

# NGHIÊN CỨU SO SÁNH CẤU TRÚC VÀ NĂNG LƯỢNG PHÂN LY LIÊN KẾT CỦA HỆ PHỨC $\text{Ni}(\text{CO})_2$ VỚI PHỐI TỬ TETRYLONE VÀ TETRYLENE BẰNG PHÉP PHÂN TÁCH NĂNG LƯỢNG KẾT HỢP VỚI ORBITAN LIÊN KẾT HÓA TRỊ

**Trần Đức Sỹ**

*Trường Đại học Quảng Bình*

**Dương Tuấn Quang**

*Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế*

**Nguyễn Thị Ái Nhung, Huỳnh Thị Phương Loan**

*Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế*

**Tóm tắt.** Cấu trúc và năng lượng phân ly liên kết Ni-E trong các phức tetrylone  $[(\text{CO})_2\text{Ni}\{E(\text{PH}_3)_2\}]$  (**Ni2-EP2**) và tetrylene  $[(\text{CO})_2\text{Ni}\{NHE_{Me}\}]$  (**Ni2-NHE**) ( $E = \text{C}$  đến  $\text{Pb}$ ) được tính toán tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+ sử dụng phép tách năng lượng kết hợp với orbital liên kết hóa trị (EDA-NOCV). Cấu trúc của phức **Ni2-EP2** cho thấy phối tử tetrylone **EP2** ( $E = \text{C} - \text{Pb}$ ) tạo với phân tử  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  một góc liên kết  $\alpha < 180^\circ$ . Tuy nhiên, cấu trúc của phức **Ni2-NHE** lại cho thấy các phối tử **NHE** ( $E = \text{C}$  đến  $\text{Sn}$ ) tạo với phân tử  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  một góc liên kết  $\alpha = 180^\circ$ , ngoại trừ phối tử **NHPb** tạo góc liên kết  $\alpha = 110,0^\circ$ . Năng lượng phân ly liên kết Ni-E của phức tetrylone- $\text{Ni}(\text{CO})_2$  tăng dần từ phức carbene đến phức silylone, sau đó lại giảm dần từ phức silylone đến phức plumbylone. Trong khi đó, năng lượng phân ly liên kết Ni-E của hệ phức tetrylene- $\text{Ni}(\text{CO})_2$  giảm mạnh: **Ni2-NHC** > **Ni2-NHSi** > **Ni2-NHGe** > **Ni2-NHSn** > **Ni2-NHPb**. Sự khác nhau giữa phức **Ni2-EP2** và **Ni2-NHE** có thể giải thích bởi phối tử tetrylone còn hai cặp electron tự do tại nguyên tử trung tâm E, trong khi tại nguyên tử trung tâm E của phối tử tetrylene chỉ còn một cặp electron tự do.

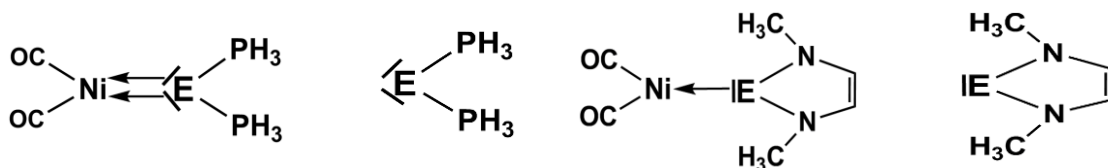
**Từ khóa:** Tetrylone, tetrylene, năng lượng phân ly liên kết.

## 1. MỞ ĐẦU

Trong thời gian gần đây có nhiều nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm về hợp chất carbodiphosphoranes (CDP)  $\{\text{C}(\text{PR}_3)_2\}$  [23-25]. Với cấu trúc khá đặc biệt, hợp chất này đã mở ra những nghiên cứu rất thú vị cho các tính toán bằng thực nghiệm cũng như lý thuyết. CDP thuộc hợp chất cacbon(0) ( $\text{CL}_2$ ), trong đó nguyên tử cacbon giữ lại hai cặp electron và tạo thành liên kết trong hợp chất  $\text{CL}_2$  với hai liên kết cho nhận  $\text{L} \rightarrow \text{C}$  [24, 25]. So sánh với cấu trúc của carbene  $\text{CR}_2$  có một sự khác biệt rõ ràng, đó là việc chỉ tồn tại một cặp electron tự do trên nguyên tử cacbon, hai electron còn lại đã tham gia tạo thành liên kết với nhóm R ( $\text{C}-\text{R}$ ). Mặt khác, tính chất của cacbon(0) thường được so sánh với N-heterocyclic carbene (NHC), cũng là phối tử trong các phức kim loại chuyển tiếp, trong đó nguyên tử cacbon trung tâm chỉ còn một cặp electron để tạo thành liên kết trong hợp chất [10]. Thực tế chỉ ra rằng, cấu trúc hình học và bản chất các liên kết hóa học của phức chất có những thay đổi đáng kể khi các phối tử linh hoạt liên kết

