

# 硝酸镧与冠醚 (2, 2) 配合物的晶体及电子结构研究

梁福沛 李振祥 金钟声 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

高志昌 姚钟麒

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

用 X-射线单晶衍射法测定了硝酸镧与冠醚 (2, 2) 配合物的晶体结构, 发现其具有与报道的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (2, 2)$  配合物不同的配位方式. 晶体属于三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ , 晶胞参数为  $a = 10.312(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 12.745(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 8.917(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 103.79(2)^\circ$ ;  $\beta = 112.73(2)^\circ$ ;  $\gamma = 83.68(2)^\circ$ ;  $V = 1049.5(5) \text{ \AA}^3$ ;  $F(000) = 587.88$ ;  $Z = 2$ . 结构用重原子法解出;  $R$  值为 0.0292. 用 INDO 法计算了配合物的净电荷分布, 电子结构、键级. 结果表明, 镧与配位原子间的键具有一定程度的共价性. 镧的  $5d$  轨道对共价性的贡献最大, 而  $4f$  轨道基本上不参与成键.  $\text{La-N}$  比  $\text{La-O}$  (醚) 间存在较强的作用, 增大了配合物的稳定性.

关键词: 硝酸镧 冠醚配合物 晶体结构 电子结构 化学键

氮杂冠醚与稀土离子具有较强的配位作用<sup>(1)</sup>, 但对其作用机理及配合物结构的了解尚未十分清楚. J.F.Desreux 等<sup>(2)</sup> 曾合成了全部镧系金属硝酸盐与冠醚 (2, 2) (结构式如图 1) 的固体配合物, 从红外光谱的分析指出配合物可能存在着两种不同的结构类型. 刘世昌<sup>(3)</sup> 等

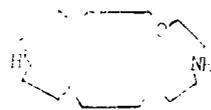


图 1 冠醚(2,2)的结构式  
Fig.1 Structure of crown ether(2,2)

报道了  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  与 (2, 2) 配合物晶体结构, 与 J.F.Desreux 的推测不同的是, 配合物分子中存在着游离基的硝酸根, 其结构式可以表示为  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(2, 2)]^+\text{NO}_3^-$ . 为了解各单一稀土离子与 (2, 2) 的配位方式, 本文测定了  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (2, 2)$  配合物的晶体结构并用 INDO 方法<sup>(4,5)</sup> 计算其电子结构, 讨论配合物分子的配位特点和化学键性质. 很有兴趣的是, 晶体结构测定指出  $\text{La}$  与  $\text{Eu}$  的配合物不同, 晶体中并不存在游离基的硝酸根, 三个硝酸根均以双齿形式与中心离子配位. 我们从晶体结构测定明确地指出稀土离子与 (2, 2) 的配合物存在两种不同结构类型.

## 一、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (2, 2)$ 配合物的晶体结构

### 1. 实验及结构解析

配合物的合成与单晶制备 将 0.2mmol 无水硝酸镧与等摩尔的冠醚 (2, 2) 分别溶于 10ml 无水乙醇, 然后将冠醚慢慢滴加入硝酸镧溶液中, 搅拌下即析出晶体. 过滤除去溶剂, 然后将粉末晶体再溶于无水乙醇中, 室温下放置于  $\text{P}_2\text{O}_5$  干燥器内, 即慢慢析出单晶. 元素分析结果为: 实验值 (%): C 25.13, H 4.64, N 12.18, La 24.01; 计算值 (%): C 24.54,

本文于 1988 年 6 月 11 日收到。  
国家基金资助课题。

H 4.47, N 11.93, La 23.65。实验值与计算值基本吻合, 表明配合物的组成为:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2,2)$ 。

**晶体数据收集** 晶体 X-射线衍射数据用 Nicolet R<sub>3</sub> 四圆衍射仪收集, 在  $3.0 < 2\theta < 50.0^\circ$  范围内共收集到 3463 条反射数据, 其  $I > 3\sigma(I)$  的可观察点 2511 个。所有强度数据经 LP 因子校正及经验吸收校正。晶体属于三斜晶系, 空间群  $P1$ 。晶胞中分子数  $Z=2$ , 晶胞参数为  $a=10.312(2) \text{ \AA}$ ;  $b=12.745(3) \text{ \AA}$ ;  $c=8.917(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha=103.79(2)^\circ$ ;  $\beta=112.73(2)^\circ$ ;  $\gamma=83.68(2)^\circ$ ;  $V=1049.5(5) \text{ \AA}^3$ ;  $F(000)=587.88$ 。晶体结构用重原子法解出, 最后的一致性因子  $R=0.0292$ 。表 1 和表 2 分别列出了部分键长和主要键角数据。

表 1 配合物分子中的部分键长 (Å)

Table 1 Selected Bond Lengths of Complex (Å)

