

研究简报

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ 配合物的电子结构研究

李振详 陈文启 倪嘉缙

徐光宪 任镜清

(中国科学院长春应用化学研究所)

(北京大学化学系)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ 配合物是带有离子性的共价化合物, 易通过氯桥形成二聚物。讨论了配位活化与电子结构的关系及化学键性质。

关键词: 钕 环戊二烯 配合物 电子结构

二茂铁问世后, 制备环戊二烯基稀土氯化物引起兴趣, 已经合成一系列重稀土化合物^[1]。由于歧化及配位不饱和等原因, 二环戊二烯基轻稀土氯化物长期未能合成。不久前作者之一用 $\text{NdCl}_3\cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ 和环戊二烯钠在四氢呋喃中成功地合成了 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8]_2$ 配合物并完成了X光结构分析^[2]。本文用INDO方法研究了该配合物的化学键性质与配位活性。

方法与参数

使用的计算程序及参数见文献[3]。配合物的几何参数取自文献*。为便于计算和讨论二聚机制, 只取二聚物的一半, 其骨架结构见图1。

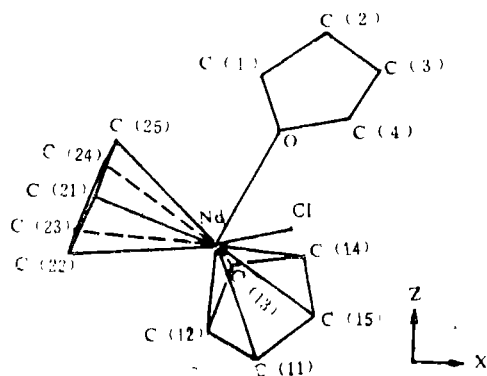


图1 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ 的骨架结构

Fig. 1 Skeleton structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$

本文于1986年6月30日收到。

* 待另发表

结果与讨论

一、配合物的分子轨道性质及分组

$(\eta^5-C_5H_5)_2NdCl \cdot OC_4H_8$ 分子轨道的基本特征是已占轨道 (除以 $4f$ 为主体的外) 均以配体成分为主, HOMO 及其邻近的已占轨道为环戊二烯基(C_p)的 π 电子及氯的 $3p$ 孤对电子占据; 低空轨道则以铈的原子轨道成分为主。与文献结果^[4-8]一致。48 个 α 自旋已占分子轨道按性质可分为九组 (见表 1)。第一组 8 个, 第二、三组各 3 个轨

表 1 $(\eta^5-C_5H_5)_2NdCl \cdot OC_4H_8$ 的分子轨道性质及分组

Table 1 Character and Grouping of Molecular Orbital for $(\eta^5-C_5H_5)_2NdCl \cdot OC_4H_8$

group	No of M.O.	- E, Hartree	orbital character	Nd, %
1	1, 4, 5, 10—12, 21, 27	2.999—3.584	C-H(THF)	0.08—5.07
2	19, 24, 37	0.987—0.491	C-C(THF)	1.85—3.14
3	25, 33, 36	0.671—0.506	C-O, O_{2p} THF)	0.92—3.07
4	20	0.908	Nd—Cl	11.60
5	30	0.557	Nd←O	4.21
6	2, 3, 13, 15, 32, 34, 38, 30—40	2.764—0.467	C-C σ (Cp)	0.60—6.12
7	6—9, 14, 16—18, 31, 41	1.764—0.456	C-H(Cp)	0.65—4.02
8	22, 23, 42—48	0.860—0.341	C-C π (Cp), Cl3p	2.26—11.27
9	26, 28, 29	0.694—0.572	Nd4f	>99.42

道, 分别相应于四氢呋喃的 8 个 C-H 键, 3 个 C-C 键和两个 C-O 键及氧的孤对电子; 第四、五组各一个轨道, 相应于 Nd-Cl 键和 Nd←O 配键; 第六、七组各十个轨道, 相应于环戊二烯的十个 C-C σ 键和十个 C-H 键; 第八组 9 个轨道, 相应于两个环戊二烯基中和 Nd 原子形成化学键的六个 C-C π 键和三对氯的孤对电子; 第九组 3 个轨道, 对应于 3 个 $4f$ 轨道, 其中 $4f$ 成分高达 99.4% 以上, 说明 $4f$ 电子基本上是定域的。由于配体场的作用, $4f$ 能级发生了劈裂。

