

二水合二氯化一氯四水二 (2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物) 合铈(III)的合成、表征与结构

唐宁 甘新民 谭民裕

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

王欣 祝英

(兰州大学分析测试中心, 兰州 730000)

在无水乙醇中合成出 2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物与氯化铈形成的配合物单晶 $\text{Nd}(\text{bipyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。通过元素分析、红外光谱、差热、热重分析等对该晶体进行了组成及性质鉴定。X 射线结构分析表明、该配合物晶体属单斜晶系, 空间群为 C_{2h}^2/C 。晶胞参数 $a=17.456\text{\AA}$, $b=7.491\text{\AA}$, $c=21.078\text{\AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=100.66^\circ$, $V=2708.9\text{\AA}^3$ 。Nd³⁺离子与两个 bipyO₂、四个 H₂O 分子和一个 Cl⁻离子形成配位数为九的配阳离子, 其中 Nd-O(bipyO₂)平均键长为 2.511 Å, Nd-O(H₂O)平均键长为 2.500 Å, Nd-Cl 键长为 2.899 Å。

关键词: 氯化铈 2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物 配合物 合成、表征与结构

2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物(简写作 bipyO₂)与某些金属离子所生成的配合物, 因具有良好的荧光性质而促使人们对其进行了较为广泛的研究。截止目前, 除了 *d* 过渡元素之外, 已报道的为数众多的该类希土元素配合物主要涉及的是合成与性质⁽¹⁻⁴⁾, 很少研究它们的晶体及分子结构。为了探明该类配合物中配体与希土离子的配位情况, 我们在以前工作的基础上^(5,6), 制备出一种新的氯化铈与 bipyO₂ 的配合物单晶 $[\text{Nd}(\text{bipyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 研究了它的物理化学性质和晶体及分子结构。

实 验

一. 试剂

2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物(C₁₀H₈N₂O₂)是按文献⁽⁷⁾方法合成的, 产物为白色针状结晶。元素分析的实测值%: C63.71, H4.30, N14.83; 按式 C₁₀H₈N₂O₂ 的计算值%: C63.82, H4.28, N14.89。

Nd₂O₃ 系上海跃龙化工厂产品, 纯度 99.9%。

二. 测试方法及仪器

碳、氢、氮的分析 用意大利产 1106 型元素分析仪按常规定量法进行。

红外光谱 用美国 PE 公司 325 型红外分光光度计, CsI 压片, 在 4000-200cm⁻¹ 范围摄谱。

差热、热重分析 用日本理学株式会社 Thermoflex TG-DTA 分析仪, 以 Al₂O₃ 为参

比, 在静态空气中完成。

X 射线单晶衍射结构分析 晶体的衍射强度是在 CAD4 型四圆衍射仪上收集的。以石墨为单色器, $\text{MoK}\alpha(\lambda=0.71073\text{\AA})$, 采用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$ 范围内收集了 2659 个独立衍射数据, 其中 2413 个 $\geq 3\sigma(I)$ 。结构的解析在与衍射仪配套的 PDP11/44 计算机上用 SDP 程序包上进行。先用直接法和重原子法并行得到 Nd 原子坐标, 然后用数轮差值 Fourier 合成找齐一个不对称单位中的 20 个非氢原子, 经全矩阵最小二乘法修正直到收敛。最终一致性 $R=0.031, R_w=0.040$ 。

三. 配合物单晶的制备

将一定量的 2,2'-联吡啶-N,N'-二氧化物固体溶于乙醇中, 搅拌下将其与 NdCl_3 的乙醇溶液按一定摩尔比混合。滤出不溶物, 将清液置于 CaCl_2 干燥器中静置数天, 即有粉紫色的配合物单晶从溶液中长出。

结果与讨论

一. 配合物的组成

根据元素分析结果可推定出所得配合物的组成为 $\text{Nd}(\text{bipyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其元素分析数据为实测值 (%): 32.64, H3.88, N7.60; 按 $\text{Nd}(\text{bipyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{NdO}_{10})$ 计算得(%): 32.67, H3.84, N7.62。这一组成与红外光谱、差热、热重分析及 X 射线结构分析的结果一致。

