Vol.3, <u>N</u>0.2 June., 1987

# 双齿配体八配位镧系配合物 的结构化学研究

II.  $(C_4H_9O) + (Ln(S_2CNC_4H_8)_4) - (Ln -$ 

La和Nd)的合成和结构

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,福州)

镧系配合物  $[C_4H_9O]^+ [Ln(S_2CNC_4H_8)_4]^-$  是从  $LnCl_3(Ln = La和 Nd)$  和NH<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)在THF中反应得到的。

 $[C_4H_9O]^+$   $[Ln(S_2CNC_4H_8)_4]^-$  的晶体和分子结构通过单晶 X-射 线 结 构 分析获得,结晶学参数列于下表。

Ln	crystal system	parameter of single cell	space group	Z	calcd.density
La	rhombic '	a = 9.985(5) Å b = 14.181(5) c = 24.212(7) $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	P212121	4	1.510g/cm <sup>3</sup>
Nd	monoclinic	$ \begin{array}{l} a = 12.212(5) \begin{subarray}{c} a \\ b = 15.199(11) \\ c = 18.301(10) \end{subarray} \beta = 98.61(4)^{\circ} \end{subarray} \end{array} $	P21/c	4	1.553g/cm <sup>3</sup> "*

晶体结构是从Patterson和Fourier方法解出,并用全矩阵最小二乘法修正。最后 偏离因子对于La配合物,R=0.064,R<sub>w</sub>=0.068;而对于Nd配合物;R=0.051, R<sub>w</sub>=0.059。晶体由正离子 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup> 和 负 离 子 [Ln(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 组 成, 在负离子中Ln原子是由八个硫原子构成扭变的三角形十二面体配位。Ln-S平均距 离分別为2.974 Å(La)和2.908 Å(Nd)。

#### 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(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>-</sup> 与镧系元素形成的配合物可以是中性分子型配合物,也可以是带负电荷的离子型配合物。

本文于1986年6月5日收到。

<sup>\*</sup> 现在厦门大学化学系

我们已经报导过一种八配位的中性分子型配合物<sup>(1)</sup>。由于合成过程中所用的原料 吡咯烷基二硫代甲酸钠含有结晶水,因此在配合物的配位结构中引入了空间位阻较小的H<sub>2</sub>O和THF分子,从而形成了含有S和O原子的扭变十二面体配位结构。我们希望 通过不同配体和改变反应条件来研究镧系元素可能的配位多面体结构。因此设想用空间 位阻较大的配位基团去取代配位中的氧原子(分别来源于H<sub>2</sub>O和 THF),以获得含S 原子的八配位扭变三角形十二面体的配位结构的化合物。

## 实验部分

#### —. $(C_4H_0)^+(La(S_2CNC_4H_3)_4)^-$ 的合成

LaCl<sub>3</sub>(2.0g, 8.15m mol)加上NH<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)(3.3g, 16.4m mol),在70 m1的THF中室温(27~30℃)反应14小时,然后用少许正己烷沉淀得到扁平六面体白 色晶体。

二、〔C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>(Nd(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>)<sup>-</sup>的合成

NdCl<sub>3</sub>(1g, 3.99m mol)加上NH<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)(1.8g, 11.2m mol), 在50 mlTHF中室温(32℃)反应13小时,获得一种淡紫色的晶体。

根据化学反应平衡关系,  $[C_4H_0O]^*[Ln(S_2CNC_4H_8)_4]^+中一个Ln原子配上四个 [S_2CNC_4H_8]^-离子, 而四个NH_4<sup>+</sup>中的三个同三个氯离子形成氯化铵分子, 多余的一 个铵离子则分解为NH<sub>3</sub>和H<sup>+</sup>。由于反应在THF中进行, 因此H<sup>+</sup>可以与THF形成质子 化的四氢呋喃离子。$ 

#### 三.结晶学数据

将一白色La配合物和淡紫色Nd配合物的小单晶分别装入Lindenann 玻璃毛细管中 并充满氩气,在Enraf-Nonius CAD4衍射仪上,用MoKα射线收集衍射数据。录谱时 采用ω-2θ扫描方式,在2°<2θ<50°范围内分别收集了3420个衍射点(La)和6321个衍射 点(Nd)。数据经Lp因子处理和经验吸收校正后得2198个 I >2σ(I)的独立衍射点(La) 和4157个 I >2σ(I)独立衍射点(Nd)(Nd配合物没有进行吸收校正)。

