

## 四(三苯基氧磷)高氯酸钕合乙醇配合物的合成及结构测定

范海福 刘一苇

(中国科学院物理所)

周平 石磊

(中国科学技术大学结构分析中心)

黄春辉 徐荣芳 徐小杰 徐光宪

(北京大学化学系)

合成了 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配合物,用四圆衍射仪测定了它的分子及晶体结构。此晶体属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数为:  $a = 13.475(61)\text{\AA}$ ;  $b = 15.003(15)\text{\AA}$ ;  $c = 18.697(15)\text{\AA}$ ;  $\alpha = 85.44(7)^\circ$ ;  $\beta = 78.49(24)^\circ$ ;  $\gamma = 83.13(26)^\circ$ ;  $V = 3671.2\text{\AA}^3$ ,分子由99个非氢原子组成,实际上分子可分为三个部分即:配阳离子 $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{PO}]^+$ ;阴离子 $\text{ClO}_4^-$ 和溶剂合分子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配阳离子的钕与八个氧配位,四个氧来自双齿配位的 $\text{ClO}_4^-$ ,四个氧来自四个 $\text{ph}_3\text{PO}$ ,八个配位氧组成三角十二面体。

中性磷(磷)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。工业上已应用的TBP和TOPO都属于这一类。为了研究这类萃取剂在不同底液中萃取行为之所以不同的内在因素,我们制备了不同稀土盐类与三苯基氧磷的配合物,并对它们进行了结构测定。已知的中性氧磷稀土配合物中进行过结构测定的有 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ph}_3\text{P}=\text{O}$ <sup>(1)</sup>、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <sup>(2)</sup>、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CHCl}_3$ <sup>\*</sup>和 $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}$ <sup>(3)</sup>。这些配合物晶体及分子结构各异,这表明了三苯基氧磷在形成配合物时的复杂性。本文报导的 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 实际上是由三部分组成:即 $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}]^+$ 外界的 $\text{ClO}_4^-$ 和溶剂合分子。这在中性配体与高氯酸稀土形成的配合物中时有发现。已知结构的如 $[\text{Lu}(\text{pyO})_3]^{3+}(\text{ClO}_4)_3$ <sup>(4)</sup>、 $[\text{Eu}(2,2,2)\text{ClO}_4]^{3+}$

本文于1987年2月17日收到。

本课题为国家自然科学基金资助项目。

\* 将在“物理化学学报”上发表。

$(\text{ClO}_4)_2^{(2-)}$ 和 $[\text{La}(\text{Dithla } 18\text{C6})(\text{ClO}_4)_2]^+\text{ClO}_4^{(1-)}$ 中的高氯酸根部分地、甚至全部地处于配阳离子的外界,这是高氯酸根配位能力较弱的一种表现。

**关键词** 三苯基氧磷 高氯酸盐 稀土配合物 钕 晶体结构

## 实验部分

**一、试剂:** 氧化钕, 上海跃龙化工厂产品, 纯度99.9%。用高氯酸溶解, 制备成 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液备用。三苯基氧磷, 北京化工厂产品, 实验试剂规格, 熔点 $150^\circ\text{C}$ 。乙醇, 北京化工厂产品, 分析纯。

**二、配合物制备:** 量取1 mmol的 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液, 小火加热至干, 称取3—6 mmol三苯基氧磷, 溶于酒精。溶解后倒入 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ 中, 混匀, 冷却, 静置数日可得斜方片状浅紫色单晶, 用EDTA滴定稀土, 计算得分子量为1600.5。空气中稳定。熔化前即分解, 故无熔点。

**三、配合物分子及晶体结构的测定:** 用Nicolet R<sub>3</sub>型四圆衍射仪在 $3^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ 范围以 $\theta/2\theta$ 扫描方式共收集独立衍射点7631个, 其中4627个可观察点参加了结构修正, 最终偏差因子 $R = 0.0821$ ,  $R_w = 0.0821$

