

含氯希土单酞菁配合物的分子构型 及其电子结构

李振祥 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所)

徐光宪 黎乐民

(北京大学化学系)

本文用 INDO 方法研究了含氯希土单酞菁配合物— $\text{Ln}(\text{III})\text{PcCl}$ 的几何构型及其电子结构。结果表明, 在 LnPcCl 中, Ln 位于酞菁平面外的中心轴上。 LnPcCl 具有符合 $4n+2$ 规则的 π 型电子结构特点。对于不同希土, 十六轮烯型骨架电子结构及其 π 分子轨道能级分布基本相似。 $4f$ 能级随原子序数变化呈现两个极大。低空 π^* 轨道中间镶嵌着若干以 $5d$ 、 $6p$ 等为主体成分分子轨道。金属原子的电荷值主要取决于 $5d$ 轨道上的电子密度。中希土与配体键的共价性大于轻、重希土的。在共价成键中, $5d$ 轨道的贡献是主要的, $6p$ 和 $6s$ 次之, $4f$ 轨道基本上是定域的, 而且重希土的定域性比轻希土的更高些。

关键词: 希土 酞菁配合物 分子构型 电子结构 化学键

前言

希土酞菁配合物是一类具有半导体、电致显色和催化等多种功能性质的化合物。自六十年代问世以来, 一直受到人们的密切关注。已对它们的合成及其性质进行了大量研究工作^[1], 但含氯 1:1 的希土酞菁配合物由于合成困难无法得到单晶, 尤其轻希土尚不能制得肯定的配位产物, 其结构至今未见报道。我们实验室合成了一系列 LnPcCl ($\text{Ln} = \text{Er} \sim \text{Lu}$) 配合物。本文用量子化学计算方法研究了一系列含氯希土单酞菁配合物的分子构型, 讨论了它们的电子结构和化学键性质。

方法与模型

本文使用的 INDO 方法和计算参数见文献[2]。酞菁的几何参数参照文献[3]。希土原子与氯原子之间的键长取自文献[4]。使用简化型酞菁⁵。在 M-160 计算机上进行计算。

结果与讨论

1. LnPcCl 的分子构型和稳定性

关于过渡金属(II)酞菁配合物的分子构型是平面型^{6,7}还是锥型⁸, 说法不一。这种构

型差别可能跟金属离子半径有关。至于 1:1 的希土(III)酞菁配合物, 由于难以合成, 很少见诸文献报道。我们实验室已合成了一系列这类化合物, 如 LnPcAc_2H (Ac^- 为醋酸根) 和 LnPcCl , 目前尚未得到单晶, 因而其确切结构尚不清楚。我们试图用量子化学计算方法了解其可能的结构。结果表明, 稳定构型时, LnPcCl 中 Ln 突出在酞菁平面外的中心轴上(图 1)。配合物具有 C_{2v} 点群对称性。随着原子序数减小, Ln 离开酞菁平面的距离逐渐增大(表 1)。同时, LnPcCl 的总能量升高(图 2), 而配位反应前后的总能量差降低(表 2), 表明配合物的稳定性降低。这与实验结果吻合。我们在实验中发现, 对于重希土, 这类配合物能够合成, 而轻希土几乎不能得到希望的产物。产率随离子半径增大而明显降低^[9]。

表 1 稳定构型时, LnPcCl 中 Ln 离开酞菁平面的距离 h_0

Table 1 At Stable Configuration, Distance h_0 from Ln to the Plane of Phthalocyanine in LnPcCl

Ln	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Lu
$h_0, \text{\AA}$	2.3	2.0	1.9	1.83	1.78	1.7	1.5
$-E, \text{a.u.}$	195.033	205.981	216.021	230.948	250.758	276.531	335.426

表 2 LnPcCl 配位前后的总能量差, ΔE

Table 2 Total Energy Differences, ΔE , after and before Coordination for LnPcCl

Ln	La	Nd	Gd	Er	Lu
ΔE^*	-0.881	3.182	8.208	3.271	3.360

* $\Delta E = \sum E_f - \sum E_i$, E_f —energy of product,

E_i —energy of reactant[†]