với các hợp chất thích hợp, đồng thời có sự khác biệt lớn về tính chất đặc trưng của các phối tử khi nguyên tử trung tâm mở rộng từ C đến Pb (nhóm 14) [8-15]. Các hợp chất chứa kim loại chuyển tiếp với phối tử tetrylone và tetrylene được xem là các hệ nghiên cứu rất được quan tâm trong những năm gần đây vì tính linh hoạt của chúng trong việc hình thành liên kết trong hệ phức. Do đó, sẽ rất thú vị khi khảo sát và so sánh cấu trúc cũng như trạng thái liên kết của các hệ phức chứa ion kim loại chuyển tiếp, điều này đã được chứng minh bằng các nghiên cứu thực nghiệm trong những năm gần đây [6, 16, 19, 20, 27]. Trong đó đáng chú ý là các hệ phức với phối tử carbene kết hợp với hợp chất kim loại chuyển tiếp như Ni, Pd, ... là chất xúc tác tốt trong nhiều phản ứng hữu cơ khác nhau [18, 21], hay phức Ni(II)-NHC đã được Liu cùng cộng sự tổng hợp từ niken với muối imidazolium trong CH<sub>3</sub>CN và được ứng dụng làm hợp chất trung gian để tổng hợp các phức chất của Pd(II), Pt(II), Co(III), Ru(II) với phối tử NHC cho hiệu suất cao [5]. Bên cạnh đó, một số phức chất cacbon(0) với các kim loại chuyển tiếp cũng đã được tổng hợp, xác định cấu trúc và bản chất liên kết trong phức, ví dụ như các phức (CO)<sub>3</sub>NiC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CO)<sub>2</sub>NiC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [16], hay các phức [CIM-C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Cu, Ag, Au) [6, 19, 20, 27].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi so sánh cấu trúc, năng lượng phân ly liên kết giữa phức chất Ni(CO)<sub>2</sub> với phối tử tetrylone E(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> và tetrylene NHE<sub>Me</sub> ở mức lý thuyết BP86/TZ2P+ như chỉ ra ở Sơ đồ 1. Hy vọng các kết quả nghiên cứu lý thuyết trong bài báo này sẽ đóng góp thêm những hiểu biết cơ bản về phức chất có cấu trúc đặc biệt. Đồng thời, chứng minh tính hiệu quả cũng như vai trò quan trọng của phương pháp tính toán lý thuyết nhằm định hướng cho nghiên cứu thực nghiệm trong việc giải quyết các vấn đề và tìm hiểu các hiện tượng mới trong hóa học.



(a) [(CO)<sub>2</sub>Ni-{E(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**Ni2-EP2**)      (b) E(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**EP2**)      (c) [(CO)<sub>2</sub>Ni-{NHE<sub>Me</sub>}] (**Ni2-NHE**)      (d) NHE<sub>Me</sub> (**NHE**)  
 {NHE<sub>Me</sub>} (**Ni2-NHE**); phối tử {E(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} (**EP2**) và {NHE<sub>Me</sub>} (**NHE**) (E = C, Si, Ge, Sn, Pb).