## 结果讨论

$[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 属三斜晶系,  $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数如下:

$$\begin{aligned} a &= 13.475(60) \text{ \AA} & \alpha &= 85.44(7)^\circ \\ b &= 15.003(15) \text{ \AA} & \beta &= 78.49(24)^\circ \\ c &= 18.697(15) & \gamma &= 83.13(26)^\circ \\ d_{\text{calc.}} &= 1.445 \text{ g/cm}^3 & F(000) &= 1578 \\ V &= 3671.2 \text{ \AA}^3 & Z &= 2 \end{aligned}$$

配合物的分子构型见图1, 所有99个非氢原子坐标及热参数见表1, 部分原子的键长键角数据见表2及表3。

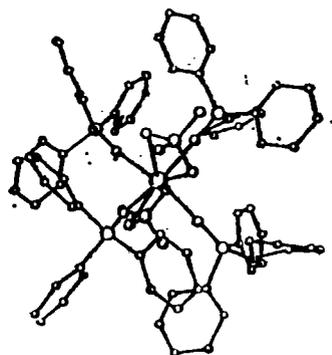


图1  $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}]^+$ 配阳离子的结构

Fig. 1 Structure of  $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}]^+$  complex cation

表1 非氢原子座标( $\times 10^4$ )及其热参数Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates( $\times 10^4$ ) and the Thermal Parameter

atom	X/a	Y/b	Z/c	$U_{eq}$ ( $\times 10^4, \text{\AA}^2$ )
Nd	0287(1)	2169(1)	2386(1)	362(8)
O(1)	1784(11)	1411(11)	1775(7)	259(94)
O(2)	-0525(13)	0870(11)	2668(8)	814(131)
O(3)	-1245(11)	3074(10)	2495(7)	482(109)
O(4)	1133(11)	3384(10)	2548(7)	504(104)
O(11)	-0357(11)	1788(10)	1216(8)	502(103)
O(12)	0573(13)	3083(11)	1087(7)	850(128)
O(13)	-0773(14)	3039(13)	0448(8)	0705(139)
O(14)	0843(14)	2118(14)	0130(8)	778(138)
O(21)	1247(12)	1429(13)	3420(8)	531(115)
O(22)	-0367(12)	2334(12)	3784(7)	469(115)
O(23)	0145(19)	1056(13)	4511(9)	1891(224)
O(24)	1068(17)	2381(15)	4375(10)	1132(183)
C(1)	0060(5)	2521(4)	0705(3)	556(45)
C(2)	0543(6)	1795(5)	4048(3)	799(45)
P(1)	2719(5)	0938(5)	1327(3)	417(41)
P(2)	-0833(5)	-0039(5)	2982(3)	519(44)
P(3)	-2083(5)	3823(5)	2498(3)	404(41)
P(4)	1674(5)	4144(4)	2708(3)	481(43)
C(11)	3265(14)	1731(16)	0595(11)	103(113)
C(12)	3041(17)	2621(15)	0721(12)	497(62)
C(13)	3470(21)	3277(19)	0161(15)	772(82)
C(14)	4084(21)	2940(19)	9514(15)	733(80)
C(15)	4270(19)	2035(17)	9408(13)	612(70)
C(16)	3873(18)	1387(16)	-0050(13)	571(67)
C(17)	3683(16)	0561(16)	1360(12)	366(143)
C(18)	4680(19)	0627(16)	1606(13)	596(69)
C(19)	4565(24)	9738(21)	7963(17)	943(98)
C(110)	4956(25)	0226(21)	7302(17)	928(95)
C(111)	4064(21)	9669(18)	2931(14)	698(76)
C(112)	3305(21)	0113(19)	2536(15)	757(81)
C(113)	2429(18)	-0017(15)	0970(11)	617(169)
C(114)	3126(22)	9241(20)	0853(16)	834(88)
C(115)	2865(26)	8442(23)	0573(19)	1050(110)
C(116)	1892(20)	8413(18)	0415(14)	695(75)
C(117)	1241(18)	9180(16)	0531(13)	547(66)
C(118)	1448(17)	-0054(15)	0799(12)	463(59)
C(21)	0249(17)	-0810(15)	3116(12)	543(151)

