

希土季铵盐配合物的研究

V. $[(n-C_4H_9)_4N]_3Nd(NCS)_6$ 的晶体结构研究

李俊然 黄春辉 许振华 徐光宪

(北京大学 稀土化学研究中心 100871)

贺存恒 郑启泰

(中国医学科学院 药物研究所 100050)

合成了硫氰酸合希土酸四丁基季铵盐配合物, 测定了它们的远红外光谱及部分配合物的中红外光谱, 结果表明, 配合物中的 NCS^- 是以氮原子与 Ln^{3+} 配位. 用 X 射线单晶衍射法测定了 $[(n-C_4H_9)_4N]_3Nd(NCS)_6$ 晶体的结构, 结果表明, 该晶体属单斜晶系, Cc 空间群, 晶胞参数为: $a=25.188(8)\text{\AA}$, $b=13.320(6)\text{\AA}$, $c=25.322(8)\text{\AA}$, $\beta=121.30(2)^\circ$, 晶胞体积 $V=7258.9\text{\AA}^3$, 每一晶胞中有四个配合物分子, 中心离子 Nd^{3+} 与六个来自 NCS^- 的氮原子配位, 这六个氮位于配位正八面体的六个顶点上, 构成配阴离子 $Nd(NCS)_6^{3-}$, 它与三个 $[(n-C_4H_9)_4N]^+$ 以静电引力结合成中心分子, 所以晶体为离子型晶体.

关键词: 希土配合物 结构 合成 硫氰酸合希土酸四丁基季铵盐

季铵盐是希土分离中常用的萃取剂之一, 其中硝酸甲基三烷基铵萃取希土元素的能力是随原子序数增加而减小, 而硫氰酸甲基三烷基铵萃取希土的能力是随原子序数增加而增加⁽¹⁾. 为了探讨季铵盐萃取分离希土元素的机理, 我们曾合成了硝酸合希土四丁基季铵盐的配合物系列, 得到, 当 $Ln=La-Nd$ 时, 配合物组成为: $[(n-C_4H_9)_4N]_3Ln(NO_3)_6$, 晶体中有 $Ln(NO_3)_6^{3-}$ 配阴离子存在⁽²⁾, 当 $Ln=Sm-Lu$ 时, 配合物组成为: $[(n-C_4H_9)_4N]_2Ln(NO_3)_5$, 晶体中有 $Ln(NO_3)_5^{2-}$ 配阴离子存在⁽³⁾.

Martin 在乙醇溶液中合成了硫氰酸合希土酸四丁基季铵盐配合物, 测定了 $[(n-C_4H_9)_4N]_3Er(NCS)_6$ 的结构, 得出晶体为三斜晶系, $P1$ 空间群, 中心离子与 NCS^- 中的氮原子配位⁽⁴⁾, 但是未见轻希土的相应配合物的晶体结构的报道. 在目前已有结构数据的 622 种含有机配体的希土配合物中, 六配位的只有 42 种, 其中属 Sc、Y 及重希土者较多, 而属轻希土者较少. 为了研究希土的配位规律及萃取机理, 我们合成了一系列希土与硫氰酸四丁基季铵盐的配合物, 研究了它们的红外光谱, 用四圆衍射仪测定了硫氰酸合铵酸四丁基季铵盐配合物的结构.

实 验 部 分

一. 试剂

本文于1989年10月18日收到.

本课题为国家自然科学基金委员会资助项目.

