

希土羧酸盐的结构研究

III. $[Y(n-C_5H_{11}COO)_3 \cdot 2H_2O]_2$ 的合成和结构测定

张德龙 黄春辉* 徐光宪

(北京大学化学系希土化学研究中心, 北京 100871)

郑启泰 贺存恒

(中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

本文合成了系列配合物 $Ln(n-C_5H_{11}COO)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Er$ 和 Yb), 并对 $[Y(n-C_5H_{11}COO)_3 \cdot 2H_2O]_2$ 的晶体结构进行了研究。结果表明该晶体属于单斜晶系, $P2_1/a$ 空间群。晶胞参数如下: $a = 8.925(6)$, $b = 14.033(5)$, $c = 19.988(6) \text{ \AA}$; $\beta = 95.90(3)^\circ$; $V = 2490.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 。2978 个独立可观察点 ($I > 3\sigma(I)$) 参加了结构修正, 最终 R 因子为 0.085。分子中两个 Y 原子通过两个 $\mu_2-C_5H_{11}COO$ 桥基连结成双核配合物; 每个 Y 还与两个双齿螯合的羧基和两个水分子成键。因此 Y 原子的配位数为 9。对系列化合物的红外光谱也进行了研究。

关键词: 正己酸 钇 合成 晶体结构

前 言

环烷酸是从石油中得到的一种混合羧酸。作为希土分离的有效萃取剂, 它具有化学稳定性好, 水中溶解度小、无毒、价格便宜, 易于反萃等优点。为了深入了解萃取性能与结构的关系, 我们曾报道了 $(CH_3)_3COOH^{(1)}$, $cyclo-C_6H_{11}COOH^{(2)}$ 和 $C_4H_9(C_2H_5)CHCOOH^{(3)}$ 的希土羧酸配合物的合成及结构。结果表明羧酸的结构会影响配合物的结构。为了更进一步地了解结构与性能之间的关系, 本文以直链脂肪酸 $n-C_5H_{11}COOH$ 为配体, 合成了一系列希土配合物。对它们的组成和红外光谱进行了测定, 并对 Y 的配合物进行了晶体结构研究。结果表明直链脂肪酸的希土配合物的聚合倾向较小。

实 验 部 分

一、正己酸希土配合物的合成

往盛有 4.33 mmol 正己酸乙醇溶液中加入 0.72 mmol $Ln(NO_3)_3$ 溶液 ($Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb$)。在搅拌下加入 1.5 mmol 的 $NaOH$ 溶液, 平衡后 pH 约在 2-3 之间。将所得的混合溶液置于空气中自然蒸发。一周后有菱形状晶体生成。晶体在空气中缓慢风化。

本文于1989年9月1日收到。

本课题为中国自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

取出晶体, 用水洗三次, 再用无水乙醇洗两次, 用滤纸吸干后立即进行元素分析、热重分析和红外光谱的测定。

二、 $[Y(n-C_5H_{11}COO)_3 \cdot 2H_2O]_2$ 的晶体结构测定

取一颗大小为 $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 的晶体封入毛细管中。在美国 Nicolet R3 m/E 四圆衍射仪上收集了 3495 个独立衍射点。其中 2978 个 $I > 3\sigma(I)$ 的可观察点参加了结构修正。用重原子法确定 Y 的原子坐标, 其余的轻原子用差值傅里叶方法解出。结果表明该晶体属单斜晶系, $P2_1/a$ 空间群, 晶胞参数如下: $a = 8.925(6)$, $b = 14.033(5)$, $c = 19.988(6) \text{ \AA}$; $\beta = 95.90^\circ$, $V = 2490.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 。最终偏差因子 $R = 0.085$ 。

结 果 与 讨 论

一、配合物的组成:

配合物的元素分析结果表明本系列配合物的化学式可用 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 表示。配合物组成不因稀土元素不同而异。这一点不同于特戊酸盐, 例如: 特戊酸铈盐的组成为 $\{\text{Nd}[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_3[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_3\}_2$; 而镧盐的组成则为 $\text{Dy}[(\text{CH}_3)_3\text{COO}]_3[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Y}(n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的差热及热重实验表明: 配合物在空气气氛中加热到 84°C 时差热曲线上出现一个吸热峰, 同时伴有 7% 的失重, 这表明组成中的两个水同时失去。此后在加热到 370°C 时配合物燃烧。放热并最终生成 Y_2O_3 。

表 1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of the Complexes

$\text{Ln}(n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Er	Yb
found	C%	45.83	41.17	40.70	39.73	39.74	39.18	39.45
	H%	7.60	6.74	7.25	7.00	7.04	6.65	6.25
calcd.	C%	45.96	40.65	40.53	40.14	40.00	39.40	38.99
	H%	7.87	6.96	6.94	6.87	6.85	6.74	6.67

