

双齿配体八配位镧系配合物的 结构化学研究

$\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的合成和晶体结构

黄锦顺 林善火 王曼芳* 张乾二* 卢嘉锡

(福建物质结构研究所结构化学开放研究实验室)

镧的配合物 $\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 是由 LaCl_3 和 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在四氢呋喃中反应而获得的。它的晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 单胞参数 $a = 10.557(2) \text{ \AA}$, $b = 10.943(3) \text{ \AA}$, $c = 13.443(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.83(2)^\circ$, $\beta = 93.06(2)^\circ$, $\gamma = 114.90(2)^\circ$, $V = 1391.9(1.5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 。

晶体结构是采用 Patterson 法和几轮的差 Fourier 合成解出的。所有非氢原子的位置参数和各向异性热振动参数经全矩阵最小二乘法修正, 最后偏离因子 $R = 0.032$, $R_w = 0.046$ 。分子结构中 La 原子同三个 $(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)^-$ 中的六个 S 原子和分别来自四氢呋喃分子和水分子中的二个 O 原子键联。La—S 平均距离 $2.973 \text{ \AA}$, La—O 距离分别为 $2.596 \text{ \AA}$ (THF) 和 $2.555 \text{ \AA}$ (H_2O), 它们形成一个扭变三角形十二面体的配位多面体构型。

关键词: 镧系元素 晶体结构

螯合配体吡咯烷基二硫代甲酸离子 $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)^-$ 是一种含有较软的双硫原子作为电子给予体。“软碱”的硫原子能较强烈地配位到“硬酸”的希土离子上, 这一行为特别引起化学工作者的注意。

含有 La—S 键的镧系配合物的结构虽然已有研究^[1-4], 但尚不多。由于希土离子含有 f 轨道, 具有较大的离子半径, 它能提供足够的配位空间而形成多种的配位结构。最常见的是六配位和八配位结构。但是同样的配位数所形成的配位多面体结构又有显著不同。六配位中可以形成三角棱柱和八面体结构, 也可以介于二者之间^[3]。八配位配合物所形成的配位结构可以是扭变的十二面体, 也可以是扭变的立方反棱柱结构。因此

本文于1986年6月15日收到。

现在工作单位: 厦门大学化学系

表 1 $\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的非氢原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters of Non-hydrogen Atoms

atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA})^2$
La	0.25923(2)	0.01442(2)	0.17779(2)	2.315(5)
S(1)	-0.0556 (1)	-0.1097 (1)	0.10547(9)	3.58 (2)
S(2)	0.0575 (1)	-0.1996 (1)	0.26763(9)	3.74 (3)
S(3)	0.3348 (1)	0.2326 (1)	0.3698 (1)	3.64 (3)
S(4)	0.2123 (1)	0.2641 (1)	0.1769 (1)	3.93 (3)
S(5)	0.4147 (1)	-0.0653 (1)	0.32022(9)	3.57 (3)
S(6)	0.5675 (1)	0.0958 (1)	0.17520(9)	3.78 (3)
O(1)	0.2313 (3)	-0.2093 (3)	0.0472 (3)	4.21 (8)
N(1)	-0.2150 (3)	-0.2820 (3)	0.2112 (3)	3.07 (8)
N(2)	0.2560 (4)	0.4296 (3)	0.3614 (3)	3.26 (8)
N(3)	0.6904 (3)	0.0482 (4)	0.3308 (3)	2.98 (8)
C(1)	-0.0832 (4)	-0.2041 (4)	0.1964 (3)	2.70 (9)
C(2)	0.2671 (4)	0.3186 (4)	0.3076 (4)	2.93 (9)
C(3)	0.5695 (4)	0.0279 (4)	0.2799 (3)	2.94 (9)
C(11)	-0.2460 (5)	-0.3628 (5)	0.2884 (4)	4.2 (1)
C(12)	-0.4051 (6)	-0.4229 (8)	0.2798 (6)	8.5 (2)
C(13)	-0.4606 (6)	-0.4063 (6)	0.1880 (6)	7.3 (2)
C(14)	-0.3445 (4)	-0.2956 (5)	0.1533 (4)	4.0 (1)
C(21)	0.1916 (5)	0.5067 (5)	0.3182 (4)	4.5 (1)
C(22)	0.1770 (7)	0.5984 (6)	0.4098 (5)	8.7 (2)
C(23)	0.2691 (7)	0.6107 (6)	0.4945 (6)	9.2 (2)
C(24)	0.2981 (5)	0.4840 (5)	0.4733 (4)	4.4 (1)
C(31)	0.7033 (4)	0.0030 (5)	0.4210 (4)	3.9 (1)
C(32)	0.8548 (5)	0.0241 (5)	0.4383 (4)	4.6 (1)
C(33)	0.9314 (5)	0.1502 (6)	0.4006 (5)	4.8 (1)
C(34)	0.8321 (4)	0.1336 (5)	0.3069 (4)	4.2 (1)
C(41)	0.1189 (6)	-0.2897 (5)	-0.0379 (5)	5.1 (1)
C(42)	0.1517 (7)	-0.4023 (6)	-0.0946 (5)	6.4 (2)
C(43)	0.2547 (7)	-0.4099 (6)	-0.0203 (7)	6.4 (2)
C(44)	0.3002 (7)	-0.2921 (6)	0.0629 (6)	7.9 (2)
O(2)	0.2998 (3)	0.0604 (3)	0.0006 (2)	3.92 (7)

