

## 轻稀土氯化物与 2, 3, 11, 12-四苯基-1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧-2, 11-十八环二烯配合物的合成及 XPS 研究

王静秋\* 郑兆佳 司 玲

(武汉大学化学系, 武汉)

本工作合成了轻稀土氯化物与题目不饱和冠醚所形成的三种新的轻稀土配合物。元素分析数据说明稀土氯化物与配体的化学配比是 1:1。我们着重对这些配合物进行了 X 射线光电子能谱研究, 得到了组成原子芯能级电子 ( $\text{Ln } 3d_{5/2}$ , O 1s, C 1s, Cl 2p) 的结合能变化信息。在  $\text{LnCl}_3 \cdot \text{L}$  和  $\text{LnCl}_3$  中观察到  $\text{Ln } 3d_{5/2}$  [ $\text{Ln} = \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}, \text{Sm(III)}$ ] 的伴峰结构, 其伴峰能前者分别为 3.8 和 -4.2 eV, 后者为 3.9, -4.5 和 -3.1 eV。这是由于 Cl 3p  $\rightarrow$  Ln 4f 电荷转移跃迁所引起的, 铈属于“振起”(Shake-up)过程, 镨和钐属于“振落”(Shake-down)过程。

我们曾报道稀土硝酸盐和高氯酸盐与 2, 3, 11, 12-四苯基-1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧-2, 11-十八环二烯(L)的冠醚配合物<sup>[1,2]</sup>以及 18-冠-6、二苯并-18-冠-6与 L 的稀土硝酸盐配合物的热稳定性变化规律<sup>[3]</sup>。为了进一步探讨多种阴离子和不饱和冠醚配位时稀土离子的相互键合状态, 我们又合成了一系列轻稀土氯化物和 L 的新配合物, 除了对它们的化学组成作了元素分析外, 还着重对这些配合物进行了 X 射线光电子能谱(XPS)研究, 从而获得了有关结构的信息, 这对深入研究这类配合物是十分有益的。

### 实 验

**试剂** 稀土氧化物, 纯度为 99.95%, 上海跃龙化工厂生产; 乙腈、乙醇和苯均按常规方法进行脱水、重蒸处理。

#### 合成

**稀土氯化物的合成** 将稀土氧化物与稍过量的盐酸作用。难溶时, 可加适量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加热, 待  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解完全, 过滤、浓缩得含水固体  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。再将其放入干燥枪中, 以  $\text{P}_2\text{O}_5$  为干燥剂, 按文献[4]分三段真空脱水。然后将其在指定的温度下恒温 12 h, 最后冷却到室温备用。

**配合物的合成** 取 0.1 mmol  $\text{LnCl}_3$ , 用 1:2 乙腈-无水乙醇混合溶剂加热溶解, 再加入含量稍少于 0.1 mmol 的不饱和冠醚配体 L 的苯溶液。用电磁搅拌器搅拌并回流 10 h。冷却, 过滤析出的固体配合物, 用热苯洗涤 1—2 次, 以除去未反应的冠醚。产物放入干燥器中, 在室温下抽气后放置过夜备用。

**仪器及测试方法** 碳、氢分析用经典的燃烧法。稀土元素含量分析是先将配合物用混合酸(浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和浓  $\text{HNO}_3$ )破坏, 再用 EDTA 配合滴定法测定。X 射线光电子能谱用的是

XSAM 800 型电子能谱仪,  $MgK\alpha$  射线(1253.6 eV)作激发源, 分析室真空度为  $3 \times 10^{-9}$  Torr. 粉末样品用双面胶带粘于样品托上, 以污染 O 1s 定为 285.0 eV 为结合能内标, 实验误差为 0.2 eV.

