

## $\{[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_5\}_n$ 的合成和晶体结构

马爱增 李来明\* 林永华 席时权

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文合成了标题配合物, 对其红外光谱进行了研究。测定了配合物的晶体结构, 结果表明, 晶体属三斜晶系,  $P1$  空间群, 单胞参数:  $a=11.549(2)\text{\AA}$ ,  $b=14.122(3)\text{\AA}$ ,  $c=15.654\text{\AA}$ ,  $\alpha=97.01(2)^\circ$ ,  $\beta=102.70(2)^\circ$ ,  $\gamma=105.43(2)^\circ$ ,  $V=2355.94(0.87)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ 。晶体结构是采用 Patterson 法和差值 Fourier 合成解出。经全矩阵最小二乘法修正, 最后偏差因子  $R=0.0337$ ,  $R_w=0.0364$ 。晶体中甘氨酸与 Sm 原子的结合方式有三种: 第一种甘氨酸的羧基离子以螯合桥式与 Sm 原子配位; 第二种甘氨酸以羧基桥式与同一单元的两个 Sm 原子配位; 第三种甘氨酸以酸基桥式连结两个相邻单元中的相邻 Sm 原子而形成一维无限长链结构。此外, 每个 Sm 原子还与两个水分子成键, 其配位数为 9。

关键词: 钐的配合物 甘氨酸 晶体结构

随着稀土在农业、医学及生物分子研究中的广泛应用, 导致了稀土进入环境, 并通过多种途径进入生物体内。因此, 人们迫切希望了解稀土的生物效应。 $\alpha$  氨基酸是生物体内一类重要的配体。近年来人们对稀土氨基酸配合物的合成、结构及性质进行了研究<sup>[1-8]</sup>, 甘氨酸稀土配合物的结构已有报道<sup>[4-7]</sup>。本文合成了与文献[4-7]结构不同的甘氨酸稀土配合物, 对其红外光谱和晶体结构进行了研究。

## 实 验 部 分

### 一. 配合物的合成

将高氯酸钐与甘氨酸以 1:2 的摩尔比溶解在一定量的蒸馏水中, 在水浴上 70~80℃ 加热并不断搅拌。待全部固体溶解后, 用稀盐酸调溶液的 pH~4。之后在水浴上继续反应 7~8 小时。加热浓缩后放置在空气中挥发, 一个月后得到淡黄色透明棱状晶体。

### 二. 配合物的组成分析

C、H、N 元素分析在 Carlo Erba-1106 型元素分析仪上进行; 稀土含量用 EDTA 滴定法测定。

### 三. 红外光谱测定

用 KBr 压片法制样, 在 Digilab FTS-20E 型付里叶变换光谱仪上进行中红外光谱(4000~400 $\text{cm}^{-1}$ )的测量, 分辨率为 4 $\text{cm}^{-1}$ 。

### 四. 晶体结构测定

本文于1992年9月18日收到。

\* 通讯联系人。

将一  $0.24 \times 0.40 \times 0.52 \text{ mm}$  的小晶体胶裹, 在美国 Nicolet R3M/E 四圆衍射仪上, 用  $\text{MoK}\alpha$  射线, 采用  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集了 14226 个衍射点, 其中 8996 个  $I > 3\sigma(I_0)$  的可观察点参与了结构修正。用 Patterson 法确定了 Sm 原子的座标, 其余的轻原子用差值付里叶方法解出。结果表明, 该晶体属三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群, 晶胞参数如下:  $a = 11.549(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.122(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.654(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.01(2)^\circ$ ,  $\beta = 102.70(2)^\circ$ ,  $\gamma = 105.43(2)^\circ$ ,  $V = 2355.94(0.87) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ 。最终偏差因子  $R = 0.0337$ ,  $R_w = 0.0364$ 。

## 结 果 与 讨 论

### 一. 配合物的组成

配合物中各组分的含量为 Sm 20.01%、C 9.32%、N 5.72%、H 3.05% 与预测计算值 Sm 19.90%、C 9.50%、N 5.60%、H 3.20% 相符, 此结果表明配合物的组成为  $\text{Sm}(\text{Gly})_3(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$  (其中 Gly 为甘氨酸)。

