# 希土冠醚配合物的电子结构

## 李振祥 仉嘉缵

(中国科学院长春应用化学研究所)

 徐光宪
 任镜清

 (北京大学化学系)

本文用INDO 方法计算了希土冠醚配合物的分子构型、电子结构、电荷分布和 键级,讨论了配位前后电荷分布特征,以及由于配位引起L→L<sub>n</sub>电荷转移跟配合物 电子结合能化学位移和配位活化的关系,解释了因冠醚内腔不同希土冠醚配合物呈 现不同构型的内在原因。希土冠醚配合物的占据分子轨道以配位体轨道成分为主体 (4f 轨道除外),低空轨道以希土原子轨道成分为主体。其占据分子轨道 可分 为 六 组。冠醚环上引入苯环后配合物前线轨道呈现  $\pi$  键性质。其价键的主要贡献部份是 5d 轨道,其次是 6p 和 6s。4f 轨道基本上不参与成键。讨论了配合物的化学键性 质及高配位数时稳定的因素。

关键词:希土配合物 化学键 分子和电子结构 IMDO

冠醚作为一类特殊的配位试剂,从它问世起就受到人们普遍重视。在成功地用于分离碱 金属和碱土金属<sup>(1)</sup>之后,人们广泛地开展了冠醚与f 族元素配合物的研究<sup>(2-5)</sup>。这类配合 物除了对寻找分离 f 族元素的新工艺有其实际意义外,在结构上的特殊性也引起人们很大的 兴趣,例如在18—冠—6 与 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的配合物中,三个硝酸根分别位于冠醚环的两侧, 而对于 15—冠—5 和 12—冠—4,三个硝酸根则位于冠醚环的同一侧。对于这类化合物的量 子化学研究,见诸报道的曾有碱金属与 12—冠—4 配合物的 CNDO 计算<sup>(6)</sup>,但希土冠 醚 配合物的量子化学计算至今未见报道。我们实验室已进行了希土冠醚类配合物的合成和性质 研究<sup>(7)</sup>,测定了它们的晶体结构<sup>(8-10)</sup>。为了说明 15—冠—5,12—冠—4 与 18—冠—6 希 土配合物构型差别的内在原因,研究不同阴离子取代和苯环引入冠醚环对配合物构型及电子 结构 的影响,我们用 INDO 方法<sup>(11,12)</sup>对La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 15—冠—5、LaCl<sub>3</sub>15—冠—5 和 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 苯并 12—冠—4 等进行了分子轨道计算,解释了结构差异的内在原因,讨论了配 位前后的电荷分布特征和配合物的电子结构及化学键性质。

## 方法和模型

本文采用的计算方法和计算参数同前文(13)。15-冠-5配合物的几何参数主要参考文

本文于1985年11月16日收到。

本文部分内容曾在1985年北京国际希土学术会议上宣读。

### 表 1 计算体系的原子数、价轨道数和CPU

Table 1 Number of Atoms and Valence Orbitals, and CPU	in Calculated Systems
---	-----------------------

体 系	原子数	亚层数	价轨道数	价电子数	CPU 1
<b>sy</b> stem	atoms	subshells	valence orbitals	valence electrons	min.
La (NOs) s 15-C-5	48	78	144	162	60
LaCla 15C5	39	60	108	114	<b>3</b> 0
Pr(NO3)3 B-12-C-4	45	76	144	162	632

1)收敛极限——0.001 Hartree convergence limit——0.001 Hartree; 2)收敛极限----0.005 Hartree

Hartree; convergence limit-0.005 Hartree

献[8,9]。苯并12—冠一4 配合物的几何参数取自文献[10]。计算体系包含的原子数、价轨 道数、价电子数和所用的 CPU时间列于表1。计算均在M—160 计算机上进行。

## 结果与讨论

#### 1. 希土冠醚配合物的几何构型

La(NO<sub>3</sub>)。15一冠一5和LaCl。15一冠一5配合物的分子总能量(E)随镧离子与冠醚平面的距离(h)的变化关系(表2)指出,镧离子距离冠醚平面大约2.5A时,总能量最低。与实

表 2 配合物分子总能量(E)与距离(h)的关系

Table 2 Correlation of Total Energy(E) to Distance (h) of Complexes

	h, Å	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
-E,	La(NOa)315-C-5	3"2.513	323.355	323.875	324.160	324.256	324.226
Hartree	LaC1315-C-5	197.500	198.772	199.737	200.106	200.240	200 <b>.23</b> 0