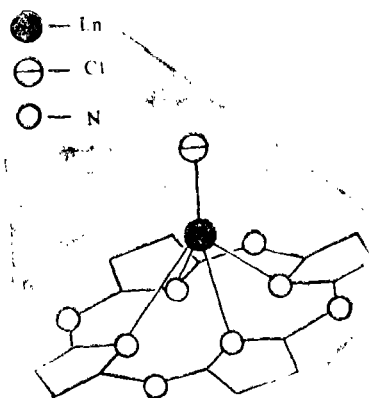


图 1 LnPcCl 的分子构型

Fig. 1 Molecular configuration of LnPcCl

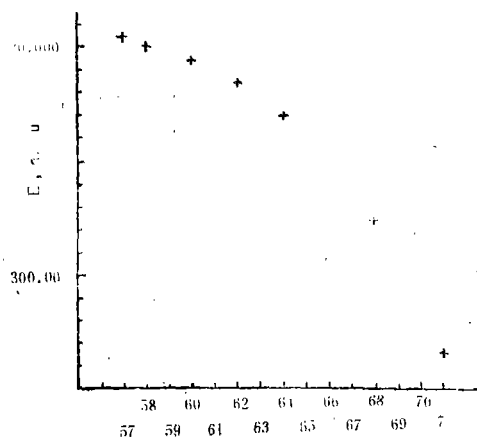


图 2 LnPcCl 的分子总能量与原子序数(Z) 之间的关系

Fig. 2 The correlation between total energy of LnPcCl and atomic number(Z)

2. LnPcCl 的电子结构和轨道性质

配合物的性质与其微观电子结构,尤其是前沿轨道的特性有关。LuPcCl 的 HOMO 和 LUMO 呈 π 型轨道特征^[6]。这可能成为决定希土酞菁配合物若干宏观性质的微观结构基础。希土酞菁配合物的基本结构特点是酞菁的八个氮原子和内圈的八个碳原子的 p_z 轨道形成十六轮烯型骨架结构^[6],这种结构在配位前后基本保持不变。酞菁(简化型)的八个氮原子和16个碳原子各有一个 P_z 轨道,可组合出24个 π 分子轨道,其中有13个成键 π 分子轨道,为26个 π 电子占据着。这符合 $4n+2$ 规则。酞菁与希土配位后,依然保留13个成键 π 分子轨道。不同希土的酞菁配合物的 π 分子能级分布基本相似,它们的前沿轨道均呈现 π 键性质。这预示了各种希土酞菁配合物会具有大体相似的性质,例如,它们在紫外可见区具有相似的吸收光谱,属 $\pi-\pi^*$ 跃迁。由表 3 可以看到,随着原子序数的增大,配合物的 LUMO 和 HOMO 的能量间隙逐渐增大,其 $\pi-\pi^*$ 跃迁应向高能方向移动。这与实验相符,希土酞菁配合物的可见光谱的吸收最大($\sim 670\text{nm}$)随着原子序数的增大而向高频方向移动^[10]。

在配体场作用下,原来简并的 $4f$ 轨道发生劈裂。 $4f$ 轨道的能量随原子序数不是单调下降,而是先下降,后上升,又下降,呈现两个极大。

表 3 LnPcCl 的 LUMO、HOMO 及其间隙(a.u.)

Table 3 LUMO, HOMO and Their Gaps(a.u.) of LnPcCl

Ln	LUMO	HOMO	间 隙 gaps
Ce	0.00810	-0.23565	0.24375
Nd	0.00537	-0.23837	0.24374
Sm	0.00075	-0.24511	0.24586
Gd	-0.00087	-0.24731	0.24694
Dy	0.00016	-0.24806	0.24790
Er	-0.00066	-0.24884	0.24818
Lu	-0.00361	-0.25288	0.24927

在希土酞菁配合物分子的低空 π^* 轨道中镶嵌着若干以希土原子轨道($5d, 6p$)为主体成分分子轨道。可见除了 $\pi-\pi^*$ 跃迁外,尚可发生 L(配体,下同) $\rightarrow$ Ln 荷移跃迁,后者能量比前者高。荷移跃迁能量随原子序数增大而增大。这是由于随离子半径减小,配位场的作用加强。从酞菁到其希土配合物,电子结构的主要变化是在低激发分子轨道中包含了相当的以希土的 $5d, 6p$ 轨道为主体的分子轨道,这可能是希土酞菁配合物具有不同于酞菁的特异性质的结构原因。配位以后,酞菁的前沿轨道(HOMO 和 LUMO)的组成和性质几乎不变,这可能是希土酞菁配合物和酞菁具有某些相似性质的结构原因。