### 二. 红外光谱

自由配体甘氨酸是以内盐的形式存在的, 所以出现了  $-\text{COO}^-$  基团的伸缩振动带 ( $1599, 1410 \text{ cm}^{-1}$ ) 及变形振动特征带 ( $692, 600, 500 \text{ cm}^{-1}$ ), 以及  $-\text{NH}_3^+$  基团的特征振动带<sup>[9]</sup> ( $3160, 1611, 1525, 1125, 1105 \text{ cm}^{-1}$ )。形成配合物后,  $-\text{COO}^-$  和  $-\text{NH}_3^+$  基团的振动带仍然存在, 没有出现羰基和  $-\text{NH}_2$  基团的振动带, 说明在配合物中甘氨酸依然以内盐的形式存在。但是,  $-\text{COO}^-$  基团的振动带的强度和位置与自由甘氨酸的相应谱带相比发生了变化, 特别是对称伸缩振动带发生分裂, 出现了两个强带 ( $1470, 1415 \text{ cm}^{-1}$ ), 说明在配合物中甘氨酸的配位情况并不完全相同。 $-\text{NH}_3^+$  基团的伸缩振动带出现在  $3050 \text{ cm}^{-1}$ , 比自由甘氨酸  $3160 \text{ cm}^{-1}$  向低频位移约  $110 \text{ cm}^{-1}$ , 这可能是在配合物中甘氨酸的  $-\text{NH}_3^+$  基团与其他原子形成了氢键。配合物在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  附近出现了水分子的伸缩振动宽峰, 在  $525 \text{ cm}^{-1}$  出现了水分子的面内摇摆振动峰, 说明有水分子参与了配位<sup>[3]</sup>。配合物在  $1145 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  出现了三条很强的吸收带, 在  $940 \text{ cm}^{-1}$  出现一条弱尖吸收带, 在  $630 \text{ cm}^{-1}$  出现一弱吸收带, 分别为离子型化合物中  $\text{ClO}_4^-$  的  $\nu_3$ 、 $\nu_1$  和  $\nu_4$  振动带, 这说明  $\text{ClO}_4^-$  未参与配位, 而  $\nu_1$  谱带的出现同时还表明  $\text{ClO}_4^-$  是以扭曲的四面体的形式存在的<sup>[10]</sup>。

### 三. 配合物的晶体结构

表 1 列出了非氢原子座标和热参数, 表 2 列出了重要的键长和键角数据。 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$  的结构和配位多面体的构型示于图 1, 图 2 为配合物分子在晶胞中的排列图。

配合物由双核离子  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$ 、 $\text{ClO}_4^-$  离子和水分子组成。由图 1a 可见, 每一单元中含有两个 Sm 原子, 分别位于两个对称位置。这两个 Sm 原子之间相距  $4.257 \text{ \AA}$ , 所以没有形成金属-金属键。每一单元中含有六个甘氨酸, 根据配位情况可分为三类: 第一类甘氨酸的羧基以螯合桥式配位, 其中一个氧原子只与一个 Sm 原子配位, 而另一氧原子同时与一单元中的两个 Sm 原子配位而形成三原子桥氧键; 第二类甘氨酸的羧基中的两个氧原子分别与同一单元中的两个 Sm 原子配位; 第三类甘氨酸通过羧基桥连接相邻单元的相邻两个 Sm 原子而形成一维无限长链结构(见图 2)。这与文献[5~7]报道的三种结构均不相同, 而与文献[4]报道的结构有些相似, 但后者没有桥氧键形成。两个 Sm 原子与总共十六个氧原子配位, 其中两个

表1 非氢原子坐标( $\times 10^4$ )和热参数( $\times 10^3 \text{Å}^2$ )Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Their Thermal Parameters ( $\times 10^3 \text{Å}^2$ )