验值1.85 Å 接近(\*)。表 3 和表 4 的数据表明, 三个硝酸根或氯根位于镧的同一侧比分别位 于两侧总能量更低,更稳定。表3(表4)中的序号2表示一个硝酸根(氯根)位于冠酵平面 的对侧 (h=0.5Å), 与三个硝酸根 (氯根) 位于同 侧 的 (序号 1) 比较, 能量降低了约 0.5(1.0)Hartree, 这是由于前者的空间排列和后者比较, 降低了硝酸根氧(氯)之间以及与 冠醚氧之间的库仑排斥能,但其分子总能量还不是最低的。随着 h 的增大,镧与冠醚氧之间 的库仑吸引能降低, 硝酸根氧(氯)与冠醚之间排斥能增大, 对于 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>15—冠—5, 后 者占优势,所以序号3(表3)的E急剧增大。对于LaCls15一冠一5,前者略占优势, E (表4序号3) 有所降低。这种差别是由于硝酸根的双齿配位氧比单个氯更靠近冠醚环,因 而排斥作用更强所致。正是由于存在这种排斥作用,最终使得三个硝酸根(氯根)分别位于 镧的两侧不如在同一侧呈"伞型"排列(序号 5)稳定,这与 X一射线晶体 分 析 的 结 果一 致〔<sup>8</sup>〕。分子属Cs点群对称性。在La(NOs)s18一冠一6配合物分子中,有一个硝酸根位于冠 醚环的对侧<sup>[14]</sup>。这是因为18一冠一6的内腔直径(2.6~3.2Å)大于15一冠一5的(1.7一 2.2 Å)<sup>[15]</sup>, h(0.5 Å)小于15一冠一5的(1.85 Å),当硝酸根分别位于18—冠一6 环的两侧 时,硝酸根氧以及它们与冠醚氧之间的排斥能比位于同一侧的更低,因而不可能形成三个硝酸 根位于同一侧的伞型构型。对于硝酸镨苯并12一冠一4, 它的内腔直径(1.2~1.5Å)(15) 更小, h 比上述二者的都大,如果一个硝酸根位于对侧,则它与冠醚环更近,库仑排斥作用

表 3 La Table 3 Corre	a(NO3)3 15—冠 lation of Total	—5 的分子总能 Energy (E) to	6量(E)与硝酸根 Arrangement of	非列位置的关系 f Nitrate Groups	5
序 号 No.	1	2	3	4	5
硝酸根相对于冠醚环 的排列位置 arrangement of nitrate groups	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	NO NO LIA DO NO LIA DO NO CONTROLO			NAN ANA
h, Å	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0
-E, Hartree	322.513	323.038	199.966	\$24.145	\$24.160

表 4 LaCl<sub>3</sub> 15一冠一5 分子总能量(E)与氯根排列位置的关系

Correlation of Total Energy(E) to Arrangement of Chlorides

		<u>.</u>	2		
序 号 No.	1	2*	3*	4**	5
氯根相对于冠醚环的 排列位置 arrangement of chlorides		$ \begin{array}{c} \mathbf{CI} & \mathbf{CI} \\ \mathbf{La} \\ \mathbf{CI} $			
h, Å	0.5	0.5	2.5	2.5	2.5
-E, Hartiee	197.500	198.492	199.962	199.962	200.246

\* 氯根在 XZ 平面 (Cl<sup>-</sup> in XZ plane)

\*\* 氯根在 YZ 平面 (Cl<sup>-</sup> in YZ plane)

更大。所以只有三个硝酸根位于苯并12一冠一4环的同一侧时,才是最可取的稳定构型,这 正是 X一射线晶体分析得到的结果<sup>(19)</sup>。

#### 2。希土冠醴配合物的电荷分布

Table 4

比较希土冠醚配合物配位前后中心希土原子(Ln),冠醚氧原子及其他原子的电荷分布 (表 5) 可以看到, 配位后, (1) 希十原子的正电荷明显降低, 冠醚氧的明显增大, 说明二者 之间发生了轨道重迭,后者的孤对电子移向前者,生成一定共价程度的 配 位 键,(2)由于 Ocr→Ln的结果,Ln的电负性降低,致使O(NO3)或Cl的负电荷密度相应增大,于是削弱 了原来的Ln--O(NO<sub>3</sub>)或 Ln--Cl 键,(3) 冠醚环上氢原子的负电荷向碳原子移动(°)。这些 信息可说明配合物中各原子的电子结合能化学位移的内在原因以及配位活化的机理。〔1718〕