## 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

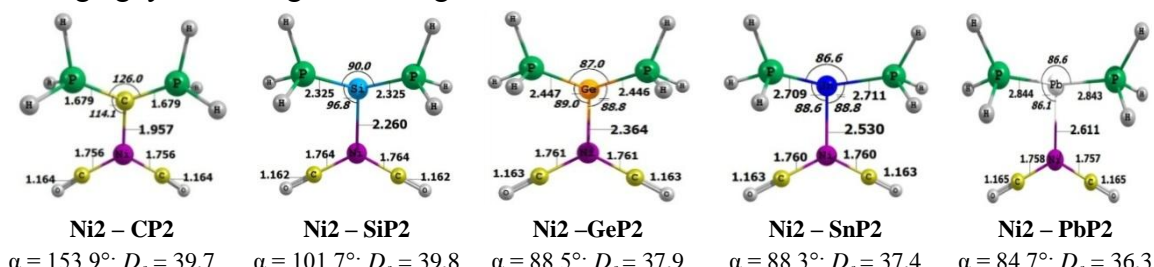
Các phức **Ni2-EP2** và **Ni2-NHE** được tối ưu hóa tại mức BP86 kết hợp với một tập cơ sở “triple-zeta-quality” ứng với định thức Slater (STO) được tăng cường bởi bộ chức năng phân cực và một tương tác lõi độc lập [22], chạy trên phần mềm ADF 2014.01 [26]. Một bộ phụ trợ của *s*, *p*, *d*, *e*, *g* và STO sẽ được sử dụng ứng với mật độ phân tử, đại diện cho Coulomb và thế năng tương quan trao đổi, được xác định một cách chính xác trong mỗi chu kỳ SCF [4]. Hiệu ứng tương đối tích vô hướng sẽ được kết hợp bằng cách áp dụng tại các phép tính gần đúng ZORA [26]. Mức năng lượng

BP86/TZ2P+ được áp dụng để khảo sát trạng thái liên kết của các hệ phức **Ni2-EP2** và **Ni2-NHE** bằng phương pháp phân tích năng lượng phân hủy kết hợp với orbital liên kết hóa học (EDA-NOCV) do phương pháp này có độ chính xác cao và phù hợp cho việc tính toán lý thuyết của các hợp chất có dạng đối xứng C<sub>1</sub> như các hệ phức được chọn. Đồng thời, năng lượng phân ly liên kết  $D_e$  (kcal/mol) (BDE) của liên kết Ni-E trong phức **Ni2-EP2** và **Ni2-NHE** cũng được tính toán bằng chương trình ADF 2014.01 tại mức BP86/TZ2P+.

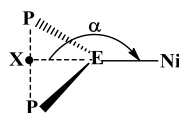
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Cấu trúc của hai hệ phức tetrylone **Ni2-EP2** và tetrylene **Ni2-NHE**

Hình 1 đưa ra kết quả tính toán cấu trúc hình học tối ưu của phức **Ni2-EP2** với E = C đến Pb ở mức BP86/TZ2P+, kèm theo các giá trị về độ dài và góc liên kết. Từ Hình 1 cho thấy độ dài liên kết Ni-E tăng dần từ hệ phức **Ni2-CP2** (1,957 Å) đến hệ phức **Ni2-PbP2** (2,611 Å). Điều này phù hợp với sự tăng dần bán kính của các nguyên tử trong nhóm 14 khi khối lượng nguyên tử tăng dần. Mặt khác, giá trị độ dài liên kết Ni-C trong nghiên cứu này xấp xỉ với độ dài liên kết Ni-C trong phức chất [(CO)<sub>2</sub>Ni-C(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1,952 Å) đã được nhóm nghiên cứu của Frenking báo cáo lý thuyết trong thời gian gần đây [25]. Bên cạnh đó, độ dài liên kết Ni-C trong nghiên cứu này cũng xấp xỉ với độ dài liên kết Ni-C trong phức chất [(CO)<sub>2</sub>Ni-C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1,990 Å) được phân tích X-ray bởi Petz và cộng sự [16]. Kết quả tính toán cấu trúc ở Hình 1 cho thấy phối tử **EP2** đều tạo một góc liên kết < 180° với hợp chất Ni(CO)<sub>2</sub> và góc liên kết càng nhọn hơn khi khối lượng nguyên tử trung tâm E tăng dần.

