

中性磷(膦)类希土萃合物的结构研究

II. 四(三苯基氧膦)合硫氰酸铈的合成及结构测定

黄春辉 徐荣芳 徐小杰 徐光宪

(北京大学化学系)

合成了四(三苯基氧膦)合硫氰酸铈配合物,通过元素分析及分子量测定,确定了该配合物的化学式为 $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}$ 。经 x 射线单晶衍射测定了该配合物的结构,晶体属单斜晶系, $P2_1/C$ 空间群,晶体学参数如下:

$$\begin{aligned} a &= 13.221(7) \text{ \AA} & v &= 6943 \text{ \AA}^3 \\ b &= 23.544(14) \text{ \AA} & z &= 4 \\ c &= 22.821(18) \text{ \AA} & d_{\text{实验值}} &= 1.375 \text{ g/cm}^3 \\ \beta &= 102.19(5)^\circ & d_{\text{计算值}} &= 1.370 \text{ g/cm}^3 \\ F(0,0,0) &= 2924e & \text{吸收系数 } \mu &= 9.8 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha) \end{aligned}$$

铈的配位数为七,三个 NCS^- 根以氮与铈配位,平均键长 2.50 \AA ,四个三苯基氧膦以膦酰基上的氧与铈配位,平均 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长 2.39 \AA 。分子具有近似的 C_2 对称性。

关键词: 希土萃合物 结构 合成 四(三苯基氧膦)合硫氰酸铈

中性磷(膦)类化合物,包括 $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$, 是一类重要的萃取剂。工业上应用最早的 TBP 和 TOPO 都是属于这一类萃取剂。它们在不同底液的情况下萃取性能、饱和容量均有显著区别。为了研究这类萃取剂在不同底液中萃取行为不同的内在结构因素,我们制备了不同的希土盐类与三苯基氧膦的配合物,并对它们的结构进行了测定。在这类含中性磷氧类配体的配合物中只有 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ph}_3\text{P}=\text{O}^{(1)}$ 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(2)}$ 的结构是已知的。本文将着重报导希土硫氰酸盐与三苯基氧膦的配合物 $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}$ 的分子及晶体结构的测定。这是个含 90 个非氢原子的、结构上有特点分子。其他部份将陆续报导。

实 验 部 分

1. 试剂:

氧化铈 Nd_2O_3 (99.9%), 上海跃龙化工厂产品。用硝酸溶解,制备成 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。三苯基氧膦, Merk-schuehardt 公司产品,实验试剂规格,熔点 $154-157^\circ\text{C}$ 。硫氰化钾,分

析纯,北京化工厂产品。无水乙醇,分析纯,北京化工厂产品。所有试剂在使用前均未纯化。

2. 仪器及实验方法

(1)配合物的制备:称取0.29克硫氰化钾(3mmol)溶于体积比约为1:1的乙醇与水的混合溶剂中,量取1mmol的Nd(NO₃)₃溶液,混合后出现白色沉淀KNO₃,加热陈化,冷却,过滤,制得Nd(NCS)₃溶液。再称取0.83克三苯基氧磷(3mmol)溶于乙醇,温热,倒入上述Nd(NCS)₃溶液,冷却,静置,控制浓度及蒸发速度,可得到适合于X射线结构分析用的单晶。

(2)红外光谱测定:用Nicolet 7000B付里叶转换红外光谱仪,KBr压片,做红外光谱分析。

(3)熔点测定:用北京市西城区光学仪器厂生产的X-4型显微熔点测定仪测定晶体的熔点。

(4)热重分析:用LCT-1差热天平做热重分析。

(5)配合物分子及晶体结构的测定:室温下,用美国Nicolet R₃型四圆衍射仪(MoK_α靶)在3°≤2θ≤50°范围以θ/2θ扫描方式,收集了独立衍射点6150,其中可观察点(I>1.96σ(I))为5362个,占全部衍射点的87.2%。衍射数据经LP校正及吸收校正,Paterson法得到重原子的坐标参数,经二轮差值Fourier合成得到全部非氢原子的坐标参数。并用最小二乘法修正了811个参数后,最终偏离因子R(R=Σ|F_o| - |F_c|/Σ|F_o|)为5.5%。