**配合物的组成和元素分析**  $CeCl_3 \cdot C_{36}H_{36}O_6 \cdot 3H_2O$  (计算值: C, 51.37; H, 4.99; Ce, 16.66. 实测值: C, 51.81; H, 5.11; Ce, 16.39).  $PrCl_3 \cdot C_{36}H_{36}O_6 \cdot 2H_2O$  (计算值: C, 50.98; H, 4.75; Pr, 16.62. 实测值: C, 50.13; H, 4.52; Pr, 16.40).  $SmCl_3 \cdot C_{36}H_{36}O_6$  (计算值: C, 52.64; H, 4.42; Sm, 18.31. 实测值: C, 52.89; H, 5.00; Sm, 17.39).

## 结果与讨论

稀土氯化物、不饱和冠醚及其配合物组成的原子芯能级电子(Ln 3d<sub>5/2</sub>, Cl 2p, O 1s)的结合能列于表 1. 从这些数据看出配合物的 O 1s 结合能较不饱和冠醚配体的 O 1s 结合能升高 0.2—0.4 eV, 而配合物  $CeCl_3 \cdot L$  中 Ce 3d<sub>5/2</sub> 的结合能较相应的氯化铈的 Ce 3d<sub>5/2</sub> 结合能高 1.4 eV.  $PrCl_3 \cdot L$  中 Pr 3d<sub>5/2</sub> 的结合能与氯化镨相近. 氯化钐的 Sm 3d<sub>5/2</sub> 结合能是

表 1 不饱和冠醚、稀土氯化物及其配合物的电子结合能(eV)

化 合 物	Ln 3d <sub>5/2</sub>	Cl 2p	O 1s
L			532.5
$CeCl_3$	886.6	198.7	
$PrCl_3$	943.5	199.2	
$SmCl_3$	1032.4	199.1	
$CeCl_3 \cdot L$	888.0	199.5	532.7
$PrCl_3 \cdot L$	934.24	199.2	532.9
$SmCl_3 \cdot L$		200.3	532.9

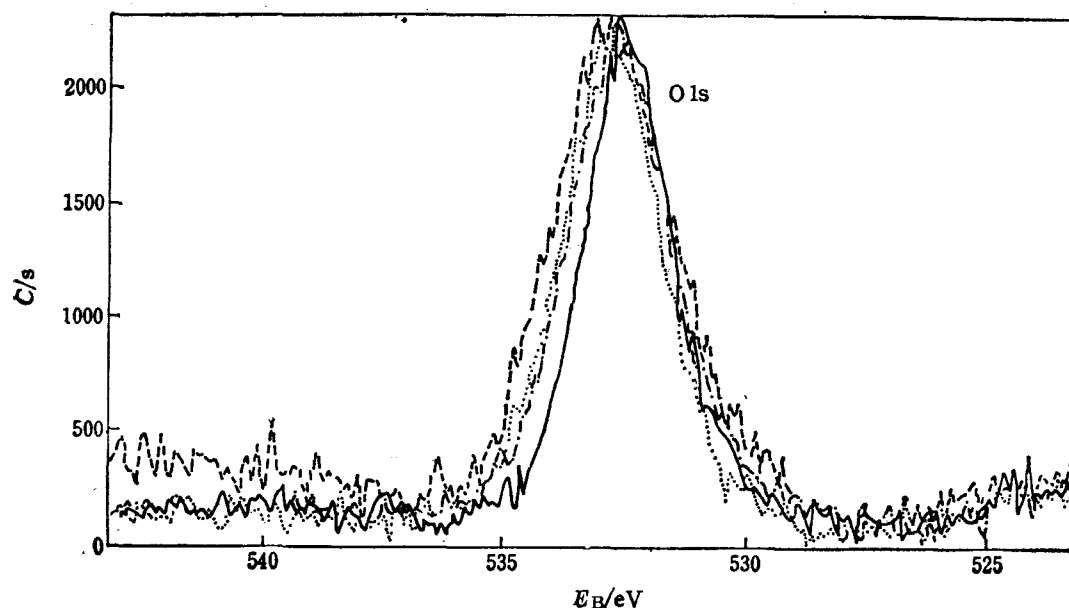


图 1 不饱和冠醚 L 及其配合物 O 1s 的 XPS 谱图

——L; ---  $CeCl_3 \cdot C_{36}H_{36}O_6 \cdot 3H_2O$ ; - - -  $PrCl_3 \cdot C_{36}H_{36}O_6 \cdot 2H_2O$ ; .....  $SmCl_3 \cdot C_{36}H_{36}O_6$