镧系配合物配位多面体结构的研究, 对于丰富和发展结构化学基础理论是有意义的。

实验部分

一. $\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的合成

LaCl_3 (1.0g, 4.08mmol) 加上 $\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2g, 9.94mmol) 在 50ml 的四氢呋喃中, 并在氮气氛围下室温 (26~28°C) 反应 3 小时, 过滤后, 用少量正己烷沉淀得到白色的棱柱型小晶体。

二. 结晶学数据

将一棱柱型的白色小晶体装入 lindemann 玻璃毛细管中并充满氩气。在 Enraf-Nonius CAD-4 衍射仪上用 MoK_α 射线收集衍射数据。采用 $\omega-2\theta$ 扫描方式, 在 $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内共收集了 5001 个衍射点。数据经 L_p 因子和经验吸收校正得到了 4534 个 $I > \sigma(I)$ 的独立衍射点。

晶体属三斜晶系, 单胞参数 $a = 10.557(2) \text{ \AA}$, $b = 10.943(3) \text{ \AA}$, $c = 13.443(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.83(2)^\circ$, $\beta = 93.06(2)^\circ$, $\gamma = 114.90(2)^\circ$, $V = 1361.6(1.5) \text{ \AA}^3$, 根据 $f_w = 655.70$ 和 $Z = 2$ 计算密度 $D_{\text{calc.}} = 1.599 \text{ g/cm}^3$ 可能的空间群为 $P1$ 或 $P\bar{1}$, 结构测定结果确定空间群为 $P\bar{1}$ 。

三. 结构测定和修正

采用 Enraf-Nonius 公司提供的 SDP 程序进行结构计算。首先从三维 Patterson 函数图中解出重原子 La 的位置参数, 然后经差 Fourier 合成找出其余的所有非氢原子坐标, 再经几轮的非氢原子的位置参数和各向异性热振动参数的全矩阵最小二乘法修正, 结果的偏离因子 $R = 0.032$, $R_w = 0.046$ 。最后的差值 Fourier 合成没有出现异常的结构特征。

原子的位置和热振动参数列于表 1, 原子键长和键角值列于表 2。

表 2 键长 ($\text{\AA}$) 和主要的键角 ($^\circ$)

Table 2 Bond Lengths and Selected Bond Angles

atom	atom	distance	atom	atom	distance	atom	atom	distance
La	S(1)	3.025(1)	S(6)	C(3)	1.724(4)	C(12)	C(13)	1.415(8)
La	S(2)	2.952(1)	O(1)	C(41)	1.434(5)	C(13)	C(14)	1.494(5)
La	S(3)	2.941(1)	O(1)	C(44)	1.418(6)	C(21)	C(22)	1.480(7)
La	S(4)	2.976(1)	N(1)	C(1)	1.342(4)	C(22)	C(23)	1.404(8)
La	S(5)	2.945(1)	N(1)	C(11)	1.461(5)	C(23)	C(24)	1.517(6)
La	S(6)	2.995(1)	N(1)	C(14)	1.472(5)	C(31)	C(32)	1.494(5)
La	O(1)	2.596(3)	N(2)	C(12)	1.334(5)	C(32)	C(33)	1.485(6)
La	O(2)	2.555(3)	N(2)	C(21)	1.467(5)	C(33)	C(34)	1.524(6)
S(1)	C(1)	1.717(3)	N(2)	C(24)	1.467(5)	C(41)	C(42)	1.491(7)
S(2)	C(1)	1.701(3)	N(3)	C(3)	1.324(4)	C(42)	C(43)	1.476(9)
S(3)	C(2)	1.710(4)	N(3)	C(31)	1.459(5)	C(43)	C(44)	1.405(8)
S(4)	C(2)	1.718(4)	N(3)	C(34)	1.487(4)			
S(5)	C(3)	1.710(3)	C(11)	C(12)	1.511(6)			