结果与讨论

1. 配合物性质及组成

从Nd(NCS)₃:Ph₃P=O为1:3摩尔比的酒精溶液中得到的轻稀土三苯基氧磷配合物具有Ln(NCS)₃·4ph₃P=O的组成^[3];当原子序数大于63(Eu)时,则在相同条件下,从Eu到Lu,只能得到Ln(NCS)₃·3ph₃P=O组成的配合物,而Sm则可分别在Sm(NCS)₃·ph₃P=O等于1:2和1:6的乙醇溶液中得到Sm(NCS)₃·3ph₃PO和Sm(NCS)₃·4ph₃PO。我们选用了钕配合物为这系列配合物的代表,进行了进一步的研究。

Nd(NCS)₃·4ph₃P=O配合物为浅紫色透明晶体,分子量1430,不风化,不潮解,在空气中及真空中均极稳定。熔点228—230°C,热重分析表明,在N₂气氛下,配合物在250°C开始分解,失去两个ph₃P=O,然后再在425°C开始失去另两个ph₃P=O。

元素分析结果与按Nd(NCS)₃·4ph₃P=O化学式计算结果十分接近,这表示以上假设是正确的。

	C	H	N
理论计算值(%)			
calculated	62.60	4.17	2.92
实验测定值(%)			
measured	62.44	4.37	2.86

红外光谱分析结果表明,三苯基氧磷在配位前和配位后, $P=O$ 键特征吸收峰的波数 (ν) 与强度 (I) 均有变化。单体三苯基氧磷的 $\nu_{P=O}$ 为 1190.1cm^{-1} 、 1163.8cm^{-1} , 其中前者强度 I 大于后者。而配合物中磷氧键的 $\nu_{P=O}$ 为 1186.1cm^{-1} 、 1153.5cm^{-1} , 其中吸收峰强度 I 后者大于前者。吸收峰在配位后向低波数位移说明 $P=O$ 键有所减弱。符合一般规律。

2. $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 配合物分子及晶体结构测定

该晶体属单斜晶系, $P21/C$ 空间群, 晶体学参数如下:

$$\begin{aligned} a &= 13.221(7) \text{ \AA} & \nu &= 6943 \text{ \AA}^3 \\ b &= 23.544(14) \text{ \AA} & z &= 4 \\ c &= 22.821(18) \text{ \AA} & d_{\text{实验值}} &= 1.375 \text{ g/cm}^3 \\ \beta &= 102.19(5)^\circ & d_{\text{计算值}} &= 1.370 \text{ g/cm}^3 \\ F(000) &= 2924e & \text{吸收系数 } \mu &= 9.8 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha) \end{aligned}$$

配合物的分子构型如图 1 所示。所有非氢原子的坐标及热参数以及各相应数值的标准偏差见表 1。表 2、表 3 分别列出了有关原子间的键长、键角数据。部分原子间的非键距离列于表 4, 配合物分子中有关原子的平面方程, 指定原子对最小二乘平面的垂直距离及其标准偏差, 以及这些最小二乘平面间的夹角等数据均列于表 5, 以下对所测定配合物的结构特点进行一些描述及讨论。

(1) 配位多面体: Nd
 $(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 分子中, Nd 的配位数为七, 见图 2。与钕配位的三个氮 [$\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{N}(3)$] 来自三个硫氰根; 四个氧 [$\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$] 来自四个三苯基氧磷的磷酰基。三个 $\text{Nd}-\text{N}$ 键长分别为 $2.516(9)$ 、 $2.517(9)$ 和 $2.465(11) \text{ \AA}$, 其中平均值 2.500 \AA , 恰好是 Nd^{3+} 和 N^{3-} 的有效离子半径之和 (七配位的 Nd^{3+} 和 N^{3-} 的有效离子半径分别为 1.04 \AA 和 1.46 \AA)。四个 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长分别为 $2.388(6)$ 、 $2.422(6)$ 、 $2.380(7)$ 和 $2.351(6) \text{ \AA}$, 其平均值 (2.385 \AA) 亦恰好是 Nd^{3+} 和 O^{2-} 的有效离子半径之和 (O^{2-}

