

邻羟基苯甲酸希土配合物的合成及晶体结构

马建方* 金钟声 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文合成了邻羟基苯甲酸($o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$)与十五种希土的配合物, 测定了铈, 铽的配合物晶体结构。二者均属单斜晶系, 铈配合物空间群为 $P2_1/n$, 配位数为 9, 铽配合物空间群为 Cc , 配位数为 8。两种配合物均呈无限链状聚合结构。

关键词: 邻羟基苯甲酸 希土 晶体结构

由于邻羟基苯甲酸希土配合物可作为自然界中腐殖酸类物质与希土元素作用的简单模型, 因此对其配位情况进行了广泛研究。一些作者^[1~6]认为只有羧基与希土离子配位, 另一些作者^[7,8], 则认为羧基与羟基均与希土离子配位。J.H.Burns 等^[9]测定了钐配合物的晶体结构, 其中羧基与羟基均与希土离子配位。M.Lewandowska 等^[10]由红外光谱推测与轻希土相比, 重希土离子与羟基氧原子生成更强的配位键。重希土配合物晶体结构没有报道。为了确切了解配合物的结构及其随希土离子半径变化的情况, 我们合成了十五种希土的配合物, 测定了铈、铽配合物的晶体结构, 指出配合物具有两种链状聚合结构, 且重希土配合物中羟基不与希土离子配位。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器:

希土氧化物纯度为 99.9%, 邻羟基苯甲酸钠及其他试剂均为分析纯。

意大利 1106 型元素分析仪, Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪。

二. 配合物的合成:

将希土氧化物溶于盐酸, 加热除去过量盐酸制得希土氯化物, 然后将其配制成水溶液并按摩尔比 1:3 与邻羟基苯甲酸钠水溶液混合, 在约 10℃ 放置蒸发数日, 即有配合物晶体析出, 过滤并用蒸馏水洗涤晶体数次, 室温下放置干燥。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成:

配合物元素分析结果如下:

表明配合物的组成为 $\text{RE}(o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{La-Gd}$, $n = 1$; $\text{RE} = \text{Y}$, Tb-Lu , $n = 4$)。

本文于1991年11月25日收到。

* 通讯联系人。

compound	RE(%)		C(%)		H(%)	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
LaL ₃ · H ₂ O	24.40	24.44	44.12	44.39	2.96	3.02
CeL ₃ · H ₂ O	24.65	24.61	44.10	44.29	2.87	3.01
PrL ₃ · H ₂ O	24.73	24.71	43.97	44.23	2.86	3.00
NdL ₃ · H ₂ O	25.06	25.14	43.73	43.98	2.86	2.99
SmL ₃ · H ₂ O	25.89	25.93	43.30	43.51	3.00	2.96
EuL ₃ · H ₂ O	26.21	26.14	43.10	43.39	2.90	2.95
GdL ₃ · H ₂ O	26.83	26.80	42.82	43.00	2.92	2.92
TbL ₃ · 4H ₂ O	24.68	24.74	39.01	39.27	3.55	3.61
DyL ₃ · 4H ₂ O	25.21	25.16	38.94	39.05	3.51	3.59
HoL ₃ · 4H ₂ O	25.42	25.44	38.65	38.90	3.56	3.58
ErL ₃ · 4H ₂ O	25.58	25.70	38.47	38.77	3.57	3.56
TmL ₃ · 4H ₂ O	25.95	25.90	38.96	38.67	3.60	3.55
YbL ₃ · 4H ₂ O	26.41	26.36	38.15	38.43	3.58	3.53
LuL ₃ · 4H ₂ O	26.61	26.58	38.05	38.31	3.47	3.52
YL ₃ · 4H ₂ O	15.58	15.53	43.94	44.07	3.92	4.05

二. 结构及性质: 测定了铈、铽、铒、镨配合物的晶胞参数:

compound	CeL ₃ · H ₂ O	TbL ₃ · 4H ₂ O	ErL ₃ · 4H ₂ O	LuL ₃ · 4H ₂ O
a(Å)	13.770(3)	16.280(4)	16.21(2)	16.19(1)
b(Å)	6.862(0)	14.889(3)	14.86(3)	14.83(3)
c(Å)	22.482(6)	9.867(1)	9.81(2)	9.764(8)
β(°)	101.65(2)	101.49(1)	101.5(1)	101.26(5)
V(Å ³)	2080.7(7)	2343.8(7)	2314(7)	2294(3)
Dc(g/cm ³)	1.82	1.82	1.87	1.90
F(000)	1124	1272	1284	1296
μ(cm ⁻¹)	22.8	31.6	38.4	45.9