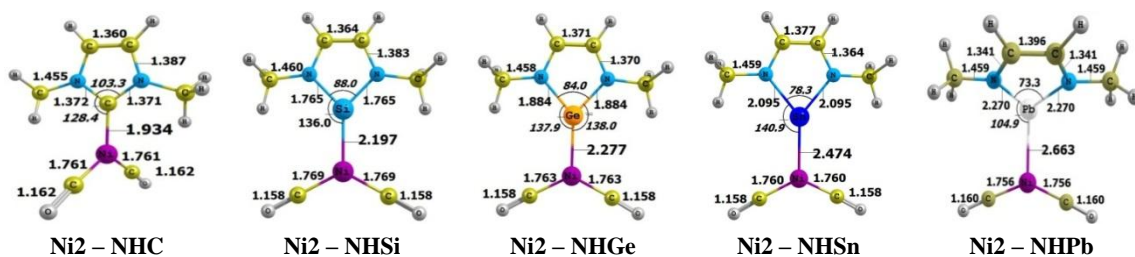


**Hình 1.** Tối ưu hình học phức **Ni2-EP2** với E = C đến Pb tại mức BP86/TZ2P+. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là [°]. Tính BDE,  $D_e$  (kcal/mol) của liên kết (CO)<sub>2</sub>Ni – E(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tại mức BP86/TZ2P+. Góc liên kết ( $\alpha$ ) (bending angles) là góc Ni-E-X với X là trung điểm của P-P:

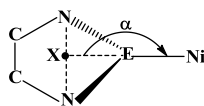


Khi so sánh cấu trúc của hệ phức tetrylene **Ni2-NHE** với hệ phức tetrylone **Ni2-EP2**, chúng tôi nhận thấy có những điểm tương đồng và khác nhau đáng kể. Kết quả tính toán cấu trúc hình học tối ưu của các phức **Ni2-NHE** với E = C đến Pb tại mức BP86/TZ2P+, với các giá trị quan trọng về độ dài và góc liên kết được đưa ra ở Hình 2. Độ dài liên kết Ni-E trong phức chất **Ni2-NHE** tăng dần từ **Ni2-NHC** (1,934 Å) đến

**Ni2-NHPb** (2,663 Å). Lưu ý rằng độ dài liên kết Ni-E được tính toán trong nghiên cứu này không khác nhiều so với các kết quả thực nghiệm gần đây. Ví dụ như, độ dài liên kết Ni-C trong phức **Ni2-NHC** (1,934 Å) xấp xỉ với độ dài liên kết Ni-C trong phức chất [(IMes)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>] (1,983 Å) [7]; [(IAd)Ni(CO)<sub>2</sub>] (1,9528 Å) và [(<sup>t</sup>Bu)Ni(CO)<sub>2</sub>] (IAd: adamantyl, <sup>t</sup>Bu: *tert*-butyl) (1,9569 Å) [17]. Độ dài liên kết Ni-Si trong phức **Ni2-NHSi** (2,197 Å) không ngắn hơn nhiều so với giá trị độ dài liên kết Ni-Si (2,2111 Å) trong phức [(CO)<sub>3</sub>Ni{PhC(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>SiCl}] được Tavčar và cộng sự tổng hợp [3]. Bên cạnh đó, giá trị thực nghiệm đo được độ dài liên kết Ni-Ge trong phức Tetrakis (N,N-dineopentyl-1,3,2-benzodiazagermol-2-ylidene)-nickel(0) [(NRGe)<sub>4</sub>Ni] là 2,2324 Å và 2,2387 Å [2], xấp xỉ độ dài liên kết Ni-Ge trong phức **Ni2-NHGe** (2,277 Å). Kết quả tính toán đưa ra trong Hình 2 cho thấy các phối tử tetrylene **NHE** tạo với Ni(CO)<sub>2</sub> một góc liên kết (end-on)  $\alpha = 180,0^\circ$ , ngoại trừ phối tử **NHPb** trong phức **Ni2-NHPb** tạo góc liên kết  $\alpha = 110,0^\circ$ . Mặt khác, từ Hình 2 dễ dàng thấy cấu trúc của **Ni-NHC** đặc biệt hơn so với các phức trong cùng nhóm, mặt phẳng chứa hai nhóm CO của hợp chất Ni(CO)<sub>2</sub> vuông góc với mặt phẳng chứa phối tử NHC, trong khi các phức **Ni2-NHE** (E = Si đến Pb) thì phối tử **NHE** và hợp chất Ni(CO)<sub>2</sub> đều cùng nằm trong một mặt phẳng. Điều này có thể giải thích do độ dài liên kết Ni-C ngắn nhất so với các phức trong cùng nhóm 14, nên sự ảnh hưởng của hai nhóm CH<sub>3</sub> trên phối tử carbene buộc hai nhóm CO phải xoay để không bị cản trở về mặt không gian. Lưu ý là sự xoay hai nhóm CO không gặp trong các phức tetrylone nguyên do vì phối tử **EP2** kém cồng kềnh hơn nhiều so với phối tử **NHE**, nên ảnh hưởng không gian của phối tử tetrylone gây ra là không đáng kể.