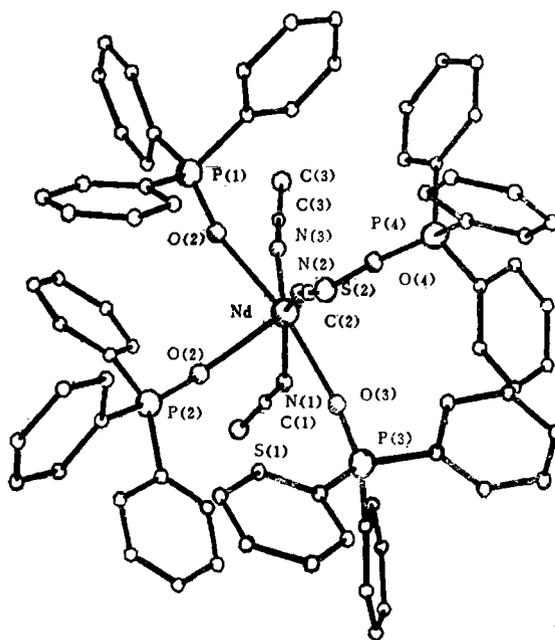


图1. $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 的分子结构
Fig.1 Molecular Structure of $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$

来自四个三苯基氧磷的磷酰基。三个 $\text{Nd}-\text{N}$ 键长分别为 $2.516(9)$ 、 $2.517(9)$ 和 $2.465(11) \text{ \AA}$, 其中平均值 2.500 \AA , 恰好是 Nd^{3+} 和 N^{3-} 的有效离子半径之和 (七配位的 Nd^{3+} 和 N^{3-} 的有效离子半径分别为 1.04 \AA 和 1.46 \AA)。四个 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长分别为 $2.388(6)$ 、 $2.422(6)$ 、 $2.380(7)$ 和 $2.351(6) \text{ \AA}$, 其平均值 (2.385 \AA) 亦恰好是 Nd^{3+} 和 O^{2-} 的有效离子半径之和 (O^{2-}

表1 非氢原子坐标和热参数(括号内为标准偏差)

Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters U_{eq} (Standard Deviations in Parenthesis)

atom	X/a	Y/b	Z/c	$U_{eq}(\times 10^3, (\text{\AA}^2)^{1/3})$
Nd	2126(1)	2468(1)	8767(1)	28(1)
P(1)	966(3)	3889(1)	8212(2)	38(1)
P(2)	4667(3)	3280(1)	9456(2)	37(1)
P(3)	3583(3)	1105(1)	9408(1)	36(1)
P(4)	668(3)	1942(1)	7255(2)	38(1)
O(1)	1668(5)	3396(2)	8349(3)	40(2)
O(2)	3701(4)	2946(2)	9258(3)	42(2)
O(3)	2952(6)	1610(3)	9158(4)	42(3)
O(4)	1922(5)	2225(3)	7853(3)	45(2)
S(1)	4936(3)	2378(2)	7432(2)	83(1)
S(2)	-798(3)	1170(2)	9326(2)	79(2)
S(3)	251(4)	3517(2)	10182(2)	109(2)
N(1)	3364(6)	2378(4)	9073(4)	56(3)
N(2)	666(6)	1890(4)	9009(4)	55(4)
N(3)	1631(8)	2940(4)	9629(4)	66(4)
C(1)	4008(7)	2396(4)	7804(4)	51(4)
C(2)	44(8)	1598(4)	9135(5)	45(4)
C(3)	1069(9)	3176(4)	9858(5)	62(5)
C(4)	-364(8)	3689(4)	8030(5)	49(4)
C(5)	-953(11)	3719(5)	7446(6)	63(6)
C(6)	-1997(13)	3527(7)	7312(7)	89(8)
C(7)	-2141(10)	3311(5)	7777(7)	82(6)
C(8)	-1844(10)	3284(5)	8355(7)	81(6)
C(9)	-806(8)	3476(5)	8493(5)	66(5)
C(10)	1241(7)	4269(4)	7574(4)	45(4)
C(11)	1028(9)	4853(4)	7506(5)	69(5)
C(12)	1188(10)	5125(5)	6980(6)	79(6)
C(13)	1554(9)	4821(5)	6553(5)	76(5)
C(14)	1793(11)	4242(5)	6629(5)	82(6)
C(15)	1625(11)	3956(5)	7149(5)	68(6)
C(16)	1157(8)	4375(4)	8834(4)	45(4)
C(17)	2048(9)	4358(4)	9254(5)	58(5)