La-N(4)	2.726(3)	La-O(31)	2.716(4)	N(3)-O(33)	1.214(6)	O(3)-C(7)	1.473(6)
La-N(5)	2.692(3)	La-O(32)	2.667(4)	N(4)-C(4)	1.470(7)	O(4)-C(8)	1.438(6)
La-O(1)	2.749(3)	N(1)-O(11)	1.261(5)	N(4)-C(5)	1.479(7)	O(4)-C(9)	1.445(5)
La-O(2)	2.737(3)	N(1)-O(12)	1.277(6)	N(5)-C(10)	1.484(6)	C(1)-C(2)	1.479(7)
La-O(3)	2.809(3)	N(1)-O(13)	1.206(7)	N(5)-C(11)	1.474(6)	C(3)-C(4)	1.507(8)
La-O(4)	2.760(3)	N(2)-O(21)	1.262(5)	O(1)-C(1)	1.449(7)	C(5)-C(6)	1.485(8)
La-O(11)	2.683(4)	N(2)-O(22)	1.276(5)	O(1)-C(12)	1.446(5)	C(7)-C(8)	1.493(6)
La-O(12)	2.708(4)	N(2)-O(23)	1.215(7)	O(2)-C(2)	1.427(7)	C(9)-C(10)	1.500(7)
La-O(21)	2.685(4)	N(3)-O(31)	1.259(5)	O(2)-C(3)	1.436(5)	C(11)-C(12)	1.507(9)
La-O(22)	2.667(4)	N(3)-O(32)	1.268(6)	N(3)-C(6)	1.454(5)		

表 2 配合物分子中部分键角(°)

Table 2 Selected Bond Angles of Complex(°)

O1-La-O2	60.4(1)	O12-N1-O13	7121.7(4)	O1-C1-C2	109.0(5)	O3-C7-C8	108.7(4)
O2-La-N4	62.7(1)	O12-N1-O11	116.6(5)	C1-C2-O2	109.0(4)	C7-C8-O4	109.0(4)
N4-La-O3	62.2(1)	O11-N1-O13	121.7(4)	C2-O2-C3	110.3(4)	C8-O4-C9	110.0(4)
O3-La-O4	59.9(1)	O23-N2-O21	122.4(4)	O2-C3-C4	108.4(4)	O4-C9-C10	109.3(4)
O4-La-N5	63.1(1)	O23-N2-O22	121.1(4)	C3-C4-N4	111.5(4)	C9-C10-N5	109.8(4)
N5-La-O1	63.4(1)	O22-N2-O21	116.5(4)	C4-N4-C5	112.4(4)	C10-N5-C11	112.0(4)
O11-La-O12	47.2(1)	O33-N3-O31	122.0(4)	N4-C5-C6	111.6(5)	N5-C11-C12	111.4(4)
O21-La-O22	47.6(1)	O32-N3-O31	116.8(4)	C5-C6-O3	109.0(4)	C11-C12-O1	108.6(5)
O31-La-O32	47.1(1)	O32-N3-O33	121.2(4)	C6-O3-C7	112.5(4)	C12-O1-C1	111.0(4)

## 2. 结构描述及讨论

图 2 为分子的结构图, 从图看出, 镧离子位于冠醚环的中心, 醚环上的六个杂原子及三个硝酸根中的六个氧原子与 La(III) 配位, 构成了十二配位的配合物。三个硝酸根均以双齿形式与 La(III) 配位, 其中两个处于位阻较小的冠醚环一侧, 另一个处于位阻较大的冠醚环一侧, 这种配位方式不同  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2,2)^{(3)}$  而与  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(18\text{C}_6)^{(6)}$  相似。La-O(醚) 键长为 2.737~2.809 Å, 平均值 2.764 Å。La-N4, La-N5 键长分别为 2.726(3) Å 和 2.692(3) Å。

平均值为 2.709 Å; La-O (硝酸) 键长为 2.667~2.716 Å, 平均值为 2.688 Å。La-O (冠醚) 键长大于 La-O (硝酸) 的平均键长, 说明铜与醚氧键的强度低于铜与硝酸氧的键



图 2 分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2,2)$

## 二、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2,2)$ 配合物分子的电子结构

配合物分子的电子结构是用 INDO 方法<sup>(4,5)</sup> 在 M-160 计算机上进行计算, 体系包括 57 个原子、162 个价轨道、180 个价电子。

### 1. $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2, 2)$ 配合物的分子轨道特征

配合物分子中 90 个占据分子轨道按其性质可分为 5 组, 第一组包括 6 个轨道, 主要由冠醚环上 O 或 N 与铜的原子轨道组成, 相当于冠醚环与铜间的六个配位键。第二组包括六个轨道, 主要由硝酸根上配位氧和铜的原子轨道组成, 相当于铜与硝酸根间的三个 La-O  $\sigma$  键和三个 O $\rightarrow$ La 配键。第三组包括 15 个轨道, 主要由硝酸根上氧和氮的原子轨道组成, 但混有少量 La 轨道成份, 相当于三个硝酸根上的九个  $\sigma$  共价键和六个  $\pi$  键。第四组包括 42 个轨道, 相应于冠醚环上的 C-C、C-O (N)、C-H 键。第五组轨道相应于冠醚环上 O 或 N 及硝酸根上 O 的孤对电子, 它们占据着 HOMO 及其邻近的分子轨道。铜 4f 轨道在占据轨道中成分很少, 它主要位于 LUMO 邻近的空轨道处, 其能级高于配位原子 O (2p) 轨道能级, 因此, 在铜 XPS 谱上, 由 O (2p)  $\rightarrow$ La (4f) 荷移跃迁引起的 La 3d 伴峰应出现在高结合能一侧 (表 4)<sup>(7)</sup>。