附表 1

atom	X/a	Y/b	Z/c	$U_{eq}^a$ ( $\times 10^4, \text{\AA}^2$ )
C(22)	0700(22)	-0763(18)	3770(13)	881(215)
C(23)	1522(22)	-1343(24)	3832(16)	564(194)
C(24)	2031(23)	-1910(23)	3300(21)	612(213)
C(25)	1611(25)	-1960(23)	2648(17)	801(236)
C(26)	0746(22)	-1361(19)	2590(12)	739(207)
C(27)	-1435(19)	-0549(17)	2389(12)	646(178)
C(28)	-1964(22)	-1294(18)	2623(13)	933(219)
C(29)	-2422(22)	-1736(21)	2156(16)	725(209)
C(210)	-2301(22)	-1403(21)	2156(16)	725(209)
C(211)	-1817(25)	-0640(22)	1194(14)	1150(271)
C(212)	-1373(20)	-0173(21)	1656(12)	671(185)
C(213)	-1794(18)	0057(17)	3789(11)	631(163)
C(214)	-1856(19)	-0547(17)	4406(13)	649(70)
C(215)	-2708(24)	-0379(26)	4994(13)	808(226)
C(216)	-3353(28)	0366(27)	4978(17)	1089(294)
C(217)	-3286(28)	1005(30)	4378(19)	1084(302)
C(218)	-2426(23)	0862(20)	3805(15)	919(238)
C(31)	-2725(17)	4028(16)	3441(11)	332(141)
C(32)	-3297(17)	4807(15)	3614(12)	537(63)
C(33)	-3705(21)	4923(19)	4366(15)	755(82)
C(34)	-3541(21)	4238(19)	4866(15)	731(80)
C(35)	-3022(21)	3440(19)	4714(15)	790(83)
C(36)	-2503(19)	3301(17)	3951(14)	650(73)
C(37)	-2991(16)	3483(17)	2005(11)	362(133)
C(38)	-2829(18)	2631(16)	1777(13)	582(66)
C(39)	-3523(24)	2359(21)	1365(17)	910(94)
C(310)	-4315(24)	2973(21)	1243(17)	914(92)
C(311)	-4485(21)	3804(19)	1457(15)	775(81)
C(312)	-3805(20)	4117(18)	1875(14)	685(76)
C(313)	-1657(18)	4838(15)	2094(17)	575(161)
C(314)	-1336(18)	5463(16)	2452(13)	549(65)
C(315)	-0908(21)	6230(19)	2118(15)	766(85)
C(316)	-0895(20)	6421(18)	1353(14)	0658(73)
C(317)	-1217(20)	5792(18)	0985(14)	751(77)
C(318)	-1595(20)	5027(18)	1289(14)	701(78)
C(41)	0843(19)	4879(16)	3338(13)	630(175)
C(42)	0990(22)	5761(17)	3362(13)	974(220)
C(43)	0321(20)	6339(20)	3840(15)	563(182)

续表 1

atom	X/a	Y/b	Z/c	$U_{eq}$ ( $\times 10^4, \text{\AA}^2$ )
C(44)	-0504(21)	5961(20)	4308(14)	880(212)
C(45)	-0632(19)	5079(21)	4287(13)	584(180)
C(46)	0014(19)	4475(18)	3825(11)	591(179)
C(47)	2104(18)	4826(16)	1866(12)	458(157)
C(48)	1384(23)	4917(18)	1375(13)	1083(247)
C(49)	1734(28)	5489(20)	0709(13)	1191(297)
C(410)	2570(24)	5888(22)	0585(15)	733(225)
C(411)	3223(24)	5805(23)	1107(18)	733(225)
C(412)	2954(20)	5252(19)	1759(15)	493(175)
C(413)	2804(16)	3708(16)	3051(11)	282(141)
C(414)	3269(21)	4265(21)	3421(14)	645(195)
C(415)	4177(26)	3904(27)	3643(15)	867(262)
C(416)	4581(23)	3031(28)	3489(16)	641(212)
C(417)	4090(24)	2470(22)	3135(15)	779(226)
C(418)	3169(20)	2839(17)	2908(12)	667(193)
C(3)	5228(7)	3267(6)	7321(5)	850(23)
O(31)	4950(32)	4125(29)	7686(24)	2586(177)
O(32)	5762(28)	2607(25)	7713(21)	2086(146)
O(33)	5922(31)	3610(27)	6763(23)	2354(162)
O(34)	4334(41)	3122(34)	7263(24)	2929(230)
O(A)	3208(25)	2676(22)	2621(18)	2403(123)
C(A)	4555(43)	2328(39)	5468(32)	1865(22)
C(B)	4395(35)	1758(32)	5923(26)	1955(162)