## 3. 希土冠醚配合物的电子结构

希上冠醚配合物的 LUMO 与 HOMO间隙较大(表6),说明这类配合物对环境不是很

### 表5 配位前后的电荷分布

Table 5 Charge Distributions of Compounds before and after Coordinating

化合 <sup>。</sup> compo	电荷原子 charge atoms 物 unds	Ln	Oc,	с	Н	O <sub>NO</sub>	N	CI
配	La(NO <b>3)</b> 315-C-5	1.506	-0.433	0.293	-0.041			
前 前 before	LaCl <b>815</b> C5	0.368	-0.433	0.293	-0.041			-0.123
coordin.	Pr(NO <sub>8</sub> ) <sub>8</sub> B-12-C4	1.014	-0.428 2 -0.442	0.259 2 0.311	-0.010 2 -0.048	-0.568 2 -0.621	1.448 2 1.455	
配	La(NO3)815-C-5	0.552	-0.262 2 -0.268	0.205 2 0.207	-0.008 <i>2</i> -0.029	-0.617 2 -0.685	1.405 2 1.513	
近 后 after	LaCl3 15-C-5	0.116	-0.312 2 -0.315	0.211 ( 0.212	-0.009 2 -0.001			-0.19
coordin.	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B12-C4	0.410	-0.232 2 -0.250	0.178 2 0.245	-0.005 <i>2</i> -0.050	-0.591 2 -0.683	1.465 2 1.477	

#### 表 6 配合物的前线轨道能量及间隙(eV)

Table 6	Frontier	Orbital	Energies	and	Gaps	$\mathbf{of}$	Complexes	(eV)
---------	----------	---------	----------	-----	------	---------------	-----------	------

complex	LUMO	НОМО	gap
La(NO <sub>3</sub> ) <b>3 15-C5</b>	4.73		16.71
LaCl <b>3 15-C5</b>	4.77	- 10.20	14.97
Pr(NO3)3 B12-C-4	2.44	- 11.74	14.18

敏感的。它们的分子轨道能级分布(图1)具有以下特点:(1)已占轨道(4f除外)以配位体成分为主体;(2)HOMO及其邻近的已占分子轨道基本上为配位原子的孤对电子占据; (3)LUMO及其邻近的未占分子轨道的主要成分是希土原子的5d、6p和6s。当冠醚环上引入苯环时,前线轨道呈现π性质。按性质已占分子轨道大致可分为六组(表7)。第一组相应于冠醚与希土原子构成的O→Ln配键,其数目等于冠醚环中所含的配位氧原子数。第二组相应于希土原子与酸根离子(NO5或Cl<sup>-</sup>)之间构成的共价键(包括配键)。对于双齿硝酸根有6个分子轨道,而氯根只有3个与之对应。第三组包含的分子轨道相应于冠醚分子中的C-O键,C-C键和C-H键。对于15-冠-5有10个C-O键,5个C-C键和20个C-H键。对于苯并12-冠-4有8个C-O键,3个C-C键,16个C-H键和6个C-C $\sigma\pi$ 键(由苯环上的6个σ键和3个π键组成,实际上π键已在6个C原子间均匀化)。第四组相应于酸根中的键,对于硝酸根包含15个分子轨道,相应于9个σ共价键和6个π键, 混百少量离域的奇上原子轨道成分。对于希土氯化物的冠醚配合物不存在这类轨道(孤对电子除外),因氯是单原子基团。第五组包含的分子轨道数目与4f电子数目有关,是由4f轨



图1-1 硝酸镧15-冠-5的分子轨道能级 Fig.1-1 Energy level diagram of molecular orbital of La(NO<sub>3</sub>)315-C-5[10]

5



图1-2 氯化镧15 冠-5分子轨道相关图 Fig.1-2 Correlation diagram of molecular orbital of LaCl\*15-C-S

学



图1-3 硝酸镨苯并12-冠-4分子轨道相关图 Fig.1-3 Correlation diagram of molecular orbital of Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B12-C-4