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 用纯度大于 99.9% 的 Ln_2O_3 溶于 HNO_3 , 使 $\text{pH}=3\sim 4$; $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 NH_4NCS 、 KSCN 、乙醇、 CHCl_3 都为分析纯试剂。

二.配合物的制备及组成

1. $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NNCS}$ 的制备: 将一定量 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 溶于 CHCl_3 中, 用饱和 NH_4NCS 水溶液平衡 5-6 次(直到平衡水相中无 I^- 存在), 再用水洗掉过量的 NH_4NCS , 真空干燥, 得到 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NNCS}$ 的白色蜡状固体。

2. $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 的制备: 将 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与 KSCN 固体按摩尔比 1:3 加到乙醇中, 搅拌, 即有 KNO_3 析出, 过滤除去 KNO_3 , 得到 $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 的乙醇溶液。

3. 配合物的制备: 将 1mmol 的 $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 的乙醇溶液与 3mmol 的 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NNCS}$ 的乙醇溶液混合, 控制浓度和蒸发速度, 放置, 得一系列稀土配合物的晶体。

结 果 和 讨 论

一.配合物的红外光谱

用 Nicolet 7199B 型 FTIR 红外光谱仪, KBr 压片, 测定了配合物及配体的中红外光谱 ($400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$), 用 CsI 压片测定了配合物及配体的远红外光谱 ($100\text{--}500\text{cm}^{-1}$)。

在配合物的红外光谱中, $\nu_{\text{C-N}}=2053\text{--}2059\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-S}}=739\text{--}740\text{cm}^{-1}$, 这些数据都表明, 配合物中的 NCS^- 是以氮原子而不是以硫原子与中心金属离子配位^[5]; 与配体的中红外光谱比较, $\nu_{\text{C-N}}$ 和 $\nu_{\text{C-S}}$ 基本没变, 而配体的 $\delta_{\text{NCS}^-}=470\text{cm}^{-1}$, 低于配合物的 δ_{NCS^-} , 这表明, NCS^- 与 Ln^{3+} 配位后, 只对其弯曲振动有影响。在配合物的远红外光谱中, $\nu_{\text{Ln-N}}=191\text{--}254\text{cm}^{-1}$, 这一特征吸收峰的出现, 证实了 Ln-N 键的生成, 这里的 $\nu_{\text{Ln-N}}$ 低于 Ni 、 Co 等过渡金属的配合物中的 $\nu_{\text{M-N}}$ ^[5], 这可能是由于 Ln^{3+} 的极化力更小所致; 另外, 比较各稀土配合物的远红外光谱, 可以看出, 随着原子序数的增加, $\nu_{\text{Ln-N}}$ 有逐渐升高的趋势, 这是由于镧系收缩, Ln-N 键的强度逐渐增加的缘故, 但钇的配合物的 $\nu_{\text{Y-N}}$ 最高, 为 254cm^{-1} , 这表明, Y-N 键的强度不完全取决于离子半径, 还与离子外层电子结构有关。

二. $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Nd}(\text{NCS})_6$ 的晶体结构

1. 晶体结构的测定及其修正: 配合物晶体属单斜晶系, Cc 空间群, $Z=4$, 晶胞参数为: $a=25.188(8)\text{\AA}$, $b=13.320(6)\text{\AA}$, $c=25.322(8)\text{\AA}$, $\beta=121.30(2)^\circ$; $V=7258.9\text{\AA}^3$, 计算密度 $d_c=1.114\text{g/cm}^3$ 。用 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5418)$ 辐射, 石墨单色器单色, ω 扫描, 收集范围 $2\theta < 114^\circ$, 共收集衍射 5400 个。其中独立的可观察衍射为 2172 个 ($I > 3\sigma(I)$)。强度经过极化因子和罗伦兹因子校正, 以及背景误差校正后用于结构分析。

使用 SHELXTL, Nicolet 程序系统分析结构。在衍射数据中, 两个奇偶组: $h, k, l=2n$, $h, k, l=2n+1$ 的平均衍射强度很高, 而另外两组: $h=2n, k=2n, l=2n+1$ 和 $h=2n+1, k=2n+1, l=2n$, 平均衍射强度很低。Patterson 分析表明, 重原子座落在一个特殊位置上 $\text{Nd}(0, \frac{3}{4}, 0)$ 。由于重原子在晶胞中的对称性高于结构本身的对称性, 即重原子既是中心对称, 又具有附加的平移对称性, 因此用重原子法或 Patterson 法解轻原子结构时产生四解, 即对于每一个轻原子, 在电子密度图上对应着四个解, 只有其中的一个是真解, 这就是晶体学上熟知的多解问题, 本文使用一种新近研究中的方法破除了复解, 获得了分子的正确坐标。