|       | x        | y        | z       | U <sub>eq</sub> |       | x        | y        | z       | U <sub>eq</sub> |
|-------|----------|----------|---------|-----------------|-------|----------|----------|---------|-----------------|
| Sm(1) | 1531(1)  | 1357(1)  | 1377(1) | 17(1)           | O(14) | 4154(4)  | -855(3)  | 1201(3) | 47(2)           |
| Sm(2) | 3530(1)  | 3691(1)  | 3624(1) | 21(1)           | O(15) | 3163(4)  | -1703(3) | 2167(2) | 42(2)           |
| Cl(1) | 3266(1)  | -1767(1) | 1262(1) | 31(1)           | O(16) | 2086(4)  | -1842(4) | 685(3)  | 72(2)           |
| Cl(2) | 7252(1)  | 8965(1)  | 2251(1) | 44(1)           | O(21) | 6326(5)  | 8677(4)  | 2716(3) | 79(3)           |
| Cl(3) | -2095(1) | 5356(1)  | 238(1)  | 44(1)           | O(22) | 8418(4)  | 8978(4)  | 2819(3) | 70(2)           |
| Cl(4) | 596(1)   | 6481(1)  | 3408(1) | 42(1)           | O(23) | 7280(6)  | 9947(4)  | 2083(4) | 107(3)          |
| Cl(5) | 2668(1)  | -359(1)  | 4731(1) | 45(1)           | O(24) | 6934(5)  | 8236(5)  | 1472(4) | 99(3)           |
| Cl(6) | 7404(2)  | 2557(1)  | 2431(1) | 62(1)           | O(31) | -2637(5) | 5984(4)  | 704(4)  | 84(3)           |
| N(1)  | -103(4)  | 2066(3)  | 4586(3) | 40(2)           | O(32) | -758(4)  | 5770(3)  | 505(3)  | 61(2)           |
| N(2)  | 5085(4)  | 227(3)   | 3163(3) | 34(2)           | O(33) | -2411(4) | 4380(3)  | 450(3)  | 66(2)           |
| N(3)  | 716(4)   | -1208(3) | 2412(2) | 32(1)           | O(34) | -2513(5) | 5262(5)  | -720(3) | 95(3)           |
| N(4)  | -482(4)  | 3348(3)  | 791(3)  | 33(2)           | O(41) | 1481(5)  | 6474(4)  | 4217(3) | 79(2)           |
| N(5)  | 3621(4)  | 6380(3)  | 2788(3) | 40(2)           | O(42) | -375(4)  | 5545(3)  | 3167(3) | 59(2)           |
| N(6)  | 4751(4)  | 3292(3)  | 148(3)  | 41(2)           | O(43) | 1185(4)  | 6611(4)  | 2703(3) | 64(2)           |
| O(1)  | 866(3)   | 1076(2)  | 2708(2) | 29(1)           | O(44) | 57(4)    | 7276(3)  | 3544(3) | 58(2)           |
| O(2)  | 3030(3)  | 567(3)   | 2221(2) | 33(1)           | O(51) | 2996(5)  | -744(4)  | 3968(3) | 74(2)           |
| O(3)  | 400(3)   | -355(2)  | 996(2)  | 30(1)           | O(52) | 2653(4)  | -1033(4) | 5342(3) | 68(2)           |