1082.4 eV, 由于配合物  $\text{SmCl}_3 \cdot \text{L}$  的能谱峰很弱, 未能读出确切的数值, 故无法比较. 配合物中 O 1s 的结合能升高(见图 1), 是因为不饱和冠醚的醚氧上的孤对电子移向中心离子( $\text{Ln}^{+3}$ )的空轨道, 形成偶极-离子配位键, 致使氧原子的电子云密度降低. 配合物  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{L}$  及  $\text{SmCl}_3 \cdot \text{L}$  的 Cl 2p 结合能比相应的氯化稀土的 Cl 2p 上升 0.7—1.2 eV, 而镨的配合物  $\text{PrCl}_3 \cdot \text{L}$  和  $\text{PrCl}_3$  的 Cl 2p 结合能都是 199.2 eV. 这些实验数据与文献[5]结果不一致, 这可能由于所用冠醚不同的缘故. 本工作所用冠醚配体(L)是含双苯乙烯不饱和结构, 它本身的共轭体系具有较强的拉电子效应, 再加上氯原子的电负性比氧原子小,  $\text{Ln}$  的  $d_{zz}$  轨道上的孤对电子可向乙烯基空的共轭  $\pi^*$  轨道进行反馈, 使  $\text{Ln}$  的电子密度降低, 引起配合物中 Cl 2p 的结合能较  $\text{LnCl}_3$  中的 Cl 2p 有所升高. 更进一步的证实要等它们的单晶分子结构测定之后.

表 2 列出了不饱和冠醚 L 及其配合物中的 O 1s 峰作曲线解迭的结合能数据. 由于 O 2p  $\rightarrow$  Ln 4f 电荷转移, 使氧的电负性增大, 再加上苯环的拉电子效应, 致使配体大环上的碳原子电子云密度相对减少, 所以环上 O 1s 结合能升高最为明显. 大环外所连的苯环 O 1s 结合能(285.0 eV)与自由配体苯环的 O 1s 结合能基本相同, 这反映出在形成配合物时四个苯环没有参与键合. 在配合物中, 冠醚大环上和醚氧相联的 O 1s 结合能增大 0.3—0.8 eV. 从图 2 可以清楚地看到: 配合物 O 1s 峰向结合能增大的方向变宽. 这都是由于金属-氧配位后使

表 2 不饱和冠醚 L 及其配合物的 C 1s 结合能(eV)

L	O 1s		
	286.0	285.0	284.5
$\text{CeCl}_3 \cdot \text{L}$	286.3	285.4	284.3
$\text{PrCl}_3 \cdot \text{L}$	286.5	285.5	284.5
$\text{SmCl}_3 \cdot \text{L}$	286.8	285.7	284.5