二、红外光谱

在美国 Nicolet 7199B 型 FT-IR 仪上, 以 KBr 压片制样, 收集了所合成的七种配合物的红外光谱。它们的图谱十分相似。即在 1550 和 1450 cm^{-1} 左右各有一个强的吸收峰。可以将它们指认为羧基的反对称 ν_{as} 和对称 ν_s 振动吸收, 现将各配合物的这两个吸收峰频率列入表 2。数据表明 ν_{as} 和 ν_s 的差值 $\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$, 而典型的桥式配位和螯合配位时其 $\Delta\nu$ 约分别为 140 和 80 cm^{-1} (4)。这可解释为在本系列配合物中羧基配位形式采取了非单一的方式。此外在 1450 cm^{-1} 吸收峰附近的低波数一侧还有一个不明显的肩峰。也支持了以上观点。以下的结构数据表明。在 $[\text{Y}(n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$ 中羧基确实采取了非单一的配位形式。即以螯合配位为主。同时还有一对 μ_2 桥式配位的羧基。

元素分析和红外光谱的实验结果使我们有可能通过选择系列中的某一个配合物, 例如

$[\text{Y}(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$ 进行结构研究, 从而了解这一系列配合物的结构。

表 2 正己酸希土配合物的红外光谱数据

Table 2 Infrared Spectra Data in Complexes of $[\text{Ln}(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$							
Ln	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Er	Yb
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1552	1547	1548	1550	1549	1552	1552
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1454	1447	1451	1452	1452	1466	1453

三、 $[\text{Y}(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$ 的结构

表 3 列出了各非氢原子的坐标和热参数。由图 1 可以看到, 每个分子有两个 Y 原子, 它们之间的距离为 4.086 Å。它们连线的中点是分子的对称中心。每个 Y 的周围有两个配位水和两个螯合配位的羧基。此外一对 μ_2 桥式配位的羧基将两个 Y 桥联成一个双核配合物。因此 Y 的配位数是 9。9 个 Y-O 键可分为三组: Y-O (H_2O) 键最短, 它们分别是 2.346 和 2.358 Å, 平均键长 2.352 Å; 两个螯合配位羧基上的四个 Y-O 键为 Y-O (1), Y-O (2), Y-O (1'), Y-O (2') 它们的键长依次是 2.425, 2.405, 2.419 和 2.473 Å, 平均值 2.431 Å; 与 μ_2 -桥式配位的三个 Y-O 键是 Y(A)-O(2''), Y-O(1'') 和 Y(A)-O(1'') 它们的键长依次是 2.462, 2.366 和 2.501 Å。已知九配位的 Y^{3+} 的有效离子半径是 1.075 Å; 2 配位的 O^{2-} 有效离子半径为 1.35^[5]。显然, Y-O(H_2O) 键最短, 它甚至小于上述的有效离子半径之和。螯合配位的 Y-O 键最长。这主要是由于羧基中的碳是以 sp^2 轨道杂化成键, 典型的键角是 120° , 这决定了两个氧不可能同时以较近的距离与 Y 配位。在与 μ_2 桥式配位有关的三个 Y-O 键中, 处于桥的一侧与 μ_2 -O 无关的 Y(A)-O(2'') 或 Y-O(2''A) 接近于 Y, O 离子半径之和。与 O(1'') 或 O(1''A) 有关的 Y-O 键, 则一个较长, 一个较短。这从几何学的角度看是可以理解的。

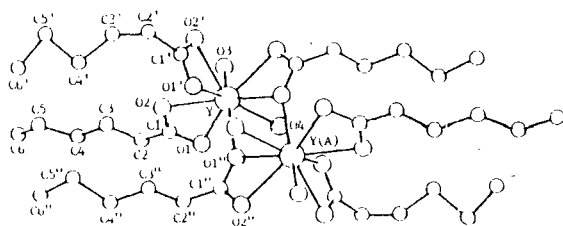


图 1 $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$ 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$

表 3 非氢原子坐标($\times 10^4$) 和热参数($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)
 Table 3 Nonhydrogen Atomic Coordinations ($\times 10^4$)
 and Their Thermal Parameters ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)