用最小二乘法修正结构参数, 在修正中发现, 原子坐标不稳定, 为此, 对一些原子进行

刚性固定, 完成了修正工作, 最终的结构偏离因子 $R=0.12$ 。

分析轻原子的坐标, 可以看到, 分子内有对称规律, 如: S(1)与S(4), S(2)与S(5), S(3)与S(6), N(1)与N(4), N(2)与N(5), N(3)与N(6), C(1)与C(4), C(2)与C(5), C(3)与C(6), 这些原子对的坐标, x 之和为零, y 之和为0.5, z 之和为零, 类似的规律也出现在三个 $(n-C_4H_9)_4N^+$ 基团中。

这些附加的对称性, 使分子内一些参数之间产生相关性, 给修正造成困难, 使最终 R 因子偏高, 键长、键角数据误差偏大。

2.配合物的晶体结构: 表1列出了各非氢原子的坐标和热参数及相应的标准偏差(一些原子的坐标和热参数的标准偏差为零, 是由于在解晶体结构时, 对一些原子进行刚性固定的原因), 部分键长和键角和数据列于表2, 配合物分子的晶体结构图见图1。

晶体结构测定结果表明, 该晶体为离子型晶体, $(n-C_4H_9)_4N^+$ 中的氮原子不与钕成键(Nd-N(7)、Nd-N(8)、Nd-N(9)的平均距离为7.2193Å), 晶体是由配阴离子 $Nd(NCS)_6^{3-}$ 与阳离子 $(n-C_4H_9)_4N^+$ 以静电作用结合而成。

在钕的配位多面体中, 钕与六个 NCS^- 中的氮原子配位, 组成配阴离子, 所以钕的配位数为六, 六个Nd-N键的平均键长为2.432Å, 与六配位的 Nd^{3+} 和 N^{3-} 的有效半径之和(2.44Å)相符。

结构数据表明, N(1)、N(3)、N(4)、N(6)基本处于同一平面(平面I), N(2)、N(6)、N(5)、N(3)基本处于同一平面(平面II), N(2)、N(5)、N(1)、N(4)基本处于同一平面(平面III), 平面I与平面II之间的夹角为 88.0° , 平面II与平面III之间的夹角为 86.5° , 这表明, 与钕配位的六个氮原子构成的配位多面体是一个扭曲了的八面体。