| O(4)  | 1345(3)  | 2933(2)  | 1926(2) | 28(1)           | O(53) | 1448(5)  | -305(4)  | 4439(3) | 86(3)           |
| O(5)  | 3516(3)  | 2112(2)  | 2937(2) | 33(1)           | O(54) | 3581(6)  | 551(4)   | 5192(3) | 92(3)           |
| O(6)  | 774(3)   | 1758(2)  | -49(2)  | 30(1)           | O(61) | 6327(6)  | 1763(5)  | 2095(4) | 123(4)          |
| O(7)  | 3324(3)  | 2540(2)  | 1173(2) | 30(1)           | O(62) | 8533(5)  | 2388(4)  | 2466(4) | 108(3)          |
| O(8)  | 1990(3)  | 4403(2)  | 2840(2) | 31(1)           | O(63) | 7394(12) | 2838(9)  | 3338(8) | 246(5)          |
| O(9)  | 4589(3)  | 5438(2)  | 4014(2) | 35(1)           | O(64) | 7342(10) | 3490(8)  | 2383(7) | 199(4)          |
| O(10) | 4367(4)  | 3174(3)  | 4989(2) | 45(1)           | C(1)  | 901(4)   | 1659(3)  | 3396(3) | 24(1)           |
| O(11) | 4077(3)  | 3919(2)  | 2256(2) | 34(1)           | C(2)  | -123(4)  | 1276(4)  | 3854(3) | 31(2)           |
| O(12) | 1663(3)  | 2498(2)  | 3743(2) | 32(1)           | C(3)  | 3708(4)  | 1274(3)  | 2837(3) | 24(1)           |
| Ow(1) | -797(3)  | 1175(3)  | 1082(2) | 32(1)           | C(4)  | 4790(4)  | 1140(3)  | 3489(3) | 26(2)           |
| Ow(2) | 2450(3)  | 407(2)   | 336(2)  | 33(1)           | C(5)  | -152(4)  | -1274(3) | 805(3)  | 21(1)           |
| Ow(3) | 5856(4)  | 3985(3)  | 3827(3) | 59(2)           | C(6)  | -115(4)  | -1862(3) | 1544(3) | 26(2)           |
| Ow(4) | 2646(4)  | 4455(3)  | 4757(3) | 46(2)           | C(7)  | 1273(4)  | 3788(3)  | 2155(3) | 22(1)           |
| Ow(5) | 4847(4)  | 1286(3)  | 269(3)  | 54(2)           | C(8)  | 255(4)   | 4117(4)  | 1610(3) | 30(2)           |
| Ow(6) | 7776(5)  | 7724(4)  | 4212(3) | 74(2)           | C(9)  | 4907(4)  | 6355(3)  | 4282(3) | 24(1)           |
| Ow(7) | 5468(4)  | 6291(3)  | 1922(3) | 69(2)           | C(10) | 4346(5)  | 6975(4)  | 3676(3) | 39(2)           |
| Ow(8) | 64(5)    | 4153(4)  | 4380(3) | 75(2)           | C(11) | 4037(4)  | 3409(3)  | 1522(3) | 25(2)           |
| Ow(9) | 7164(5)  | 5719(4)  | 3152(4) | 97(3)           | C(12) | 4955(4)  | 3898(4)  | 1043(3) | 34(2)           |
| O(13) | 3660(5)  | -2605(3) | 1023(3) | 67(2)           |       |          |          |         |                 |