由于正则轨道的离域性质, 第八组中的前沿区域的分子轨道中 C 和 Cl 的原子轨道成分有相当程度的混合。HOMO 含有相当大的 Cl3p 成分, LUMO 又由 Nd5d 组成, 而且 Nd 的配位数及空间堆积未达饱和, 因此 $(\eta^5-C_5H_5)_2NdCl \cdot OC_4H_8$ 易通过氯原子的桥联生成二聚物^[7]。

二、配合物的电荷分布

由表 2 可以看到, 由于配位, 有 1.73、0.319 和 0.636 个电子分别以两个环戊二烯基、氯离子和四氢呋喃转移到铈离子上, 使配合物中金属和配体之间的化学键具有相当程度的共价性。Nd 的电子组态为 $(6S)^{0.307}(6P)^{0.512}(5d)^{1.864}(4f)^{3.001}$, 可见 $5d$ 与配体重迭大, $4f$ 基本不重叠。与 $NdCl_3$ 比较, 配合物中 Nd 和 Cl 上的电子密度较高, 这已为 XPS 的实验结果所证实^[9]。

表2 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ 的电荷分布*(e)
Table 2 Charge Distribution of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$

atom	charge
Nd	0.316 (0.742) ^(*)
Cl	-0.364 (-0.208) ^(*)
O	-0.232 (-0.192)
C(THF)	-0.111~-0.229 (-0.080~-0.100)
H(THF)	0.023~0.064 (0.003~0.036)
C(Cp)	-0.058 (-0.159)
H(Cp)	0.031 (-0.041)

figures in parentheses stand for charges of atoms in NdCl_3 , cyclopentadienyl anion and THF

三、配合物的化学键性质与配位活化

表3的Mulliken键级说明, 铈与配体重迭成键以5d贡献最大, 6P和6S次之, 4f基本不参与成键。

表3 配合物的Mulliken键级
Table 3 Mulliken's Bond Order of the Complex

coordination atom	Nd				total
	6s	6p	5d	4f	
Cl	0.104 (0.120)*	0.213 (0.207)	0.284 (0.338)	7.6×10^{-5} (7.7×10^{-5})	0.600 (0.666)
O	0.047	0.050	0.187	4.8×10^{-5}	0.284
C(Cp)	0.041	0.072	0.146	4.8×10^{-5}	0.260

data in parentheses stand for those of NdCl_3

键级可以反映共价键的强度。净电荷分布可大致反映配合物的共价性或离子性相对成分的高低。按照文献[6]方法估算 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ 中铈与配体化学键的离子性不超过20%, 是共价性为主的配合物。

和 NdCl_3 比较, 配合物中Nd-Cl键级减小了, 意味着键强度削弱, 键能降低。研究表明, 二聚时, 由于Nd和Cl桥联成配键, Nd-Cl键级继续减小。这种配位活化趋势⁽⁷⁾可能有利于烷基化反应的进行。由于环戊二烯基的 π 轨道与Nd重迭成键, 碳原子的电子密度降低(表2), 同时导致其C-C键级由1.025(配位前)减小到0.985(配位后)。

参 考 文 献

- [1] Maginn, R.E., Manastyrskyi, S. and Dubeck, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 672(1963).
- [2] 陈文启, 应用化学, **1**, 55 (1983)。
- [3] 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)。
- [4] 李振祥、倪嘉缙、黎乐民、徐光宪, 分子科学与化学研究, **4**, 281 (1984)。
- [5] Li Zhenxiang, Ni Jiazan, Xu Guangxian and Ren Jingqing, *J. Mol. Sci.*, **3**, 145(1985).
- [6] 李振祥、倪嘉缙、徐光宪、任镜清, 科学通报, **30** (22), 1717 (1985)。
- [7] 李振祥、王生龙、王佛松, 物理化学学报, **1**, 420 (1985)。
- [8] Li Zhenxiang, Ni Jiazan, Xu Guangxian and Ren Jingqing, in: *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, Xu Guangxian and Xiao Jimei (eds.), Science Press, Beijing, p 293 (1985).
- [10] 李振祥、倪嘉缙, 全国电子能谱学术报告会论文摘要汇编, 武汉, 1985。

ELECTRONIC STRUCTURE OF COMPLEX



Li Zhenxiang Chen Wenqi

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

Xu Guangxian Ren Jingqing

(*Department of Chemistry, Beijing University*)

The electronic structure of the complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NdCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ has been studied by an unrestricted INDO program. The results show that the species is covalent with some ionic character. The dimerization of the complex via bridging chlorine atoms is explained based on the composition and character of the frontier molecular orbitals. The coordination activation of Nd-Cl bond and ligand bonds is discussed by comparison between the bond orders before and after coordination.

Keywords neodymium cyclopentadiene complex electronic structure