

二—(2,2'-联吡啶)—三—(硝酸)合镧(Ⅲ) $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_3$ 的电子结构和化学键

项志清 吴念慈* 董南
(杭州大学 化学系, 杭州 310028)

关键词: INDO La 配合物 化学键

引言

稀土化合物由于涉及 f 轨道, 用分子轨道方法有一定困难, 前人曾采用过多种处理方法^[1-3]。文献[8]报导了稀土—2,2'-联吡啶配位方法和性质研究。文献[8], [9]对镧与 2,2'-联吡啶, 硝酸配合物的合成, 性质和结构亦作过研究。本文采用适用于镧系元素化合物电子结构计算的自旋非限制的 INDO 方法来研究 $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_3$ 的电子结构和化学键。

结果和讨论

该化合物总原子数为 53, 亚层数为 92, 价轨道数 176, 净电荷为零, 自旋多重度等于 1, 结构参数数据取自文献[9], 选用 $(6s)^a(6p)^b(5d)^c(4f)^d$ 基组进行 INDO 计算, 全部计算在 M240-D 计算机上完成, 自洽运算至两次迭代的电子总能量差值小于 10^{-4} Hartree。计算的部分结果列于表 1, 表 2 和图 1 中。

计算结果 176 个 α 自旋分子轨道中, 有 94 个成键分子轨道, 大致可以分为以下五类, 由于本文未作定域化变换, 而正则分子轨道具有很强的离域特征, 故这些指认只是初步的。

1. 91~94 号, 相当于价键理论中的四个 La-N 配键, 且混有相当数量的 C(2p) 和少量 O(2p)、H(1s) 的 A.O 成份。

2. 46~51 号, 六个 M.O 相当于六个 La-O 配键, 同时含有 C(2p) 和少量 N(2p) 及 H(1s) A.O 成份。

3. 58、60、72~83、86~89 号, 18 个 M.O 中, O(2s)、O(2p) 总含量都超过 50%, 相当于三个 NO_3^- 中 9 个氧原子的 18 个孤对电子, 还含有 N(2p)、C(2p) 的 A.O 成份。前两个 M.O 能量为 0.6505, 0.6400 Hartree 外, 余下 16 个 M.O 能量在 0.4341~0.4978 Hartree。

4. 3、6、7、16~21 号, 9 个 M.O 相当于三个 NO_3^- 中 9 个 N-O 的 σ 键。36、39、41、

本文于 1988 年 9 月 17 日收到。
国家自然科学基金资助课题。

* 联系人。

45、56、57、61、84、85号, 9个M.O相当于三个NO₃⁻中另外9个N-O键, 这18个M.O中分别含有C的A.O成份和少量La的A.O成份。

5. 在94个占据的 α 自旋分子轨道中, 除上面提到外, 剩下的48个分子轨道, 均属于联吡啶的C-C、C-N、C-H的 σ 键和共轭大 π 键。在这些分子轨道中, 均由C、N、H三种原子的价层原子轨道组成, 只是各原子的原子轨道含量有多有少。

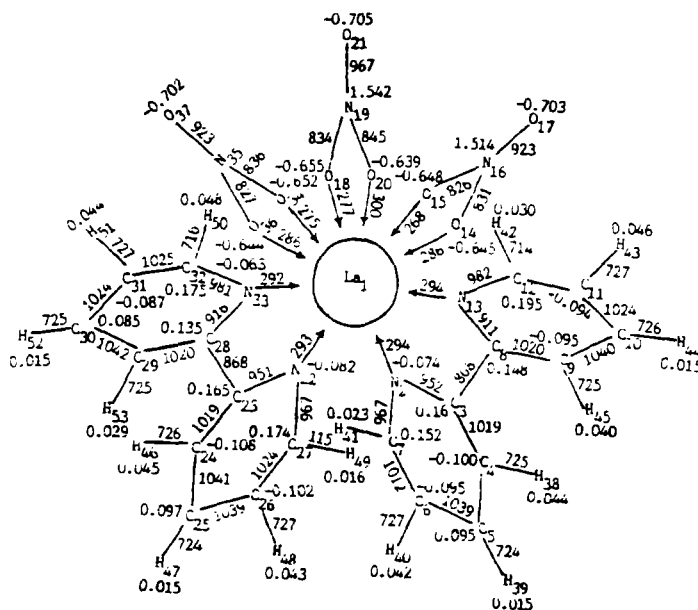


图1 La(NO₃)₃(C₁₀H₈N₂)₂ 结构示意图

Fig.1 Structural sketch map of La(NO₃)₃(C₁₀H₈N₂)₂ atomic net charge and Mulliken bond order(multiply 0.001)

表1 α 自旋分子轨道的能级、百分组成和轨道性质

Table 1 Energy (Hartree, Negative), Component(% * 100) and Property of α -Spin Molecular Orbital

	energy	La			N		C		O		H	orbital property
		6s	6p	5d	2s	2p	2s	2p	2s	2p	1s	
46	0.76740	37	250	46	571	350	274	1441	2325	4166	525	La-O
47	0.73988	3	26	439	147	943	440	2265	987	3569	1177	La-O
48	0.73474	23	93	313	316	827	230	1555	1767	4419	657	La-O
49	0.73355	2	36	294	325	647	370	2168	1595	3508	1054	La-O
50	0.72501	2	35	365	193	813	454	2344	1086	3467	1242	La-O
51	0.70650	1	32	423	129	822	290	2414	1011	3929	949	La-O
91	0.41642	2	3	32	101	3979	88	3594	6	942	922	La-N
92	0.40305		16	246	232	3455	146	4643	10	710	541	La-N
93	0.39370	16	26	107	262	4296	119	3647	28	809	689	La-N
94	0.38538	40	26	103	290	4058	157	4116	25	540	644	La-N
95	-0.02452		5	112	11	1907	2	7940	5	18	1	LUMO

