_2B_3H_3(C_3H_4)]$	30				1.463	1.291	[8]
$CpFe(C_3B_2HMe_2Et_2)CoCp$	30	0	0	15	1.442	1.337	[8]
$CpNi(C_3B_2HMe_2Et_2)CoCp$	32	1	2.78	17	1.515	1.380	[8]
$(CpNi)_2(C_3B_2HMe_2Et_2)$	33	$\frac{1}{2}$	1.88	17	1.556	1.403	[8]
$Cp_3N_2^+$	34	0	0	17	1.448	1.480	[25]

它有两个参数 η : 两端巢型五角锥的 η_1 和中间的封闭型五角双锥的 η_2 . 显然分子轨道能量与 η_1 和 η_2 的关系将表示为空间曲面. 为了进行平面上的表示, 我们先固定一个参数 $\eta_1(\eta_2)$, 去做 $E \sim \eta_2(\eta_1)$ 曲线. 这些曲线的特征基本上与 $Fe(C_5)_2$ 相同, 只是特征轨道不是二重简并的一组, 而是对称性依次为 e'_1 和 e''_1 的先后二组, 从而使分子的 VBO 值从 15 变为 17, 符合 (1) 式, 进而, 还会使 VBO 值达到 19. 从 e'_1 和 e''_1 与价成键和反键轨道的分界线 (Fe 的 $4s$ 轨道能量) 的交点, 依次可得 $\eta_2^{\circ'}$ 和 $\eta_2^{\circ''}$. $(\eta_1, \eta_2^{\circ'})$ 和 $(\eta_1, \eta_2^{\circ''})$ 依次是 30 电子到 31—34 电子和 31—34 电子到 34 以上电子的分界. 在图 2 中, 绘出了不同的 η_1 下的这二轨道 e'_1 和 e''_1 的能量 E 随 η_2 的变化图 (类似地可绘出固定 η_2 下的对 η_1 的变化图). 由此, 在 (η_1, η_2) 平面上, 绘出 VE 为 30 以下, 31—34 和 34 以上的 (η_1, η_2) 分界图 (图 3). 作为比较, 在图 4 中绘出了当 η_1 和 η_2 同步变化时, 即 $\eta = \eta_1 = \eta_2$, 分子轨道能量 $E \sim$ 参数 η 的变化曲线. 从定性来说, 图 3 和图 4 都说明, 随着 η_1 和 η_2 的变化, 到一定程度时, 会引起 VBO 值, 从而 VE 值的变化.

图 2 $Fe_2(C_5)_2$ 骨架在一定 η_1 值下的分子轨道能量 E 与参数 η_2 的关系图 3 $Fe_2(C_5)_2$ 骨架的不同骨架几何结构 (η_1, η_2) 下的价电子数

在表 4 中, 列出了五个已知结构的三层化合物的性质, 虽然它们含有不同的金属原子, 难于用同一个 (η_1, η_2) 平面上的 VE 值分界图去考察, 但是, 可以看出 VBO 为 15 和 17 的化合物的 (η_1, η_2) 在平面上的对应点, 显然是分成两组而分别相靠近的.