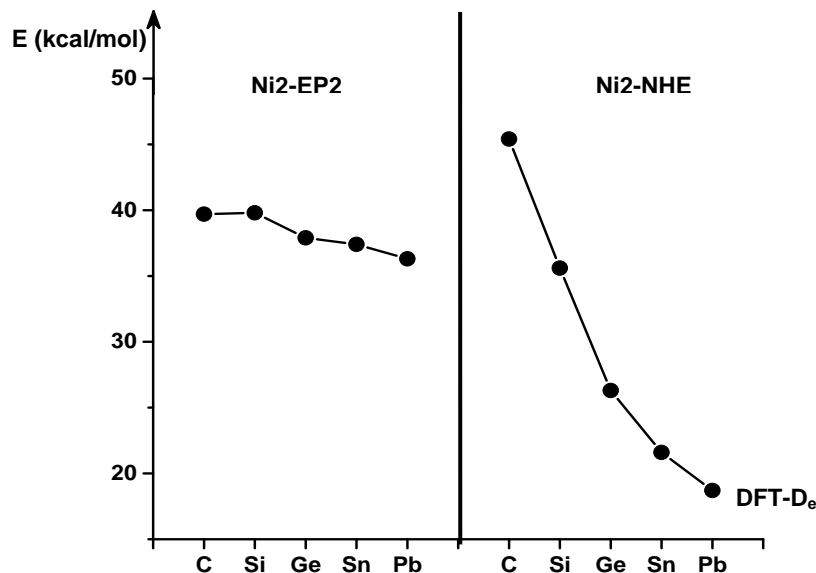
**Hình 2.** Tối ưu hình học phức **Ni2-NHE** với E = C đến Pb tại mức BP86/TZ2P+. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là  $^\circ$ . Tính BDE,  $D_e$  (kcal/mol) của liên kết (CO)<sub>2</sub>Ni – NHE<sub>Me</sub> tại mức BP86/TZ2P+. Góc cong ( $\alpha$ ) (bending angles) là góc Ni-E-X với X là trung điểm của N-N:



### 3.2. Năng lượng phân ly liên kết Ni-E của phức tetrylone **Ni2-EP2** và tetrylene **Ni2-NHE**

Hình 1 và Hình 3 đưa ra kết quả tính toán BDE của liên kết Ni-E trong phức **Ni2-EP2** ở mức BP86/TZ2P+ với xu hướng tương đối thú vị. Cụ thể, BDE của liên kết Ni-E tăng nhẹ từ **Ni2-CP2** ( $D_e = 39,7$  kcal/mol) đến **Ni2-SiP2** ( $D_e = 39,8$  kcal/mol), sau đó

lại giảm nhẹ từ **Ni2-SiP2** đến **Ni2-PbP2** ( $D_e = 36,3$  kcal/mol). Lưu ý rằng giá trị BDE của liên kết Ni-E trong phức **Ni2-CP2** xấp xỉ với giá trị được báo cáo lý thuyết bởi nhóm của Frenking ( $D_e = 38,3$  kcal/mol) gần đây [25]. Bên cạnh đó, Hình 2 và Hình 3 cho thấy giá trị BDE của liên kết Ni-E trong các phức **Ni2-NHE** giảm mạnh theo chiều: **Ni2-NHC** < **Ni2-NHSi** < **Ni2-NHGe** < **Ni2-NHSn** < **Ni2-NHPb**. Giá trị năng lượng phân ly liên kết Ni-C trong phức **Ni2-NHC** ( $D_e = 45,4$  kcal/mol) không có sự khác biệt nhiều so với kết quả tính toán DFT- $D_e$  trong các nghiên cứu trước đây, ví dụ như phức  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{-NHC}_\text{H}]$  đã được tính toán bởi Frenking ( $D_e = 43,3$  kcal/mol) [25] và tiếp đến Guha ( $D_e = 42,0$  kcal/mol) cho phức  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{-NHC}_\text{Me}]$  [1], và S. P. Nolan trong phức  $[(\text{IAd})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  ( $D_e = 43 \pm 3$  kcal/mol) [17]. Từ kết quả tính toán cho thấy liên kết Ni-NHC<sub>Me</sub> trong **Ni2-NHC** là liên kết mạnh nhất trong khi các hệ nặng hơn **Ni2-NHE** (E = Si đến Pb) có liên kết yếu hơn và không có sự khác biệt nhiều so với kết quả tính toán DFT- $D_e$  trong các nghiên cứu trước đây [8-10]. Qua Hình 3 có thể thấy rằng, độ bền các liên kết Ni-E trong phức **Ni2-EP2** ổn định hơn còn trong phức chất **Ni2-NHE** thì giảm nhanh khi tăng khối lượng nguyên tử của E, mặc dù độ dài liên kết Ni-E đều cùng tăng khi đi từ C đến Pb. Sự khác nhau giữa phức của tetrylone và tetrylene với  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  có thể giải thích bởi phối tử tetrylone còn hai cặp electron tự do tại nguyên tử trung tâm E, trong khi tại nguyên tử trung tâm E của phối tử tetrylene chỉ còn một cặp electron tự do.



