

§ 研究简报 §
§ § §

噻吩甲酰三氟丙酮合铈(IV)的晶体结构和分子结构

王明昭 陈伯涛

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

王瑾玲 缪方明

(天津师范大学化学系, 天津 300074)

3-(2'-噻吩甲酰)-1,1,1-三氟丙酮(HTTA)与铈(IV)形成 $\text{Ce}(\text{TTA})_4$ 配合物, 本文报道其实验及测定结果。晶格属正交晶系, 空间群 $Pc2_1b$, 晶体学常数 $a = 10.699(2)$, $b = 17.436(5)$, $c = 20.680(2)$ Å, $V = 3847.1$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 1736$, $D_c = 1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M_r = 1028.82$, $\mu = 15.20 \text{ cm}^{-1}$ 。CAD4 衍射仪, Mo-K α 射线收集数据。结构由重原子法解出, 全矩阵最小二乘法修正, 各向同性热参数, 偏离因子 $R = 0.148$ 。晶体中每个铈原子与四个 TTA 中的八个氧原子配位, 其配位多面体为扭曲的四方反棱柱, 铈(IV)处于四方反棱柱体的中心, Ce-O 平均键长 2.333 Å, O-Ce-O 平均键角 70.5° , 晶体中部分噻吩环与三氟甲基处于无序状态。

关键词: 铈 噻吩甲酰三氟丙酮 晶体结构

引言

大量配位数为七、八的三价稀土- β 二酮配合物的晶体结构已经确定。仅以 TTA-噻吩甲酰三氟丙酮为配体的就有: $\text{Ho}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾, $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾, $\text{Pr}(\text{TTA})_3 \cdot \text{pyH}$ ⁽³⁾, $\text{NH}_4[\text{Pr}(\text{TTA})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾, $\text{Th}(\text{TTA})_4 \cdot \text{TOPO}$ ⁽⁵⁾。对 Ce(IV) β 二酮配合物来讲只见到 $\text{Ce}(\text{acac})_4$ ⁽⁶⁾, $\text{Ce}(\text{dbm})_4$ ⁽⁷⁾, 但以 TTA 为配体的 Ce(IV) 的晶体结构未见报道。本文报道 $\text{Ce}(\text{TTA})_4$ 配合物的晶体和分子结构。

实验部分

1. 合成及测定

本文参照文献[8]的方法合成 $\text{Ce}(\text{TTA})_4$, 单晶为褐色透明, 其元素分析结果如下:

元素	理论含量(%)	实测值(%)	测定方法
C	37.52	37.28 37.22	使用 Carbo-Erba 1102
H	1.58	1.53 1.52	型元素分析仪测得
Ce	13.68	13.40 13.12	重量法

用悬浮法测得晶体密度 $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2. 衍射数据收集

用 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪收集强度数据, Mo-K α 辐射, $\omega/2\theta$ 可变速率方式, 收集 $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内的 2818 个独立衍射点, 衍射点最长扫描时间为 60 秒, 其中 2662 个 ($I > 3\sigma$) 的可观察点参与了结构修正 (强度经 LP 因子及经验吸收因子校正)。该化合物的晶体属正交晶系, 其晶体学参数列于表 1 中。

表 1 晶体学常数

Table 1 Crystallographic Parameters	
Chemical Formula	$\text{CeC}_{12}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{O}_8\text{S}_4$
M	1028.82
$a(\text{\AA})$	10.669(2)
$b(\text{\AA})$	17.436(5)
$c(\text{\AA})$	20.680(2)
$V(\text{\AA}^3)$	3847.1
space group	$Pc2_1b$
D_x	$1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$F(000)$	1736
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	15.20 cm^{-1}

3. 结晶测定和修正

由 Patterson 法测出 Ce 原子的坐标, 用 Fourier 综合法找出全部 56 个非氢原子的位置。结构全矩阵最小二乘法修正, 修正时非氢原子采用各向同性热参数, 偏离因子 $R = 0.148$ 。由于晶体质量欠佳及部分噻吩环与三氟甲基处于无序状态, 非氢原子无法采用各向异性热参数进行修正, 结构精确化受到限制。

结构描述与讨论

分子结构立体透视图示于图 1。

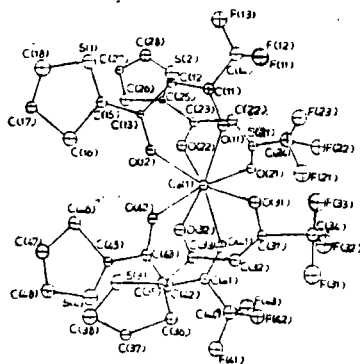


图 1 $\text{Ce}(\text{TTA})_4$ 分子结构图

Fig.1 Perspective drawing of the structure of $\text{Ce}(\text{TTA})_4$

晶体结构测定结果表明, 晶胞中每个不对称单位含有一个分子。铈(VI)原子处于分子中心, 它与来自四个TTA分子中的八个氧原子配位, 形成扭曲的四方反棱柱体。其一对上下底面近似平行, 两面夹角为 46° , 且每个面的平面性较好, 偏离最小二乘平面在 $0.02\sim 0.07$ Å之间。表2列出四方反棱柱体中 O_i-O_j 的距离。

