

含螯合配体的钕配合物的晶体结构

张致贵 张武阳 牛淑云

(吉林大学化学系, 长春)

叶玲 樊玉国

(吉林大学理化所, 长春)

用 NdCl_3 , $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ 和 Et_4NBr 为原料, 在甲醇溶剂中反应, 生成钕配合物, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 晶体, 用 X-射线衍射法测定了配合物的晶体结构。晶体属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$ 晶胞参数, $a=11.704(3)\text{\AA}$, $b=20.941(3)\text{\AA}$, $c=17.564(4)\text{\AA}$, $V=4242.2\text{\AA}^3$, $Z=4$ 。结构经最小二乘法修正后偏离因子为 $R=0.0564$ 。在配合物钕离子是通过 8 个硫原子配位形成扭曲的 NdS_8 核的十二面体。并对配合物的红外线光谱和紫外可见光谱也进行了研究。

关键词: 钕 配合物 结构

镧系离子对卤素、氧、氮、磷、碳和氢等都具有较强的亲和力, 能够形成相当稳定的镧系配位键^[1, 2]。而镧——硫配位键, 报导较少, D. Brown 在 1970 年报导了两种 $\text{Ln}(\text{dTC})_3$ 和 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{dTC})_4]$ 的合成, 得到了粉末产物, Liu Juzheng 等人报导了 $\text{Na}[(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 的合成和结构^[3]。最近, 我们在不同的条件下, 又合成出 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 的晶体, 该晶体在空气中是相当稳定的。本文主要报导该晶体的合成、结构和光谱性质的研究。

实 验 部 分

1. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 配合物的制备

称取 0.5g (2.0mmol) NdCl_3 在 30ml 甲醇中溶解后, 加入 0.9g (5.0mmol) $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$, 在室温下搅拌反应几小时, 然后再加入 0.5g (2.4mmol) Et_4NBr , 并加热回流 3 小时, 过滤得到反应液, 在室温下放置几天, 就生成灰色晶体, 按照实验式 $\text{NdS}_8\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{N}_5$ 元素分析结果为: Nd, 15.28%; S, 28.95%; C, 38.26%; H, 6.25%; N, 7.82%; 计算值为: Nd, 16.64%; S, 29.59%; C, 38.77%; H, 6.92%; N, 8.08%;

2. 晶体结构测定

选取 $0.30 \times 0.30 \times 0.40\text{mm}$ 单晶, 用 Nicolet R₃ 型四圆衍射仪, 石墨单色器, $\text{MoK}\alpha$ 辐射, 在 $3 < 2\theta < 48^\circ$ 范围内共收集 8872 个独立反射点, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的可观测的反射点 5411 个。晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a=11.704(3)\text{\AA}$, $b=20.941(3)\text{\AA}$, $c=17.564(4)\text{\AA}$, $\beta=99.80(1)^\circ$, $V=4242.2\text{\AA}^3$, $Z=4$ 。反射数据经过 PL 因子校正, 经

验吸收校正和数据还原后,首先应用重原子法即从 Patterson 函数的分析中得到 Nd 原子坐标和 8 个 S 原子坐标,接着从若干轮差值 Fourier 合成中得到全部非氢原子坐标,从而确定化学式为 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 按照理论模型引入全部氢原子结构修正采用块矩阵最小二乘法程序,从各向同性温度因子校正转为各向异性,收敛后得最后 $R=0.0564$, $R_w=0.0582$. 全部计算工作应用 SHELXTL 程序,在 S/250 计算机上进行的. 钕配合物非氢原子坐标及温度因子列于表 1, 配合的键长和键角列于表 2 和表 3.

结 果 与 讨 论

1. 结构的描述

钕配合物 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 为离子化合物,正负电中心离子之间距离为 3.512 Å,正负离子之间靠静电引力结合. 结构分析指出,配合物的负离子, $[\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]^-$ 是一个 8 配位的钕配合物阴离子,由 8 个 S 原子同 Nd 配位的,它没有采取正方反菱形的配位构型,而是歪曲的十二面体 NdS_8 核的几何构型. 其晶体分子结构如图 1 所示,晶体分子在晶胞中的排布如图 2 所示. 在四圆硫—钕螯环中,S—Nd—S 夹角平均值为 60.77° ,而两个 Nd—S 键长分别为 2.892 Å 和 2.932 Å,这就说明了 $(\text{S}_2\text{CNEt}_2)^-$ 配位的扭曲,这在过渡金属和镧系元素的 $\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ 类型中,是很少碰见的.