的有效半径为 1.35\AA [6]。

计算表明: Nd、N(1)、O(1)、O(3); Nd、N(1)、N(2)、N(3); O(1)、O(2)、O(3)、O(4)具有很好的共面性(分别简称为平面A、平面B、平面C),其中平面B和平面C的二面角为 90.8° ; 平面A和平面C的二面角为 89.5° , 两两相互垂直。表5中的数据还表明, 配合物分子中具有近似 C_2 对称性: 包含 Nd、N(1)和O(1)、O(3)原子的平面A为配合物分子的镜面, 其他原子几乎是对称地分布在镜面两侧。例如 P(2)、P(4)对平面A的距离分别为 2.241\AA 和 -2.305\AA N(2)、N(3)对平面A的距离分别为 -1.635\AA 和 1.002\AA 等。当然数据不理想, 说明这种对称性与理想的 C_2 对称性是有一定偏离的, 这在多原子分子中是常见的。

表 I (续)

Table I (continued)

atom	X/a	Y/b	Z/c	Ueq ($\times 10^3, \text{\AA}^2$) ¹⁾
C(48)	6407(9)	723(5)	9023(6)	70(5)
C(49)	6181(10)	776(5)	8405(6)	76(6)
C(50)	5202(10)	934(5)	8088(5)	75(5)
C(51)	4389(9)	1038(4)	8402(5)	61(5)
C(52)	2820(7)	461(4)	9336(4)	38(4)
C(53)	3262(8)	-63(4)	9218(4)	50(4)
C(54)	2651(10)	-560(5)	9197(5)	63(5)
C(55)	1653(11)	-530(6)	9303(6)	75(6)
C(56)	1223(10)	-10(5)	9417(6)	72(6)
C(57)	1832(8)	488(5)	9449(5)	55(5)
C(58)	927(8)	2363(4)	6644(4)	42(4)
C(59)	2195(10)	2753(5)	6120(5)	72(5)
C(60)	1412(12)	3020(6)	5726(6)	76(6)
C(61)	386(12)	2981(6)	5794(6)	83(7)
C(62)	136(9)	2650(5)	6258(5)	70(5)
C(63)	1957(9)	2117(5)	6592(5)	55(5)
C(64)	-674(7)	1776(4)	7117(4)	41(4)
C(65)	-1272(10)	1969(5)	7527(5)	64(5)
C(66)	-2316(11)	1802(6)	7441(6)	77(6)
C(67)	-2783(10)	1483(5)	6950(6)	74(5)
C(68)	-2187(10)	1283(5)	6549(5)	73(5)
C(69)	-1144(9)	1441(5)	6628(5)	57(5)
C(70)	1286(7)	1253(4)	7248(4)	41(4)
C(71)	1617(8)	1019(4)	6738(4)	56(4)
C(72)	2034(9)	495(4)	6785(5)	67(5)
C(73)	2083(9)	158(5)	7273(5)	65(5)
C(74)	1732(9)	360(5)	7768(5)	60(5)
C(75)	1312(8)	917(4)	7757(5)	49(4)

1) Ueq. 的计算见参考文献 [7].

The calculation of Ueq. seeing reference [7].

表 I (续)

Table I (continued)

atom	X/a	Y/b	Z/c	Ueq ($\times 10^3, \text{\AA}^2$) ¹⁾
C(18)	2286(10)	4750(5)	9740(5)	74(5)
C(19)	1498(12)	5154(5)	9775(6)	79(6)
C(20)	573(11)	5158(5)	9364(6)	71(6)
C(21)	370(9)	4771(4)	8881(5)	61(5)
C(22)	4914(7)	3746(4)	8872(4)	42(4)
C(23)	5939(10)	3948(5)	8914(6)	63(5)
C(24)	6124(11)	4302(5)	8456(6)	75(6)
C(25)	5337(10)	4454(5)	7927(5)	71(5)
C(26)	4321(11)	4212(5)	7937(5)	75(6)
C(27)	4116(8)	3879(4)	8394(4)	56(4)
C(28)	4586(8)	3697(4)	10110(4)	42(4)
C(29)	5165(8)	4196(4)	10269(5)	57(4)
C(30)	5151(9)	4457(4)	10812(5)	72(5)
C(31)	4580(9)	4230(5)	11195(5)	73(5)
C(32)	3979(10)	3740(5)	11035(5)	77(5)
C(33)	3978(8)	3168(4)	10485(5)	59(4)
C(34)	5795(8)	2858(5)	9661(5)	46(4)
C(35)	6122(9)	2882(5)	10228(7)	103(6)
C(36)	7321(13)	2538(8)	10363(8)	166(10)
C(37)	7604(11)	2204(7)	9892(2)	136(4)
C(38)	6957(9)	2172(5)	9343(6)	78(5)
C(39)	6953(8)	2494(4)	9217(5)	50(4)
C(40)	4111(8)	1196(4)	10189(4)	37(4)
C(41)	4577(9)	1706(5)	10380(5)	61(5)
C(42)	5008(11)	1799(6)	11001(7)	83(7)
C(43)	4942(10)	1372(6)	11117(6)	74(6)
C(44)	4484(11)	866(6)	11217(7)	73(6)
C(45)	4061(9)	769(4)	10613(4)	59(4)
C(46)	4629(7)	981(4)	9928(4)	38(4)
C(47)	5605(8)	925(4)	9343(5)	56(4)

