

研究简报

# 铈与 PMBP 配合物晶体结构和电子结构的研究

潘 龙\* 郑能武 杨灵法\*\* 刘海铭

(中国科学技术大学应用化学系, \*\* 化学物理系, 合肥 230026)

杨 耀 杨文娟

(南京大学分析测试中心, 南京 210093)

关键词: 铈 HPMBP 晶体结构 电子结构

本文测定了  $\text{Eu}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的晶体结构, 该晶体属于单斜晶系, 空间群  $P2_1/n$ ,  $a = 14.9821(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.7518(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.4979(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.52^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 5302.2 \text{ \AA}^3$ ,  $M = 1001.9$ ,  $D_c = 1.254 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 12.315 \text{ cm}^{-1}$ 。Eu 与 PMBP 及水中的 8 个氧原子形成四方反棱柱配位多面体, 根据选用的模型计算其电子结构, 分子能量, 净电荷分布和 Mulliken 键级, 进而讨论了配合物的结构和化学键的特征。

## 实 验 部 分

按  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中 Eu( ) 与 HPMBP 摩尔比 1 : 3 反应, 得到配合物固体。置于水与无水乙醇中, 数周后长出透明无色单晶。选取大小  $0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$  的单晶, 利用荷兰 ENRAF-NONIUS CAD-4 四圆衍射仪进行衍射实验, 采用  $\text{MoK}\alpha$  射线, 石墨单色器, 在  $2\theta$  角为  $0 \sim 25$  范围内, 以  $\omega/2\theta$  的扫描方式进行衍射, 收集到 5845 个独立衍射点, 其中 5442 个可观察点 [ $I > 3\sigma(I)$ ], 先用 Patterson 方法确定重原子位置, 然后用富里埃合成确定其他非氢原子的位置。用最小二乘法进行精修,  $R_t = 0.0947$ ,  $R_w = 0.108$ 。

## 结 果 与 讨 论

配合物结构绘于图 1, 部分键长和键角分别列于表 1 中。Eu 与 PMBP 及水中的 8 个氧原子形成四方反棱柱配位多面体,  $\text{Eu}^{3+}$  到羰基的平均距离为  $2.38 \text{ \AA}$ , 这与铈和氧的离子半径之和 ( $2.37 \text{ \AA}$ ) 非常接近。三个螯合环结构基本相近, 吡啶环与螯合环共平面。由最小二乘法平面得知, 吡啶环与相邻苯环上夹角基本共平面 ( $< 20^\circ$ ), 有部分共轭。而吡啶环与螯合环上苯环的

\* 收稿日期: 1995-05-03。

\* 通讯联系人。

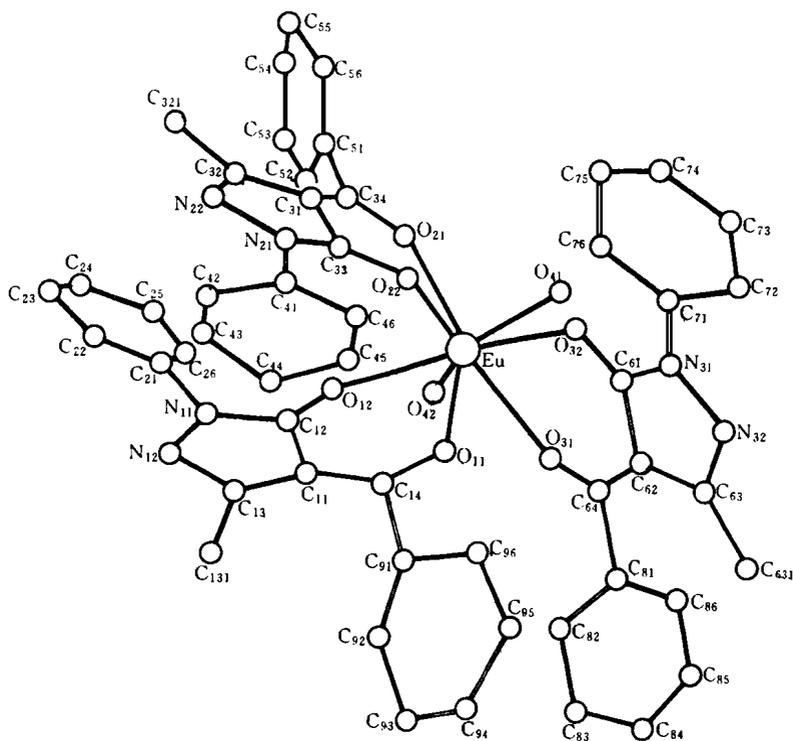
第一作者: 潘龙, 男, 31 岁, 讲师, 研究方向: 配合物及其结构研究。

夹角(85°), 基本未发生共轭。

表 1 部分键长与键角

Table 1 Selected Bond Lengths(Å) and Bond Angles(°)

Eu-O <sub>11</sub>	2.393(8)	O <sub>11</sub> -Eu-O <sub>12</sub>	72.0(4)
Eu-O <sub>12</sub>	2.354(9)	O <sub>21</sub> -Eu-O <sub>22</sub>	70.7(3)
Eu-O <sub>21</sub>	2.405(9)	O <sub>31</sub> -Eu-O <sub>32</sub>	73.1(2)
Eu-O <sub>22</sub>	2.299(10)	O <sub>41</sub> -Eu-O <sub>42</sub>	75.2(3)
Eu-O <sub>31</sub>	2.467(11)	Eu-O <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	133.8(3)
Eu-O <sub>32</sub>	2.362(8)	Eu-O <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	130.6(2)
Eu-O <sub>41</sub>	2.495(9)	Eu-O <sub>21</sub> -C <sub>34</sub>	135.7(4)
Eu-O <sub>42</sub>	2.452(8)	Eu-O <sub>22</sub> -C <sub>33</sub>	124.2(3)