由晶胞参数可看出, 铽、铒、镨的配合物同构。我们测定了铈和铽配合物的晶体结构。用 MoK α 辐射($\lambda=0.71069\text{\AA}$), 石墨单色器, 在 2θ 角为 $3-62^\circ$ (Ce)[$3-65^\circ$ (Tb)] 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射数据, 并进行 LP 因子校正及经验吸收校正。用于结构计算的数据量 [$I>3.0\sigma(I)$] 为 4576(Ce)[2540(Tb)]。先用重原子法找到希土离子的坐标, 然后用差 Fourier 函数法和最小二乘法合成求出全部非氢原子坐标, 并用理论加氢法得到苯环上的氢原子坐标。用块矩阵最小二乘法对结构进行修正, 最后偏差因子为 0.029(Ce)[0.029(Tb)]。计算工作在 Eclipse S/140 计算机上利用 SHELXTL 程序完成。表 1 和表 2 分别列出了部分键长和键角数据。(因篇幅所限, 未给出原子坐标)。

表 1 部分键长(Å)

Table 1 Bond Lengths (Å)

CeL ₃ · H ₂ O			
Ce—O(11)	2.532(3)	Ce—O(21)	2.652(3)
Ce—O(22)	2.618(2)	Ce—O(31)	2.473(3)
Ce—Ow	2.503(3)	Ce—O(21b)	2.564(2)
Ce—O(22a)	2.522(2)	Ce—O(23a)	2.497(3)
Ce—O(32a)	2.453(2)	O(11)—C(1)	1.276(5)
O(12)—C(1)	1.257(5)	O(13)—C(12)	1.375(6)
O(21)—C(2)	1.277(4)	O(22)—C(2)	1.263(4)
O(23)—C(22)	1.344(4)	O(31)—C(3)	1.252(5)
O(32)—C(3)	1.281(4)	O(33)—C(32)	1.356(5)

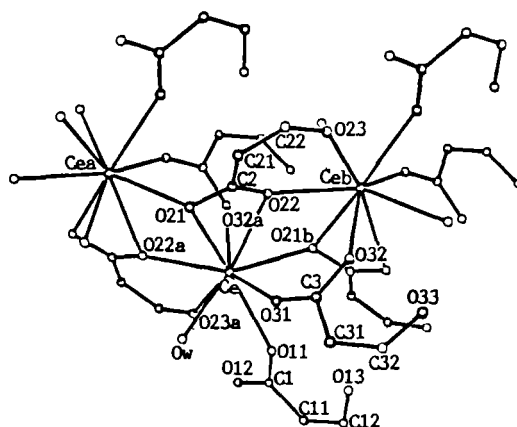
TbL ₃ · 4H ₂ O			
Tb—O(11)	2.250(5)	Tb—O(22)	2.307(6)
Tb—O(31)	2.516(5)	Tb—O(32)	2.394(7)
Tb—Ow(1)	2.479(14)	Tb—Ow(2)	2.432(15)
Tb—O(12a)	2.311(8)	Tb—O(21b)	2.389(6)
O(11)—C(1)	1.321(9)	O(12)—C(1)	1.287(11)
O(13)—C(12)	1.368(14)	O(21)—C(2)	1.267(10)
O(22)—C(2)	1.179(9)	O(23)—C(22)	1.386(13)
O(31)—C(3)	1.207(20)	O(32)—C(3)	1.345(20)
O(33)—C(32)	1.357(11)		

表 2 部分键角(°)

Table 2 Bond Angles(deg.)