表2 化学键键长(括号内为标准偏差)

Table 2 Selected Chemical Bond Lengths with Standard Deviations in Parenthesis

化学键 chemical bond	键长(Å) bond length(Å)	化学键 chemical bond	键长(Å) bond length(Å)
Nd-O(1)	2.388(6)	Nd-O(2)	2.422(6)
Nd-O(3)	2.380(7)	Nd-O(1)	2.351(6)
Nd-N(1)	2.516(9)	Nd-N(2)	2.517(9)
Nd-N(3)	2.465(11)	P(1)-O(1)	1.496(7)
P(1)-C(4)	1.781(10)	P(1)-C(10)	1.807(11)
P(1)-C(16)	1.798(10)	F(2)-O(2)	1.188(6)
P(2)-C(22)	1.809(10)	P(2)-C(28)	1.807(11)
P(2)-C(34)	1.771(11)	P(3)-C(3)	1.495(8)
P(3)-C(40)	1.785(10)	P(3)-C(16)	1.807(11)
P(3)-C(52)	1.810(10)	P(1)-O(1)	1.502(7)
P(4)-C(58)	1.802(11)	P(1)-C(61)	1.778(10)
P(4)-C(70)	1.819(10)	S(1)-C(1)	1.632(11)
S(2)-C(2)	1.628(12)	S(3)-C(3)	1.642(13)
N(1)-C(1)	1.151(11)	N(2)-C(2)	1.154(14)
N(3)-C(3)	1.139(16)		

(2) 配体硫氰酸根:

SCN⁻ 以N与Nd配位,三个Nd-N-C的键角分别为171.1(7)°、175.5(8)°和153.4(8)°。三个N-C-S键角分别为178.2(9)°、177.8(1)°和179.5(7)°。因而除Nd, N(3)C(3)S(3)偏离直线的程度较大外,其余二组NdNCS基本呈直线形,这与[(C₄H₉)₄N]₃Er(NCS)₆ (4) 中的情况相近。

就键长而言:Nd-N显著的比Er-N长,这主要是因为Nd³⁺的有效离子半径比Er³⁺大,六配位的Er³⁺的有效离子半径为0.890 Å,加上N³⁺的有效离子半径

1.46 Å,二者之和恰好是2.34 Å;而Nd-N键长也恰好等于其有效离子半径之和。其他N-C和C-S键在两个配合物中没有显著区别。

(3)中性配位三苯基氧磷:与Nd(NO₃)₃·2ph₃P=O·C₂H₅OH相比,分子构型是不同

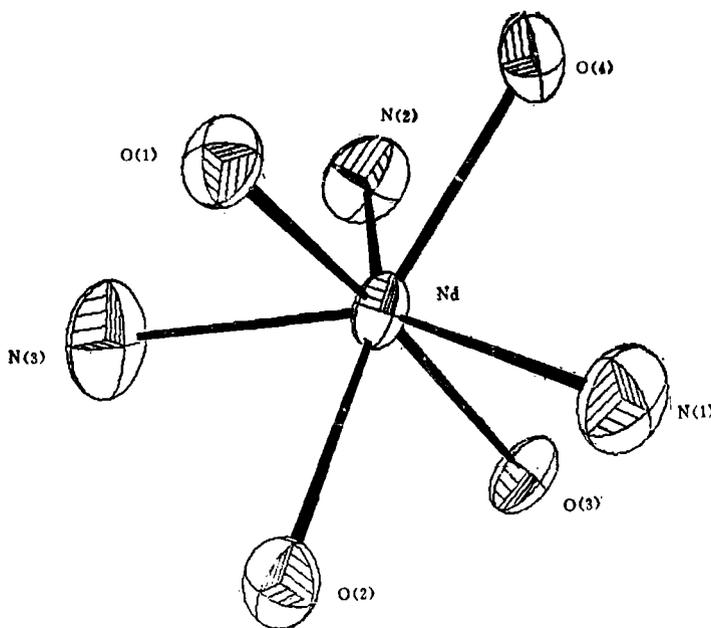


图2.配合物的配位多面体

Fig.2 Coordination polyhedron in complex

表 3 部分化学键键角 (括号内为标准偏差)