续表 2

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
S(1)	La	S(2)	59.26(2)	S(3)	La	S(5)	76.43(3)
S(1)	La	S(3)	109.14(3)	S(3)	La	S(6)	88.94(3)
S(1)	La	S(4)	77.18(3)	S(3)	La	O(1)	161.10(6)
S(1)	La	S(5)	129.18(3)	S(3)	La	O(2)	124.57(7)
S(1)	La	S(6)	160.78(3)	S(4)	La	S(5)	136.04(3)
S(1)	La	O(1)	81.84(7)	S(4)	La	S(6)	107.72(3)
S(1)	La	O(2)	88.55(7)	S(4)	La	O(1)	138.22(7)
S(2)	La	S(3)	92.35(3)	S(4)	La	O(2)	74.14(9)
S(2)	La	S(4)	117.44(3)	S(5)	La	S(6)	60.14(3)
S(2)	La	S(5)	70.21(3)	O(1)	La	O(2)	69.61(1)
S(2)	La	S(6)	128.48(3)	S(5)	La	C(1)	84.71(6)
S(2)	La	O(1)	79.94(7)	S(5)	La	C(2)	131.09(9)
S(2)	La	O(2)	138.62(6)	S(6)	La	O(1)	82.65(7)
S(3)	La	S(3)	60.56(3)	S(6)	La	O(2)	75.42(7)

结果与讨论

$\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 分子构型如图 1 所示。分子中六个 S 原子和二 O 原子围绕着 La 原子形成了扭变三角形十二面体型的结构或近似地为立方棱柱型的结构。而在 $\text{La}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3 \cdot (\text{POPh}_3)$ 配合物中^[5], 六个 S 原子和二 O 原子 (POPh_3 中的氧原子) 围绕着 La 形成了扭变立方反棱柱型的结构。比较这二种配合物, 同样是以六个 S 原子和二 O 原子键联到 La 原子, 为什么会引起配位几何结构上明显不同? 这可能主要是由于二 O 原子所在基团的空间位阻不同所引起的, 在 $\text{La}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3 \cdot (\text{POPh}_3)_2$ 中二 POPh_3 ($\text{O}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{Ph} \\ \swarrow \searrow \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$) 配体空间位阻大于配体之间的排斥作用,

使配体相互交错而形成较为稳定的立方反棱柱结构。而 $\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 化合物中二 O 原子是来源于 H_2O 和 THF 分子, 这二个分子空间位阻较小, 因而, 根据 f-轨道的对称性分析, 由于 f-轨道参与成键可以形成近似扭变立方棱柱型的结构, 也就是形成重叠式的结构, 因此结构中 $\text{O} \cdots \cdots \text{O}$ 距离 (2.939 Å) 基本上接近于 $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)$ 配体中 $\text{S} \cdots \cdots \text{S}$ 平均距离 (2.937 Å), $\text{O}-\text{La}-\text{O}$ 角度为 69.6° 。而在 $\text{La}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3 \cdot (\text{POPh}_3)$ 配合物中 $\text{O}-\text{La}-\text{O}$ 角度为 152.8° 。

镧系配合物通常形成较高配位数的配位几何结构。这种配位数和配位构型在很大程度上受到配体的空间效应, 也就是配体之间排斥能所支配。在 $\text{La}[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ 和 Sm) 化合物中^[2], Ln 由六个 S 原子形成扭变的三角棱柱的六配位结构, 这可能是由于配体 ($\text{S}_2\text{P} < \text{C}_6\text{H}_{11}$) 空间效应大, 使之不可能形成较高的八配位配合物, 而

参 考 文 献

- [1] Ciampolini, M., Nardi, N., Colamarino, P., Orioli, P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 379(1977).
- [2] Meseri, Y., Pinkerton, A.A., Chapuis, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 725(1977).
- [3] Pinkerton, A.A., Schwarzenbach, D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1300 (1980).
- [4] Tilley, T. D., Andersen, R. A., Zaikin, A. and Templeton, D. H., *Inorg. Chem.*, 21, 2644 (1982).
- [5] Pinkerton, A.A., Schwarzenbach, D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2464 (1976).
- [6] Pinkerton, A. A. and Schwarzenbach, D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2464 (1976).

STRUCTURAL CHEMISTRY OF EIGHT- COORDINATE COMPLEXES OF LANTHANIDE WITH BIDENTATE LIGANDS

I. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Huang Jinshun Lin Shanhua Wang Manfang Zhang Qianer Lu Jiaxi

(*Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter*)

The lanthanum complex $\text{La}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ was prepared by reacting LaCl_3 with $\text{La}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in THF.

The X-ray crystal and molecular structure of the lanthanum complex has been determined from diffractometer data. Crystallographic data are as follows: triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, with $a=10.557(2)$, $b=10.943(3)$, $c=13.443(3)\text{\AA}$, $\alpha=101.83(2)$, $\beta=93.06(2)$, $\gamma=114.90(2)$, $V=1361.6(1.5)\text{\AA}^3$, $Z=2$.

The structure was solved by Patterson method and refined by full matrix least-square techniques for 4534 reflections with $I>2\sigma(I)$, $R=0.032$, $R_w=0.046$.

The molecule consists of the La atom bonded to six sulfur atoms of the $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)^-$ ligand and to two oxygen atoms. The mean La-S distance is $2.973\text{\AA}$. The La-O(H_2O) and La-O(THF) distances are $2.555\text{\AA}$ and $2.596\text{\AA}$, respectively. The coordination polyhedron can be described as a distorted dodecahedron.

Keywords lanthanide element crystal structure