表2 部分键长  
Table 2 Selected Chemical Bond Lengths

chemical bond	bond length(Å)	chemical bond	bond length(Å)
Nd-O(1)	2.324(13)	Cl(1)-C(11)	1.484(16)
Nd-O(2)	2.322(17)	Cl(1)-C(12)	1.459(19)
Nd-O(3)	2.314(15)	Cl(1)-C(13)	1.429(19)
Nd-O(4)	2.331(16)	Cl(1)-C(14)	1.460(17)
Nd-O(11)	2.635(16)	Cl(2)-O(21)	1.454(16)
Nd-O(12)	2.675(14)	Cl(2)-O(22)	1.531(18)
Nd-O(21)	2.636(17)	Cl(2)-O(23)	1.438(21)
Nd-O(22)	2.607(14)	Cl(2)-O(24)	1.434(26)
P(1)-O(1)	1.501(14)	P(2)-C(21)	1.795(23)
P(2)-O(2)	1.513(17)	P(2)-C(27)	1.765(28)
P(3)-O(3)	1.494(16)	P(2)-C(213)	1.785(20)
P(4)-O(4)	1.504(18)	P(3)-C(31)	1.835(21)
		P(3)-C(37)	1.810(26)
P(1)-C(11)	1.839(21)	P(3)-C(313)	1.754(23)
P(1)-C(17)	1.804(24)	P(4)-C(41)	1.800(23)
P(1)-C(113)	1.744(25)	P(4)-C(47)	1.840(23)
		P(4)-C(413)	1.800(23)

表3 部分键角  
Table 3 Selected Chemical Bond Angles

angle	degree	angle	degree
O(11)-Nd-O(12)	53.9(5)	O(2)-Nd-O(21)	80.8(6)
O(22)-Nd-O(21)	55.1(5)	O(2)-Nd-O(22)	80.7(5)
O(21)-Nd-O(11)	142.1(5)	O(3)-Nd-O(2)	92.3(6)
O(21)-Nd-O(12)	142.7(5)	O(3)-Nd-O(11)	78.7(5)
O(22)-Nd-O(11)	140.3(5)	O(3)-Nd-O(12)	80.0(5)
O(22)-Nd-O(12)	143.6(5)	O(3)-Nd-O(21)	129.2(5)
O(1)-Nd-O(2)	93.5(5)	O(3)-Nd-O(22)	74.1(5)
O(1)-Nd-O(3)	156.1(5)	O(3)-Nd-O(4)	91.0(5)
O(1)-Nd-O(4)	91.8(5)	O(4)-Nd-O(11)	128.7(5)
O(1)-Nd-O(11)	81.1(5)	O(4)-Nd-O(12)	74.9(5)
O(1)-Nd-O(12)	77.9(5)	O(4)-Nd-O(21)	81.3(5)
O(1)-Nd-O(21)	74.6(5)	O(4)-Nd-O(22)	80.5(5)
O(1)-Nd-O(22)	129.7(5)	P(1)-O(1)-Nd	175.7(9)
O(2)-Nd-O(4)	159.3(5)	P(2)-O(2)-Nd	164.0(11)
O(2)-Nd-O(11)	72.0(5)	P(3)-O(3)-Nd	167.0(10)
O(2)-Nd-O(12)	125.8(5)	P(4)-O(4)-Nd	175.9(9)

由键长和键角数据可知, 铈和八个氧配位, 其中四个氧来自四个三苯基氧磷的磷酸基, 另四个氧则由两个双齿配位的高氯酸根所提供。它们组成了 $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{PO}]^+$ 大的配阳离子。它与外界的 $\text{ClO}_4^-$ 以静电相互作用形成分子。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 则是溶剂合分子, 不与铈成键。