Table 3 Selected Bond Angles with Their Standard Deviations in Parenthesis

键角 bond angle	角度 degree	键角 bond angle	角度 degree
O(1) - Nd - O(2)	83.1(2)	O(1) - Nd - O(3)	167.4(4)
O(2) - Nd - O(3)	86.5(2)	O(1) - Nd - O(4)	78.9(2)
O(2) - Nd - O(4)	116.6(2)	O(3) - Nd - O(4)	106.0(2)
O(3) - Nd - N(1)	88.2(3)	O(2) - Nd - N(1)	73.8(2)
O(1) - Nd - N(1)	81.7(3)	O(1) - Nd - N(2)	77.6(2)
O(3) - Nd - N(2)	115.8(2)	O(2) - Nd - N(2)	140.5(2)
O(1) - Nd - N(2)	76.8(3)	O(1) - Nd - N(3)	72.7(2)
O(2) - Nd - N(3)	136.3(3)	O(1) - Nd - N(3)	79.9(3)
O(4) - Nd - N(3)	76.7(3)	O(3) - Nd - N(3)	105.1(3)
N(2) - Nd - N(3)	126.8(3)	N(1) - Nd - N(3)	119.2(3)
O(1) - P(1) - C(10)	73.9(3)	O(1) - P(1) - C(4)	112.1(4)
O(1) - P(1) - C(16)	109.8(5)	C(4) - P(1) - C(10)	107.5(5)
C(10) - P(1) - C(16)	111.1(4)	C(4) - P(1) - C(16)	108.6(5)
O(2) - P(2) - C(28)	107.7(5)	O(2) - P(2) - C(22)	111.9(4)
O(2) - P(2) - C(34)	110.0(5)	C(22) - P(2) - C(28)	109.3(5)
C(28) - P(2) - C(34)	113.8(4)	C(22) - P(2) - C(34)	105.1(4)
O(3) - P(3) - C(46)	106.3(5)	O(3) - P(3) - C(40)	110.8(5)
O(3) - P(3) - C(52)	111.4(5)	C(40) - P(3) - C(46)	108.8(5)
C(46) - P(3) - C(52)	112.1(4)	C(40) - P(3) - C(52)	106.6(5)
O(4) - P(4) - C(64)	106.9(5)	O(4) - P(4) - C(58)	112.6(4)
C(64) - P(4) - C(70)	111.5(5)	C(58) - P(4) - C(64)	109.3(6)
O(4) - P(4) - C(70)	103.6(5)	C(58) - P(4) - C(70)	108.9(5)
Nd - O(2) - P(2)	110.5(4)	Nd - O(1) - P(1)	153.3(4)
Nd - O(4) - P(4)	170.2(4)	Nd - O(3) - P(3)	173.6(5)
Nd - N(2) - C(2)	158.5(1)	Nd - N(1) - C(1)	171.1(7)
S(1) - C(1) - N(70)	175.5(8)	Nd - N(3) - C(3)	153.1(8)
S(3) - C(3) - N(3)	178.2(9)	S(2) - C(2) - N(2)	177.8(10)
	179.5(7)	P(1) - C(4) - C(5)	123.1(9)
P(1) - C(4) - C(9)	117.9(7)	P(1) - C(10) - C(11)	120.2(8)
P(1) - C(10) - C(15)	117.6(8)	P(1) - C(16) - C(17)	118.9(8)
P(1) - C(16) - C(21)	119.7(7)	P(2) - C(22) - C(23)	118.2(7)
P(2) - C(22) - C(27)	119.5(8)	P(2) - C(28) - C(29)	112.1(9)
P(2) - C(28) - C(33)	116.0(8)	P(2) - C(34) - C(35)	121.9(10)
P(2) - C(34) - C(39)	117.7(8)	P(3) - C(40) - C(41)	118.4(8)
P(3) - C(40) - C(45)	122.3(8)	P(3) - C(46) - C(47)	120.7(8)
P(3) - C(46) - C(51)	116.4(8)	P(3) - C(52) - C(53)	120.2(8)
P(3) - C(52) - C(57)	118.3(8)	P(4) - C(58) - C(62)	121.0(9)
P(4) - C(58) - C(63)	117.6(7)	P(4) - C(64) - C(65)	119.1(7)
P(4) - C(64) - C(69)	121.5(9)	P(4) - C(70) - C(71)	121.9(7)
P(4) - C(70) - C(75)	115.4(8)		