二. 红外光谱

自由配体及配合物的红外光谱数据见表 1。表中数据反映出当配体与 Nd^{3+} 形成配合物以后, 其 N-O 伸缩振动峰由原来的 1250, 1266, 1298, 1424cm^{-1} 红移至 1218, 1246, 1258, 1420cm^{-1} 处, 这可以认为是 Nd-O 的键的形成使 bipyO_2 上的 N-O 键 π 键成分减弱, 力常数降低的结果⁽²⁾。与此同时, 自由配体的 N-O 变形振动峰则由 836, 850, 1020, 1146cm^{-1} 紫移至 840, 854, 1030, 1160cm^{-1} 处, 这可能是由于 bipyO_2 与 Nd^{3+} 离子形成七元螯环所致。在远红外区, 还可观察到 332cm^{-1} 处的 Nd-O 键伸缩振动峰⁽⁸⁾, 这些红外光谱的变化均说明配体通过氧原子与 Nd^{3+} 离子形成配键。此外, 在 260cm^{-1} 处的弱吸收峰 ($\nu_{\text{Nd-Cl}}$)⁽⁹⁾ 及 $3346(\nu_{\text{OH}})$, $1627(\delta_{\text{H}_2\text{O}})$, $520(\rho_{\text{H}_2\text{O}})\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰的出现说明有氯离子和水分子参加配位⁽¹⁰⁾。这一点也由 X 射线结构分析的结果进一步得到证实。

表 1 自由配体及其配合物的红外光谱特征频率 (cm^{-1})

Table 1 IR Characteristic Frequencies of Ligand and Complex

bipyO ₂	Nd(bipyO ₂) ₂ Cl ₃ · 6H ₂ O	assignment	bipyO ₂	Nd(bipyO ₂) ₂ Cl ₃ · 6H ₂ O	assignment	
	3346sb	$\nu_{\text{O-H}}$	1146s	1160w	} $\delta_{\text{O-N-C}}$	
	1627mb	$\delta_{\text{H-O-H}}$	1020s	1030w		
			850s	854s		
1424s	1424s	} $\nu_{\text{N-O}}$	836s	840m	} $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	
1298s	1298s			520w		} $\nu_{\text{Nd-O}}$
1266s	1266s			332m		
1250s	1250s			260w		$\nu_{\text{Nd-Cl}}$

s-strong, m-middle, w-weak, b-broad

三.差热、热重分析

自由配体与配合物的热分析数据(见表2)表明,它们有着完全不同的热分解性质。自由配体的热分解分两步进行,分别于318℃和528℃氧化放热而分解,总失重率达100%,表明自由配体经上述温度全部分解。而配合物则于138℃吸热而失去六个水分子,失重率达14.5%(理论失重为14.7%),接着于280, 459, 470, 520℃分四步氧化放热,最终转变NdOCl,总失重率达73.5%(由配合物转变为NdOCl的理论失重率为73.4%)。从自由配体及其配合物的热分解温度可以看出,配合物的热稳定性比自由配体低。

表2 自由配体及其配合物的差热、热重分析数据

Table 2 Thermal Analysis Data of Ligand and Complex

compounds	endothermic peak ℃	exothermic peak ℃	total loss of weight %
bipyO ₂		318, 538	100
Nd(bipyO ₂) ₂ Cl ₂ · 6H ₂ O	138	280, 459, 470, 520	73.5

四.X射线衍射结构分析

所得配合物晶体属单斜晶系,空间群为C₂/c,晶胞参数a=17.456(4)Å, b=7.491(3)Å, c=21.078(4)Å; β=100.66(3), Z=4, V=2708.9Å³, D_c=1.802g/cm³, D₀(在CH₂I₂-CCl₄混合液中悬浮法测定)=1.798g/cm³, μ=22.79cm⁻¹, F(000)=1468。

