单羰基镧的键合异构现象*

洪功义 黎乐民 徐光宪

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

林宪杰

(山东菏泽师范专科学校化学系, 菏泽 274015)

关键词: 稀土羰基化合物, 分子结构, 化学键, 密度泛函理论, 键合异构现象

在过渡金属羰基化合物中, 羰基以碳端与金属原子结合, 未发现由 CO 配位造成的键合异构现象^[1]. 稀土羰基化合物是一类新的金属羰基化合物, 迄今只有少数稀土元素的羰基化合物在低温下用基质隔离法合成出来和测定了红外光谱^[2], 其结构和化学键的研究尚未见报导. 稀土元素对氧有很强的化学亲和力, 当羰基与稀土元素结合时, CO 是以碳端配位还是以氧端结合? 为了回答这个问题, 我们用高精度密度泛函理论方法^[3]研究了单羰基镧的结构和化学键合情况. 结果表明, 在稀土羰基化合物中, 羰基还是优先以碳端配位, 但亦可以氧端与稀土元素结合, 即可能存在键合异构现象.

1 计算方法

采用高精度求解密度泛函理论方程的方法和程序^[3]进行计算. 其中, 电荷分割采用 Becke 方案^[4], 径向积分按标度高斯-拉盖尔公式计算^[5], 球面积分采用 Lebedev 求积公式^[6]; 积分取样点数对 C、O、La 分别为 3300, 3300, 5500. 原子轨道基函数对内层轨道用数值基, 对价层轨道用数值基加 Slater 型双 ζ 基. 利用 Ziegler 的过渡态方法^[7]求总能量并进行梯度校正. 分子、原子计算均采用自旋极化方案. 全部计算在北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室的 HP/9000 计算机上完成.

2 结果和讨论

2.1 单羰基镧的结构

对单羰基镧的几何构型优化的结果表明, 在势能面上存在两个极小点, 分别对应于直线型结构的 LaCO 和 LaOC, 羰基的键合能分别为 193.64 和 71.34 kJ·mol⁻¹. 求得 LaCO 和 LaOC 的平衡键长、力常数、振动频率及自由 CO 的相应数据列于表 1. 可以看出, 虽然镧对氧的亲合力很强, 碳端配位还是比氧端结合更牢. 不过, 在两种情况下, La 与 CO 之间均形成了有效的化学键, 两种异构体都是热力学稳定的. 因此, 单羰基镧中可能存在键合异构现象.

2.2 LaCO 和 LaOC 的电子结构和化学键

1995-02-28 收到初稿, 1995-03-17 收到修改稿. 联系人: 黎乐民. * 国家自然科学基金重大项目和攀登计划资助项目

通过 Mulliken 布居数分析得到 LaCO 和 LaOC 的电荷分布为 $\begin{matrix} +0.397 & +0.008 & -0.405 \\ \text{La} & -\text{C} & -\text{O} \end{matrix}$ 、 $\begin{matrix} +0.337 & -0.561 & +0.224 \\ \text{La} & -\text{O} & -\text{C} \end{matrix}$ 。从电荷分布判断, 两种结合方式都带有相当大的共价键成份。La-C 和 La-O 键的键级及价轨道间的重叠布居列于表 2。比较二者的键级可以看出, La-C 键明显强于 La-O 键, 此结论与键合能、力常数等数据一致。根据轨道间的重叠布居, 对于 La-C 键, 可求得 5d、6s、4f 对成键的贡献分别为 77.6%、15.4% 和 4.9%; 对于 La-O 键, 5d、6s、4f 对成键的贡献分别为 84.3%、5.7% 和 6.0%。此结果说明, 羰基无论碳端配位还是氧端结合, La 参与成键的轨道均主要为 5d 轨道。