它们的晶体分别属于斜方和单斜晶系, La 配合物的单胞参数为 a = 9.985(5), b = 14.181(5), c = 24.212(7)Å, a = β = γ = 90°, V = 3428(4)Å<sup>3</sup>; 根根 f<sub>w</sub> = 780.9
和Z = 4 计算密度 D<sub>calc</sub>. = 1.510g/cm<sup>3</sup>, 结构测定的结果确定空间群为 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> o Nd
配 合 物 的 单 胞 参 数 为 a = 12.212(5), b = 15.199(11), c = 18.301(10)Å, β = 98.61(4)°; 根据 f<sub>w</sub> = 786.2 和Z = 4 计算密度 D<sub>calc</sub>. = 1.553g/cm<sup>3</sup>, 空间群为 P2<sub>1</sub>/c
**四、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,首先从分析Patterson函数 图获得Ln原子的坐标,然后经几轮差 Fourier合成得到所有非氢原子的坐标,对所有非 氢原子的坐标和各向异性热振动参数进行全矩阵最小二乘法修正。结果 La 配合物的偏 离因子R = 0.069,  $R_w = 0.073$ ; Nd配合物 R = 0.051,  $R_w = 0.059$ , 由于 La 配合物空 间群为  $P2_12_12_1$ 是无对称心结构,因此改用另一个对映体进行结构修正,最后偏离因子 R = 0.064,  $R_w = 0.068$ ,从而获得这个化合物的绝对构型。

原子位置参数和热振动参数分别列于表1表2原子间距和键角列于表3和表4。

Ĵ

a.

### 表1 [C,H,O]<sup>+</sup>[La(S<sub>2</sub>CNC,H<sub>8</sub>),]<sup>-</sup>的非氢原子坐标和热参数

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

atom	x	У	Z	B <b>(Å</b> )²
La	-0.2338(1)	-0.46127(7)	-0.15003(4)	2,94(2)
S(1)	-0.5088(6)	-0.5369(5)	-0.1278(2)	5.5(1)
S(2)	-0.3859(6)	-0.3946(4)	-0.0544(2)	4.3(1)
S(3)	-0.2812(7)	-0.4880(3)	-0.2701(2)	4.7(1)
S(4)	-0.3863(6)	-0.3178(3)	-0.2135(2)	4.1(1)
S(5)	-0.1320(6)	-0.6517(3)	-0.1836(2)	3.7(1)
S(6)	-0.1400(7)	-0.5980(4)	-0.0654(2)	4.8(1)
S(7)	-0.0969(7)	-0.3024(4)	-0.0962(3)	6.3(1)
S(8)	-0.0264(7)	-0.3868(4)	-0.1951(2)	5.3(1)
C(1)	-0.519 (2)	-0.464 (1)	-0.0725(7)	3.2(4)
N(1)	-0.631 (1)	-0.457 (1)	-0.0430(6)	3.9(3)
C(2)	-0.757 (3)	-0.509 (1)	-0.0540(8)	5.7(5)
C(3)	-0.841 (3)	-0.477 (3)	-0.010 (1)	1.5(1)
C(4)	-0.789 (3)	-0.422 (2)	0.025 (1)	8.1(8)
C(5)	-0.645 (2)	-0.400 (2)	0.0057(8)	4.5(5)
C(6)	-0.380 (2)	-0.388 (1)	-0.2713(7)	3.5(4)
N(2)	-0.443 (2)	-0.3662(9)	-0.3178(6)	3.5(3)
C(7)	-0.436 (2)	-0.415 (1)	-0.3697(7)	4.4(5)
C(8)	-0.493 (3)	-0.348 (2)	-0.4095(9)	8.1(7)
C(9)	-0.597 (2)	-0,295 (1)	-0.3780(8)	5.0(5)
C (10)	-0.544 (2)	-0.288 (1)	-0.3205(9)	4.7(5)
C(11)	-0.095 (2)	-0.674 (1)	-0,1171(7)	3.2(4)
N(3)	-0.023 (2)	-0.7520(9)	-0.1020(6)	3.5(3)
C(12)	0.013 (3)	-0.828 (1)	-0.1418(8)	5.0(5)
C (13)	0.036 (3)	-0.913 (1)	-0.1039(7)	5.3(6)
C (14)	0.088 (2)	-0.872 (1)	-0.0522(9)	5.9(6)
C (15)	0.008 (3)	-0.778 (1)	-0.0463(8)	5.2(5)
C(16)	0.035 (2)	-0.314 (1)	-0.1392(7)	4.2(5)
N(4)	0.145 (1)	-0.265 (1)	-0.1278(7)	4.1(4)
C(17)	0.161 (2)	-0.199 (1)	-0.0832(8)	4.9(5)
C(18)	0.292 (2)	-0.153 (2)	-0.091 (1)	6.4(6)
C (19)	0.366 (2)	-0.204 (2)	-0.132 (1)	6.4(7)
C (20)	0.270 (3)	-0.268 (1)	-0.1611(8)	6.1(5)
0(1)	-0.136 (7)	-0.165 (1)	-0.2440(7)	6.4(4)
C(21)	-0.111 (3)	-0.100 (2)	-0.197 (1)	6.8(7)
C(22)	-0.235 (3)	-0.039 (2)	-0.1926(9)	8.1(7)
<b>C</b> (23)	-0.311 (2)	-0.052 (2)	-0.245 (1)	6.7(6)
C (24)	-0.233 (3)	-0.116 (1)	-0.2814(8)	5.9(6)

