

# [Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>的合成及其结构测定

张明杰\* 黄春辉 徐光宪

(北京大学化学系, 稀土研究中心 100871)

2-羟基吡啶、稀土高氯酸盐和乙酸钴在乙腈中反应, 制备了九配位化合物[Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>。该晶体为三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群, 其晶胞参数为  $a=8.870(4)\text{Å}$ ,  $b=9.247(1)\text{Å}$ ,  $c=10.586(1)\text{Å}$ ,  $\alpha=65.13(1)^\circ$ ,  $\beta=64.43(2)^\circ$ ,  $\gamma=62.16(4)^\circ$ ,  $V=665.97\text{Å}^3$ ,  $Z=1$ ,  $F(000)=394$ 。测定了配合物的红外光谱, 讨论了它的生成机制。

**关键词:** 铽 醋酸盐 配合物 晶体结构

羧酸的皂化物与稀土无机盐反应或羧酸与稀土氧化物反应都可以形成稀土和有机羧酸的配合物。乙酸稀土配合物研究较多, 已经测定了乙酸稀土配合物[Y(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sup>(1)</sup>、[Pr(NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub><sup>(2)</sup>等的晶体结构。2-羟基吡啶、稀土高氯酸盐和乙酸铜在乙腈中反应, 可以生成以2-羟基吡啶为桥配体的稀土、铜多核配合物。但是在同样条件下2-羟基吡啶、稀土高氯酸盐与乙酸钴反应, 却生成乙酸稀土配合物和2-羟基吡啶钴的配合物。本文制备了九配位二聚[Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>的单晶, 并且测定了它的晶体结构。

## 实 验 部 分

### 一. [Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>的合成

在50毫升烧瓶中, 分别加入6毫摩尔2-羟基吡啶、1毫摩尔Tb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、2毫摩尔的Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和20毫升乙腈。在油浴上激烈搅拌并且回流1小时, 溶液为深红色。溶液冷却至室温后过滤, 弃去不溶物。母液中加入10毫升甲苯, 有少量浅红色粉末状沉淀析出, 静置24小时后再过滤。母液在室温条件下缓慢挥发, 7天后有无色晶体[Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>和红色浆状物析出。将红色浆状物溶于10毫升丙酮和5毫升甲苯的混合溶液中, 室温挥发, 5天后得到红色2-羟基吡啶钴的晶体。稀土用EDTA滴定含量。[Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>配合物元素组成(括号中为计算值)%: C, 19.13(19.36); H, 3.67(3.50); Tb, 43.01(42.73)。

## 结 果 和 讨 论

### 一. 配合物的红外光谱

溴化钾压片法在Nicolet 7199B型Fourier变换红外光谱仪上测定红外光谱。乙酸钠的羧

本文于1990年7月18日收到。

\* 通讯联系人, 现在天津大学化学系(300072)。

基反对称伸缩振动带位于 1578cm<sup>-1</sup>, 它的对称伸缩振动带出现在 1414cm<sup>-1</sup>。[Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]配合物在 1544cm<sup>-1</sup>、1457cm<sup>-1</sup> 和 1413cm<sup>-1</sup> 有三个羧基特征谱带, 三个谱带的吸收强度随着波数的减小而依次降低。这三个谱带归属为螯合双齿配位羧基反对称伸缩振动带、螯合双齿配位羧基对称伸缩振动带和  $\mu_2$ -桥式配位羧基对称伸缩振动带<sup>[3]</sup>。羧基的伸缩振动带呈现三重峰, 表明存在两种不同形式的羧酸根同希土离子配位。希土配合物的羧酸根反对称伸缩振动频率比乙酸钠的相应频率低 34cm<sup>-1</sup>, 说明希土配合物中羧酸根的 C-O 键比乙酸钠的 C-O 键弱得多。

## 二. 配合物的晶体结构

结构分析是在 Enraf-Nonius CAD4 四园单晶衍射仪上进行的, Mo 靶 K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ )。在  $2^\circ < \theta < 25^\circ$  范围内以  $\omega-2\theta$  扫描方式, 收集独立衍射点 2481 个, 其中的 2322 个可观察衍射点  $I > 3\sigma(I)$  参加了修正, 用最小二乘法多次对原子坐标和热参数进行了修正, 最终偏差因子  $R=0.052$ ,  $R_w=0.070$ 。配合物晶体属三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群, 晶胞参数如下:  $a=8.870(4)\text{\AA}$ ,  $b=9.247(1)\text{\AA}$ ,  $c=10.586(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha=65.13(1)^\circ$ ,  $\beta=64.43(2)^\circ$ ,  $\gamma=62.16(4)^\circ$ ,  $V=665.97\text{\AA}^3$ ,  $Z=1$ ,  $F(000)=394$ 。二聚分子中两个 Tb 原子联线的中点为分子的对称中心, 通过对称操作得到整个分子结构。