表4 部分原子间的非键距离

Table 4 Distances of Some Nonbonded Atoms

原子 atom	距离 distance (Å)	原子 atom	距离 distance (Å)
Ne-Nd	15.334	Nd-Nd	23.467
Nd-Nd	30.399	N(1)-N(2)	4.672
N(3)-N(1)	4.902	N(2)-N(3)	2.995
O(1)-O(2)	3.201	O(2)-O(3)	3.290
O(3)-O(2)	3.273	O(4)-O(1)	3.013
O(3)-O(4)	3.125	N(1)-O(2)	2.965
N(1)-O(1)	3.304	N(1)-O(4)	3.051
N(1)-O(3)	3.156	N(2)-O(2)	4.651
N(2)-O(1)	3.942	N(2)-O(4)	2.987
N(2)-O(3)	3.116	N(3)-O(2)	3.032
N(3)-O(3)	3.947	N(3)-O(4)	4.300

表5 分子中诸共面原子的平面方程及其平面间夹角

Table 5 Least-square Fitting Equations of Planes Containing Coplanar Atoms and Their Dihedral Angles

平面 plane	共面原子 atoms	平面方程(直角坐标系) equations (orthogonal coordination)	平面间夹角(度) dihedral angles
A	Nd, O(1), O(3), N(1)	0.728(14)X + 0.467(8)Y + 0.501(3)Z = 14.557(48)	A对C 89.5
B	Nd, N(1), N(2), N(3)	0.631(11)X - 0.563(5)Y + 0.533(2)Z = 8.879(3C)	B对A 62.4
C	O(1), O(2), O(3), O(4)	0.610(43)X - 0.581(23)Y - 0.798(3)Z = -13.777(113)	C对B 90.8

原子 atoms	对平面A的距 离 ¹⁾ P(Å)	对平面B的距 离 ¹⁾ P(Å)	对平面C 的距 离 ¹⁾ P(Å)	原子 atoms	对平面A的距 离 ¹⁾ P(Å)	对平面B的距 离 ¹⁾ P(Å)	对平面C的 距 离 ¹⁾ P(Å)
Nd	-0.071	-0.071	-0.405	S(1)	0.518	0.299	4.844
P(1)	-0.108	-3.405	-0.745	S(2)	-3.238	0.381	-4.164
P(2)	3.611	1.386	0.765	S(3)	1.164	-0.992	-4.995
P(3)	0.294	3.490	0.069	N(1)	-0.609	0.031	2.107
P(4)	-3.584	-2.185	0.966	N(2)	-1.635	0.017	-2.224
O(1)	0.058	-2.102	-0.226	N(3)	1.002	0.023	-2.534
O(2)	2.241	0.944	0.209	C(1)	0.208	0.123	3.240
O(3)	-0.059	2.095	-0.175	C(2)	-2.311	0.142	-3.034
O(4)	-2.305	-1.597	0.192	C(3)	1.073	-0.388	-3.543

1)P 为有关原子对平面的距离

1)P refers to the distances of the indicated atoms to the planes.

的。在 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中, Nd 的配位数为 9, 九个 Nd—O 键的平均键长为 2.48 \AA , 而两个 Nd—OP 键的键长分别为 2.398 和 2.334 \AA , 两个三苯基氧磷处于分子的另一侧。在 $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot \text{iph}_3\text{P}=\text{O}$ 中, Nd 的配位数为七, 四个 Nd—OP 键的平均键长为 2.39 \AA , 四个三苯基氧磷均匀分布在 Nd 的周围, O(1), O(2), O(3), O(4) 处于一个平面内。这些情况总结在表 7 中。

表 6 不同配合物中键长键角的比较

Table 6 Comparison of NCS⁻ Bond Lengths and Bond Angles in Different Complexes

配合物 coord. compd.	配位数 coord. number	Ln-N-C 平均键角 b.a.	N-C-S 平均键角 b.a.	Ln-N(Å)	N-C(Å)	C-S(Å)
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ Er(NCS) ₆	6	174°	176°	2.31	1.10	1.61
Nd(NCS) ₃ ·4Ph ₃ P=O	7	167°	179°	2.59	1.15	1.63