2. 红外光谱

钕配合物红外光谱分析结构指出,其主要特征振动为 2950cm^{-1} (CH_3 -的 C-H_{as} , s), 2910cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ -的 C-H_{as} , s), 2880cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ -的 C-H_{v} , w), 2850cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ -的 C-H_{v} , w), $1470 \sim 1350\text{cm}^{-1}$ (C-H_{δ} , s), $600 \sim 800\text{cm}^{-1}$ (C-S , s), $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ (C=S , s), 3400cm^{-1} (w), $1300 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ (s), $1000 \sim 900\text{cm}^{-1}$ (s), 为 $\text{C-N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$ 振动, 310cm^{-1} (w), 350cm^{-1} (w), 390cm^{-1} (w), 和 420cm^{-1} (w) 为 Nd—S 振动^[4-6].

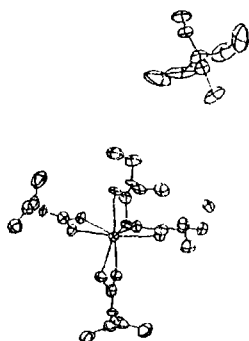


图 1 钕配合物的结构

Fig.1 The structure of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$

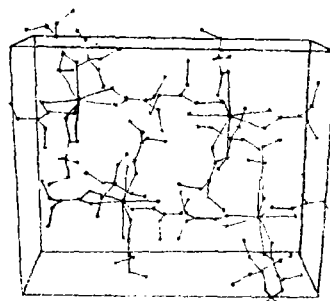


图 2 钕配合物分子在晶胞中的排布

Fig.2 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$
arrangement in unit cell

3. 紫外可见光谱

钕配合物紫外可见光谱分析结果表明,钕配合物在 265nm(s), 295nm(s), 540nm(w),

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Non-hydrogen Atom Coordinates($\times 10^4$) and Temperature Factors($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U
Nd	1074(1)	6873(1)	7333(1)	54(1)
S(1)	1957(2)	6798(1)	8972(1)	88(1)
S(2)	3521(2)	6551(1)	7851(1)	77(1)
S(3)	0(2)	8103(1)	7593(1)	73(1)
S(4)	1973(2)	8053(1)	6757(1)	79(1)
S(5)	1892(2)	6348(1)	5993(1)	76(1)
S(6)	-551(2)	6735(1)	5895(1)	86(1)
S(7)	415(2)	5542(1)	7451(2)	88(1)
S(8)	-930(2)	6563(1)	8061(1)	75(1)
C(1)	3347(7)	6629(4)	8801(5)	98(3)
N(1)	4224(5)	6552(3)	9389(4)	48(2)
C(11)	4055(7)	6613(4)	10208(5)	84(3)
C(12)	3680(10)	5962(5)	10514(5)	115(5)
C(13)	5402(7)	6407(4)	9258(5)	87(4)
C(14)	6144(9)	7013(5)	9321(7)	118(5)
C(3)	1078(6)	8497(4)	7232(4)	87(3)
N(3)	1216(6)	9134(3)	7309(4)	53(2)
C(31)	452(8)	9522(4)	7713(5)	89(4)
C(32)	1026(12)	9687(5)	8548(7)	143(6)
C(33)	2197(8)	9483(4)	7049(6)	93(4)
C(34)	1779(10)	9801(5)	6277(6)	114(5)
C(5)	519(7)	6394(4)	5465(4)	101(3)
N(5)	290(7)	6166(4)	4749(4)	81(3)
C(51)	-984(12)	6093(6)	4319(7)	146(6)
C(52)	-1223(14)	6654(7)	3796(9)	179(8)
C(53)	1261(12)	5961(6)	4342(6)	139(6)
C(54)	1433(15)	5264(8)	4502(9)	193(9)
C(7)	-647(7)	5765(4)	7962(5)	104(4)
N(7)	-1230(7)	5322(3)	8305(5)	80(3)
C(71)	-919(14)	4635(6)	8290(10)	154(8)
C(72)	-1767(20)	4393(8)	7654(11)	212(12)
C(73)	-2111(10)	5489(5)	8768(8)	122(6)
C(74)	-1557(13)	5504(7)	9625(9)	157(8)
N(A)	9419(6)	2033(4)	9054(6)	112(4)
C(A1)	9348(17)	1888(8)	9917(10)	236(11)
C(A2)	10370(24)	1597(12)	10300(9)	318(16)

atom	x	y	z	U
C(A3)	10508(7)	2412(5)	8978(6)	104(4)
C(A4)	10585(12)	3060(6)	9389(9)	165(8)
C(A5)	8286(9)	2411(5)	8664(12)	246(12)
C(A6)	8341(13)	2595(6)	7860(12)	269(12)
C(A7)	9532(8)	1421(4)	8601(6)	100(4)
C(A8)	8492(10)	939(5)	8588(8)	146(6)