CeL ₃ · H ₂ O			
O(11)—Ce—O(21)	151.3(1)	O(11)—Ce—O(22)	125.6(1)
O(21)—Ce—O(22)	48.9(1)	O(11)—Ce—O(31)	71.5(1)
O(21)—Ce—O(31)	82.0(1)	O(22)—Ce—O(31)	68.8(1)
O(11)—Ce—Ow	76.9(1)	O(21)—Ce—Ow	83.4(1)
O(22)—Ce—Ow	118.6(1)	O(31)—Ce—Ow	68.2(1)
O(11)—Ce—O(21b)	73.1(1)	O(21)—Ce—O(21b)	113.3(1)
O(22)—Ce—O(21b)	64.7(1)	O(31)—Ce—O(21b)	79.8(1)
Ow—Ce—O(21b)	141.6(1)	O(21)—Ce—O(22a)	64.8(1)
O(11)—Ce—O(22a)	126.4(1)	O(31)—Ce—O(22a)	130.6(1)
O(22)—Ce—O(22a)	107.6(1)	Ow—Ce—O(22a)	72.3(1)
O(11)—Ce—O(23a)	68.8(1)	O(21)—Ce—O(23a)	129.3(1)
O(22)—Ce—O(23a)	155.3(1)	O(31)—Ce—O(23a)	134.8(1)
Ow—Ce—O(23a)	82.6(1)	O(11)—Ce—O(32a)	122.2(1)
O(21)—Ce—O(32a)	85.3(1)	O(22)—Ce—O(32a)	74.2(1)
O(31)—Ce—O(32a)	139.9(1)	Ow—Ce—O(32a)	147.3(1)
Ce—O(11)—C(1)	139.1(2)	Ce—O(21)—C(2)	93.2(2)
Ce—O(21)—Cca	111.4(1)	C(2)—O(21)—Cca	135.5(2)
Ce—O(22)—C(2)	95.2(2)	Ce—O(22)—Ccb	113.9(1)
C(2)—O(22)—Ccb	142.9(2)	C(22)—O(23)—Ccb	140.9(2)
Ce—O(31)—C(3)	149.3(2)	C(3)—O(32)—Ccb	135.8(2)
O(11)—C(1)—O(12)	122.7(3)	O(21)—C(2)—O(22)	118.5(3)
O(31)—C(3)—O(32)	124.0(3)		

TbL ₃ · 4H ₂ O			
O(11)—Tb—O(22)	153.5(2)	O(11)—Tb—O(31)	129.8(2)
O(22)—Tb—O(31)	76.4(2)	O(11)—Tb—O(32)	77.7(2)
O(22)—Tb—O(32)	128.8(2)	O(31)—Tb—O(32)	53.3(2)
O(11)—Tb—Ow(1)	76.1(3)	O(22)—Tb—Ow(1)	83.3(3)
O(31)—Tb—Ow(1)	142.3(4)	O(32)—Tb—Ow(1)	130.1(4)
O(11)—Tb—Ow(2)	84.0(4)	O(22)—Tb—Ow(2)	75.1(4)
O(31)—Tb—Ow(2)	126.3(3)	O(32)—Tb—Ow(2)	140.7(4)
Ow(1)—Tb—Ow(2)	76.7(5)	O(11)—Tb—O(12a)	83.7(2)
O(22)—Tb—O(12a)	104.9(2)	O(31)—Tb—O(12a)	71.8(2)
O(32)—Tb—O(12a)	70.7(2)	Ow(1)—Tb—O(12a)	145.1(4)
Ow(2)—Tb—O(12a)	73.0(4)	O(11)—Tb—O(21b)	107.3(2)
O(22)—Tb—O(21b)	82.2(2)	O(31)—Tb—O(21b)	72.3(2)
O(32)—Tb—O(21b)	74.7(2)	Ow(1)—Tb—O(21b)	73.7(4)
Ow(2)—Tb—O(21b)	144.4(4)	Tb—O(11)—C(1)	163.3(6)
C(1)—O(12)—Tbb	146.6(5)	C(2)—O(21)—Tba	139.3(5)
Tb—O(22)—C(2)	169.8(7)	Tb—O(31)—C(3)	92.6(7)
Tb—O(32)—C(3)	94.7(6)	O(11)—C(1)—O(12)	118.6(7)
O(21)—C(2)—O(22)	124.0(8)	O(32)—C(3)—O(32)	119.5(7)

图1 $\text{Ce}(\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构Fig.1 Structure of $\text{CeL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