### 2. $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2,2)$ 配合物的电荷分布

表 3 配合物的电荷分布

Table 3 Charge Distributions of Complex

atoms	La	N(NO <sub>3</sub> )	N(ether)	O(ether)	O(NO <sub>3</sub> )
net charge	0.048	0.371~ 0.758	-0.014~ -0.031	-0.076~ -0.096	-0.234~ -0.487

表 4 配合物的电子结合能(eV)

Table 4 Electronic Binding Energies of Complex

compound	La3d <sub>5/2</sub>	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>
(2,2)		285.0	531.5	398.1
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,2)	834.5(837.8)*	285.0	532.0	398.7 405.9

\* value in parentheses is the satellite energy

表 3 为配合物分子中原子的净电荷分布, 结果表明, 配合物分子中存在着两种不同环境的 N 原子。硝酸根上 N 原子带有明显的正电荷, 而冠醚环上的 N 原子稍带负电荷, 二者差别较大。由此可推测, 两种氮原子的 1s 电子结合能将会有明显的差别, 在 XPS 谱图上将会出现两个不同的 N<sub>1s</sub> 峰, 硝酸根上 N<sub>1s</sub> 位于高结合能一侧, 而冠醚环上 N<sub>1s</sub> 出现在低结合能一侧。我们测定了配合物的光电子能谱, 其实验结果 (表 4) 与上述电荷分布的计算相符合, N<sub>1s</sub> 在不同结合能处出现两个峰。O<sub>1s</sub> 只出现单峰, 可以认为是由于硝酸根与冠醚氧之间的电荷差别小, 不足以使重叠的双峰明显分开。

3.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (2, 2) 分子的化学键性质表 5  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2,2)$  的 Mulliken 键级Tables 5 Mullikens Bond Orders of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(2,2)$ 

coordination atoms	La				Ln-L
	s	p	d	f	
O(ether)	0.0313~	0.0443~	0.110~	$6.0 \times 10^{-5}$ ~	0.186~
	0.0333	0.0451	0.124	$9.6 \times 10^{-5}$	0.202
$\text{N}_4$ (ether)	0.0399	0.0496	0.162	$2.14 \times 10^{-4}$	0.252
$\text{N}_5$ (ether)	0.040	0.0483	0.174	$2.41 \times 10^{-4}$	0.262
O(nitrate)	0.0392~	0.0642~	0.1316~	$9.2 \times 10^{-5}$ ~	0.235~
	0.0449	0.0724	0.1696	$7.57 \times 10^{-4}$	0.287

表 5 为配合物分子中配位原子与 La 之间的 Mulliken 键级。表中数据表明, La 原子与配位原子间的键具有一定程度的共价性, 其中以 La 5d 轨道对共价成分的贡献最大, 其次为 6p、6s, 而 4f 轨道基本上不参与成键。La 与硝酸根之间的键级大于与冠醚氧间的键级, 说明 La-O( $\text{NO}_3$ )键的共价强度大于 La-O(醚)键。这与 X-射线晶体分析表明的 La-O( $\text{NO}_3$ )键比 La-O(醚)键短是一致的。

冠醚环上两个配位 N 原子与镧的键级有一定的差别, 表明了 La-N 键强度的差异, 这必然会引起两个 N-H 键强度的差异, 从而导致配合物分子中 N-H 红外吸收峰的分裂<sup>(2)</sup>。

从表 5 数据还可以看出, 冠醚环上两类不同的配位原子与 La 之间的键级也不同, 其中 La-N 键的键级大于 La-O 键级, 说明 La-N 比 La-O 间存在着较强的作用, 从而增大配合物的稳定性。实验指出, 与 18-冠-6 相比, (2, 2) 与希土的配位作用加强, 稳定性增大<sup>(1)</sup>, 因此它与镧系元素更易形成非溶剂化的 1:1 的稳定配合物<sup>(2)</sup>。上述计算及实验的结果将有助于进一步了解希土冠醚配合物的结构与性能间的联系。

## 参 考 文 献

- (1) Bunzli, J.C.G., Wessner, D., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 191(1984).
- (2) Desreux, J.F., Renard, A., Duyckaerts, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1587(1977).
- (3) 刘世昌等, 应用化学, **3** (1), 46 (1986) .
- (4) 任镜清、黎乐民、王秀珍、徐光亮, 北京大学学报(自然科学版), (3), 30; 49 (1982) .
- (5) Li Lemin, Ren Jingqing, Xu Guangxian et al., *Intern. J. Quantum Chem.*, **23**, 1305(1983).
- (6) Backer-Dirks, J.D.J., Cooke, J.E. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191(1980).
- (7) 李振祥、倪嘉缙, 科学通报, (3), 191 (1987)