表 2 钕配合物的键长(Å)

Table 2 Bond Lengths of Neodymium Coordination Compound(Å)

Nd-S(1)	2.892(2)	Nd-S(2)	2.932(2)
Nd-S(3)	2.936(2)	Nd-S(4)	2.933(2)
Nd-S(5)	2.904(2)	Nd-S(6)	2.906(2)
Nd-S(7)	2.909(2)	Nd-S(8)	2.929(2)
S(1)-C(1)	1.740(9)	S(2)-C(2)	1.722(9)
S(3)-C(3)	1.713(8)	S(4)-C(3)	1.718(8)
S(5)-C(5)	1.716(8)	S(6)-C(5)	1.723(9)
S(7)-C(7)	1.718(9)	S(8)-C(7)	1.718(8)
C(1)-N(1)	1.336(9)	N(1)-C(11)	1.490(11)
N(1)-C(13)	1.468(11)	C(11)-C(12)	1.556(14)
C(13)-C(14)	1.531(13)	C(3)-N(3)	1.347(10)
N(3)-C(31)	1.477(12)	N(3)-C(31)	1.496(12)
C(31)-C(32)	1.545(15)	C(33)-C(34)	1.516(14)
C(5)-N(5)	1.330(11)	N(5)-C(51)	1.560(15)
C(53)-C(54)	1.495(21)	C(7)-N(7)	1.352(12)
N(5)-C(53)	1.504(16)	C(51)-C(52)	1.489(19)
N(7)-C(71)	1.486(15)	N(7)-C(73)	1.460(16)
C(71)-C(72)	1.453(24)	C(73)-C(74)	1.534(20)
N(A)-C(A)	1.562(21)	N(A)-C(A3)	1.526(12)
N(A)-C(A5)	1.595(14)	N(A)-C(A7)	1.527(13)
C(A1)-C(A2)	1.408(31)	C(A3)-C(A4)	1.532(17)

表 3 钕配合物的键角(度)

Table 3 Bond Angles of Neodymium Coordination Compound(°)

S(1)-Nd-S(2)	60.9	S(1)-Nd-S(3)	89.0(1)
S(1)-Nd-S(4)	107.5(1)	S(1)-Nd-S(5)	132.4(1)
S(1)-Nd-S(6)	158.4(1)	S(1)-Nd-S(7)	86.1(1)
S(1)-Nd-S(8)	74.4(1)	S(2)-Nd-S(3)	125.1(1)
S(2)-Nd-S(4)	85.0(1)	S(2)-Nd-S(5)	74.1(1)