配合物分子中的配阳离子, 其中心原子铈的配位数为8 (见图2), 八配位的排列有四种基本形式: 即六方双锥、六方体、四方反棱柱和三角十二面体。考虑到使分子中配体间排斥力最小, 比较多的是采取后两者的排布形式, 而这两种多面体关系十分密切, 因为只要很小的空间重排就可以相互转变。Hoard和Silverton<sup>(7)</sup>提出区别二者的标志是多面体内的内接梯形的两面角。理想的三角十二面体中有两个内接梯形, 它们互相垂直, 中心原子落在交线上, 此交线为多面体的四重反轴。在理想的四方反棱柱中, 也可以找到两个内接梯形, 但它们的交角为 $77.4^\circ$ 。在 $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}]^+$ 配离子中, 铈的配位多面体中有一个四重反轴 $\bar{4}$ , 它穿过 $\text{O}(1)\text{O}(3)$ ,  $\text{O}(2)\text{O}(4)$ ,  $\text{O}(11)\text{O}(12)$ ,  $\text{O}(21)\text{O}(22)$ 连线的中点, 并通过铈原子。 $\text{O}(1)\text{O}(21)\text{O}(22)\text{O}(3)$ 和 $\text{O}(2)\text{O}(11)\text{O}(12)\text{O}(4)$ 共面, (它们的平面方程见表4)是配位多面体的内接梯形。二者互相垂直, 交线与 $\bar{4}$ 重合。因此, 配位多面体具有 $D_{2d}-\bar{4}2m$ 对称性。

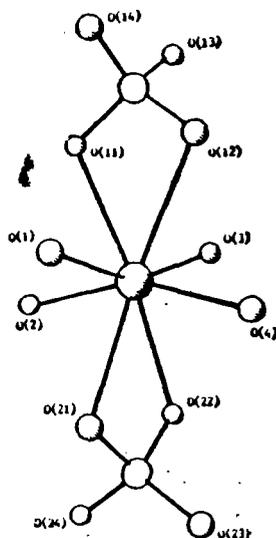


图2 配合物中铈的配位情况

Fig. 2 Configuration of Nd in complex

表4 最小二乘拟合平面的方程式 (直角坐标)

Table 4 Least-square Fitting Equations of Planes (Orthogonal Coordinate)

plane	(1)	(2)
coplanar atom	Nd, O(11), O(12), O(2), O(4)	Nd, O(21), O(22), O(1), O(3)
A	0.8714(0.0205)	0.4762(0.0057)
B	-0.4649(0.0047)	0.8708(0.0026)
C	-0.1566(0.0041)	0.1227(0.0016)
D	-1.9623(0.0174)	3.6457(0.0086)

The dihedral angle of plane(1) and plane(2) is 90.5 degree.

要详细说明实测的三角十二面体的几何构型对于理想的三角十二面体的偏离需要三个参数: 按照对理想三角十二面体的计算 (见图3): (1) 将多面体的18个边分成a、b、m、g四组, 以平均键长M-A和M-B规一化后, 标准值为:  $a=m=1.17$ 、 $g=$

1.24,  $b = 1.49$ ; (2)  $M-A$  与  $\bar{4}$  的交角  $\theta_A = 35.2^\circ$ ,  $M-B$  与  $\bar{4}$  的交角  $\theta_B$  为  $73.5^\circ$ ; (3)  $M-A/M-B = 1$ 。