表 2 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup> [Nd(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 的非氢原子坐标和热参数

Table 2 Atomic Coordinates and Thermal Parameters of Non-Hydrogen Atoms

atom	х	У	z	В <b>с(Å</b> )²
Nd	0.28678(4)	0.11472(3)	0.23229(2)	2.427(8)
S(1)	0.4935(2)	0.1275(1)	0.1397(1)	2.80(4)
S(2)	0.4766(2)	0.2104(2)	0.2838(1)	3.41(5)
S(3)	0.1340(2)	0.2482(2)	0.2384(1)	3,48(5)
S(4)	0.2590(2)	0.2702(2)	0.1127(1)	3.83(5)
S (5)	0,2470(2)	0.0706(2)	0.3509(1)	4,65(6)
S(6)	0.4150(3)	-0.0253(2)	0.2809(1)	4.80(6)
S(7)	0.2752(2)	-0.0071(2)	0.0781(1)	3.69(5)
S(8)	0.0777(2)	0.0292(2)	0.1495(1)	3.95(5)
N(1)	0.6596(6)	0.2089(5)	0.2232(4)	3.1 (2)
N(2)	0.1231(6)	0.3888(5)	0.1532(4)	3.6 (2)
N(3)	0.3719(7)	-0.0571(5)	0.4142(4)	4.1 (2)
N(4)	0.0926(6)	-0.1026(5)	0.0582(4)	3.3 (2)
C(1)	0.5536(7)	0.1846(5)	0.2165(4)	2.4 (2)
C(2)	0.1671(7)	0.3098(6)	0.1663(5)	2.9 (2)
C(3)	0.3449(7)	-0.0086(6)	0.3545(4)	3.1 (2)
C(4)	0.1423(7)	-0.0344(5)	0.0916(5)	2.7 (2)
C(11)	0.7322(7)	0.1929(7)	0.1676(5)	3.9 (2)
C(12)	0.8196(8)	0.2613(8)	0.1845(6)	5.3 (3)
C(13)	0.8309(8)	0.2753(8)	0.2669(6)	5.0 (3)
C(14)	0.7163(8)	0.2594(7)	0.2867(5)	4.1 (2)
C(21)	0.0476(8)	0.4336(6)	0.1971(6)	4.3 (2)
C (22)	0.062 (1)	0.5292(7)	0.1789(7)	6.1 (3)
C(23)	0.087 (1)	0.5294(8)	0.1039(7)	8.7 (4)
C(24)	0.153 (1)	0.4467(7)	0.0936(6)	6.0 (3)
C(31)	0.463 (1)	-0.1239(6)	0.4223(6)	5.0 (3)
C (32)	0.465 (1)	-0.153 (1)	0.5009(7)	9.8 (4)
C (33)	0.376 (1)	-0.117 (1)	0.5291(7)	10.8 (5)
C (34)	0.317 (1)	-0.0508(9)	0.4796(5)	6.1 (3)
C (41)	0.1404(8)	-0.1616(7)	0.0083(5)	4.5 (2)
C(42)	0.0514(9)	-0.2285(7)	-0.0151(6)	5.6 (3)
C (43)	-0.0220(9)	-0.2274(7)	0.0423(6)	5,6 (3)
C (44)	-0.0186(7)	-0.1320(6)	0.0678(6)	3.9 (2)
С	0.5396(6)	-0.0905(5)	0.1526(4)	5.7 (2)
C (51)	0.5454(9)	-0.1172(7)	0.0742(6)	5.1 (3)
C(52)	0.662 (1)	-0.1449(8)	0.0758(6)	5.9 (3)
C (53)	0.725 (1)	-0.0820(9)	0.1283(8)	7.2 (4)
C (54)	0.6568(9)	-0.0728(7)	0.1892(6)	4.6 (2)

