

§ 研究简报 §
§ § §

[La(CCl₃COO)₃ · dipy · H₂O]₂ 配合物的 电子结构和化学键

董南 蔡国强 吴念慈

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

关键词: INDO 化学键 电子结构 镧的配合物

作者曾系统研究 [Ln(CCl₃COO)₃ · dipy · H₂O]₂ 配合物的合成和性质, 并测定了 [La(CCl₃COO)₃ · dipy · H₂O]₂ 的晶体结构(待发表)。本文用量子化学 INDO 方法探讨镧配合物的电子结构和化学键。程序和参数见文献[1]。分子结构采用晶体结构数据。计算模型取配合物的一半, 用 HCOO⁻ 代 CCl₃COO⁻, 这样的近似对结果可能有影响, 但在讨论羧基与 La 配位以及双聚机理时使图象更为简明清晰。分子骨架结构见图 1, 其中 HCO₃O₅⁻ 的一个氧

与 La 形成配键 $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \rightarrow \text{La} \end{matrix}$, 'HCO₃O₆⁻ 和 HCO₄O₇⁻ 每个酸根中二个氧分别与二个 La 形成配键

$\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \rightarrow \text{La} \\ \searrow \text{O} \rightarrow \text{La} \end{matrix}$ 。全部计算在 VAX-8350 机上进行。

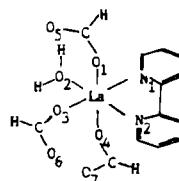
结 果 和 讨 论

一. 配合物的电子结构

配合物 La(HCOO)₃ · dipy · H₂O 共有 36 个原子, 117 个分子轨道, 其中占据轨道 60 个。它们定性地分成 9 组。I 组 6 个分子轨道, 对应于 4 个 O → La 和 2 个 N → La 配键, 见表 1。部分本征向量见表 3。表 2 列出 II 至 IX 组的分子轨道。由表中数据可见:(1)配键中 La 的 5d 轨道贡献最多、6s、6p 轨道次之, 4f 轨道极少, 其成份均小于 0.02%。(2)每组分子轨道都含有 La 轨道成份, 显然 La 除了与配位原子中的孤对电子形成配键外, 还参与配体的 σ、π 轨道的成键。(3)IX 组氧的孤对电子能量高, 处在外层占据轨道, 尤其在 HOMO 和次 HOMO 中 O₇、O₆ 的轨道成份分别为 73.78% 和 71.35%。考虑到 La 配位数及空间堆积未达饱和, 它极易与含 La 的 5d 轨道成份较多的低能未占轨道形成配键, 致使分子以双聚形式存在。

图 1 La(HCOO)₃ · dipy · H₂O 结构示意图

Fig.1 Skeleton structure of La(HCOO)₃ · dipy · H₂O



本文于 1988 年 9 月 17 日收到。

国家自然科学基金资助项目。

表1 I组分子轨道

Table 1 No.1 Group of MO

MO	orbital energy (-a.u.)	orbital property	contribution of N, O (%)		contribution of La (%)		
			2s	2p	6s	6p	5d
29	0.7183	O2—La	4.00	49.44	0.23	0.14	6.18
37	0.6335	O1—La	3.84	24.79	0.46	0.35	4.62
40	0.5887	O4—La	5.10	29.33	0.00	0.96	3.74
42	0.5708	O3—La	4.43	27.66	1.00	1.30	1.14
50	0.4339	N1—La	0.89	22.03	0.00	0.02	3.56
51	0.4092	N2—La	1.46	21.17	0.22	0.26	1.39

表2 II组至IX组分子轨道

Table 2 No.2 to No.9 Group of MO

group	MO	orbital energy (-a.u.)	orbital property	contribution of La (%)
II	1,2,6,22,23,25-28,31-34	2.7401-0.6639	dipy σ skeleton	0.26-4.82
III	3-5,11-13	2.2469-1.4646	O—C—O σ skeleton	1.01-8.20
IV	8-10,14-18	1.9484-1.1842	C—H (dipy)	0.15-1.72
V	7,24	1.9870-0.8971	O—H	2.08-2.85
VI	19-21	1.0640-1.0180	C—H(HCOO ⁻)	1.62-1.85
VII	30,35,36,45,47,49	0.7071-0.4647	 O—C—O π ₁	1.97-3.91
VIII	39,41,43,44,46,48	0.6164-0.4731	dipy skeleton	0.20-1.28
IX	38,52-60	0.6291-0.3225	O:	0.64-1.81