S(2)-Nd-S(6)	135.0(1)	S(2)-Nd-S(7)	90.8(1)
S(2)-Nd-S(8)	128.8(1)	S(3)-Nd-S(4)	60.2(1)
S(3)-Nd-S(5)	131.9(1)	S(3)-Nd-S(6)	89.3(1)
S(3)-Nd-S(7)	134.8(1)	S(3)-Nd-S(8)	74.4(1)
S(4)-Nd-S(5)	81.5(1)	S(4)-Nd-S(6)	90.2(1)
S(4)-Nd-S(7)	161.3(1)	S(4)-Nd-S(8)	134.3(1)
S(5)-Nd-S(6)	61.0(1)	S(5)-Nd-S(7)	79.8(1)
S(5)-Nd-S(8)	132.0(1)	S(6)-Nd-S(7)	79.9(1)
S(6)-Nd-S(8)	84.4(1)	S(7)-Nd-S(8)	61.0(1)
Nd-S(1)-C(1)	91.5(3)	Nd-S(2)-C(1)	90.5(3)
Nd-S(3)-C(3)	90.2(3)	Nd-S(4)-C(3)	90.3(3)
Nd-S(5)-C(5)	90.5(3)	Nd-S(6)-C(5)	90.3(3)
Nd-S(7)-C(7)	90.0(3)	Nd-S(8)-C(7)	89.4(3)
S(1)-C(1)-S(2)	117.0(4)	S(1)-C(1)-N(1)	120.6(7)
S(2)-C(1)-N(1)	122.4(6)	C(1)-N(1)-C(11)	121.7(7)
C(1)-N(1)-C(13)	121.4(7)	C(11)-N(1)-C(13)	116.9(6)
N(1)-C(11)-C(12)	110.6(7)	N(1)-C(13)-C(14)	110.7(7)
S(3)-C(3)-S(4)	117.8(5)	S(3)-C(3)-N(3)	121.4(6)
S(4)-C(3)-N(3)	120.8(6)	C(3)-N(3)-C(31)	121.4(7)
C(3)-N(3)-C(33)	122.5(7)	C(31)-N(3)-C(33)	115.9(6)
N(3)-C(31)-C(32)	112.2(8)	N(3)-C(33)-C(34)	109.9(7)
S(5)-C(5)-S(6)	118.0(5)	S(5)-C(5)-N(5)	120.7(7)
S(6)-C(5)-N(5)	121.3(6)	C(5)-N(5)-C(51)	121.0(9)
C(5)-N(5)-C(53)	120.3(8)	C(51)-N(5)-C(53)	118.7(8)
N(5)-C(51)-C(52)	106.5(11)	N(5)-C(53)-C(54)	106.1(11)
S(7)-C(7)-S(8)	119.1(5)	S(7)-C(7)-N(7)	120.8(6)
S(8)-C(7)-N(7)	120.1(7)	C(7)-N(7)-C(71)	120.9(10)
C(7)-N(7)-C(73)	122.8(7)	C(71)-N(7)-C(73)	116.1(10)
N(7)-C(71)-C(72)	102.4(11)	N(7)-C(73)-C(74)	109.3(10)
C(A1)-N(A)-C(A3)	111.6(9)	C(A1)-N(A)-C(A5)	109.5(11)
C(A1)-N(A)-C(A7)	111.5(9)	C(A3)-N(A)-C(A5)	110.5(8)
C(A3)-N(A)-C(A7)	104.1(8)	N(A)-C(A1)-C(A2)	111.5(16)
N(A)-C(A3)-C(A4)	113.7(9)	N(A)-C(A5)-C(A6)	111.9(12)
N(A)-C(A7)-C(A8)	114.1(9)		

600nm(s), 765nm(m)和 815nm(m)处有吸收峰, 265nm 和 295nm 可归属于配位体(dTC) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。540nm, 600nm, 765nm 和 815nm 可归属于 Nd(f-f)的 f 电子跃迁, 即 540nm ($^4I \rightarrow ^4D$), 600nm ($^4I \rightarrow ^4G$), 765nm ($^4I \rightarrow ^4F$)和 815nm ($^4I \rightarrow ^4S$)。

参 考 文 献

- [1] Moeller T., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4 Pergamon Press, 1973.
- [2] Schumann H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 474 (1987).
- [3] Juzheng L., et al., *J. Mol. Sci.*, 5 (1), 45 (1987).
- [4] *Applied Optics*, 2 (7), (1963).
- [5] [美] F.R. 多林希等著, 朱自莹等译, 《有机化合物的特征拉曼频率》中国化学会, 1980 年.
- [6] [美] 中西香尔, R.H. 索罗曼著红外吸收光谱, 中国化学会, 1980 年.

STUDY ON CRYSTAL STRUCTURE OF NEODYMIUM COORDINATION COMPOUND CONTAINING CHELATE GROUP

Zhang Zhigui Zhang Wuyang Niu Shuyun

(Department of Chemistry, Jilin University)

Ye Lin Fan Yuguo

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University)

The crystal of Neodymium coordination compound, $[Et_4N][Nd(S_2CNEt_2)_4]$ was obtained by the reaction of $NdCl_3$, NaS_2CNEt_2 and Et_4Br in MeOH, and the crystal structure was obtained by X-ray diffraction. The crystal belongs to space group P_{2_1}/n of monoclinic system. The crystal cell parameters are $a = 11.704(3) \text{ \AA}$, $b = 20.941(3) \text{ \AA}$, $c = 17.564(4) \text{ \AA}$, $V = 4242.2 \text{ \AA}^3$ and $Z = 4$. The block least-square refinement for all structure parameters gives final discrepancy factor $R = 0.0564$. In coordination compound, the neodymium ion is coordinated by eight sulphur atoms adopting a distorted dodecahedral geometry of NdS_8 core. The crystal has been further studied by using IR and UV-visible.

Keywords: neodymium coordination compound structure