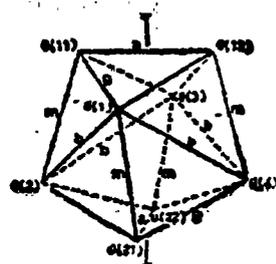


图3 理想的三角十二面体的构型

Fig. 3 Ideal delta dodecahedron

O(1), O(2), O(3), O(4) in B position

O(11), O(12), O(21), O(22) in A position

通过表5、表6中(考虑配体之间的最小理论值,括号中为硬球模型的计算值)的数据可见:在  $[Nd(ClO_4)_2 \cdot 4ph_3P=O]^+$  配阳离子中,配位多面体的  $a = 0.97$ ,  $b = 1.35$ ,  $m = 1.26$ ,  $g = 1.29$ ,  $\theta_A = 27.3^\circ$ ,  $\theta_B = 78.8^\circ$ ;  $M-A$  为  $Nd-O(11)$ ,  $Nd-O(12)$ ,  $Nd-O(21)$  及  $Nd-O(22)$  的平均键长为  $2.633 \text{ \AA}$ ;  $M-B$  为  $Nd-O(1)$ ,  $Nd-O(2)$ ,  $Nd-O(3)$  及  $Nd-O(4)$  的平均键长  $2.323 \text{ \AA}$ 。  $M-A/M-B = 1.133$ 。它们与标准值都有一定的偏差,这说明本配合物的中心离子钕的配位多面体虽然可以视为一个三角十二面体,但有一定程度的扭曲。

在所研究的配合物中,高氯酸根以两种形式存在:即离子型的和双齿配位的。离子型的  $ClO_4^-$  中  $Cl-O$  平均键长为  $1.380 \text{ \AA}$ , 与  $Cl^{7+}$  和  $O^{2-}$  的有效半径和  $1.43 \text{ \AA}$  相比略短。键角分布在  $94.3^\circ - 113.5^\circ$  之间。双齿配位的  $ClO_4^-$ , 平均键长为  $1.461 \text{ \AA}$ , 比离子型  $ClO_4^-$  中的  $Cl-O$  平均键长要长得多。这说明由于  $Nd-O$  键的生成使  $Cl-O$  键有所削弱(详见表2)。

配合物中,四个三苯基氧磷中的磷酰基上的氧可分为两组。其中  $O(1)$ ,  $O(3)$  及  $O(2)$ ,  $O(4)$  分别处于两个相互垂直的对称面上,因此键角  $O(1)NdO(2)$ ,  $O(1)NdO(4)$ ,  $O(3)NdO(2)$  和  $O(3)NdO(4)$  分别为  $93.5$ ,  $91.8$ ,  $92.3$  和  $91.0^\circ$ 。接近于  $90^\circ$ , 而处于同一对称面上的  $O(1)NdO(3)$  和  $O(2)NdO(4)$  则分别为  $156.1$  和  $159.3^\circ$ 。

$Nd-O_P$  的平均键长为  $2.323 \text{ \AA}$ , 较  $Nd-O_{Cl}$  的平均键长  $2.633 \text{ \AA}$  短得多,这可能是由于  $P=O$  上的  $\pi$  电子向  $Nd$  的空轨道上转移的结果。

比较几个已知结构的三苯基氧磷的钕配合物(见表7), 可以发现在  $[Nd(ClO_4)_2 \cdot 4ph_3P=O]^+ ClO_4^- \cdot C_2H_5OH$  中,  $Nd-O_P$  显著较其他几个配合物中的  $Nd-O_P$  短,这不能不归结于  $[Nd(ClO_4)_2 \cdot 4ph_3P=O]^+$  结构的特殊性,因为不管在  $Nd(NCS)_3 \cdot 4ph_3P=O$  中还是在  $Nd(NO_3)_3 \cdot 2ph_3P=O \cdot C_2H_5OH$  中,作为三苯基氧磷都是与电中性的  $Nd(NCS)_3$  或  $Nd(NO_3)_3$  相互配位,而在  $[Nd(ClO_4)_2 \cdot 4ph_3P=O]^+$  中,三苯基氧磷是与  $Nd(ClO_4)_2^+$  离子相互配位,相对缺电子正离子所引起的  $P=O$  上电子的转移就较前二者为大。这就不难理解为什么  $Nd-O_P$  较短了。