道组成的,基本上是定域的。第六 组对应于配位原子(冠醚氧和硝酸 根氧或氯)的孤对电子,位于已占 轨道的上方。

4. 希土冠醚配合物的化学键性 质

由 Mulliken 集居数分析得到 的希土原子的电子组态列于表 8。 显然,配位后各价轨道的电子密度 均增大,这是生成 配 键 的 结果。 4f 轨道没有明显变化,说明4f 轨道 基本上不参与成键。配键L→Ln的 形成,使中心希土原子的正电荷降 低(表5)。由表 9 可以看出,生成

稳定的配合物具有相当程度的共价性。键级可作为共价性的一种度量。硝酸根氧(或氯)与 希土原子的键级大于冠醚氧与希土原子的键级,说明前者的共价性大于后者,键的力常数大 于后者。这与实验测得的结果一致<sup>(3)</sup>。各亚层键级数据(表 9)表明,希土原子的5d 轨道 对共价成键的贡献是主要的,其次是6p和6s。4f 轨道基本上不参与成键。这是由于4f 轨 道与配体原子轨道之间的重迭积分远比5d 的小。由于成键时的扰动,也有部分电子转移到 原来空的6p轨道后成键。这和文献<sup>(13/16)</sup>的结论一致。

由于配位, 冠醚氧孤对电子移向 Ln 原子, Ln的电负性降低, 使Ln—O(NO<sub>3</sub>)或Ln— Cl 键削弱, 所以其键级普遍降低。 共价性的计算<sup>(17)</sup>表明, LaCl<sub>3</sub> 中 La—Cl 键的共价性 大于La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 中 La—O 的, 对于配合物, LaCl<sub>3</sub>15—冠—5 中 La 冠醚氧的共价性 小 于 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>15—冠—5 中 La 与冠醚氧的。 可见, 与冠醚配合的镧系化合物的共价性越强。 与冠醚形成的化学键的共价性就越小, 镧系离子的正电荷也越少。

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>15--C--5 和 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B12--C--4 配合物的配位数分别为 11 和10,均大于 9。价键理论要求它们分别贡献 11 和 10 个空的原子轨道,适当杂化后与配体成键。但实际 上 Ln 的4f 轨道并未参与成键,至多提供9 个空轨道。按照分子轨道理论多原子分子中电子 的成键作用在于电子在遍及分子整体的分子轨道 中运 动。图2是 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 15--冠--5 中**锎** 原子和 11 个邻位氧原子通过分子轨道键合的情况。从键级也可看到,配体与希土原子之间 的键合不限于和希土原子直接相连的原子(例如氧)上,而扩展到整个配体(冠 醚 和 硝 酸 根)中。配体和中心原子提供的价电子依次填入成键轨道,使配合物具有足够的稳定性。由 于硝酸根和冠醚与希土原子之间的化学键具有相当程度的离子性,其静电引力也是配合物稳 定的一个因素。