.

atom(1)	atom(2)	distance	atom(1)	atom(2)	distance
La	S(1)	2.997(6)	N(2)	C(7)	1.44(2)
La	S(2)	2.927(5)	N(2)	C(10)	1.49(2)
La	S(3)	2,969(5)	C(7)	C(8)	1.47(3)
La	S (4)	2.970(5)	C(8)	C(9)	1.49(3)
La	S(5)	2.998(5)	C(9)	C(10)	1.49(3)
La	S(6)	2.972(5)	C(11)	N(3)	1.36(2)
La	S(7)	2.940(6)	N(3)	C(12)	1.49(2)
La	S(8)	3.009(7)	N(3)	C(15)	1.43(2)
S(1)	C(1)	1.70 (2)	C(12)	C(13)	1.53(3)
S (2)	C(1)	1.71 (2)	C(13)	C(14)	1.48(3)
S(3)	C(6)	1.72 (2)	C(14)	C (15)	1.55(3)
S(4)	C(6)	1.72 (2)	C(16)	N(4)	1.33(3)
S (5)	C(11)	1.68 (2)	N(4)	C(17)	1.45(3)
S(6)	C(11)	1.71 (2)	N(4)	C(20)	1,49(3)
S(7)	C(16)	1.69 (2)	C (17)	C (18)	1.47(3)
S(8)	C(16)	1.70 (2)	C(18)	C(19)	1.43(3)
C(1)	N(1)	1.33 (2)	C(19)	C(20)	1,50(3)
N(1)	C(2)	1.49 (3)	0(1)	C(21)	1,48(3)
N(1)	C(5)	1.44 (3)	O(1)	C(24)	1.50(3)
C(2)	C(3)	1.42 (4)	C(21)	C (22)	1.52(4)
C(3)	C(4)	1.27 (5)	C (22)	C(23)	1.48(4)
C(4)	C(5)	1.54 (3)	C (23)	C (24)	1.49(3)
C(6)	N(2)	1.33 (2)	1 -1 -1		

表3 [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> [La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> **緯长**(**Å**)和主要的鍵角(°) Table 3 Bond Lengths and Selected Bond Angles

5

٤

.

3 卷

.

.

atom(1)	atom(2)	atom(3)	angle
S(1)	La	S(2)	59.9(2)
<b>S(1)</b>	La	S(3)	89.1(2)
S(1)	La	S(4)	82.4(2)
S(1)	La	S(5)	92.1(2)
S(1)	La	S(6)	86.1(2)
S(1)	La	S(7)	128.4(2)
<b>S</b> (1)	La	S(8)	169.0(2)
S ( 2 )	La	S(3)	137.2(2)
S(2)	La	S(4)	85.5(2)
S(2)	La	S(5)	133.0(2)
S (2)	La	S(6)	80.1(2)
S(2)	La	S(7)	69.1(2)
S(2)	La	S(8)	128.4(2)
S(3)	La	S(4)	60.0(1)
S(3)	La	S ( 5 )	71.0(1)
S(3)	La	S(6)	129.9(1)
S(3)	La	S(7)	127.3(2)
S(3)	La	S(8)	80.1(2)
S(4)	La	S ( 5 )	130.6(1)
S(4)	La	S(6)	164.8(2)
S(4)	La	S(7)	86.7(2)
S(4)	La	S(8)	90.8(2)
S(5)	La	S(6)	59.5(1)
S(5)	La	S(7)	130.8(2)
S(5)	La	S(8)	85.7(2)
S(6)	La	S(7)	92.7(2)
S(6)	La	S(8)	101.9(2)
S(7)	La	S(8)	59.4(2)