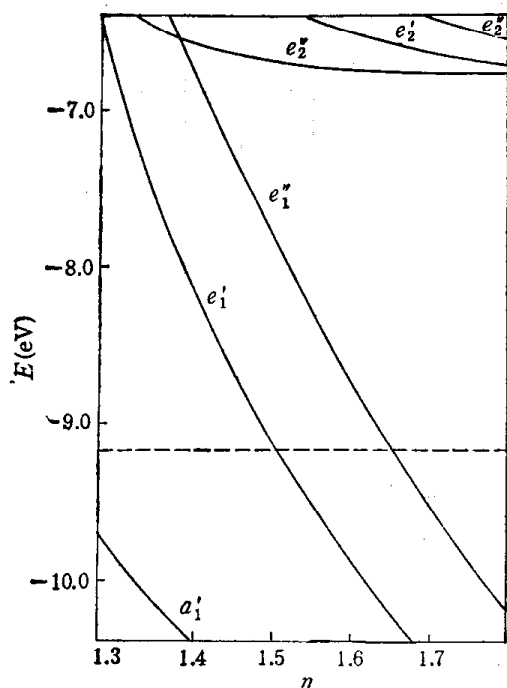


图 4 $\text{Fe}_3(\text{C}_5)_3$ 骨架的分子轨道能量 E 与参数 η 的关系

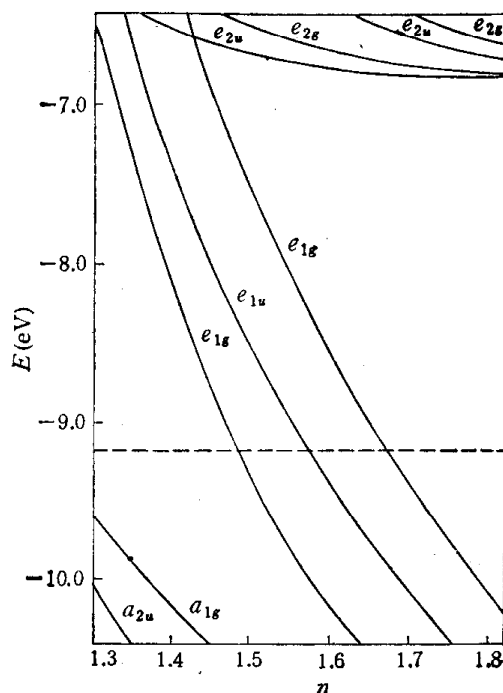


图 5 $\text{Fe}_3(\text{C}_5)_4$ 骨架的分子轨道能量 E 与参数 η 的关系

3. 四层夹心化合物

在 D_{5d} 对称性下, $\text{M}_3(\text{C}_5)_4$ 最少要用二个结构参数(两端巢型五角锥的 η_1 和中间两个封闭型五角双锥的 η_2) 来描绘结构, 类似三层化合物那样, 在 (η_1, η_2) 平面上, 作出不同 VE 数的分界线。但正如上所述, 这与令 $\eta_1 = \eta_2 = \eta$, 作 $E \sim \eta$ 曲线在定性结果上是一致的。因此, 在图 5 中仅绘出了 $\text{Fe}_3(\text{C}_5)_4$ 的 $E \sim \eta$ 图。显然, 它的特性与图 1 和图 4 是相似的, 只是它的能量简并的特征轨道组数为 3, 从而使 VE 值分为 42 和 42 以下, 43—46, 47—50, 50 以上等区域, 显然 (3) 式是描写第一条特征曲线对 VBO 值的影响。在表 5 中, 列出了实际四层化合物的结构性质。不难看出, 对同一周期过渡金属原子的化合物, 具有 VE 值为 42 和 > 42 者的平均 η 值, 确是分开的, 符合上述的讨论。

表 5 四层化合物的结构性质

分 子	VE	η	文 献
$[\text{CpFe}(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})_2]_2\text{Fe}$	42	1.348	[26a]
$[(\text{C}_2\text{B}_2\text{S})_2\text{Co}]_2\text{Fe}$	42	1.342	[26b]
$[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})_2]_2\text{Ni}$	44	1.411	[26c]
$[\text{CpNi}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})_2]_2\text{Ni}$	46	1.428	[27]
$[\text{CpFe}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})_2]_2\text{Pt}$	42	1.419	[28]
$[\text{CpNi}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})_2]_2\text{Pt}$	46	1.477	[29]

分析不同层化合物分子的计算结果, 可以发现, 它们在很多地方有相似的性质, 或者说在定性上是相似的。例如它们都有特征轨道, 并且第一个特征轨道的组成是相似的。其组成中 Fe 原子轨道的成分, 以及 Fe—C 原子间的 Mulliken 键序等, 都随 η 的增大而减少。而对给定的分子轨道的 Fe 原子 d 轨道占据, 却随着 η 值的增大而增大。这些都说明随着 η 的增大, Fe

原子的 d 轨道,特别是 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道,与 C 原子的轨道相互作用减弱,逐渐表现出非键轨道的性质,使分子的 VBO 值随 η 而变化。但是,在定量上不同层的化合物的分子还是有差别的。首先,不同层的化合物的特征轨道数不同,等于其中的过渡金属原子数。其次,上述各种性质随 η 值增大而变化的趋势,也随着 N 的增大而剧烈,但是 η° 值却随 N 的增加而变小。这表明,由于层数的增加,每层中的相互作用也将因迭加而变大,使得变化规律更明显,因此,这些计算结果和讨论,不仅证明 (1) 式的可行性,也可以预言,对多层化合物,在一定的空间因素下,增大 η 值,则价电子数超过 $2(6N + 5)$ 的稳定化合物的合成,也许是可能的。

参 考 文 献

- [1] Warren, K. D., *Structure and Bonding*, 27(1976), 45.
- [2] Summerville, R. H. and Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 3821.
- [3] Fischer, R. D., *Theor. Chim. Acta (Berl)*, 1(1963), 418.
- [4] Tang Au-chin, Feng Sing-hong & Yang Zhong-zhi, *Kexue Tongbao*, 27(1982), 83.
- [5] Lauher, J. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1976), 3219.
- [6] Wade, K., *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, 18(1976), 1.
- [7] Tang Au-chin, Li Qian-shu, *Int. J. Quantum Chem.*, 29(1986), 579.
- [8] Edwin, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983), 2582.
- [9] Gard, E. et al., *J. Organomet. Chem.*, 88(1975), 181.
- [10] Haaland, A., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, a) 15(1979), 267; b) *Acc. Chem. Res.*, 12(1979), 415.
- [11] Haaland, A. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1974, 54.
- [12] Almenningen, A. et al., *J. Organomet. Chem.*, a) 107(1976), 273; b) 149 (1978), 219; c) 173(1979), 293.
- [13] Hedberg, L. and Hedberg, K., *J. Chem. Phys.*, 53(1970), 1228.
- [14] Freyberg, D. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 892.
- [15] Fischer, E. O. et al., *Chem. Ber.*, 96(1963), 1418.
- [16] Keulen, E. K. and Jellinek, J., *J. Organomet. Chem.*, 5(1966), 490.
- [17] Morosin, B., *Acta Crystallogr.*, B30(1974), 838.
- [18] Stayovskii, O. V. and Struchkov, Y. T., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 135(1960), 620.
- [19] Thompson, M. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 102(1980), 2979.
- [20] Tuggle, R. M. and Weaver, D. L., *Inorg. Chem.*, 10(1971), 1504.
- [21] Riley, P. E. and Davis, R. E., *J. Organomet. Chem.*, 113(1976), 157.
- [22] Astruc, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 5445.
- [23] Parker, H. and Lumky, R., *ibid.*, 85(1963), 481.
- [24] Albright, T. A. and Hoffmann, R., *Chem. Ber.*, 111(1978), 1578.
- [25] Schumacher, E. and Taubenest, R., *Helv. Chim. Acta*, 47(1964), 1525.
- [26] Siebert, W. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, a) 19(1980), 746; b) 18(1979), 949; c) 21(1982), 149.
- [27] Herter, W., *Dissertation. Universität Heidelberg*, 1984.
- [28] Siebert, W. et al., *Z. Naturforsch.*, B40(1985), 458.
- [29] Wadepohl, H., Pritzkow, H. and Siebert, W., *Chem. Ber.*, 118(1985), 729.