

## 稀土中性苯配合物的化学键及其配位活化

李振祥 沈琪 林永华 孟庆波\*

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

**摘要** 用INDO方法研究了稀土中性 $\eta^6$ -苯配合物的电子结构及其化学键的配位活化。计算结果表明,  $\text{NdCl}_3$ 和 $\text{AlCl}_3$ 通过Cl桥键联的配位作用降低了钕离子的Lewis酸性, 和Nd-Cl之间的电荷差及其键的极性, 导致 $\text{NdCl}_3$ 在苯中溶解度的增大, 从而有利于苯分子跟钕离子的配位反应。苯跟钕离子的配位降低了其C—C和C—H键的强度, 使苯环上的烷基化反应易于进行。

**关键词:** 稀土 中性苯配合物 化学键 配位活化

在金属有机化学中, 含稀土的双金属配合物的研究一直是十分活跃的领域之一。已经合成了一系列Ln-Al双金属配合物, 并测定了它们的晶体结构<sup>[1-3]</sup>。但是, 中性 $\pi$ 配体与作为硬酸的稀土离子直接形成配合物的研究很少报导<sup>[4]</sup>。这类配合物的电子结构及键性质与配位活化之间的关系是颇有兴味的。不久前我们合成了含中性芳环配体双金属配合物,  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Nd}(\eta^2\text{-AlCl}_4)_3$ , 培养了单晶并解出了晶体结构。本文用分子轨道计算研究了该配合物的电子结构和化学键性质及其与配位活化之间的关系, 同时讨论了中性 $\pi$ 配体与作为Lewis硬酸的稀土离子配位反应的机理。

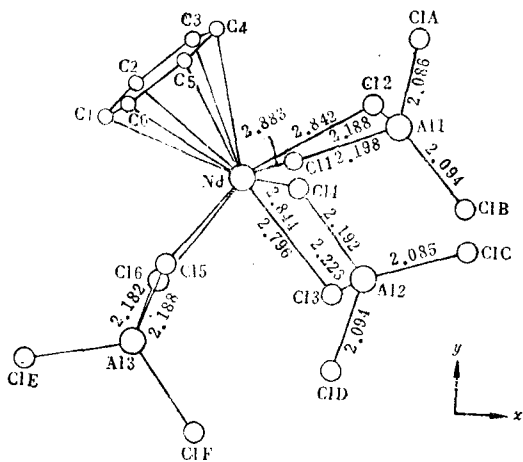


图1  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Nd}(\eta^2\text{-AlCl}_4)_3$ 的分子构型  
Fig.1 Molecular configuration of  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Nd}(\eta^2\text{-AlCl}_4)_3$  (The values in figures stand for bond lengths, Å)

### 1 配合物的几何参数与计算方法

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Nd}(\eta^2\text{-AlCl}_4)_3$ 的分子构型, 如图1, 示出了主要配位键参数。苯分子以其 $\pi$ 电子与钕离子配位。晶体结构另文发表<sup>[5]</sup>。

利用适于镧系元素计算的INDO方法<sup>[6]</sup>在IBM-4361计算机上计算。

### 2 结果与讨论

稀土氯化物在催化反应中的活性很低, 经配位作用后, 其活性增大<sup>[7]</sup>。配位活化跟电荷重新分布有关, 一般认为电荷分布和键级的改变可反映出配合物物理化学性质的变

化及其与配位活化之间的关系。电荷差变小表示键的离子性降低，键级减小表示键强度或键能减弱，即活化程度增大。由表1的电荷分布数据可知，配合物中金属离子Nd和Al上的正电荷均减小，即电子密度增大，而参与配位的桥键Cl上的电子密度降低，从而有效地减小了Nd—Cl键二原子之间的电荷差，降低了该键的离子性强度。

表1 配合物的电荷分布  
Table 1 Charge distribution of the complexes

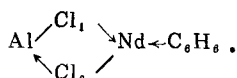
Compounds	Charge			
	Nd	Al	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
NdCl <sub>3</sub>	0.633		-0.201~-0.245	
AlCl <sub>3</sub>		1.099	-0.353~-0.388	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>				0
NdCl <sub>3</sub> ·AlCl <sub>3</sub>	0.285	0.642~0.647	-0.024~-0.090 (-0.287~-0.301) <sup>(1)</sup>	
(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Nd(η <sup>2</sup> -AlCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0.084	0.648~0.657	-0.070~-0.115 (-0.298~-0.319) <sup>(1)</sup>	0.575