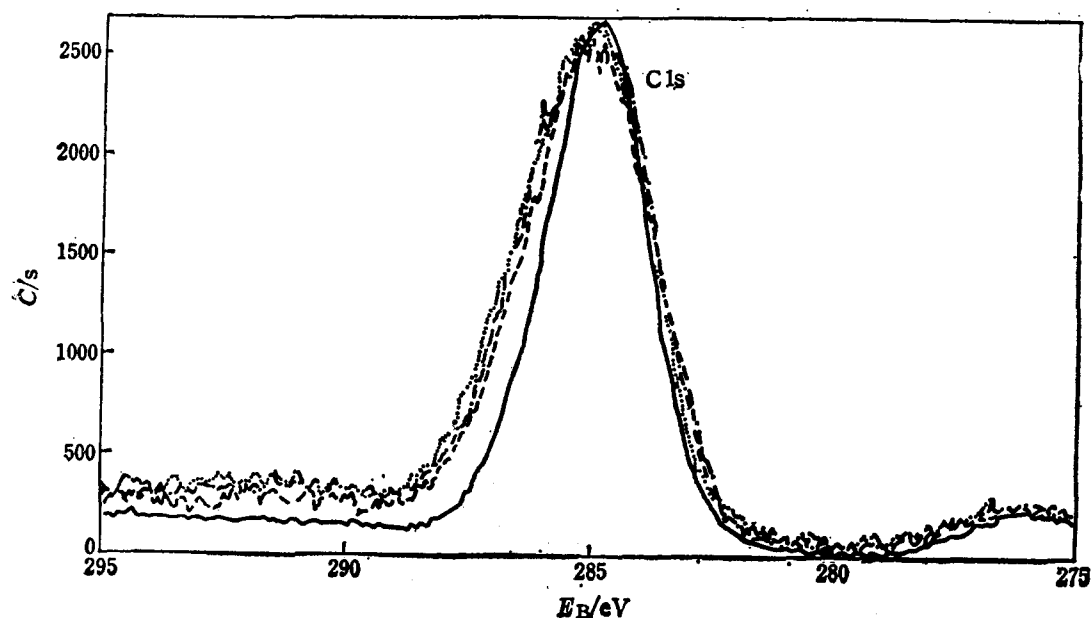
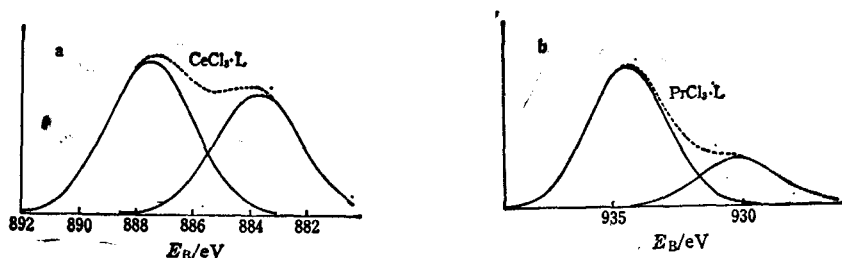


图 2 不饱和冠醚 L 及其配合物 C 1s 的 XPS 谱图

图注见图 1

图3 配合物中 Ln 3d<sub>5/2</sub> 谱峰及其伴峰表3 轻稀土氯化物及其不饱和冠醚配合物的 Ln 3d<sub>5/2</sub> 结合能 (eV)

	Ln 3d <sub>5/2</sub> 主峰	Ln 3d <sub>5/2</sub> 伴峰	伴峰能	A <sub>g</sub> /A <sub>0</sub> *
CeCl <sub>3</sub>	882.5	886.4	3.9	1.2
CeCl <sub>3</sub> ·L	883.7	887.5	3.8	1.3
PrCl <sub>3</sub>	934.3	929.8	-4.5	0.38
PrCl <sub>3</sub> ·L	934.3	930.1	-4.2	0.32
SmCl <sub>3</sub>	1082.2	1079.1	-3.1	0.4

\* A<sub>g</sub>/A<sub>0</sub> 为伴峰与主峰面积比。

与其相连较近的碳原子上电子云密度有不同程度减小的缘故。

我们观察到 LnCl<sub>3</sub> 和 LnCl<sub>3</sub>·L 的 Ln 3d<sub>5/2</sub> [Ln = Ce(III), Pr(III) 和 Sm(III)] 伴峰现象 (见图3和表3)。根据光电离过程中伴随着 L → Ln 4f 电荷转移跃迁的能量变化, 可以确定伴峰的位移<sup>[5,6]</sup>。对稀土氯化物的量子化学计算表明<sup>[5]</sup>, 在 LnCl<sub>3</sub> 的分子轨道中, 轻稀土原子的 4f 能级逐渐减小, Cl 3p 能级低于 Ce 4f 能级, 而高于 Pr 4f 能级, 其顺序如下:

$$E_{\text{La } 4f} > E_{\text{Ce } 4f} > E_{\text{Cl } 3p} > E_{\text{Pr } 4f} > E_{\text{Nd } 4f} > E_{\text{Sm } 4f}$$