				_	
atom(1)	atom(2)	distance	atom(1)	atom(2)	distance
N.J.	C ( 1 )		NT( 0 )	C(DI)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
in d	5(1)	2.931(2)	N(2)	0(21)	1.477(13)
N d	S(2)	2.946(2)	N(2)	C(24)	1.462(13)
Nd	S(3)	2.898(2)	N(3)	C(3)	1.318(11)
Nd	S(4)	2.867(2)	N(3)	C(31)	1.494(13)
Nd	S(5)	2,912(3)	N(3)	C(31)	1.462(14)
Nd	S(6)	2.895(3)	N(4)	C(4)	1.3)6(11)
Nď	S(7)	2.917(3)	N(4)	C(41)	1.461(13)
Nd	S(8)	2.899(2)	N(4)	C(44)	1.466(12)
S(1)	S(2)	2,958(3)	C(11)	C(12)	1,490(15)
S(1)	S(7)	3.415(3)	C(12)	C(13)	1.507(15)
S(3)	S(4)	2.962(4)	C(13)	C(14)	1.517(14)
S(5)	S(6)	2.960(4)	C(21)	C(22)	1.506(14)
S(7)	S(8)	2.961(4)	C(22)	C(23)	1.45 (2)
<b>S</b> (1)	C(1)	1.72)(8)	C(23)	C(24)	1.52 (2)
S(2)	C(1)	1.703(9)	C(31)	C(32)	1.50 (2)
S(3)	C(2)	1.714(9)	C(32)	C(33)	1.39 (2)
S(4)	C(2)	1.706(9)	C(33)	C(34)	1.47 (2)
S(5)	C(3)	1.691(9)	C(41)	C(42)	1.503(15)
S(6)	C(3)	1,721(9)	C(42)	C(43)	1.48 (2)
S(7)	C(4)	1.727(9)	C(43)	C(44)	1.522(14)
S(8)	C(4)	1.712(9)	0	C(51)	1.504(13)
N(1)	C(1)	1.334(11)	0	C(54)	1.510(12)
N(1)	C(11)	1.466(12)	C(51)	C(52)	1.48 (2)
N(1)	C(11)	1.477(11)	C(52)	C(53)	1.49 (2)
N(2)	C(2)	1.322(11)	C(53)	C(54)	1.49 (2)
					·

表4 [C,H,O]<sup>+</sup> [Nd(S,CNC,H<sub>8</sub>),] **罐长(Å)和主要的键角(°)** Table 4 Bond Lengths and Selected Bond Angles

.'

atom(1)	atom(2)	atom(3)	angle
S(1)	Nd	S(2)	60 43(6)
5(1)	Nd	5(3)	131.62(7)
S(1)	Nd	S(4)	75.96(7)
	Nd		13.36(7)
5(1)	Nd	S(0)	
	N 4	S(0)	
S(I)	N d	5(7)	71.46(6)
S(1)	N d	5(8)	131.82(7)
S (2)	-N d	S(3)	91.35(7)
S (2)	Nd	S(4)	84.22(7)
S ( 2 )	Nd	S(5)	82.51(7)
S(2)	Nd	S(6)	77.62(7)
S(2)	Nd	S(7)	130.57(7)
S (2)	Nd	S(8)	167.73(7)
S(3)	Nd	S(4)	61.83(7)
S(3)	N d	S(5)	75.25(8)
S(3)	Nd.	S(6)	136.09(7)
S(3)	N d	S(7)	131.56(6)
S(3)	Nd	S(8)	79.92(7)
S(4)	$\bar{N} d$	S(5)	134.57(8)
S(4)	N d	S(6)	154.07(8)
S(4)	Nd	S(7)	95.16(7)
S(4)	N d	S(8)	98.99(7)
S(5)	Nd	S(6)	61.31(8)
S (5)	N d	S(7)	125.85(8)
S ( 5 )	Nd	S(8)	86.90(7)
S(6)	N d	<b>S</b> (7)	83.11(7)
S(6)	Nd	S(8)	102.68(8)
S(7)	Nd	5(8)	61.20(7)