铈配合物的结构示于图1(为了清楚起见,苯环上的部分碳原子未画出),与文献^[9]报道的钐配合物同构。每个铈离子与来自六个酸根的七个羧基氧原子[O(11), O(21), O(21b), O(22), O(22a), O(31), O(32a)]和一个羟基氧原子[O(23a)]及一个水分子的氧原子[Ow]配位,配位数为9。羧基有三种配位方式:1.单齿配位[C(1)O(11)O(12)],羧基的两个氧原子中只有一个与铈离子配位;2.双齿桥式羧基[C(3)O(31)O(32)],羧基的两个氧原子分别与不同的铈离子配位;3. μ_3 -桥式羧基[C(2)O(21)O(22)],羧基的两个氧原子在螯合一个铈离子的同时,又均分别与另一个铈离子配位。双齿桥式羧基与 μ_3 -桥式羧基将铈离子依次相连形成无限链状聚合结构(图2)。与羧基相连的邻羟基苯基处于链的周围,通过C(羧)-C(苯)单键的旋转使空间位阻达到最小。三个酸根中羧基平面与所连苯环平面间的夹角依次为 3.7° , 3.6° , 13.9° 。三个苯环平面间的夹角为B1-B2, 54.7° ; B1-B3, 110.0° ; B2-B3, 74.8° 。三种配位方式羧基的氧原子与铈离子的平均距离分别为: $2.532\text{ \AA}$ (单齿), $2.463\text{ \AA}$ (双齿桥式), $2.589\text{ \AA}$ (μ_3 -桥式)。

铽配合物的结构示于图3,每个铽离子与来自五个酸根的六个羧基氧原子[O(11), O(12a), O(21b), O(22), O(31), O(32)]及两个水分子的氧原子[Ow(1), Ow(2)]配位,配位数为8,羟基不与铽离子配位。羧基有两种配位方式:1.双齿螯合羧基[C(3)O(31)O(32)];2.双齿桥式羧基[C(1)O(11)O(12), C(2)O(21)O(22)]。铽离子依次被两个桥式羧基相连形成无限链状聚合结构(图4)。三个酸根中羧基平面与所连苯环平面夹角依次为 8.1° , 12.6° , 7.8° 。三个苯环平面间的夹角为B1-B2, 56.4° ; B1-B3, 79.1° ; B2-B3, 80.2° 。两种配位方式羧基的氧原子与铽离子的平均距离分别为: $2.455\text{ \AA}$ (螯合), $2.314\text{ \AA}$ (桥式)。根据表3中的原子间距离,可认为晶体中存在氢键。

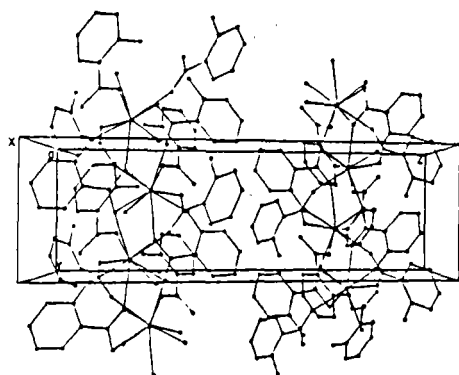


图2 晶胞中原子的空间排布

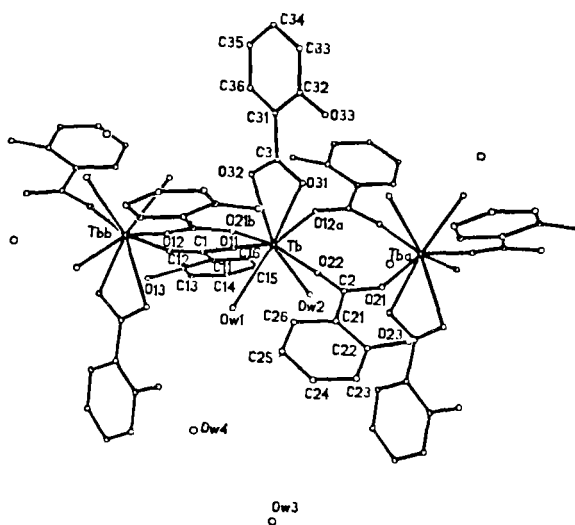
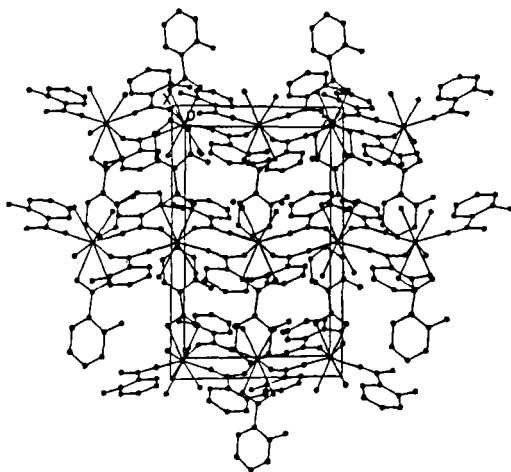
Fig.2 Arrangement of $\text{CeL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in unit cell图3 $\text{Tb}(\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结构Fig.3 Structure of $\text{TbL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