表 1 LaCO 和 LaOC 的分子参数
Table 1 The molecular parameters of LaCO and LaOC

Molecular parameters	LaCO		LaOC		CO	
	La-C	C-O	La-O	O-C	Calc. values	Expt. values
$R_e/\text{\AA}$	2.273	1.179	2.322	1.183	1.130	1.128
$k/\text{nN}\cdot\text{\AA}^{-1}$	62.32	137.3	6.47	121.3	190.8	190.0
ν/cm^{-1}	664	1844	217	1732	2173	2170

表 2 LaCO 和 LaOC 部分轨道重叠布居和键级
Table 2 The overlap population and bond order for part of orbitals in LaCO and LaOC

Overlap population		C		O	
		2s	2p	2s	2p
La	5d	0.201	0.465	0.050	0.245
	6s	0.111	0.021	0.020	0.000
	4f	0.013	0.029	0.004	0.017
Bond order		0.858		0.350	

LaCO 和 LaOC 的键合机制可简述如下。LaCO 的两个高能级 σ 型分子轨道主要由 La 的 5d、6s、6p 和 CO 的 5 σ 轨道组成。较高能级的一个基本上是 La 上的孤对。次高能级的一个相当于形成了由 CO 的 5 σ 轨道向镧原子供给电子的配键。LaCO 能级较高的两个 π 型轨道主要由 La 的 5d 和 CO 的 2 π^* 轨道构成, 相当于形成由 CO 的 2 π^* 轨道接受电子的反馈 π 键。LaCO 中羰基与 La 的这种键合方式与过渡金属羰基化合物中羰基与金属原子的键合方式类似。此结果与 Sheline 根据价键理论对稀土单羰基化合物化学键的定性分析预测一致^[8]。在 LaOC 中最高占据轨道为两个 π 型轨道, 主要由 La 的 5d 和 CO 分子的 2 π^* 轨道构成, 相当于形成由 La 提供电子的 π 键。但 LaOC 的高能级 σ 型轨道却基本上均为非键轨道, 其中较高能级的 σ 型轨道基本上由 La 的 6s、5d 轨道组成, 另外一个则基本上是 CO 的 5 σ 轨道。这说明在 LaOC 中基本上没有形成 σ 型配键, 故 La 和 CO 间的结合比较弱。

3 结论

单羰基镧中羰基与镧有两种结合方式, 其中碳端结合方式形成 σ - π 配合物 LaCO, 氧端结合方式形成 π 键化合物 LaOC。考虑到稀土元素性质的相近性, 所有稀土单羰基化合物中均有可能存在键合异构现象。

由 La-O 键的成键机制分析可知, 当羰基以氧端结合时, 只存在由 La 到 CO 的电荷流动, 这就要求金属原子的电负性较低。过渡金属的电负性比稀土元素的大一些, 这可能是迄今为止在过渡金属羰基化合物中未发现键合异构现象的主要原因。

参 考 文 献

- 1 Brateman P S. *Structure and Bonding*, 1972, 10:57
- 2 Slater J L, Devore T C, Calder V. *Inorg. Chem.*, 1973, 12:1918
- 3 洪功义, 蔡乐民. 北京大学学报 (自然科学版), 已接受
- 4 Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88:2457
- 5 Yang W. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94:1208
- 6 Lebedev V I. *Zh. Vychisl. Mat. Fiz.*, 1975, 15:48
- 7 Ziegler T, Rauk A. *Theoret. Chim. Acta*, 1977, 46:1
- 8 Sheline R K, Slater J L. *Angew. Chem., Intern. Edit.*, 1975, 14:309

The Linkage Isomerism of Lanthanum Monocarboxide

Hong Gongyi Li Lemin Xu Guangxian

(College of Chemistry and Molecular Engineering, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

Lin Xianjie

(Department of Chemistry, Shandong Heze Normal School, Heze 274015)

Abstract In this paper, the molecular structure and chemical bonding of lanthanum monocarboxide have been studied with the density functional theory method. It is found that lanthanum monocarboxide can exist in two structures, LaCO and LaOC, that is, there exists linkage isomerism in lanthanum monocarboxide.

Keywords: Lanthanum monocarboxide, Molecular structure, Chemical bonding, Density functional theory, Linkage isomerism