**Hình 3.** Năng lượng phân ly liên kết  $D_e$  (kcal/mol) tại mức BP86/TZ2P+ của phức tetrylone **Ni2-EP2** và tetrylene **Ni2-NHE** với E = C đến Pb.

#### 4. KẾT LUẬN

Cấu trúc của phức **Ni2-EP2** cho thấy phối tử **CP2** tạo với phân tử  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  một góc liên kết (side-on)  $\alpha = 153,9^\circ$  và góc liên kết  $\alpha$  càng nhọn hơn khi nguyên tử khối

của E càng lớn. Tuy nhiên, cấu trúc của phức **Ni2-NHE** cho thấy các phối tử NHE tạo với phân tử  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  một góc liên kết  $\alpha = 180^\circ$ , ngoại trừ phức **Ni2-NHPb** tạo góc liên kết  $\alpha = 110,0^\circ$ . Năng lượng phân ly liên kết Ni-E của phức tetrylone- $\text{Ni}(\text{CO})_2$  tăng dần từ phức carbene đến phức silylone, nhưng sau đó lại giảm dần từ phức silylone đến phức plumbylone. Trong khi đó, năng lượng phân ly liên kết Ni-E của hệ phức tetrylene- $\text{Ni}(\text{CO})_2$  giảm mạnh theo chiều hướng: **Ni2-NHC** > **Ni2-NHSi** > **Ni2-NHGe** > **Ni2-NHSn** > **Ni2-NHPb**. Sự khác nhau giữa phức tetrylone và tetrylene với  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  có thể giải thích bởi phối tử tetrylone còn hai cặp electron tự do tại nguyên tử trung tâm E, trong khi tại nguyên tử trung tâm E của phối tử tetrylene chỉ còn một cặp electron tự do. Các kết quả tính toán lý thuyết trong nghiên cứu này sẽ góp phần tạo thêm một tập cơ sở dữ liệu đầy đủ về hai họ phối tử tetrylone và tetrylene góp phần định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai.