由 LnPcCl 中 Ln 的电子组态(表 4)可知,原来空的 $6p$ 轨道已布有半个电子左右,它已和配体轨道重迭成键。随原子序数增大,Ln 各亚层上的电子分布表现不同变化。 $6s$ 层上的电子密度先降低后增大; $6p$ 为一致增大; $5d$ 则先增大后降低,中间(Gd处)呈现最大值。这些变化趋向跟各亚层的电负性和价轨道电离势^[2]的变化有关。电负性和价轨道电离势标志着原子得失电子的能力。Ln $5d$ 的电子密度及其变化最大。亚层轨道特性一定程度上决定了希土化合物的化学活性,例如,催化活性与希土元素 $5d$ 轨道的性质有着密切关系^[1],高电负

性的 $5d$ 轨道接受电子能力大, 催化活性高。各亚层中, $4f$ 轨道的电子密度变化最小, 无明显变化。说明 $4f$ 轨道基本上是定域的。 $4f$ 轨道上的电子数增量 $\Delta(4f)$ (表 4) 随原子序数增大而减小。表明, 轻希土 $4f$ 轨道的弥散性相对于重希土要来得大, 这与电子云扩展效应随原子序数增大而减弱^[12] 的结论一致。

表 4 LnPcCl 中 Ln 的电子组态

Table 4 Electron Configuration of Ln in LnPcCl

Ln	6s	6p	5d	4f	$\Delta(4f)$
La	0.26706	0.45960	1.37167	0.00168	0.00168
Ce	0.27578	0.47530	1.45036	1.00115	0.00115
Nd	0.27453	0.49180	1.49947	3.00046	0.00046
Sm	0.29194	0.51524	1.58513	5.00033	0.00033
Gd	0.28338	0.52992	1.63935	7.00011	0.00011
Dy	0.32172	0.54162	1.48210	9.00005	0.00005
Er	0.34199	0.55493	1.41427	11.00004	0.00004
Lu	0.41454	0.60677	1.24976	14.00000	0.00000

3. LnPcCl 的电荷分布和化学键性质

在稳定构型的 LnPcCl 配合物系列中, 两端希土原子(La和Lu)上的净电荷最高, 中间(Gd)的最低(表 5)。结合表 4 并考虑到各亚层的电负性, 看来这种电荷分布主要与 $5d$ 轨道的电子密度有关, Ln 与 L 之间的电荷差(表 6)是两端的最大, 中间的最小。原子间的化学键的性质跟它们之间的电荷差有密切关系。电荷差越小, 共价性越强, 反之亦然。因此, 在 LnPcCl 系列中, 两端的轻希土和重希土的 Ln-N 和 Ln-Cl 键的共价性较弱, 中间的共价性较强。

表 5 LnPcCl 的电荷(a.u.)分布

Table 5 Charge Distribution of LnPcCl

	Ln	N		C		H	Cl
		内圈 interior lane	外圈 outer lane	N-C-N	C=C(外) (outer)		
LaPcCl	0.900	-0.307	-0.235~-0.244	0.269~0.285	-0.132~-0.116	0.027~0.032	-0.180
CePcCl	0.797	-0.383	-0.341~-0.348	0.381~0.397	-0.146~-0.132	0.033~0.038	-0.168
NdPcCl	0.657	-0.360	-0.340~-0.333	0.378~0.394	-0.142~-0.128	0.035~0.038	-0.173
SmPcCl	0.607	-0.351	-0.337~-0.330	0.377~0.392	-0.140~-0.126	0.035~0.040	-0.177
GdPcCl	0.547	-0.341	-0.334~-0.327	0.375~0.391	-0.138~-0.125	0.036~0.040	-0.175
DyPcCl	0.655	-0.359	-0.337~-0.328	0.377~0.392	-0.138~-0.125	0.035~0.040	-0.212
ErPcCl	0.689	-0.364	-0.335~-0.327	0.376~0.391	-0.138~-0.124	0.035~0.040	-0.235
KuPcCl	0.729	-0.377	-0.334~-0.325	0.382~0.397	-0.135~-0.123	0.036~0.041	-0.294

电荷分布数据表明, LnPcCl 中酞菁环的四个中心氮原子的电荷完全相同, 而且与四个桥氮的电荷接近, 这与酞菁配合物 XPS 中 N_{1s} 结合能呈现单一谱峰的实验结果符合^[13]。