# 结果与讨论

比较(La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O•THF)和(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sup>+</sup>(Ln(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>)二种配 合物的配位结构。后者是用一个吡咯烷基二硫代甲酸离子代替前一配合物中的二个配位 分子(H<sub>2</sub>O和THF),由于配体之间的排斥作用,因而形成扭变三角形十二面体的配 位多面体构型。Blight和 Kepert<sup>(2)</sup>计算配位多面体中配体间的排斥能,他们把配体之 间的排斥能作为 b 的函数。当b<1.10 时形成 D<sub>2</sub> d 的十二面体 构 型;b>1.20 时 形成  $D_2$  十二面体或 S<sub>4</sub> 立方反棱柱构型,当 1.10<b>1.20 时 是 D<sub>2</sub> 立 方 反棱 柱 结构 而 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sup>+</sup>(Ln(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>)<sup>-</sup>配合物中 b值为 0.995(La配合物)和1.02(Nd配合 物)都小于1.10,所以它们形成了 D<sub>2</sub> d 的十二面体结构。



图 1 阴离子[La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>构型 Fig.1 Configuration of anion [La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

3 巻



图 2 阴离子[Nd(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>构型 Fig. 2 Configuration of anion [Nd(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

有趣的是在La的中性分子型配合物〔La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O·THF〕中La-S平均 距离为2.973Å,而在La的离子型配合物〔La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>〕中La-S平均距离2.974Å, 这二个数值在标准偏差范围内是完全一致的。但是Meseri和Pinkerton<sup>(3)</sup>认为在负离 子中由于加入负电荷将加强配体间的静电排斥,从而拉长了M-S键的键长。但〔La(S<sub>2</sub>CN C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>〕<sup>-</sup>增加了负电荷,La-S键长事实上并没有增长,因此我们认为,引入负电荷 增加静电排斥,使M-S键拉长,只是其中的一个因素,而另一个因素则是空间配位结构 变化可以改变其稳定性,这将导致M-S键有所拉长或缩短。在〔La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>〕<sup>-</sup>配 位结构中增加负电荷使La-S趋向拉长,但是从另一方面看,用一个吡咯烷基二硫代甲 酸离子代替〔La(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O•THF〕中的二个配位位置(H<sub>2</sub>O和THF),由 于堆积密度更高,更为稳定,可使La-S距离有所缩短。在上述二个结构中,这二个因 素共同作用的结果使La-S距离基本一致是可以理解的。

#### 参考文献

- 〔1〕黄锦顺、林善火、王曼芳、张乾二、卢嘉锡, 无机化学, 3(1), 1(1987).
- (2] Blight, D.G. and Kepert, D.L., Inorg.Chem., 11, 1556(1972).
- [3] Meseri, Y., Pinkerton, A.A. and Chapuis, G., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 725(1077).

## I. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $(C_4H_00)^+(Ln(S_2CNC_4H_8)_4)^-$ (Ln = La AND Nd)

Huang Jinshun Lin Shanhuo Wang Manfang Zhang Qianer La Jiaxi

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

The lathanum and neodymium complexes  $[C_4H_9O]^+[Ln(S_2CNC_4H_8)_4]^$ were prepared by reacting LnCl<sub>3</sub> (Ln = La and Nd) with NH<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) in THF.

Both structures were solved by Patterson and Fourier methods and refined by full matrix least-square techniques to R 0.064 and 0.051. The compound  $[C_4H_9O]^+[La(S_2CNC_4H_8)_4]^-$  is rhombic, space group  $P2_12_12_1$ with cell dimensions:  $a = 9.985(5), b = 14.181(5), c = 24.212(7) \text{ Å}, \alpha = \beta = \gamma =$  $90^\circ, Z = 4$ . The analogous neodymium compound  $[C_4H_9O]^+[Nd(S_2CNC_4H_8)_4]^$ is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with cell dimensions: a = 12.212(5), $b = 15.199(11), c = 18.301(10) \text{ Å}, \beta = 98.61(4)^\circ, Z = 4$ . The crystals consist of  $[C_4H_9O]^+$  and  $[Ln(S_2CNC_4H_8)_4]^-$  ions, in the anions the lanthanum and neodymium atoms are coordinated to eight sul fur atoms forming a distorted dodecahedron,

Keywords lanthanoid crystal structure