HOMO 和 LUMO 的能级差 11.30eV, 可以预料配合物 $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_3$ 对环境不是很敏感。

表 2 镧和配体氧、氮的亚层之间的 Mulliken 键级

Table 2 Mulliken Bond Order between Lanthanum and the Coordinate Oxygen and Nitrogen

La	6s	6p	5d	4f	bond order
N(2) 2s,2p	0.0427	0.0574	0.1932	0.000264	0.2938
N(13) 2s,2p	0.0479	0.0588	0.1869	0.000239	0.2939
N(22) 2s,2p	0.0437	0.0575	0.1912	0.000271	0.2926
N(33) 2s,2p	0.0457	0.0549	0.1908	0.000241	0.2918
O(14) 2s,2p	0.0423	0.0680	0.1570	0.000208	0.2676
O(16) 2s,2p	0.0441	0.0730	0.1693	0.000216	0.2864
O(18) 2s,2p	0.0443	0.0746	0.1579	0.000175	0.2769
O(20) 2s,2p	0.0479	0.0738	0.1795	0.000269	0.2985
O(34) 2s,2p	0.0442	0.0727	0.1574	0.000203	0.2745
O(36) 2s,2p	0.0441	0.0730	0.1691	0.000211	0.2864

从图 1 可知, 三个 NO_3^- 的总电荷为 -1.442e , 平均每个带的电荷为 -0.48e , 两个联吡啶环的总电荷为 $+1.125\text{e}$, 镧的净电荷为 $+0.317\text{e}$, 两个联吡啶环与镧配位使得镧的净电荷是从 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 中 $+1.442\text{e}$ 降为 $+0.317\text{e}$, 共价成份大大增加, 从而使配合物更趋于稳定。从镧和 NO_3^- 所带电荷量来看, 镧和 NO_3^- 中氧的化学键共价性成份占 52%。

从 Mulliken 集居数分析得到, 配合物中镧的电子组态为 $(6s)^{0.363}(6p)^{0.596}(5d)^{1.721}(4f)^{0.003}$, 由此推得与配体中氮、氧进行配位的镧亚层原子轨道主要是 $\text{La}(5d)$ 轨道接受电子, 其次是 $\text{La}(6p)$ 和 $\text{La}(6s)$ 轨道, 而 $\text{La}(4f)$ 轨道参与配位的能力极弱, 这和文献[4]~[6]的结论相一致。

从表 2 中可进一步得知, 亚层轨道之间成键能力大小次序为: $\text{La}(5d)-\text{L}(2s,2p) > \text{La}(6p)-\text{L}(2s,2p) \sim \text{La}(6s)-\text{L}(2s,2p) > \text{La}(4f)-\text{L}(2s,2p)$

参 考 文 献

- (1) Clack, D.W., Warren, K.D., *J. Organometallic Chem.*, **122**, 1 (1976).
- (2) Weber, J., Berthoa, H., Jorgensen, C.K., *Chem. Phys. Letter*, **45**, 1 (1977).
- (3) Weber, J. et al., *Chem. Phys.*, **26**, 69 (1977).
- (4) 任镜清、黎乐民、徐光宪, 中国稀土学报, **1**(1), 25 (1983).
- (5) Li Lemin, Ren Jingqing, Xu Guangxian, Wang Xinzhen, *Int. J. of Quan. Chem.*, **23**, 1305 (1983).
- (6) Li Zhenxiang, Ni Jiazuan, Xu Guangxian, Ren Jingqing, *J. Mol. Sci.*, **3** (2), 145 (1985).
- (7) Sinka, S.P., *Spectrochim. Acta*, **20**, 879 (1964).
- (8) Hart, F.A., Laming, L.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1825 (1965).
- (9) Al-Karghouli, A.R., Wood, J.S., *Inorg. Chem.*, **11** (10), 2293 (1976).

ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL BONDS OF BIS(BIPYRIDYL)-TRI(NITRATE)-LANTHANUM (III) La(C₁₀H₈N₂)₂(NO₃)₃

Xiang Zhiqing Wu Nianci Dong Nan

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The bis(bipyridyl)-tri(nitrate) lanthanum(III) [La(C₁₀H₈N₂)₂(NO₃)₃] has been studied by INDO semi-empirical molecular orbital method in the paper. The composition and bonding character of each occupied molecular orbital has been discussed. The coordination of two bipyridine to lanthanum reduces the positive charge on the lanthanum ion, increasing the covalence of the bonds. So that the lanthanum complex is more stable. The covalent composition is about 52% in La-O bonds. The coordination ability of bipyridine is a little stronger than that of nitrates in the complex. The electronic configuration of La is (6s)^{0.363} (6p)^{0.596} (5d)^{1.721} (4f)^{0.003}. The bonding between lanthanum and oxygen or nitrogen is mainly due to the participation of La(5d) orbitals, and to a less extent, due to that of La(6p) and La(6s) orbitals. The La(4f) orbitals do not participate in the covalent bonding at all.

Keywords: INDO La-complex compound chemical bond