随着离子半径增大, LnPcCl 中的 Ln-N 键级降低, 键强度减弱, 这与轻希土比重希土

表6 LnPcCl 中 Ln 与 L 之间的电荷差
Table 6 Charge Difference between Ln and Ligand Atom in LnPcCl

化合物 Compounds	Ln 与 L 之间的电荷差 charge difference between Ln and	
	Ln-N	Ln-Cl
LaPcCl	1.207	1.080
CePcCl	1.180	0.965
NdPcCl	1.017	0.830
SmPcCl	0.953	0.734
GdPcCl	0.338	0.722
DyPcCl	1.014	0.867
ErPcCl	1.053	1.924
LuPcCl	1.106	1.023

的酞菁配合物较难合成的实验现象吻合。与电子组态的数据相类似,各亚层中的键级以 5d 的最大,其次是 6p 和 6s, 4f 最小。因此,在共价成键中,5d 轨道的贡献是主要的,6p 和 6s 次之,4f 甚微,基本上是定域的。轻稀土 4f-N 和 4f-Cl 的键级小于重稀土的,可达 1—2 个数量级,再次指出 4f 轨道电子云扩展效应在 Nd 以后随原子序数增大而越来越弱的趋势^[12]。Ln-Cl 的键级大于 Ln-N 的,说明在 LnPcCl 中前者键合强于后者以及前者的共价性大于后者的。

参 考 文 献

- [1] Kasuga, K. and Tsutsui, M., *Coord. Chem. Rev.*, 32, 67 (1980).
- [2] 任镜清、黎乐民、王秀珍、徐光宪, 北京大学学报(自然科学版), (3), 30, 49(1982).
- [3] Robertson, J. M., *J. Chem. Soc.*, 615(1935); 219(1936).
- [4] Красноб, К. С., Гирцеба, Н. И., Гирцеб, Г. В., Ж. Структ. Хим., 17, 667 (1976).
- [5] 李振洋、倪嘉缙、黎乐民、徐光宪, 分子科学与化学研究, 4, 231 (1984).
- [6] Lever, A. B. P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7, 27 (1965).
- [7] Muthur, S. C. and Singh, J., *Intern. J. Quantum Chem.*, 6, 57 (1972).
- [8] Hamann, C. et al., Ger.(East) 142629; *C. A.*, 94 113326v.
- [9] Yamana, M., *Res. Rep. Tokyo Denki Univ.*, 25, 39 (1977); *C. A.*, 89, 172799w; *Nippon Kagaku Kaishi*, (1), 144 (1977).
- [10] Кирин, И. С., Москалеб, П. Н., Макашев, Ю. А., Ж. Неорг. Хим., 12, 707 (1967).
- [11] 潘恩黎、扈晶余、邹昌玉, 高分子通讯, (2), 125(1985).
- [12] Jørgensen, C. K., *Struct. Bond.*, 22, 60 (1975).
- [13] Kasuga, K., Tsutsui, M., Petterson, R. C., Tatsumi, K., Opdenbosch, N. V., Pepe, G., and Meyer, E. F. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4835(1980).

STUDY ON MOLECULAR CONFIGURATION AND ELECTRONIC STRUCTURE OF Ln(III)PcCl COMPLEXES

Li Zhenxiang Ni Jiazuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Xu Guangxian Li Lemin

(Department of Chemistry, Beijing University)

The geometric configurations and electronic structures of Ln(III)PcCl complexes have been studied by INDO calculation. The results show that Ln(III) ions are located at the axes of the phthalocyanine planes. LnPcCl has a character of π electronic structure that obeys the rule of " $4n+2$ ". The electronic structure and π MO level distribution of 16-annulene frame are essentially similar for various rare earth elements. The change of Ln 4f levels shows two maxima as atomic number of rare earth elements increases. Some antibonding MOs in which constituents of 5d, 6p and 6s are dominant inserted in lower vacant π^* MOs. The charge on metal atom for the complexes depends on valent electron density of its 5d orbitals. The covalency of bond between Ln and ligand in the complexes of medium rare earths is larger than that of light and heavy ones. The covalent bonding is mainly due to the participation of 5d, and a lesser extent, 6p and 6s. The 4f orbitals are essentially localized. The delocalizability of 4f orbitals of light rare earth element is larger than that of heavy one.

Keywords rare earth phthalocyanine complex molecular configuration electronic structure chemical bond