**LỜI CẢM ƠN:** Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Quảng Bình thông qua đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở, mã số: CS.03.2016.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.K. Guha, A.K. Phukan (2012), "Do Carbenes Have a "Hidden" Carbon(0) Character? Revisiting the Electronic Structure of 2,2'-Bipyridyl Carbene", *Chem. Eur. J.*, (18) 4419-4425.
- [2] Farman Ullah, Olaf Kühn, Gabor Bajor, Tamas Veszprémi, Peter G. Jones, and Joachim Heinicke (2008), "Transition Metal Complexes of N-Heterocyclic Germylenes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009(2), 221-229.
- [3] Gašper Tavčar, Sakya S. Sen, Ramachandran Azhakar, Andrea Thorn, and Herbert W. Roesky (2010), "Facile Syntheses of Silylene Nickel Carbonyl Complexes from Lewis Base Stabilized Chlorosilylenes", *Inorg. Chem.*, 49( 21), 10199-10202.
- [4] Krijn J., Baerends E. J. (1984), *Fit Functions in the HFS-Method, Internal Report (in Dutch)*, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands.
- [5] Liu B., Liu X., Chen C., Chen C., Chen W. (2012), "Carbene Transfer Reactivities of Nickel(II)-N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Applications in the Synthesis of Metal-NHC Complexes", *Organometallics*, 31, 282-288.
- [6] Müller G., Krüger K., Zybille C. E., Schmidbaur H. (1986), "(Hexaphenylcarbodiphosphorane)copper(I) chloride: A Mononuclear Organocopper Complex", *Acta Cryst.*, C42, 1141-1144.
- [7] Natalie M. Scott, Hervé Clavier, Parisa Mahjoor, Edwin D. Stevens, and Steven P. Nolan (2008), "Synthetic, Structural, and Thermochemical Studies of N-Heterocyclic Carbene (NHC) and Tertiary Phosphine Ligands in the  $[(\text{L})_2\text{Ni}(\text{CO})_2](\text{L PR}_3, \text{NHC})$  System", *Organometallics*, 27, 3181-3186.
- [8] Nguyen T. A. N. (2014), "Transition metal complexes of NHE ligands  $[(\text{CO})_4\{-\text{NHE}\}]$  with E = C-Pb as tracers in environmental study: structures, energies and natural bond orbital of molecular interaction", *Journal of Vietnamese Environment*, 6, 149-154.

- [9] Nguyen T. A. N., et al. (2015), "Structures, Energies, and Bonding Analysis of Monoaurated Complexes with N-Heterocyclic Carbene and Analogues", *ASEAN J. Sc. Technol. Dev.*, 32, 1-15.
- [10] Nguyen T. A. N., Frenking G. (2012), "Transition-Metal Complexes of Tetrylones  $[(CO)_5W-E(PPh_3)_2]$  and Tetrylenes  $[(CO)_5W-NHE]$  ( $E=C-Pb$ ): A Theoretical Study", *Chem. Eur. J.*, (18) 12733-12748.
- [11] Nguyen T. A. N., Frenking G. (2013), "Structure and bonding of tetrylone complexes  $[(CO)_4W\{E(PPh_3)_2\}]$  ( $E = C-Pb$ )", *Mol. Phys.*, (111) 2640-2646.
- [12] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L., Tran T. H., Duong T. Q., Dang T. H., Pham V. T. (2015), "Differences and Similarities of Structures, Bond Dissociation Energy, and Molecular Orbitals of Borane Complexes with Tetrylone and Tetrylene Ligands: Do Divalent Tetrylenes(II) Have Hidden Divalent Tetrylones(0) Chemistry Character?" *Malaysian Journal of Chemistry*, 17(1), 45-57.
- [13] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L., Duong T. Q., Tran D. S., and Pham V. T. (2014), "Comparison of density functional theory calculations for energy and structural differences between ligands  $E(PH_3)_2$  and  $NHE_{Me}$  of tungsten pentacarbonyl complexes ( $E = C, Si, Ge, Sn, Pb$ )", *Vietnam Journal of Chemistry*, 52(5), 602-609.
- [14] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L., Duong T. Q., and Pham V. T. (2014), "Natural bond orbital analysis of molecular interactions: Theoretical study of  $W(CO)_5$  complexes with  $E(PH_3)_2$  and  $NHE_{Me}$  ligands ( $E = C-Pb$ )", *Vietnam Journal of Chemistry*, 52(5), 576-583.
- [15] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L., Pham V. T. (2014), "Quantum chemical investigation for structures and bonding analysis of molybdenum tetracarbonyl complexes with N-heterocyclic carbene and analogues: helpful information for plant biology research", *Journal of Vietnamese Environment*, 6, 142-149.
- [16] Petz W., Weller F., Uddin J., Frenking G. (1999), "Reaction of Carbodiphosphorane  $Ph_3PCPPh_3$  with  $Ni(CO)_4$ . Experimental and Theoretical Study of the Structures and Properties of  $(CO)_3NiC(PPh_3)_2$  and  $(CO)_2NiC(PPh_3)_2$ ", *Organometallics*, (18) 619-626.
- [17] Reto Dorta, Edwin D. Stevens, Carl D. Hoff, and Steven P. Nolan (2003), "Stable, Three-Coordinate  $Ni(CO)_2(NHC)$  ( $NHC=N$ -Heterocyclic Carbene) Complexes Enabling the Determination of Ni NHC Bond Energies", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10490-10491
- [18] Schaub T., Backes M., Radius U. (2006), *Organometallics*, 25, 4196-4206.
- [19] Schmidbaur H., Zybille C. E., Müller G., Krüger C. (1983), "Münzmetall-Komplexe von Hexaphenylcarbodiphosphoran-Organometallverbindungen mit der Koordinationszahl 2", *Angew. Chem*, 95(9), 753-755.
- [20] Schmidbaur H., Zybille C. E., Müller G., Krüger C. (1983), "Coinage Metal Complexes of Hexaphenylcarbodiphosphorane-Organometallic Compounds with Coordination Number 2", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22(9), 729-730.
- [21] Scott N. M., Clavier H., Mahjoor P., Stevens E. D., Nolan S. P. (2008), *Organometallics*, 27, 3181-3186.
- [22] Snijders J. G., Baerends E. J., Vernooijs P. (1981), "Roothaan-Hartree-Fock-Slater Atomic Wave Functions. Single-Zeta, Double-Zeta, and Extended Slater-Type Basis Sets for  $^{87}Fr$ - $^{103}Lr$ ", *Atomic Data and Nuclear Data tables*, 26, 483-509.
- [23] Tonner R., Frenking G. (2008), "Are carbodiphosphoranes better ligands than N-heterocyclic carbenes for Grubb's catalysts?", *Chem. Commun.*, 1584-1586.