二.配合物的化学键

表3给出镧、配位原子和配体的电荷密度,表4给出镧与配位原子的 Mulliken 键级。镧的电荷密度为 0.6804, 其电子组态为 $(4f)^{0.00}(5d)^{1.54}(6s)^{0.31}(6p)^{0.46}$ 。镧与不同配体间的化学键性质相差很大。La 与 HCO₃O₃⁻ 形成的化学键 La—O₁, 键级为 0.410, 共价性^[22] 为 52.2%; La 与 HCO₃O₃⁻ 和 HCO₄O₃⁻ 的键 La—O₃ 和 La—O₄ 的平均键级为 0.385, 共价性平均为 49.9%、La—O₂ 键级为 0.331, 共价性为 11.5%。La—N 的平均键级为 0.293, 共价性为 14.2%。上述结果表明镧与 HCOO⁻ 键合较强, 共价性和电价性几乎各占一半; 而与 H₂O、dipy 键合较

弱, 以静电吸引为主, 是带有共价性的电价键, 这一结论与晶体结构的键长相符。

表 3 配键的部分本征向量

Table 3 Some Wavefunctions of Coordinative Bonding

MO	29	37	40	42	50	51
bonding	O2-La	O1-La	O4-La	O3-La	N1-La	N2-La
6s	0.048	-0.068	0.006	-0.100	-0.010	0.047
6p _x	-0.027	-0.034	-0.086	-0.056	-0.003	-0.008
6p _y	0.023	0.048	-0.017	-0.017	-0.010	-0.029
La 6p _z	0.011	0.005	0.044	-0.098	0.007	-0.040
5d	0.014	0.047	0.058	-0.010	0.041	-0.052
5d	-0.194	-0.027	0.001	-0.017	0.127	0.017
5d	-0.006	0.174	0.006	-0.103	-0.075	0.094
5d	0.153	0.019	-0.161	0.005	0.064	-0.046
5d	-0.022	0.113	0.089	0.016	0.090	-0.007
O 2s	0.200	-0.196	-0.225	-0.210	0.095	0.121
or 2p _x	0.327	-0.310	0.285	0.234	0.241	-0.202
N 2p _y	0.585	-0.383	0.461	-0.354	-0.004	0.331
2p _z	-0.212	0.069	-0.005	0.311	0.403	0.248

表 4 La 配位原子及配体上的净电荷

Table 4 Net Charges on Coordinate Atoms and Ligands of La

La	0.6804	O3	-0.5356	N2	-0.0740	HCOO	-0.5098
O1	-0.4997	O4	-0.5501	HCOO	-0.4770	H2O	0.2303
O2	-0.3228	N1	-0.1147	HCOO	-0.4915	dipy	0.5676

表5 La 与配位原子间的 Mulliken 键级

Table 5 Mulliken Bond Orders between La and Ligand Atoms

ligand atoms		La				sum
		6s	6p	5d	4f	
O1	2s	0.0521	0.0465	0.1215	0.0001	0.4106
	2p	0.0072	0.0053	0.1775	0.0004	
O2	2s	0.0409	0.0538	0.0807	0.0000	0.3306
	2p	0.0471	0.0074	0.1005	0.0002	
O3	2s	0.0492	0.0611	0.1016	0.0001	0.3885
	2p	0.0049	0.0100	0.1613	0.0004	
O4	2s	0.0469	0.0568	0.1071	0.0001	0.3821
	2p	0.0053	0.0069	0.1586	0.0004	
N1	2s	0.0385	0.0557	0.0689	0.0000	0.2849
	2p	0.0079	0.0072	0.1065	0.0002	
N2	2s	0.0402	0.0535	0.0758	0.0000	0.3006
	2p	0.0495	0.0057	0.1152	0.0002	

致谢: 本文计算程序得到北京大学任镜清同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 任镜清等, 北京大学学报 (自然科学版), No.3, 30 (1980).
 [2] 李振祥、倪嘉缙、徐光宪、任镜清, 科学通报, 30, 1717 (1985).

ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL BOND OF COMPLEX $[\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot \text{dipy} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$

Dong Nan Cai Guoqiang Wu Nianci

(Chemistry Department, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The electronic structure and chemical bond have been studied by INDO method. The results indicated: (1) In coordinate bonds of O—La and N—La, 5d orbitals of La have largest contribution in all valence orbitals of La and 4f orbitals have hardly contribution. (2) The covalent character and ionic character are almost equal in the chemical bond which is comparatively strong between carboxylic anion and La, but the bonds which are comparatively weak between dipy, H₂O and La are ionic with some covalent character.

Keywords: INDO chemical bonding complex of lanthanum electronic structure