表3,4,5分别列出非氢原子坐标和部分键长、键角值。

X射线结构测定表明,在配合物中,Nd³⁺离子除了与两个bipyO₂上的四个氧原子(O1,O2)分别形成两个七元整合环外,还同四个水分子氧(O3,O4)及一个氯离子(Cl2)形成配键,而组成九配位的并具有C₂对称性的配阳离子(见图1)。bipyO₂中的氧原子在配合物中仍与所在的吡啶环处于同一平面,两个bipyO₂采取交错构型与Nd³⁺成键(bipyO₂中两吡啶环所在平面间的夹角为132.2°)。所有配位原子围绕Nd³⁺离子形成一个不规则的配位十四面体,其中Nd-O(bipyO₂)平均键长为2.511(Å),Nd-O(H₂O)平均键长为2.500Å,Nd-Cl键长为2.899Å,bipyO₂中的两个氧原子与Nd³⁺所形成的夹角为64.6(1)°,而O(bipyO₂)-Nd-O(H₂O)的夹角在68.5-133.1°之间,Cl-Nd-O(bipyO₂)和Cl-Nd-O(H₂O)的夹角分别在69.51-120.9°和72.75-139.76°之间。配合物中其余两个氯离子和两个水分子则处于外界较远的位置(见图2)。

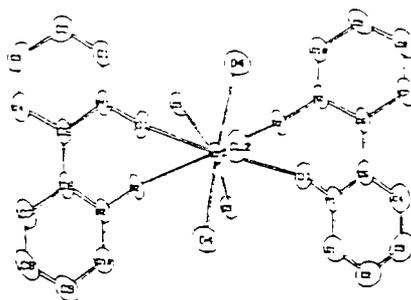


图1 [Nd(bipyO₂)₂(H₂O)₄Cl]²⁺配阳离子的结构

Fig.1 Structure of the complex cation

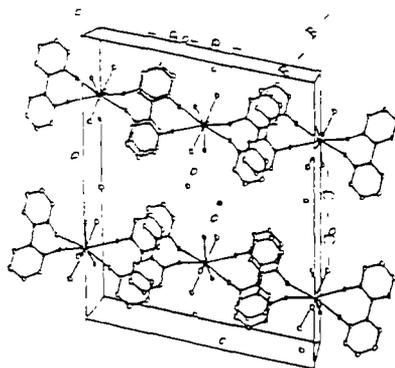
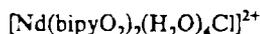


图2 配合物分子在晶胞中的排布

Fig.2 Arrangement of the complex molecule in unit cell

根据红外光谱和 X 射线结构分析的结果, 可以确定所得配合物的结构为 $[Nd(bipyO_2)_2(H_2O)_4Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

表3 非氢原子坐标和各向同性热参数

Table 3 Atomic Coordinates and Isotropic

Thermal Parameters for

the Non-Hydrogen Atoms

atom	x	y	z	B(Å ²)
Nd	0.000	0.02984(5)	0.750	1.343(6)
Cl1	0.43991(9)	0.2683(2)	0.03412(7)	3.23(3)
Cl2	0.000	-0.3571(3)	0.750	2.58(4)
O1	0.1128(2)	-0.0842(5)	0.7092(2)	2.11(7)
O2	0.1277(2)	0.2068(5)	0.7854(2)	2.12(7)
O3	-0.0185(2)	0.2849(5)	0.8224(2)	2.27(7)
O4	-0.0601(2)	-0.0690(5)	0.6389(2)	2.62(8)
O5	0.4356(3)	0.1581(7)	0.5517(2)	5.0(1)
N1	0.1586(2)	0.0023(6)	0.6766(2)	1.94(8)
N2	0.1955(2)	0.1401(6)	0.8142(2)	1.93(8)
C1	0.1390(3)	0.0089(8)	0.6120(3)	2.6(1)
C2	0.1893(3)	0.0773(9)	0.5752(3)	3.2(1)
C3	0.2619(3)	0.1389(9)	0.6055(3)	3.2(1)
C4	0.2800(3)	0.1367(8)	0.6715(3)	2.6(1)
C5	0.2275(3)	0.0732(7)	0.7083(3)	1.94(9)
C6	0.2463(3)	0.0711(7)	0.7786(3)	1.94(9)
C7	0.3201(3)	0.0166(8)	0.8110(3)	2.6(1)
C8	0.3401(3)	0.0289(9)	0.8766(3)	3.2(1)
C9	0.2872(3)	0.0969(9)	0.9114(3)	3.1(1)
C10	0.2148(3)	0.1516(8)	0.8789(3)	2.6(1)

表4 部分键长数据 (Å)