- [24] Tonner R., Frenking G. (2008), “Divalent Carbon(0) Chemistry, Part 1: Parent Compounds”, *Chem. Eur. J.*, 14, 3260.
- [25] Tonner R., Frenking G. (2008), “Divalent Carbon(0) Chemistry, Part 2: Protonation and Complexes with Main Group and Transition Metal Lewis Acids”, *Chem. Eur. J.*, 14, 3273-3289.
- [26] Velde G. te, Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., Gisbergen S. J. A. van, Snijders J. G., Ziegler T. (2001), “Chemistry with ADF”, *Journal of Computational Chemistry*, 22(9), 931-967.
- [27] Vicente J., Singhal A. R., Jones P. G. (2002), “New Ylide-, Alkynyl-, and Mixed Alkynyl/Ylide Gold(I) Complexes”, *Organometallics*, 21(26), 5887-5890.

## A COMPARISON STUDY FOR STRUCTURES AND BOND DISSOCIATION ENERGY BETWEEN TETRYLONE AND TETRYLENE LIGANDS OF $\text{Ni}(\text{CO})_2$ COMPLEXES USING ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS WITH NATURAL ORBITAL FOR CHEMICAL VALENCE

**Abstract.** Quantum chemical calculations at the gradient-corrected (BP86) density functional calculations with TZ2P+ basis set were carried out for complexes tetrylones  $[(\text{CO})_2\text{Ni}\{E(\text{PH}_3)_2\}]$  (**Ni2-EP2**) and tetrylenes (**Ni2-NHE**) when  $E = \text{C}$  to  $\text{Pb}$ . The calculated equilibrium structures of tetrylone complexes **Ni2-EP2** showed that all ligands **EP2** were bonded in a tilted orientation relative to the fragment  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ . Unlike the structures of tetrylone complexes, the structures of tetrylene complexes **Ni2-NHE** have the NHE ligands ( $E = \text{C}$  to  $\text{Sn}$ ) bonded in a head-on way to the  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  fragment, except the **Ni2-PbP2** has a side-on bonded ligand **PbP2** with the bending angle,  $\alpha = 110,0^\circ$ . The calculated bond dissociation energies (BDE) suggest that the Ni-tetrylone ligands bond strength slightly increases from the carbene to the silylone, then slightly decreases from the silylone to the plumbylone. The BDE for the  $(\text{CO})_2\text{Ni-NHE}_{\text{Me}}$  bonds is **Ni2-NHC** > **Ni2-NHSi** > **Ni2-NHGe** > **Ni2-NHSn** > **Ni2-NHPb**. The differences between **Ni2-EP2** and **Ni2-NHE** can be mainly explained that the tetrylones  $\{E(\text{PH}_3)_2\}$  have two lone pair orbitals available for donation while the tetrylenes  $\{\text{NHE}_{\text{Me}}\}$  only retains one lone pair at central atom E for donation.

**Keywords:** Tetrylone, tetrylene, bond dissociation energy.