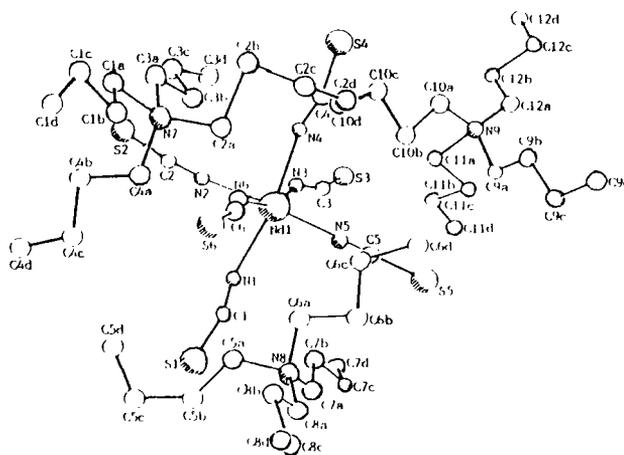


图1 配合物的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of the complex

表 1 原子坐标和热参数
Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Isotropic Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
Nd(1)	0	7567	0	70*
S(1)	686	6618	2239	122*
S(2)	2320	8437	669	122*
S(3)	-590	11226	-444	122*
S(4)	-484	8158	-2247	122*
S(5)	-2191	6231	-744	122*
S(6)	381	3752	74	122*
N(1)	370(17)	7167(32)	1098(7)	117(28)*
N(2)	1089(4)	8099(28)	422(14)	76(17)*
N(3)	-94(11)	9345(15)	-163(17)	115(23)*
N(4)	-172(15)	7681(36)	-1059(6)	139(24)*
N(5)	-976(9)	7193(25)	-298(11)	83(24)*
N(6)	308(14)	5784(4)	-59(17)	68(19)*
C(1)	421(25)	7112(37)	1566(10)	158(34)*
C(2)	1584(5)	8140(39)	535(16)	80(22)*
C(3)	-406(25)	10071(26)	-272(30)	190(40)*
C(4)	-374(15)	7915(32)	-1555(5)	129(29)*
C(5)	-1424(13)	6776(34)	-461(22)	75(32)*
C(6)	235(26)	4950(6)	-57(23)	98(33)*
N(7)	870	1452	-970	87*
C(1a)	1296	466	-1093	121*
C(1b)	1077(14)	-477(7)	-1020(13)	114(28)*
C(1c)	1413(26)	-1210(21)	-1230(25)	117(47)*
C(1d)	1475(28)	-2283(17)	-960(26)	138(44)*
C(2a)	148	1405	-1348	121*
C(2b)	-63(4)	1269(9)	-2133(20)	119(40)*
C(2c)	-757(3)	991(7)	-2388(18)	139(29)*
C(2d)	-1151(4)	1934(9)	-2447(18)	128(35)*
C(3a)	1095	2328	-1166	121*
C(3b)	753(26)	3257(5)	-1117(23)	134(42)*
C(3c)	1166(20)	4150(13)	-1089(30)	164(58)*
C(3d)	839(16)	5180(3)	-1170(35)	191(60)*
C(4a)	991	1330	-310	121*
C(4b)	1692(12)	1422(50)	204(4)	115(39)*
C(4c)	1676(16)	1331(44)	809(8)	139(35)*
C(4d)	2323(23)	1579(52)	1394(4)	196(53)*
N(8)	-820	3855	941	87*
C(5a)	-102	3907	1282	121*
C(5b)	331(11)	3882(47)	2025(20)	184(58)*
C(5c)	1013(11)	3503(50)	2434(9)	218(37)*
C(5d)	1338(22)	3394(72)	2056(20)	201(68)*
C(6a)	-870	3722	281	121*
C(6b)	-1580(26)	3579(57)	-236(2)	162(52)*
C(6c)	-1512(8)	3596(70)	-813(9)	219(85)*
C(6d)	-2154(1)	3609(59)	-1427(1)	209(58)*
C(7a)	-1089	4494	1049	121*
C(7b)	-986(30)	5628(42)	938(29)	119(45)*
C(7c)	-1386(29)	6331(55)	1082(39)	164(65)*
C(7d)	-1157(34)	7435(48)	1185(35)	175(56)*
C(8a)	-1085	2729	997	121*
C(8b)	-835(28)	1821(15)	844(28)	142(44)*
C(8c)	-1181(32)	1063(14)	1027(32)	172(63)*
C(8d)	-1155(35)	-26(11)	818(36)	187(76)*
N(9)	-2465	7589	-2597	87*
C(9a)	-2833	6946	-2381	121*
C(9b)	-3224(36)	6114(59)	-2886(36)	152(56)*
C(9c)	-3653(46)	5440(71)	-2752(29)	70(79)*
C(9d)	-4093(43)	4777(67)	-3318(42)	155(71)*
C(10a)	-1979	6909	-2614	121*
C(10b)	-1665(36)	6044(59)	-2108(37)	130(55)*
C(10c)	-1248(48)	5686(72)	-2357(38)	208(76)*
C(10d)	-877(20)	4718(24)	-2024(18)	158(45)*
C(11a)	-1982	8199	-1864	121*
C(11b)	-2471(1)	8898(20)	-1757(12)	131(35)*
C(11c)	-1995(22)	9581(58)	-1218(28)	168(70)*
C(11d)	-2327(45)	10350(50)	-1019(36)	203(69)*
C(12a)	-2842	8274	-3083	121*
C(12b)	-2519(29)	9020(43)	-3160(28)	105(44)*
C(12c)	-2997(25)	9510(63)	-3798(36)	181(73)*
C(12d)	-2731(44)	10504(57)	-3899(38)	158(69)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor