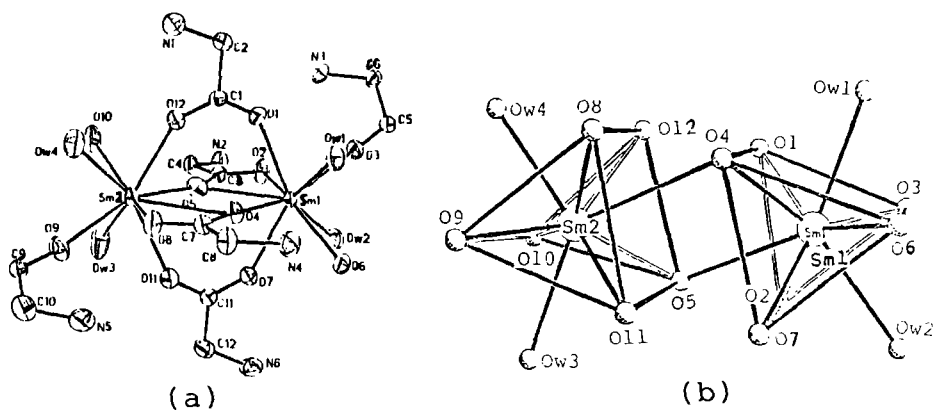
表 2 部分键长和键角

Table 2 Important Bond Lengths and Bond Angles

| bond        |          | lengths (Å) |          | bond        |          | lengths (Å) |          |
|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Sm(1)—O(2)  | 2.523(4) | Sm(1)—O(1)  | 2.415(3) | N(5)—C(10)  | 1.472(6) | N(6)—C(12)  | 1.485(7) |
| Sm(1)—O(4)  | 2.368(3) | Sm(1)—O(3)  | 2.353(3) | O(1)—C(1)   | 1.259(5) | O(2)—C(3)   | 1.248(5) |
| Sm(1)—O(6)  | 2.404(3) | Sm(1)—O(5)  | 2.822(3) | O(3)—C(5)   | 1.250(5) | O(4)—C(7)   | 1.247(6) |
| Sm(1)—Ow(1) | 2.562(3) | Sm(1)—O(7)  | 2.400(3) | O(5)—C(3)   | 1.259(6) | O(6)—C(5a)  | 1.246(4) |
| Sm(1)—C(3)  | 3.042(4) | Sm(1)—Ow(2) | 2.562(4) | O(7)—C(11)  | 1.258(5) | O(8)—C(7)   | 1.261(4) |
| Sm(2)—O(8)  | 2.445(4) | Sm(2)—O(5)  | 2.348(3) | O(9)—C(9)   | 1.239(5) | O(10)—C(9a) | 1.243(5) |
| Sm(2)—O(10) | 2.425(4) | Sm(2)—O(9)  | 2.379(3) | O(11)—C(11) | 1.263(6) | O(12)—C(1)  | 1.246(5) |
| Sm(2)—O(12) | 2.416(3) | Sm(2)—O(11) | 2.398(4) | C(1)—C(2)   | 1.528(7) | C(3)—C(4)   | 1.500(6) |
| Sm(2)—Ow(4) | 2.503(4) | Sm(2)—Ow(3) | 2.548(4) | C(5)—C(6)   | 1.504(6) | C(5)—O(6a)  | 1.246(4) |
| N(1)—C(2)   | 1.492(7) | N(2)—C(4)   | 1.479(7) | C(7)—C(8)   | 1.507(7) | C(9)—C(10)  | 1.524(7) |
| N(3)—C(6)   | 1.506(5) | N(4)—C(8)   | 1.495(5) | C(9)—O(10a) | 1.243(5) | C(11)—C(12) | 1.500(7) |

| bond             |          | angles (°)       |          | bond              |          | angles (°) |  |
|------------------|----------|------------------|----------|-------------------|----------|------------|--|
| O(1)—Sm(1)—O(2)  | 78.1(1)  | O(4)—Sm(1)—Ow(1) | 131.9(1) | O(4)—Sm(1)—O(6)   | 96.5(1)  |            |  |
| O(2)—Sm(1)—O(3)  | 77.6(1)  | O(6)—Sm(1)—Ow(1) | 135.8(1) | O(1)—Sm(1)—O(7)   | 140.5(1) |            |  |
| O(2)—Sm(1)—O(4)  | 141.2(1) | O(1)—Sm(1)—Ow(2) | 68.0(1)  | O(3)—Sm(1)—O(7)   | 86.7(1)  |            |  |
| O(1)—Sm(1)—O(5)  | 48.0(1)  | O(3)—Sm(1)—Ow(2) | 145.7(1) | O(5)—Sm(1)—O(7)   | 76.0(1)  |            |  |
| O(3)—Sm(1)—O(5)  | 76.2(1)  | O(5)—Sm(1)—Ow(2) | 76.6(1)  | O(1)—Sm(1)—Ow(1)  | 76.4(1)  |            |  |
| O(1)—Sm(1)—O(6)  | 144.0(1) | O(7)—Sm(1)—Ow(2) | 123.5(1) | O(3)—Sm(1)—Ow(1)  | 136.9(1) |            |  |
| O(3)—Sm(1)—O(6)  | 83.1(1)  | O(1)—Sm(1)—O(3)  | 74.8(1)  | O(5)—Sm(1)—Ow(1)  | 72.5(1)  |            |  |
| O(5)—Sm(1)—O(6)  | 131.0(1) | O(1)—Sm(1)—O(4)  | 77.5(1)  | O(7)—Sm(1)—Ow(1)  | 69.7(1)  |            |  |
| O(2)—Sm(1)—O(7)  | 141.8(1) | O(3)—Sm(1)—O(4)  | 123.7(1) | O(2)—Sm(1)—Ow(2)  | 134.5(1) |            |  |
| O(4)—Sm(1)—O(7)  | 66.2(1)  | O(2)—Sm(1)—O(5)  | 67.8(1)  | O(4)—Sm(1)—Ow(2)  | 69.2(1)  |            |  |
| O(6)—Sm(1)—O(7)  | 70.5(1)  | O(4)—Sm(1)—O(5)  | 120.6(1) | O(6)—Sm(1)—Ow(2)  | 102.8(1) |            |  |
| O(2)—Sm(1)—Ow(1) | 71.1(1)  | O(2)—Sm(1)—O(6)  | 139.4(1) | Ow(1)—Sm(1)—Ow(2) | 72.6(1)  |            |  |