		Table 7 Character and	d Group of Mole	scular Orbital of Complexe	S	
敨	La(1	NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 15C5	La	Cl <sub>3</sub> 15C5	Pr(	NO3)3 B12-C-4
group	ОМ	性 character	ОМ	性 店 f character	ОМ	性 质 character
-	1 2,3 58,59	$\begin{array}{c} C(2s) - O(2s) - La(6s) \\ C(2s) - O(2s) - La(6p) \\ C(2p) - O(2p) - La(5d) \end{array}$	1 2,3 39,43	C(2s)-O(2s)-La(6s,p) C(2s)-O(2s)-La(6p) C(2p)-O(2p)-La(5d)	1 2,3 58	C(2s) - O(2s) - Pr(6s) $C(2s) - O(2s) - Pr(6p)$ $C(2p) - O(2p) - Pr(5d)$
Q	4 5 40 43,44,49	N(2s)-O(2s)-La(6p) N(2s)-O(2s)-La(5d) N(2s)-O(2s,p)-La(6s) N(2p)-O(2s,p)-La(5d)	21 22,23	Cl(3s) - La(6s, 6p) Cl(3s) - La(5d, 6p)	4 5,6 42,44,45	$\begin{array}{l} N(2s) - O(2s) - Pr(6s,p) \\ N(2s) - O(2s,p) - Pr(5d, 6p) \\ N(2p) - O(2p) - Pr(5d) \end{array}$
~	7 - 10, 15, 19 - 26 $36 - 99, 53 - 56$ $27 - 32, 45 - 48$ $50, 60 - 62$	$O(2s) - C(2s_2p) - H(1s)$ $O(2p) - C(2p) - H(1s)$ $O(2p) - C(2p) - H(1s)$	4-20 24-28,36 33-35,37,38 44,46,47	O(2s,p) - C(2s,p) - H(1s) O(2p,s) - C(2p,s) - H(1s) O(2p) - C(2p)	7-10,14,15 $19-30$ $34,36-41,54$ $46-48,59,$ $62-65,80,82$	$O(2s) - C(2s_1p) - H(1s)$ $O(2p) - C(2p) - H(1s)$ $O(2p) - C(2p)$
-	6,11 12 13,14,16-18 33,34,51 41,42 35,52	$\begin{array}{l} N(2s,2p)-O(2s)-La(5d)\\ N(2p)-O(2s)-La(6s)\\ N(2p)-O(2s)-La(6d)\\ N(2p)-O(2s)-La(5d)\\ N(2p)-O(2p)-La(5d)\\ N(2s,p)-O(2s,p)-La(5d)\\ N(2p)-O(2p)\\ N(2p)-O(2p)\\ \end{array}$			11,12 13,16 - 18,31 32,33 43 35,49 - 52	$\begin{split} & N(2p) - O(2s,p) - Pr(5d) \\ & N(2p) - O(2s) - Pr(5d) \\ & N(2p) - O(2p) - Pr(5d) \\ & N(2s,p) - O(2p) - Pr(5d) \\ & N(2p) - O(2p,s) \\ & N(2p) - O(2p,s) \end{split}$
<b>6</b>					60 61	Pr(4f)(99.34%) Pr(4f)(99.29%)
80	57,63,64 66,67,65,68-81	O(2p) (crown) O(2p) nitrate)	42,48-51 40,41,45,52-57	0(2p) (сго <del>w</del> л) C <b>I(3</b> p)	53,55-57 66-79,81	0(2p)(crown) 0(2p)(nitrate)

酰配合物的分子轨道性质

冦

卷

表 7

.

与分组

ē

希土冠醚配合物的电子结构

7



图2 硝酸镧15-冠-5部分分子轨道图 Fig.2 Some moleclar orbitaj diagram of La(NO<sub>3</sub>)315-C-5

表 8 配位前后希土原子的电子组态

Table 8 Electronic Configurations of Rare Earth Atoms Before and After Coordinating

	LaCl <sub>3</sub> 15-C-5	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B12-C-4
配位前 before coordin.	$\begin{array}{cccc} 0.00 & 1.78 & 0.37 & 0.48 \\ (4f) & (5d) & (6s) & (6p) \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
配 位 后 after coordin.	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

希土冠醚配合物的 Mulliken 键级

Table 9 N	fulliken's Bond Orders of Rare Earth Complexes with Crown Ethers							
配位原子 ligand atoms			L	n		T T		
		6 s	6 p	5 d	4 f	11-1		
$L_{\alpha}(NO_{\alpha}) = 1E - C - E$	O(Cr)	0.034~0.035	0.050~0.051	0.119~0.120	1×10-4	0.204~0.205		
La(INO3) 8 15-C-5	O(NO <sub>3</sub> )	0.041~0.045	0.066~0.074	0.159~0.171	$2 \times 10^{-4}$	0.269~0.282		
LaCla 15-C-5	O(Cr)	0.021	0.049~0.050	0.022~0.024	2~3×10 <sup>6</sup>	0.093~0.094		
	C1	0.114	0.186	0.465	8.5×10 <sup>-4</sup>	0.765 (0.797)*		
Pr(NO8)3 B12-C-4	O(Cr)	0.035~0.038	0.051~0.052	0.132~0.159	$3 \sim 6 \times 10^{-5}$	0.218~0.249		
		0.047~0.049	0.078~0.080	0.165~0.192	$7.8 \sim 11 \times 10^{-5}$	0.291~0.319		
	$O(NO_3)$	(0.052~0.055)	(0.073~0.082)	(0.189~0.215)	$(8 \sim 11 \times 10^{-5})$	(0.319~0.347)		
	C <sub>6</sub> (Cr)	0.015	0.046	0.009		0.072		
	$O_{18}(NO_8)$	0.004	0.026			0.030		
	N1(NO8)	0.018	0.041	0.035	6×10-6	0.094		

\*括号中的数字表示配位前的键级

表 9

\* The figures in parentheses indicate the bond orders before coordinating.