(1) charges of uncoordinated Cl for Al—Cl bonds

本来稀土氯化物很难溶于非极性的中性苯中，但由于NdCl<sub>3</sub>与AlCl<sub>3</sub>相互借Cl配位成桥键，桥Cl的孤对电子分别移向与之键联的金属离子Al和Nd。Cl→Nd的电荷转移使稀土离子周围的化学键(Nd—Cl)极性降低，导致NdCl<sub>3</sub>在非极性苯中溶解度增大，从而易于苯分子向Nd的进攻，参与配位反应。苯的配位使其部分π电子(0.575e)离域到Nd上，进一步增大了Nd上的电子密度，使其正电荷降低趋于零，甚至略带负电荷，进一步降低了Nd—Cl间的电荷差及其键的极性，更有利地稳定苯的配位。同时，Nd上电子密度的增大，增大了对Nd—Cl键价电子的排斥，使其键强度减弱。

根据成键理论，二键合离子间的电荷差愈大，静电作用愈强，离子性愈强，反之则弱。(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Nd(η<sup>2</sup>-AlCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>配合物的形成过程中，电荷转移比较复杂，有Cl→Nd，也有Cl→Al，同时有π(苯)→Nd。总的结果是Nd—Cl间的电荷差降低，键的离子性或极性减弱。另外，根据软硬酸碱规则<sup>[8]</sup>，原属硬酸的钕离子与弱碱的苯不发生反应，由于AlCl<sub>3</sub>和NdCl<sub>3</sub>借Cl配位桥联引起Cl→Nd电荷转移，使钕离子的电子密度增大，Lewis酸性减弱，弱酸与弱碱易发生反应，因此跟AlCl<sub>3</sub>配位后的NdCl<sub>3</sub>易溶于苯。可见，配位引起的电荷重新分布，不论从极性还是从Lewis酸性角度均有利于苯与稀土配位化合物的形成

由表2数据可知，配合物中Nd—Cl，Al—Cl键的重叠集居数明显降低。根据分子轨道理论，在对称性匹配的条件下，金属离子的空价轨道与配体的填充价轨道(如孤对电子或π轨道)可重叠组成相应配键的分子轨道，进入分子轨道的配体孤对电子或π电子也就由原来定域在配体内而离域到金属离子上(严格讲是整个配合物分子)，发生了上文提到的L→M电荷转移。在这里有Al—Cl→Nd，也有Nd—Cl→Al和C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>→Nd，即



可见Nd上电子密度增大有两个来源，一是桥Cl，二是苯配位。Nd上增多了的价电子和配

表2 配合物的重叠集居数

Table 2 Overlap population of the complexes

Compounds	Overlap population				
	Nd—Cl	Al—Cl	Nd—C	C—C	C—H
NdCl <sub>3</sub>	0.610~0.656				
AlCl <sub>3</sub>		0.695~0.701			
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>				1.030~1.052	0.787~0.789
NdCl <sub>3</sub> ·AlCl <sub>3</sub>	0.432~0.494	0.529~0.560			
(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Nd(η <sup>2</sup> -AlCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.414~0.465	0.540~0.564 (0.699~0.714) <sup>(1)</sup>	0.191~0.199	1.002~1.021	0.777~0.779

(1) The values of Al—Cl in which Cl is uncoordinated.

键 Cl<sub>1</sub>→Nd 间的价电子都将排斥 Nd—Cl<sub>2</sub> 键的价电子，削弱其强度；同时 Cl<sub>2</sub>→Al 电荷转移也将诱使 Nd—Cl<sub>2</sub> 的价电子偏向 Cl<sub>2</sub>，导致该键重叠集居数降低，键强度减弱。配位数的增大也会削弱 Nd—Cl 键，兼有空间效应，由于配位效应引起的键能降低称之为配位活化。Al—Cl 有类似情况。由重叠集居数还可看到，Nd—C(苯) 之间存在一定程度的共价性，尽管不如 C—C 键的强。这种由 π 电子参与的配键相应的分子轨道如图 2 所示，苯的 π 轨道主要与中心金属离子空的 d 轨道在对称性匹配的情况下重叠成配键，这类配键的形成使苯和 Nd 处于相对稳定的状态。参与配位后，苯 π 键重叠集居数降低(表 2)，说明苯 π 键由于其 π 电子参与配位而相对削弱。C—H 键也由于苯 π 键电子密度降低而诱导 C—H 键的价电子靠向苯环共轭体系而削弱。这种由于 π 电子配位引起 C—C 和 C—H 键活化的结果使某些反应，例如，苯环上的烷基化反应(待另文发表)易于进行。配合物中，Al—Cl(端)的重叠集居数稍有增大，是由于与 Nd 配位的 Al—Cl(桥)键上的 Cl(桥)的孤对电子及该键的价电子密度降低对非桥联的 Al—Cl 键的价电子排斥减小这一效应稍占优势的结果，偏向 Cl(端)的价电子稍有回缩，不仅略增大了 Al—Cl(端)重叠集居数，其 Cl(端)的负电荷也降低(表 1)。