图 1  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$  的结构(a)和配位多面体构型(b)Fig.1 Structure of  $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$  (a)  
and coordinated polyhedrons (b)

两个氧原子同时与两个 Sm 原子配位, 所以每个 Sm 原子配位数为 9, 平均键长 Sm(1)—O 和 Sm(2)—O 分别为 2.491 和 2.404 Å. 配位多面体为两个三冠三棱柱(见图 1b). 甘氨酸的键长和

键角与文献[11]相似,说明甘氨酸是以内盐的形式存在的。 $-NH_3^+$  基团中的 N 原子没有与金

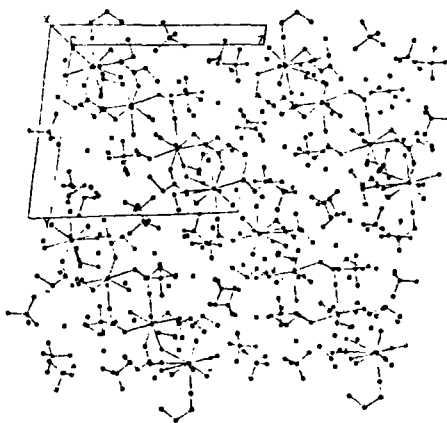


图2 配合物分子在晶胞中的排布

Fig.2 Arrangement of the complex molecules in unit cell

属 Sm 原子配位,而是以氢键的形式与羧基、水分子和  $ClO_4^-$  离子的氧原子相互作用。高氯酸根和未配位的水分子存在于链与链之间,并以氢键的形式连结不同的链,从而增加了晶体的稳定性。

### 参 考 文 献

- [1] Pfeiffer, L., *Z.Phys.Chem.*, **133**, 22(1928).
- [2] Mathur, B.S., Srivastava, T.S., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **32**, 3272(1970).
- [3] 曹锦荣、王则民、傅楚瑾, 中国稀土学报, **6**(3), 19(1988).
- [4] 金天柱、孙晓东、徐光宪、马吉生、施倪承, 中国稀土学报, **8**(3), 193(1990).
- [5] 金天柱、杨常青、杨清传、吴瑾光、徐光宪, 高等学校化学学报, **10**(2), 118(1989).
- [6] Li, X.Y., Pan, K.Z., *J.Struct.Chem.*, **4**(1), 56(1985).
- [7] Zheng, Y.F., Pan, K.Z., *J.Struct.Chem.*, **6**(2), 132(1987).
- [8] 吴集贵、邓汝温、王流芳、于明, 兰州大学学报(自然科学版), **20**(3), 69(1984).
- [9] Tsuboi, T., Onishi, T., Nakagawa, I., Shimanouchi, T., Mizushima, S.I., *Spectrochimica Acta*, **12**, 253(1958).
- [10] Kazao, N., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1st Edn., John Wiley & Sons, New York, 111(1963).
- [11] Ibers, J.A., Hamilton, W.C., *Acta Crystallogr.*, **17**, 781(1964).

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

OF  $\{[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_5\}_n$ 

Ma Aizeng

Li Laiming

Lin Yonghua

Xi Shiquan

*(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)*

The title complex was synthesized by reaction of glycine and samarium perchloride in aqueous solution. The IR spectra of the complex was studied and the crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The crystal belongs to triclinic with space group  $P\bar{1}$  and cell parameters:  $a = 11.549(2)$ ,  $b = 14.122(3)$ ,  $c = 15.654(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.01(2)$ ,  $\beta = 102.70(2)$ ,  $\gamma = 105.43(2)^\circ$ ,  $V = 2355.94(0.87) \text{ \AA}^3$  and  $Z = 2$ . The complex is an one-dimensional chain complex of infinite length. The two Sm atoms are coordinated by sixteen oxygen atoms, two of which coordinate to the two Sm atoms at the same time forming oxygen bridge bonds. The polyhydrons can be described as two tricapped tripism. The N atoms of  $\text{NH}_3^+$  groups and O atoms of  $\text{ClO}_4^-$  groups do not take part in the coordination to Sm atoms.

**Keywords:** samarium complex    glycine    crystal structure