### 参考文献

- (1) Pederson, G. J., J. Am. Chem. Soc., 89, 2495, 7017 (1967).
- (2) (a) King, R. B. and Heakley, P. R., J. Am. Chem. Soc., 96, 3118 (1974).
  - (b) Якшин, В. В. и др., ДАН СССР, 241, 159 (1978).
- [3] (a) 王耕霖,张元升,姚心侃,阎世平,王连生,高等学校化学学报,1,23(1980)。
  (b) 王耕霖,阎世平,李学尧,高等学校化学学报,4,13 (1983)。
- (4) 王静波,扬智宽,万婕,季振平,肖文锦,高等学校化学学报,4,691 (1983)。
- [5] 谭民裕,王流芳,马泰儒,苏慈生,余兰萍,钱莉敏,高等学校化学学报,4, 271 (1983)。
- [6] 游效曾,李重德,余耀华,包家伟,科学通报,25(5),210(1980)。
- [7] 高源, 倪嘉缵, 核化学与放射化学, 5, 146 (1983)。
- [8] 吕品喆, 申成, 樊玉国, 金松春, 张树功, 于凤兰, 分子科学与化学研究, 3, 77 (1983)。
- [9] (a) 林永华, 邢彦, 化学学报, 41, 97 (1983)。
  - (b) 万柱礼, 饶子和, 梁栋材, 姚心侃, 阎世平, 王耕霖, 化学学报, 40, 1087 (1982)。
- 〔10〕 窦士琦,林永华,于凤兰,王明义,史恩栋,倪嘉缵,科学通报。
- [11] 任镜清,黎乐民,王秀珍,徐光宪,北京大学学报(自然科学版), 30, 49 (1982)。 [12] Li Lemin, Ren Jingqing, Xu Guangxian and Wang Xiuzhen, Intern.

学

1986年

J. Quantum Chem., XXIII, 1305 (1983).

无

- [13] 李振祥, 倪嘉缵, 黎乐民, 徐光宪, 分子科学与化学研究, 4, 281 (1984)。
- (14) Backer-Dirks, J. D. J., etal., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 11, 2191 (1980).
- (15) Pedersen, C. J., J. Am. Chem. Soc., 92, 386 (1970).
- [16] Clack, D. W. and Warren, K. D., J. Organomet. Chem., 122, C28 (1976).
- [17] 李振祥, 倪嘉缵, 徐光宪, 任镜清, 科学通报, 30 (22), 1717 (1985)。
- [18] 李振祥,王生龙,王佛松,物理化学学报,1(5),420(1985)。
- (19) Li Zhenxiang, Ni Jiazuan, Xu Guangxian and Ren Jingqing, J. Mol. Sci., 3 (2), 145 (1985).

## ELECTRONIC STRUCTURE OF COMPLEXES OF

## LANTHANIDE IONS WITH CROWN ETHERS

Li Zhenxiang Ni Jiazuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Xu Guangxian Ren Jingqing

(Department of Chemistry, Beijing University)

The total energy of molecules, electronic structure, charge distribution and Mulliken's bond orders in the complexes of lanthanide nitrate or chloride with crown ethers have been calculated using an INDO method. The cause of structural difference between La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>15-C-5 and La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>18-C-6 is related to the cavity of crown ethers. The configuration with the three nitrate groups on one side and crown ring on the other side of La is energetically the most preferable. At coordination the charge transfer  $O(Cr) \rightarrow$ Ln leads to the shift of orbital levels and weakening of the bond of Ln-O(NO<sub>3</sub>) or Ln---Cl. The ligand constituents are dominant in the occupied MO's (except for 4f), while the Ln constituents are dominant in low unoccupied MO's. The occupied MO's may be classified into six groups. Benzene ring linked with crown ether makes frontier MO's shown  $\pi$ character. The covalent bonding is mainly due to the participation of 5d, and a lesser extent, 6p and 6s. The 4f orbitals almost do not participate in covalent bonding. The chemical bonding and stabilization factors of the complexes at high coordination numbers were discussed.

Keywords rare earth complex chemical bonding molecular and electronic structure INDO

10