图 1 Eu(PMBP)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的晶体结构Fig. 1 Configuration of Eu(PMBP)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O

## 配合物量子化学的研究

### 一. 方法与模型

采用适合于计算镧系化合物电子结构的方法<sup>[1,2]</sup>, 利用氢原子取代苯基及甲基的手段<sup>[3]</sup>, 氢原子位置用理论加氢的方法确定, 体系包含 40 个原子, 计算所用程序见[1]。Eu 取(4*f*, 5*d*, 6*p*, 6*s*), C, O, N 取(2*s*, 2*p*), H 取(1*s*)。库仑积分修正及 H 矩阵修正因子分别取常规值, 作开壳层计算, 自旋多重度为 7, 阻尼因子 0.9, 迭代 62 次后能量收敛至  $10^{-3}$  a. u. 以内。

### 二. 计算结果及讨论

体系中电子总能量值为 -1778.06 (a. u.), 分子总能量值为 -283.21 (a. u.)。低能量区域(-2.9 ~ -1.1 a. u.) 的轨道成份, 主要为 C-N, C-C, Eu-O 的键; 高占据的分子轨道主要由 PMBP 上的氧原子, 吡唑环上的氮原子, 以及相应碳原子的 2*p* 轨道组成。低空轨道主要由金属离子的 5*d*, 6*p*, 6*s* 所组成。从轨道成份来看, 吡唑环平面内有共轭, 而且与螯合环也存在一定共轭。 $\alpha$  轨道的前线轨道(HO-MO) 中 O, N, C 原子的 2*p* 成份之和占 95% 以上, 这些轨道同时以较多的成份出现, 说明它们之间发生部分共轭。(LUMO) 的金属成份主要为 Eu(5*d*), 并且低空轨道是由其 5*d*, 6*p*, 6*s*

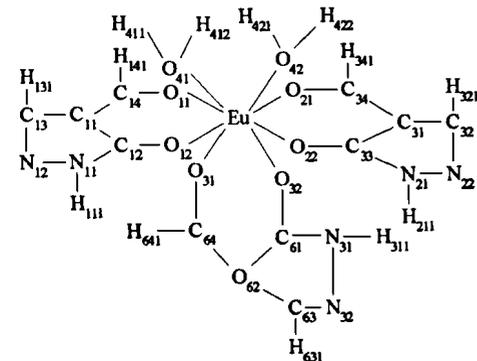


图 2  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  模型结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of complex structure between bonding atoms

所组成, 结果显示共轭的 2*p* 电子向金属 Eu( ) 5*d* 上跃迁。光谱中可能的电子跃迁应归于这些共轭的 C, N, O 的 2*p* 轨道上的电子向金属 Eu( ) 上的 5*d*, 6*s*, 6*p* 上跃迁。部分  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的计算结果列于表 2。从净电荷分布可知, 氧原子上孤对电子向中心离子 Eu( ) 上发生转移。配位氧原子提供的配位电子离域于 Eu 和配位氧原子形成的配位场内<sup>[4]</sup>, 金属中心离子与氧原子的重叠集居, 表明所形成的配位键有一定的共价成份。中心离子与相配位的 HPMBP 上的氧结合强度大于其与水中氧的结合强度。配位原子与亚层的重叠集居数表明, Eu( ) 中 5*d* 的重叠集居数最多, 4*f* 在配位时没有明显参与成键的迹象。

表 2  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中 Eu( ) 与配位氧原子的净电荷、Mulliken 键级

Table 2 Net Charge and Mulliken Bond Orders between Eu( ) and O Atoms of  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

net charge	Eu = 0.402, O <sub>11</sub> = -0.417, O <sub>12</sub> = -0.32, O <sub>21</sub> = -0.331, O <sub>22</sub> = -0.26, O <sub>31</sub> = -0.486, O <sub>32</sub> = -0.504, O <sub>41</sub> = -0.269, O <sub>42</sub> = -0.25
Mulliken bond orders	Eu-O(PMBP) <sub>(aver.)</sub> = 0.33, Eu-O(H <sub>2</sub> O) <sub>(aver.)</sub> = 0.28, C-C <sub>(aver.)</sub> = 0.966, C-N <sub>(aver.)</sub> = 0.767, N-N <sub>(aver.)</sub> = 0.721, C-O <sub>(aver.)</sub> = 0.915

## 参 考 文 献

- [1] 任镜清、黎乐民、徐光宪等, 北京大学学报(自然科学版), **30**(3), 49(1982).  
[2] Li Lemin, Ren Jingqing et al., *Inter. J. Quan. Chem.*, **23**, 1305(1983).  
[3] 董 玲、黄春辉、徐光宪, 高等学校化学学报, **3**, 290(1991).  
[4] 王流芳、吴集贵等, 无机化学学报, **9**(2), 123(1993).

**STUDY ON CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF EUROPIUM( )  
WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYL-PYROZOLONE-5(HPMBP)**

Pan Long      Zheng Nengwu      Yang Lingfa\*      Liu Haiming

(*Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Yang Yao      Yang Wenjuan

(*Modern Analytical Center, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The title complex  $\text{Eu}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has been synthesized. The crystal is monoclinic with space group of  $P 2_1/n$ ,  $a = 14.9821(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.7518(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.4979(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.52^\circ$ . Each europium ion is coordinated by 8 oxygen atoms, contributed by three PMBP and two water molecules, arranged at the vertices of a square antiprism. The electronic structure of the complex was calculated using the INDO/F program. The molecular orbital energy, charge distribution, and Mulliken bond order of the structure and bonding characters of  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  have been discussed.

**Keywords:**      europium      HPMBP      crystal structure      electronic structure