配合物分子的 HOMO 为 Cl 的孤对电子占据，LUMO 呈 π\* 键性质(图 3)，系由苯的 π\* 轨道组成，混有小量 5d 成份，其上方是 5d 轨道为主要成份的空轨道。这就构成了该类配合

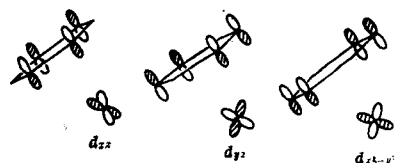


图 2 配合物的苯 π 配键

Fig. 2 Dative bonds formed from benzene π orbitals with metal d orbital in the complex

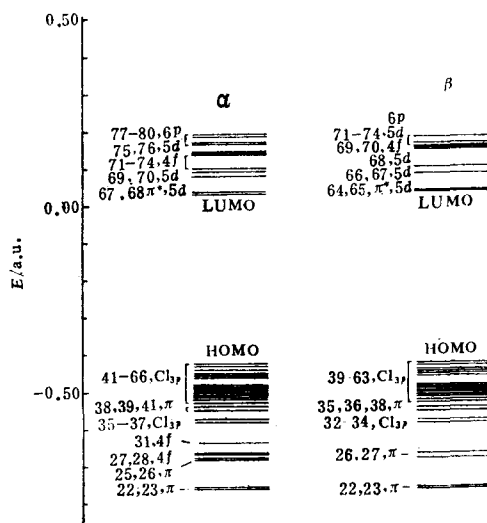


图 3 配合物的部分分子轨道能级

Fig. 3 Molecular orbital energy levels of the complex

物某些物理化学性质的电子结构基础,如,可能出现  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁;  $\pi^*$  轨道接受电子会使苯进一步活化,一定条件下,可能与烯烃类等给体发生配位反应。不过,如果中心离子负电荷增加过多会抑制这类反应的继续,因该类配合物难以形成反馈  $\pi$  键。

计算结果表明,在该配合物中,  $4f$  轨道在成键中所占成份很小(仅0.01%),基本上不参与成键,与实验结果<sup>[4]</sup>一致。对成键有主要贡献的是  $5d$  轨道。

#### 参 考 文 献

- 1 Shan C-J, Lin Y-H, Ouyang J, Fan Y-G, Yang G-D. *Die Makromolekul. Chem.*, 1997, 188, 629
- 2 金鹰泰, 李兴民, 林永华, 金松春, 史恩栋, 王明义. 科学通报, 1988, 33(15):1234
- 3 Evans W J, Chamberlain I. R, Ziller J W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 7209
- 4 Gotton F A, Schwotzer W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108: 4659
- 5 Fan B-C, Shen Q, Lin Y-H. *J. Organomet. Chem.*, 1989, 377: 51
- 6 任镜清, 黎乐民, 王秀珍, 徐光宪. 北京大学学报, 1982(3): 30
- 7 李振祥, 王生龙, 王佛松. 物理化学学报, 1985, 1: 420
- 8 Pearson RG. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85: 3533

## BONDING AND COORDINATING ACTIVATION OF NEUTRAL $\eta^6$ - BENZENE COMPLEX OF RARE EARTH

Li Zhenxiang      Shen Qi      Lin Yonghua      Meng Qingbo\*

(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

#### ABSTRACT

The electronic structure and coordinating activation of chemical bonds of  $\eta^6$ -benzene complex of neodymium have been studied by INDO method. The results show that the coordination of  $\text{NdCl}_3$  to  $\text{AlCl}_3$  through six  $\mu_2$ -Cl may decrease the Lewis acidity of the Nd ion, the charge difference on Nd and Cl, and polarity of Nd—Cl bonds, which leads to the increasing of the solubility of  $\text{NdCl}_3$  in benzene and the stability of the  $\eta^6$ -benzene complex of neodymium.

The coordination of benzene molecule to neodymium ion decreases the strength of C—C and C—H bonds in benzene and enhances the alkylation affinity of the benzene ring obviously.

**Keywords:** Rare earth, Neutral benzene complex, Bond, Coordinating activation