atom	x	y	z	U
Y	4930(1)	11093(1)	9322(1)	47(1)
O(1)	2408(7)	11389(5)	8790(4)	58(3)
O(2)	4111(8)	11025(7)	8139(5)	81(4)
O(1')	6390(9)	9820(5)	8893(5)	69(3)
O(2')	7236(8)	11255(5)	8743(5)	74(4)
O(1'')	3794(7)	9658(5)	9634(4)	54(3)
O(2'')	3100(8)	8232(5)	9861(5)	66(3)
O(3)	4863(8)	12727(5)	9075(5)	68(3)
O(4)	3607(8)	11621(5)	10215(5)	60(3)
C(1)	2802(13)	11350(8)	8202(6)	56(4)
C(2)	1814(14)	11678(11)	7613(7)	82(6)
C(3)	2354(18)	11585(16)	6978(8)	120(9)
C(4)	1281(21)	11850(16)	6353(8)	143(8)
C(5)	1815(36)	11582(24)	5669(12)	246(15)
atom	x	y	z	U
C(6)	709(44)	12041(31)	5120(19)	369(26)
C(1')	7262(13)	10365(9)	8628(8)	69(5)
C(2')	8304(21)	9985(12)	8147(11)	124(10)
C(3')	7840(31)	10035(27)	7486(12)	267(22)
C(4')	6681(42)	9809(35)	6881(15)	339(25)
C(5')	7382(43)	10196(36)	6263(22)	412(31)
C(6')	6094(54)	9766(37)	5786(15)	431(32)
C(1'')	3027(11)	8903(8)	9451(7)	57(4)
C(2'')	2212(16)	8822(10)	8787(8)	89(6)
C(3'')	3064(23)	8391(18)	8274(9)	150(11)
C(4'')	2102(27)	8373(22)	7589(10)	199(12)
C(5'')	3000(31)	8346(26)	6971(13)	251(16)
C(6'')	1853(36)	8414(26)	6342(15)	260(17)

表 4 部分化学键键长和键角

Table 4 Selected Bond Lengths and Angles

atom-atom	length(Å)	atom-atom	length(Å)	bond angles	degree	bond angles	degree
Y-O(1)	2.425(7)	Y(A)-O(2 ⁿ)	2.462(8)	O(1 ⁿ)YO(2)	53.2(3)	YO(1 ⁿ)C(1 ⁿ)	148.3(8)
Y-O(2)	2.405(9)	Y-O(3)	2.346(7)	O(1 ⁿ)YO(2 ⁿ)	53.0(3)	YO(1 ⁿ)Y(A)	114.0(3)
Y-O(1 ⁿ)	2.419(8)	Y-O(4)	2.358(8)	O(1 ⁿ A)YO(2 ⁿ A)	51.5(2)	C(1 ⁿ)O(1 ⁿ)Y(A)	94.2(7)
Y-O(2 ⁿ)	2.473(9)	Y-Y(A)	4.085(2)	O(1 ⁿ)C(1 ⁿ)O(2)	117.0(10)	O(1 ⁿ)YO(1 ⁿ A)	139.4(5)
Y-O(1 ⁿ)	2.366(7)			O(1 ⁿ)C(1 ⁿ)O(2 ⁿ)	120.0(12)	YO(1 ⁿ)Y(A)	114.0(3)
Y(A)-O(1 ⁿ)	2.504(8)			O(1 ⁿ)C(1 ⁿ)O(2 ⁿ)	116.3(11)		

参 考 文 献

- (1) Delong Zhang, Chunhui Huang, Guangxian Xu, Zho-hua Pan XXV International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, A2-150 (1987).
- (2) Zhang, D.L., Huang, C.H., Xu, G. X., Yang, J, Lin, X.Y., Lin, Zh.J., *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 8(3), (1990).
- (3) 李俊然、黄春辉、李标国、徐光宪, 高等学校化学学报, 11(3), 226 (1990).
- (4) Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Compounds*. New York, John Wiley and Sons, Inc., 222 (1970).
- (5) Shannon, R.D., *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976).

STRUCTURAL STUDIES ON RARE EARTH CARBOXYLATES

III. THE SYNTHESIS AND STRUCTURE

DETERMINATION OF $[Y(n-C_5H_{11}COO)_3 \cdot 2H_2O]_2$

Zhang Delong Huang Chunhui Xu Guangxian

(Research Center of Rare Earth Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

He Cunheng Zheng Qitai

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Science, Beijing 100050)

A series of complexes $Ln(n-C_5H_{11}COO)_3 \cdot 2H_2O$, where $Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Er$ and Yb , have been synthesized. Their similarities in composition and structure have been confirmed by the elemental analysis and FT-IR spectra. As a representative of these complexes, the crystal and molecular structure of titled complex has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques with a four circle diffractometer. 2978 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$] were used for the structure refinement to give a final R value of 0.085. The crystal is in monoclinic with a space group $P2_1/a$. The unit cell parameters are: $a = 8.925(6)$, $b = 14.033(5)$,

$c = 19.988(6) \text{ \AA}$; $\beta = 95.90(3)^\circ$; $V = 2490.3 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$.

In the molecule, two Y atoms are connected by two μ_2 -bridging carboxylic groups to form a dimer. The non-bonding distance between Y-Y is $4.086(2) \text{ \AA}$. The middle point of Y-Y linking line is the symmetrical center of the molecule. Each Y atom is coordinated by nine oxygen atoms, of which, two from two water molecules; four from two chelate carboxylic groups and the rest three are provided by a μ_2 -bridging carboxylic group. The average bond length for Y-O(H₂O) and Y-O (chelate carboxylic groups) are 2.350 and 2.431 $\text{\AA}$ respectively; and the bond lengths related with μ_2 -bridging carboxylic group is 2.460, 2.366 and 2.504 $\text{\AA}$.

Keywords: *n*-pentanoic acid Y synthesis crystal structure