表5 配位多面体上相邻原子间的距离  
Table 5 Close Coordination Atoms Length

class	atom	length (L) Å	average L(L) Å	L/Nd-O	theoretical value
a	O(11), O(12)	2.406	2.416	0.97	1.17(1.20)
	O(21), O(22)	2.426			
b	O(1), O(2)	3.383	3.345	1.35	1.49(1.50)
	O(2), O(3)	3.342			
	O(3), O(4)	3.313			
	O(4), O(1)	3.342			
m	O(1), O(21)	3.018	2.993	1.26	1.17(1.20)
	O(2), O(11)	2.925			
	O(3), O(22)	2.973			
	O(4), O(12)	3.055			
g	O(1), O(11)	3.233	3.202	1.29	1.24(1.20)
	O(1), O(12)	3.154			
	O(2), O(21)	3.223			
	O(2), O(22)	3.200			
	O(3), O(11)	3.148			
	O(3), O(12)	3.218			
	O(4), O(21)	3.243			
	O(4), O(22)	3.198			

表6 配位多面体中各化学键与 $\bar{4}$ 的夹角 $\theta_A$ 和 $\theta_B$

Table 6 Angles  $\theta_A$  and  $\theta_B$  between the Indicated Bonds and the  $\bar{4}$   
in the Coordination Polyhedron

	bond	degree	bond	degree	average	theoretical value
$\theta_A$	NdO(11)	27.2	NdO(21)	26.7	27.3	35.2(36.9)
	NdO(12)	27.4	NdO(22)	27.7		
$\theta_B$	NdO(1)	78.0	NdO(3)	78.0	78.8	73.5(69.5)
	NdO(2)	78.7	NdO(4)	79.7		

表7 几种已知结构的三苯基氧磷钕盐配合物的比较

Table 7 Comparison of Some Triphenyl Phosphine Oxide Neodymium Complexes Known Structure

complex	coord. number	Nd-Op, Å
$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}$	7	2.39
$[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{P}=\text{O}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	8	2.32
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	9	2.37

## 参 考 文 献

- [1] Mazhar-UL-Haque, C.N., Caghan, F.A.Hart, 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] 黄春辉、徐荣芳、徐小杰、徐光宪, 无机化学, 1, 103 (1985).
- [4] Razzk Al-Karagheuli, A., Wood, J.S., *Inorg.Chem.*, 18, 5(1979).
- [5] Ciampolini, M., Dapporto, P., Nardi, N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 376(1980).
- [6] Ciampolini, M., Dapporto, P., Nardi, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 974(1979).
- [7] Hoard, J.L., Silverton, J.V., *Inorg.Chem.*, 2(2), 235(1963).

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DIPERCHLO-  
RATO-TETRAKIS(TRIPHENYL PHOSPHINE  
OXIDE)NEODYMIUM MONO-PERCHLORATE  
COMPLEX CONTAINING ONE ETHANOL  
MOLECULE OF SOLVATION

Fan Haifu    Liu Yiwei

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

Zhou Ping    Shi Lei

(*Chinese University of Science and Technology*)

Huang Chunhui    Xu Rongfang    Xu Xiaojie    Xu Guangxian

(*Department of Chemistry, Beijing University, Beijing*)

A mixed ligand neodymium complex,  $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{PO}]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , has been synthesized, and its crystal and molecular structure have been determined by single crystal X-ray diffraction technique with a four circle diffractometer. The crystal is triclinic with space group  $P1$ . The unit cell parameters are as follows:

$a = 13.475(61) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.44(7)^\circ$
$b = 15.003(15) \text{ \AA}$	$\beta = 78.49(24)^\circ$
$c = 18.697(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.13(26)^\circ$
$Z = 2$	$V = 3671.21 \text{ \AA}^3$
$d_{\text{calc.}} = 1.445 \text{ g/cm}^3$	$F(000) = 1578 \text{ e}$

This complex contains ninety-nine nonhydrogen atoms and consists of three parts: (1) a cation complex  $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ph}_3\text{PO}]^+$ , (2) a  $\text{ClO}_4^-$  anion and (3) a solvent molecule,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . The neodymium atom is coordinated to eight oxygen atoms, of which four from two bidentate  $\text{ClO}_4^-$  and the other four from the four  $\text{ph}_3\text{PO}$  ligands. The eight coordinated oxygen atoms take a distorted delta dodecahedron arrangement around the central neodymium atom.

**Keywords** triphenyl phosphine oxide    mono-perchlorate    rare  
earth complex    neodymium    crystal structure