表2 四方反棱柱体中 O_i-O_j 的距离(Å)Table 2 O_i-O_j Distances in the coordination Polyhedron of Distorted Square Antiprism(Å)

O_i-O_j	distances(Å)
O(11)-O(12)	2.678
O(21)-O(22)	2.689
O(31)-O(32)	2.676
O(41)-O(42)	2.728
O(11)-O(41)	2.818
O(12)-O(42)	2.860
O(21)-O(31)	2.880
O(22)-O(32)	2.826

配合物分子中, Ce与每个TTA分子中的两个氧原子形成六员螯合环, 且每个环的共面性较好, 偏离最小二乘平面在 $0.03\sim 0.06$ Å之间。配体中Ce-O键长分别为2.232, 2.363, 2.320, 2.365, 2.356, 2.351, 2.357, 2.325 Å, 平均2.333 Å, 与文献^[7] $Ce(phCOCH_2COph)_4$ 的2.32 Å及 $Ce[(CH_3CO)_2CH_2]$ ^[9]的2.32 Å十分接近。O-Ce-O键角分别为 71.2° 、 70.0° 、 69.3° 、 71.3° ; 平均为 70.5° , 也接近于 $Ce(phCOCH_2COph)_4$ 的 70.9° 。

在配体TTA, TTA_2 和 TTA_4 中, 噻吩环上的硫原子与螯合环的氧原子处于反式位置, 其距离分别为2.880, 2.904, 2.812 Å, 小于范德华接触, 表明它们之间有较强的相互作用。且连接螯合环与噻吩环的 $C_{13}-C_{15}$ 、 $C_{23}-C_{25}$ 和 $C_{43}-C_{45}$ 键长分别为1.45、1.49和1.44 Å, 介于单、双键之间, 说明螯合环与噻吩环之间有共轭作用。但在配体 TTA_3 中, 噻吩环上的 S_3 原子与螯合环上的 O_{32} 处于顺式位置, 其距离为2.926 Å, 连接噻吩环与螯合环的 $C_{33}-C_{35}$ 键长为1.53 Å, 与C-C单键长相当, 说明包含 O_{31} 与 O_{32} 的螯合环 TTA_3 与包含 S_3 的噻吩环无共轭作用, 故此噻吩环的键长不平均现象尤为明显, 这种“不对称配位”方式在 $Ho(TTA)_3 \cdot 2H_2O$ ^[1]中也出现过。我们认为这种配位方式可能使晶体堆积产生的空间障碍最小, 更深入的研究有待进一步积累数据。

参 考 文 献

- (1) 施鼎、吴瑾光、徐光亮、千金子、姚家星, 分子科学与化学研究, 4(1), 11(1984).
- (2) White, J.H., *Inorg. Chem.*, 16, 159(1976).
- (3) 宾士琦、钟纳天、孙家滨, 分子科学与化学研究, 4(2), 197(1984).
- (4) Laplace, E.T., *Inorg. Chem.*, 6(10), 2127(1967).
- (5) Leipoldt, J.G., Wassels, G.F.S., Bok, L.D.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37(12), 2487(1975).

- (6) Mutterties, E.L. et al., *Inorganic-Synthesis*, VI2.
(7) Keport, D.L. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3, 567(1983).
(8) Purasnotham, D. et al., *Anal. Chem. Acta*, 33(2), 182(1965).
(9) Titze, H., *Acta. Chem. Scand.*, 23(2), 399(1969).

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF TETRAKIS 1,1,1-TRIFLUORO-3-2-2'- THENOYLACETONATO WITH CERIUM(IV)

Wang Mingzhao Chen Botao

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Wang Jinling Miao Fangming

(Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

The title complex $\text{Ce}(\text{TTA})_4$ was prepared by 1,1,1-trifluoro-3-2-2'-thenoylacetonato (HTTA) with cerium(IV). The experiments and the crystal structure are reported now.

The crystals are orthorhombic, space group $Pc2_1b$ (No.29) with $a = 10.669(2)$, $b = 17.436(5)$, $c = 20.680(2)\text{\AA}$, $V = 3847.1\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.77\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, using the CAD4 diffractometer and $\text{MoK}\alpha$ diffraction.

The crystal structure is determined by the Patterson and Fourier synthesis, Full-matrix least-square refinements, lead to the reliability factor $R = 0.148$.

The cerium atom is coordinated with the eight oxygen atoms from the four TTA groups to form a coordination polyhedron of distorted square antiprism. The cerium (IV) set in the centre of the polyhedron. The bond lengths of the Ce-O are from 2.232 to 2.365 $\text{\AA}$, the average value is 2.333 $\text{\AA}$; the average angle of Ce-O-Ce is 70.5°. Some thienyl rings and trifluoromethyl are set in the disorder states.

Keywords: cerium 1,1,1-trifluoro-3-2-2'-thenoylacetonato crystal structure