表 1 [Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]的非氢原子坐标和热参数

Table 1 Positional Parameters and Their e.s.d.s

| atom  | x          | y          | z          | $B_{eq}(\text{\AA}^2)$ |
|-------|------------|------------|------------|------------------------|
| Tb    | 0.08924(6) | 0.09627(7) | 0.08976(6) | 1.40(1)                |
| O(1)  | 0.3451(9)  | -0.057(1)  | -0.0672(9) | 2.6(2)                 |
| O(2)  | 0.223(1)   | 0.299(1)   | -0.083(1)  | 2.9(2)                 |
| O(3)  | 0.759(1)   | 0.322(1)   | 0.496(1)   | 3.2(3)                 |
| O(4)  | 0.397(1)   | 0.333(1)   | 0.628(1)   | 4.3(3)                 |
| O(11) | -0.0197(9) | 0.149(1)   | -0.0997(8) | 1.9(2)                 |
| O(12) | 0.1208(9)  | -0.183(1)  | 0.2669(9)  | 2.8(2)                 |
| C(12) | -0.057(2)  | 0.416(2)   | -0.284(2)  | 4.7(5)                 |
| O(21) | -0.2304(9) | 0.156(1)   | 0.2090(9)  | 2.2(2)                 |
| O(22) | -0.146(1)  | 0.378(1)   | 0.095(1)   | 2.8(2)                 |
| C(22) | -0.462(2)  | 0.431(2)   | 0.205(2)   | 4.6(6)                 |
| O(31) | 0.3270(9)  | 0.036(1)   | 0.1853(9)  | 2.9(2)                 |
| O(32) | 0.052(1)   | 0.156(1)   | 0.3038(9)  | 3.4(2)                 |
| C(32) | 0.280(2)   | 0.086(2)   | 0.408(1)   | 4.1(4)                 |
| C(11) | -0.068(1)  | 0.244(1)   | -0.215(1)  | 3.1(3)                 |
| C(21) | -0.270(1)  | 0.315(2)   | 0.168(1)   | 3.4(3)                 |
| C(31) | 0.216(2)   | 0.093(2)   | 0.293(1)   | 3.7(3)                 |

表 2 键长( $\text{\AA}$ )

Table 2 Bond Distances( $\text{\AA}$ )

| atom 1 | atom 2 | distance |
|--------|--------|----------|
| Tb     | O(1)   | 2.377(5) |
| Tb     | O(2)   | 2.363(5) |
| Tb     | O(11)  | 2.367(4) |
| Tb     | O(11)' | 2.566(5) |
| Tb     | O(12)  | 2.442(6) |
| Tb     | O(21)  | 2.444(4) |
| Tb     | O(22)  | 2.469(5) |
| Tb     | O(31)  | 2.461(5) |
| Tb     | O(32)  | 2.404(6) |

图 1  $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$   
的分子结构

Fig.1 Molecular structure of  
 $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$

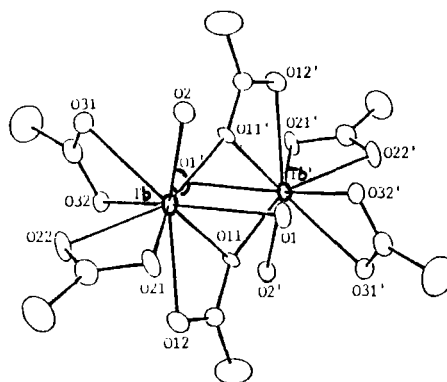


表 3 键角(°)

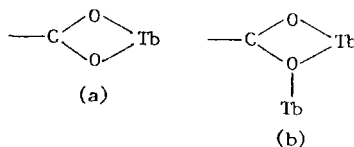
Table 3 Bond Angles(°)

| atom 1 | atom 2 | atom 3 | angle    | atom 1 | atom 2 | atom 3 | angle    |
|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|----------|
| O(1)   | Tb     | O(2)   | 75.5(2)  | O(11)  | Tb     | O(22)  | 78.8(2)  |
| O(1)   | Tb     | O(11)  | 77.8(2)  | O(11)  | Tb     | O(31)  | 152.7(2) |
| O(1)   | Tb     | O(11)  | 73.6(2)  | O(11)  | Tb     | O(32)  | 150.2(2) |
| O(1)   | Tb     | O(12)  | 84.2(2)  | O(11)  | Tb     | O(12)  | 51.1(1)  |
| O(1)   | Tb     | O(21)  | 144.4(2) | O(11)  | Tb     | O(21)  | 73.0(2)  |
| O(1)   | Tb     | O(22)  | 143.0(2) | O(11)  | Tb     | O(22)  | 120.3(2) |
| O(1)   | Tb     | O(31)  | 78.6(2)  | O(11)  | Tb     | O(31)  | 120.2(2) |
| O(1)   | Tb     | O(32)  | 131.4(2) | O(11)  | Tb     | O(32)  | 123.1(2) |
| O(2)   | Tb     | O(11)  | 83.5(2)  | O(12)  | Tb     | O(21)  | 84.6(2)  |
| O(2)   | Tb     | O(11)  | 139.4(2) | O(12)  | Tb     | O(22)  | 132.1(2) |
| O(2)   | Tb     | O(12)  | 148.4(2) | O(12)  | Tb     | O(31)  | 74.6(2)  |
| O(2)   | Tb     | O(21)  | 125.7(2) | O(12)  | Tb     | O(32)  | 78.3(2)  |
| O(2)   | Tb     | O(22)  | 73.7(2)  | O(21)  | Tb     | O(22)  | 53.1(2)  |
| O(2)   | Tb     | O(31)  | 77.8(2)  | O(21)  | Tb     | O(31)  | 130.2(2) |
| O(2)   | Tb     | O(32)  | 97.1(2)  | O(21)  | Tb     | O(32)  | 78.7(2)  |
| O(11)  | Tb     | O(11)  | 64.8(2)  | O(22)  | Tb     | O(31)  | 113.9(2) |
| O(11)  | Tb     | O(12)  | 115.9(2) | O(22)  | Tb     | O(32)  | 72.8(2)  |
| O(11)  | Tb     | O(21)  | 77.0(2)  | O(31)  | Tb     | O(32)  | 53.3(2)  |