表 7 不同配合物中Nd—Op键长的比较

Table 7 Comparison of Nd—Op Bond Lengths in Different Complexes

配合物 coord. compd.	配位数 coord. number	Nd—Op键长 b.l.(Å)	Nd—Op平均键长 b.l.(Å)
Nd(NO ₃) ₃ ·2Ph ₃ P=O ·C ₂ H ₅ OH	9	2.398(12) 2.334(11)	2.37
Nd(NCS) ₃ ·4Ph ₃ P=O	7	2.388(6) 2.380(7) 2.422(6) 2.351(6)	2.39

一般情况下,配合物中配位数对键长有直接影响。在中心离子和配位体相同时,配位数越高,相应的键长越长。例如在Nd(NO₃)₃·2Ph₃P=O·C₂H₅OH分子中,硝酸根的Nd—O键长为2.52 Å;而在[(C₄H₉)₄N]₃Nd(NO₃)₃中Nd—O键长为2.61 Å⁽⁵⁾。这主要是由于十二配位的Nd周围,第一配位层的堆积饱和程度较大,配位体间的斥力使配体不能充分地接近中心离子所致。但在表7所讨论的情况下,Nd(NCS)₃·4Ph₃P=O的配位数小于Nd(NO₃)₃·2Ph₃P=O·C₂H₅OH的配位数,前者的Nd—OP键理应比后者为短,但为什么实际上又差不多呢?由此我们得到启示:配合物中不但第一配位层的配位数对键长有影响,而且配位体的空间效应(第二,第三配位层的堆积情况)亦对键长有影响。

致谢:实验工作中得到金天柱、田曙坚、陈慧娥等同志的热情帮助,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Mazhar-UL-Haq, Canghlan, C.N., Hart, F.A. and Vannice, R., *Inorg. Chem.*, **10**, 1, 115(1971).
- [2] 黄春辉、李根培、周永芬、金天柱、徐光宪,北京大学学报(自然科学版) (6) (1985)。
- [3] Consins, D.R. and Hart, F.A., *J. Inorg.Ncl.Chem.*, **30**, 3009—3015(1968)
- [4] Martin, J.L., Thompson, L.C., Radonovich, L.J., Glick, M.D., *J. Amer.Chem. Soc.*, **90**, 4493—4494(1968).
- [5] 黄春辉、李标同、杨清传、田曙坚、徐光宪,北京大学学报(自然科学版) (5) 42~50页 (1984)。

[6] 周公度, 无机化学丛书第十一卷无机结构化学, 科学出版社, 北京296—300页 (1982)。

[7] Harmilton, W.C., *Acta Cryst.*, **12**, 609(1959)。

STRUCTURAL STUDIES ON EXTRACT OF RARE EARTH WITH NEUTRAL ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS

II. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TRITHIOCYANATOTETRAKIS (TRIPHENYL PHOSPHINE OXIDE) NEODYMIUM

Huang chunhui Xu Rongfang Xu Xiaoji Xu Guangxian

(Chemistry Department, Beijing University)

As a part of a project in our laboratory to carry out the complexes of rare earth with neutral organophosphorus extractants, the synthesis and crystal structure of a neodymium complex, $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}$, have been presented in this report.

The crystal and molecular structure have been determined by single crystal X-ray diffraction techniques with a four circle diffractometer of Nicolet model R3. The crystal is monoclinic with space group $P21/c$. The unit cell parameters are

$$\begin{array}{lll} a = 13.221(7) \text{ \AA} & \beta = 102.19(5) & Z = 4 \\ b = 23.544(14) \text{ \AA} & F = (0, 0, 0) = 2924e & D_{\text{exp.}} = 1.375 \text{ g/cm}^3 \\ c = 22.821(18) \text{ \AA} & V = 6943 \text{ \AA}^3 & D_{\text{cal.}} = 1.370 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

The neodymium atom is coordinated to three nitrogen atoms from the thiocyanates and four oxygen atoms from the triphenylphosphine oxides. The average bond lengths of Nd-N and Nd-O are 2.50 Å and 2.39 Å respectively. The molecule has a approximate Cs symmetry.

Keywords extract of rare earth structure synthesis trithiocyanatotetrakis (triphenyl phosphine oxide) neodymium