从这一能量变化可以得到当 La, Ce 的 3d 电子电离时, 伴随 Cl 3p → Ln 4f 的跃迁能量 ΔE 与 Cl 3p → Pr 4f—Sm 4f 的跃迁能量完全相反:

$$\begin{array}{l} \text{Cl } 3p \begin{cases} \nearrow \text{La} \rightarrow \text{Ce } 4f & E_{\text{Ce } 4f} - E_{\text{Cl } 3p} > 0 \\ \searrow \text{Pr} \rightarrow \text{Sm } 4f & E_{\text{Pr } 4f} - E_{\text{Cl } 3p} < 0 \end{cases} \end{array}$$

前者是从低能级跃迁到高能级, ΔE > 0, 相应的伴峰应属于“振起”(Shake-up)过程, 伴峰位于高结合能一侧。具体地讲, 对于 Ce 3d 电子电离来说, 铈离子基态为 3d<sup>0</sup>4f<sup>1</sup>, 对应于主峰。若伴随 Cl 3p → Ce 4f 的荷移跃迁, 铈离子的激发态为 3d<sup>0</sup>4f<sup>2</sup>, 跃迁能 ΔE > 0, 所以产生的伴峰位于高结合能一侧, 即为“振起”过程; 相反, 若是 Pr 3d 电子电离时, 离子的基态为 3d<sup>0</sup>4f<sup>2</sup>, 是对应的主峰。当发生 Cl 3d → Pr 4f 荷移跃迁时, 则激发态为 3d<sup>0</sup>4f<sup>3</sup>, 跃迁能 ΔE < 0, 产生的伴峰位于低结合能一侧, 属于“振落”(Shake-down)过程。实验得到 Ce 3d<sub>5/2</sub> 的“振起”伴峰分别于 886.4 和 887.5 eV 处, 而 Pr 3d<sub>5/2</sub> 和 Sm 3d<sub>5/2</sub> 的“振落”伴峰分别在 929.8, 930.1 和 1079.1 eV。它们的伴峰能分别为 3.9, 3.8, -4.5, -4.2 和 -3.1 eV。

承秦子斌、王成瑞老师的指导, 谨表谢意。

本文系国家自然科学基金委员会资助的课题。

## 参 考 文 献

- [1] 王静秋, 杨智宽, 万 婕, 季振平, 肖文锦, 高等学校化学学报, **1983**, *4*, 691.  
[2] 王静秋, 傅丽娟, 秦子斌, 无机化学, **1987**, *3*(2), 17.  
[3] 王静秋, 肖文锦, 钟家桢, 徐 红, 徐桂端, 倪筱玲, 武汉大学学报(自然科学版), **1985**(2), 73.  
[4] 办勉曾, 李根培, 化学通报, **1979**(4), 35.  
[5] 李振祥, 倪嘉缙, 科学通报, **1987**, *3*, 191.  
[6] Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A. F.; Thornton, G., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1976**, 1686.

**Synthesis and XPS Satellite Phenomena of Complexes of the  
Light Rare Earth Chloride with 2, 3, 11, 12-Tetraphenyl-1, 4, 7,  
10, 13, 16-hexaoxa-2, 11-cyclooctadecadiene**

Wang Jing-Qiu\* Zheng Zhao-Jia Si Ling

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

## Abstract

Three new complexes of the light rare earth (III) chloride with the titled unsaturated crown ether (L) have been synthesized in the mixed solvent. Elemental analysis indicated that the stoichiometry of  $\text{LnCl}_3$  with L is 1:1. The core-electron ( $\text{Ln } 3d_{5/2}$ , O 1s, C 1s and Cl 2p) of  $\text{LnCl}_3$  and its complexes has been studied by X-ray photoelectron spectra. Satellite phenomena have been observed for  $\text{Ln } 3d_{5/2}$  signals in the rare earth chloride and complexes. These satellites are discussed in terms of coexcitations of the charge-transfer type, principally Cl 3p $\rightarrow$ Ln 4f transitions. The satellites of cerium are due to transition energy greater than zero, the satellites of prasodymium and samarium are due to transition energy smaller than zero. The former ones belong to "shake-up" processes, the later are "shake-down" processes.