表2 部分键长和键角及其标准偏差

Table 2 Selected Chemical Bond Lengths and Angles with standard Deviations in Parenthesis

bond length(Å)		bond angle (degree)		bond angle (degree)	
Nd(1)-N(1)	2.488(21)	N(1)-Nd(1)-N(2)	83.8(12)	N(2)-Nd(1)-N(5)	173.7(11)
Nd(1)-N(2)	2.474(15)	N(1)-Nd(1)-N(3)	110.5(14)	N(3)-Nd(1)-N(5)	99.8(11)
Nd(1)-N(3)	2.394(20)	N(2)-Nd(1)-N(3)	77.3(10)	N(4)-Nd(1)-N(5)	96.0(11)
Nd(1)-N(4)	2.488(21)	N(1)-Nd(1)-N(4)	166.3(14)	N(1)-Nd(1)-N(6)	85.2(14)
Nd(1)-N(5)	2.220(24)	N(2)-Nd(1)-N(4)	89.0(11)	N(2)-Nd(1)-N(6)	89.4(11)
Nd(1)-N(6)	2.527(16)	N(3)-Nd(1)-N(4)	78.9(15)	N(3)-Nd(1)-N(6)	157.7(15)
		N(1)-Nd(1)-N(5)	92.1(12)	N(4)-Nd(1)-N(6)	83.2(15)
				N(5)-Nd(1)-N(6)	95.1(12)

参 考 文 献

- [1] 金天柱、吴敏、翁诗甫、吴瑾光、徐光宪, 中国稀土学报, 1(2), 26-31(1983).
 [2] 黄春辉、李标国、杨清传、田曙坚、徐光宪, 北京大学学报(自然科学版) 5, 42-50(1984).
 [3] Huang Chuihui, Xu Xiaojie, Li Biaoguo, Xu Guangxian, *J. Mol. Sci.*, 3(1), 57(1985).
 [4] Martin, J.L., Thompson, L.C., Radonovich, L.J.*, Glick, M.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4493-4494(1968).
 [5] Sabatini, A., Bertini, I., *Inorg. Chem.*, 4, 7, 959(1965).

STUDIES ON RARE EARTH COMPLEXES
OF QUATERNARY AMMONIUM SALT

V. CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF TETRABUTYL AMMONIUM

HEXAISO-THIOCYANATO NEODYMIUM $[(C_4H_9)_4N]_3Nd(NCS)_6$

Li Junran Huang Chunhui Xu Zhenhua Xu Guangxian

(Research Centre of Rare Earth Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

He Cunheng Zheng Qitai

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

The complexes of tetrabutyl ammonium hexaisothiocyanato rare earths, have been synthesized. The crystal and molecular structure of $[(C_4H_9)_4N]_3Nd(NCS)_6$ has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques with a four circle diffractometer to a final R value of 0.12. The crystal is monoclinic with space group Cc . The unit cell parameters are: $a=25.188(8)\text{Å}$, $b=13.320(6)\text{Å}$, $c=25.322(8)\text{Å}$, $\beta=121.30(2)^\circ$, $Z=4$, $V=7258.9\text{Å}^3$, $d_{\text{calc}}=1.114\text{g/cm}^3$. The neodymium atom is coordinated by six nitrogen atoms from six isothiocyanate groups to form a complex anion, in which the nitrogen atoms take a distorted octahedron arrangement. The anion is counterbalanced by three $[(C_4H_9)_4N]^+$ cations in the outersphere of the complex through electrostatic attraction to form an ionic crystal. The average bond length of Nd-N is $2.432(20)\text{Å}$.

The infrared spectra of this series of complexes have been determined and discussed as well.

Keywords: rare earth complex structure synthesis
tetrabutyl ammonium hexaisothiocyanato rare earth