图4 晶胞中原子的空间排布

Fig.4 Arrangement of $\text{TbL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in unit cell

表3 氢键距离(Å)

Table 3 Distances of Hydrogen Bonds

symmetry code of second atom			distance (Å)	
$x,$	$y,$	z	$\text{Ow}(2)-\text{O}(22)$	2.888
$1+x,$	$y,$	z	$\text{Ow}(4)-\text{Ow}(2)$	2.729
$x,$	$-y,$	$-1/2+z$	$\text{Ow}(1)-\text{O}(31)$	2.866
$x,$	$-y,$	$1/2+z$	$\text{Ow}(2)-\text{O}(12)$	2.821
$1/2+x,$	$1/2-y,$	$1/2+z$	$\text{Ow}(3)-\text{Ow}(1)$	2.859
			$\text{Ow}(2)-\text{O}(32)$	2.828

通过结构分析, 澄清了文献根据红外光谱对结构的推测, 指出配合物有两种链状聚合结构, 在重稀土配合物中羟基不与稀土离子配位。

参考文献

- [1] Rohatgi, K.K., Sen Gupta, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2247(1970).
- [2] Zolin, W.F., Kazanskaya, M.A., Mashinskaya, A.W., Heruze, J.J., Capiuk, W.I., *Opt. Spektrosk.*, **33**, 926(1972).
- [3] Sinha, S.P., Irving, H.M.N., *Anal. Chim. Acta*, **52**, 193(1970).
- [4] Yermolenko, W.I., *Zh. Neorg. Khim.*, **9**, 48(1964).
- [5] Durham, S.A., Hart, F.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 145(1969).
- [6] Babko, A.K., Shevchenko, L.L., *Zh. Neorg. Khim.*, **9**, 42(1964).
- [7] Shestakova, M.T., Pirkes, S.B., *Issled. Obl. Khim. Redkozemled. Elem. Saratov, USSR*, 50(1969).
- [8] Kanekar, C.R., Maratha, V.R., Thakur, N.V., *Proc. Chem. Symp., Organized by the Chemistry and Metallurgy Committee of the Dept. of Atomic Energy, Gov. of India, India*, 265(1969).
- [9] Burns, J.H., Baldwin, E.H., *Inorg. Chem.*, **16**, 289(1977).
- [10] Lewandowska, M., Janowski, A., Lewandowski, W., *Can. J. Spectrosc.*, **29**, 87(1984).

SYNTHESES, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURES OF THE COMPLEXES OF RARE EARTH WITH *o*-HYDROXYBENZOIC ACID

Ma Jianfang Jin Zhongsheng Ni Jiazuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

$REL_3 \cdot nH_2O$ ($RE = La-Gd, n = 1$; $RE = Y, Tb-Lu, n = 4$; $HL = o-HOC_6H_4CO_2H$) were synthesized. Their thermal decomposition and IR spectra were studied. The crystal structures of the complexes of cerium and terbium were determined by X-ray diffraction method. They crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$ ($CeL_3 \cdot H_2O$) and Cc ($TbL_3 \cdot 4H_2O$), respectively, and show infinite chain structures. The coordination numbers are nine (Ce^{3+}) and eight (Tb^{3+}) respectively.

Keywords : *o*-hydroxybenzoic acid rare earth crystal structure