Table 4 Selected Bond Lengths

O1-N1	1.324(6)	C5-C6	1.458(7)
O2-N2	1.325(5)	C6-C7	1.402(6)
N1-C1	1.341(7)	C7-C8	1.366(8)
N1-C5	1.370(6)	C8-C9	1.379(9)
N2-C6	1.365(7)	C9-C10	1.383(7)
N2-C10	1.345(7)	Nd-Cl2	2.899(2)
C1-C2	1.375(9)	Nd-O1	2.440(3)
C2-C3	1.387(8)	Nd-O2	2.582(3)
C3-C4	1.368(8)	Nd-O3	2.504(4)
C4-C5	1.390(8)	Nd-O4	2.495(4)

表5 部分键角数据 (°)

Table 5 Selected Bond Angles

O1-N1-C1	119.1(4)	C5-C6-C7	120.7(5)
O1-N1-C5	119.6(4)	C6-C7-C8	120.8(5)
C1-N1-C5	121.2(5)	C7-C8-C9	119.6(5)
O2-N2-C6	120.5(4)	C8-C9-C10	119.1(5)
O2-N2-C10	118.4(4)	N2-C10-C9	121.2(5)
O6-N2-C10	121.0(4)	Cl2-Nd-O1	69.51(9)
N1-C1-C2	121.1(5)	Cl2-Nd-O2	120.90(8)
C1-C2-C3	119.2(5)	Cl2-Nd-O3	139.76(9)
C2-C3-C4	118.9(6)	Cl2-Nd-O4	72.75(9)
C3-C4-C5	121.3(5)	O1-Nd-O2	64.6(1)
N1-C5-C4	118.0(5)	O1-Nd-O3	133.1(1)
N1-C5-C6	120.3(5)	O1-Nd-O4	78.1(1)
C4-C5-C6	121.6(4)	O2-Nd-O3	68.5(1)
N2-C6-C5	120.5(4)	O2-Nd-O4	127.9(1)
N2-C6-C7	118.4(5)	O3-Nd-O4	136.0(1)

参考文献

- [1] Brezina, F., *Collection Czechoslov Chem. Commun.*, **39**, 2162 (1974).
- [2] Mehs, D.M. and Madan, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3017 (1968).
- [3] Madan, S.K., Chan, K.S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1007 (1977).
- [4] Pastorek, R., *Chem. Zvesti.*, **33**, 74 (1979).
- [5] 谭民裕, 唐宁, 翟应离, 邱家彬, *高等学校化学学报*, **6**, **7**, 577 (1985).
- [6] Tan Minyu, Tang Ning et al., *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, Beijing, China, **1**, 199 (1985).
- [7] Simpson, P.G. and Vinciguerra, A., *Inorg. Chem.*, **2**, 282 (1963).
- [8] Miller, W.V. and Madan, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1427 (1969).

[9] Basile, L.J., Gronert, D.L. and Ferraro, J.R., *Spectrochim. Acta*, **A**, **24**, 707(1968).

[10] Drew, M.G.B. et al., *J. Chem. Soc., (Dalton)*, 438(1977).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF COMPLEX

OF NEODYMIUM CHLORIDE WITH

2,2'-BIPYRIDINE-N,N'-DIOXIDE

Tang Ning Gan Xinmin Tan Minyu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Wang Xin

Zhu Ying

(Analysis and Testing Centre, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The single crystal of the complex of neodymium chloride with 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide (bipyO₂) has been synthesized in alcohol and characterized by elemental analysis, IR spectra, DTA and TG. The structure of this complex is determined by X-ray single crystal diffraction analyses. The crystal of the complex Nd(bipyO₂)₂Cl₃ · 6H₂O is monoclinic, space group *C*_{2/c} with cell parameters: *a* = 17.456, *b* = 7.419, *c* = 21.078 Å, *β* = 100.66°, *V* = 2708.9 Å³, *Z* = 4, *D*_c = 1.802 g/cm³, *D*₀ = 1.798 g/cm³. The coordination number of neodymium is nine. Each neodymium atom is coordinated by four oxygen atom from bipyO₂, four oxygen atoms from water and one chloride ion. The average bond lengths are 2.511 Å for Nd-O (bipyO₂) bond, 2.500 Å for Nd-O(H₂O) bond and 2.899 Å for Nd-Cl bond respectively.

Keywords: neodymium chloride 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide complex
synthesis and structure