晶体中非氢原子坐标和等效各向同性温度因子以及部分键长和键角分别列于表 1、表 2 和表 3。图 1 为  $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$  的分子结构图。从图 1 可以看出,  $\text{Tb}^{3+}$  与四个乙酸根中羧基的七个氧原子和两个水分子键合, 形成九配位配合物, 配位多面体为单帽四方反棱柱形。四个乙酸根离子中, 两个以整合双齿配位形式同希土离子配位[图 2(a)], 两个以  $\mu_2$ -桥式配位方式同希土键合[图 2(b)]。两个希土离子通过两个  $\mu_2$ -羧氧桥相连接, 形成二聚体, 希土离子之间距离为 4.167 Å。在九配位苯甲酸铽配合物  $[\text{Tb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$  中, 其中有两个桥式双齿配位羧酸根, 同时有两个羧酸根以  $\mu_2$ -桥式配位方式同希土键合, 由于两个桥式双齿配位羧酸根的作用使两个希土之间距离减小到 3.926 Å (5)。

在无水条件下  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{LnCl}_3$  和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{FeCl}_3$  在二氯甲烷中反应, 生成  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_3]$  或  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_5\text{LnCl}][\text{FeCl}_4]_2^{(5-6)}$ , 即三苯基氧化膦对希土的配位活

图2 配合物中羧酸的配位形式

Fig.2 Coordinate form of carboxylic acid  
in complex

化了 Ln-Cl 键, 使 LnCl<sub>3</sub> 中的 Cl<sup>-</sup> 转移到铜或铁离子上, 形成上述产物。在同样条件下若没有三苯氧膦时, 三氯希土中的 Cl<sup>-</sup> 不会转移到铜或铁离子上。Ln(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 同 Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 在乙腈中反应, 并不生成希土的乙酸盐。在 2-羟基吡啶、Ln(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 同时存在时, 2-羟基吡啶的氧原子对钴的配位能力比希土强, 氧原子与钴配位以后, 由于 2-羟基吡啶与乙酸根之间的排斥作用, 使得乙酸根离子容易离去, 结果形成乙酸希土配合物。

## 参 考 文 献

- (1) Antsysh Kina, A.S., Porai-Koshits, M.A., Arkhangel'skii, I.V., Ostrikova, V.N., Amanov, A.Z., *Izu, Akad. Nauk Az. SSR*, **34**(22), 314(1978).
- (2) Romanenko, G.V., Podberezhskaya, N.V., Bakakin, V.V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **248**, 1337 (1979).
- (3) Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, p.222(1970).
- (4) 段治邦、金钟声、胡宁海、倪嘉纘, 中国稀土学报 **8**(2), 97(1990).
- (5) Wang Xukun, Zhang Mingjie, Wang Jitao, Wang Ruji, Yao Xiakai, *J. Struct. Chem.*, **7**(2), 142(1988).
- (6) Wang Hsukun, Zhang Mingjie, Jing Xuying, Wang Jitao, Wang Ruji, Wang Hunggen, *Inorganica Chimica Acta*, **163**, 19(1989).

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF

[Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>

Zhang Mingjie Huang Chunhui Xu Guangxian

(Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871)

The title complex was synthesized by reaction of 2-hydroxypyridine, Tb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O and Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>CN solution. The crystal of [Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> belongs to triclinic with space group  $P\bar{1}$ . The unit cell parameters are  $a = 8.870(4)\text{\AA}$ ,  $b = 9.247(1)\text{\AA}$ ,  $c = 10.586(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 65.13(1)^\circ$ ,  $\beta = 64.43(2)^\circ$ ,  $\gamma = 62.16(4)^\circ$ ,  $V = 665.97\text{\AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $F(000) = 394$ . The Tb atoms are connected through one pair of  $\mu_2$ -bridging carboxylic acid groups to form a dimer molecule. Each Tb atom is coordinated by nine oxygen atoms. The polyhedron takes are onecapped square antiprism arrangement.

**Keywords:** terbium acetate complex crystal structure