

## 水合希土硝酸盐与苯并及单环己基-12-冠-4 配合物的合成、性质及晶体结构

王瑞瑶\* 李振祥 金钟声 倪嘉缙

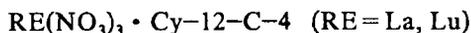
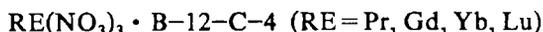
(中国科学院长春应用化学研究所, 希土物理与化学开放实验室, 长春 130022)

在乙腈介质中合成了苯并-12-冠-4 (简称 B-12-C-4) 和单环己基-12-冠-4 (简称 Cy-12-C-4) 的六种希土配合物:  $RE(NO_3)_3 \cdot B-12-C-4$  ( $RE=Pr, Gd, Yb, Lu$ ),  $RE(NO_3)_3 \cdot Cy-12-C-4$  ( $RE=La, Lu$ ). 研究了它们的 IR 及  $^1H$  NMR 性质, 并测定了四种单晶的结构. 用 INDO 法计算了  $Lu(NO_3)_3 \cdot B-12-C-4$ ,  $Lu(NO_3)_3 \cdot Cy-12-C-4$  的电子结构. 结果表明, B-12-C-4 与希土的配合物稳定性按 Pr, Gd, Yb, Lu 顺序减弱, 并且 Cy-12-C-4 与希土的配位能力大于 B-12-C-4. 发现冠醚分子通过自身不同程度的扭曲, 改变冠醚环空穴的大小, 实现与不同大小的希土离子的配位作用.

关键词: 合成 结构 性质 水合希土硝酸盐 苯并-12-冠-4  
单环己基-12-冠-4

### 引 言

关于希土硝酸盐与冠醚的配合物已有许多报道<sup>[1]</sup>, 其合成方法一般均是以无水希土硝酸盐在严格脱水后的有机溶剂中与冠醚反应, 有趣的是当水合希土硝酸盐与冠醚以适当的比例在适当的溶剂中反应时, 可以得到多种不同组成与结构的配合物<sup>[1,2]</sup>. 为了进一步了解水合希土硝酸盐与冠醚间的相互作用, 我们以水合希土硝酸盐作为起始物质合成了以 B-12-C-4 及 Cy-12-C-4 为配体的六种配合物:



研究了它们的 IR 及  $^1H$  NMR 性质, 测定了  $RE(NO_3)_3 \cdot B-12-C-4$  ( $RE=Gd, Lu$ ) 及  $RE(NO_3)_3 \cdot Cy-12-C-4$  ( $RE=La, Lu$ ) 四种晶体结构, 用 INDO 法<sup>[9]</sup>计算了  $Lu(NO_3)_3 \cdot B-12-C-4$  及  $Lu(NO_3)_3 \cdot Cy-12-C-4$  的电子结构. 很有趣的是, 轻重希土的水合盐均能与上述冠醚作用得到无水的十配位配合物, 这说明希土冠醚配合物的组成与结构不仅决定于希土离子的大小和水合能, 同时与冠醚的性质及合成条件有关. 配合物晶体结构分析还发现, 冠醚分子为适应中心离子的不同大小而发生了明显的孔腔改变, 这种现象很少详细报道. 在我们的工作即将结束时, 杨瑞娜等报道了  $RE(NO_3)_3 \cdot Cy-12-C-4$  ( $RE=La-Er, Y$ ) 的合成、性质及铈配合物的晶体结构<sup>[3,4]</sup>, 但他们仅从乙腈介质中得到了 La-Eu 的配合物, Gd-Er 及 Y 的配合物是由乙酸乙酯介质中得到的.

本文于1993年4月21日收到.

\* 现在河北保定市河北农业大学基础部(071001).

## 实 验 部 分

### 一. 配合物的合成及单晶制备

配合物的合成及单晶制备方法同文献<sup>[5]</sup>。配合物的元素分析结果列于表 1。六种配合物均为无水的 1:1 型配合物，在空气中稳定。

### 二. 测试仪器

配合物的 C、H、N 分析在意大利 1106 型元素分析仪上进行，红外光谱测定在 PE-580 型红外光谱仪上完成，<sup>1</sup>H NMR 谱使用 EM-390 核磁共振谱仪(200MHz)。配合物的结构分析在 Nicolet R3m/E 型四圆衍射仪上进行，电子结构计算在 IBM-470 型计算机上进行。

表 1 元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

composition of complex	C / %		H / %		N / %		RE / %	
	calcd.	found	calcd	found	calcd	found	calcd	found
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · B12C4	26.15	25.92	2.93	2.90	7.62	7.55	25.57	25.80
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · B12C4	25.39	25.39	2.85	2.85	7.40	7.40	27.71	27.90
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · B12C4	24.71	24.68	2.77	2.77	7.20	7.10	29.66	26.69
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · B12C4	24.62	24.48	2.76	2.80	7.18	7.23	29.90	29.79
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · Cy12C4	25.95	25.79	4.00	3.93	7.57	7.55	25.01	24.79
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · Cy12C4	24.37	24.30	3.76	3.79	7.11	6.94	29.61	29.21

## 结 果 与 讨 论

### 一. 红外光谱

我们主要讨论了对冠醚配合物结构较敏感的 C-O-C 反对称伸缩振动。配体及配合物的振动频率列于表 2。结果指出，对于 B-12-C-4 来说，形成配合物后， $\nu_{as}(R-O-R)$  及  $\nu_{as}(Ar-O-R)$  均

表 2 配合物的红外光谱特征频率(cm<sup>-1</sup>)

Table 2 Characteristic Frequencies in the IR Spectra of the Complexes

RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · B12C4	$\nu_{as}(Ar-O-R)$	$\nu_{as}(R-O-R)$
B12C4	1280(m), 1263~1247(s), 1230(w)	1205(s), 1158~1135 ~1118~1103(s)
RE = Pr	1268(s), 1241(s)	1172(m), 1145~1125 ~1113~1104(m), 1077(m)
RE = Gd	1269(s), 1245(s)	1176(m), 1147~1129 ~1118~1108(m), 1080(m)
RE = Yb	1281(s), 1246(s)	1178(m), 1145~1130 ~1120~1109(m), 1079(m)
RE = Lu	1285(s), 1245(s)	1182(m), 1148~1132~1112 ~1098, 1067(m)
RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · Cy12C4	$\nu_{as}(Cy-O-R)$	$\nu_{as}(R-O-R)$
Cy12C4	1300(m), 1290(s)	1135(m), 1110(m), 1090(s)
RE = La	1280(m), 1260(s)	1080(m), 1060(s)
RE = Lu	1300(m), 1290(s)	1100(m), 1075(m), 1055(s)

显著向低频方向移动( $\Delta\nu = -20 \sim -30\text{cm}^{-1}$ ), 且强度减弱, 同一种配合物其 $|\Delta\nu_{\text{as(R-O-R)}}| \gg |\Delta\nu_{\text{as(Ar-O-R)}}|$ , 同一种吸收的位移按 Pr, Gd, Yb, Lu 顺序减小, 表明希土离子与烷基氧的相互作用大于芳基氧, B-12-C-4 与希土离子的作用随原子序数增大而减弱. 对于 Cy-12-C-4, 当形成配合物后,  $\nu_{\text{as(Cy-O-R)}}$ 和  $\nu_{\text{as(R-O-R)}}$ 向低波数方向移动  $20\text{--}30\text{cm}^{-1}$ . 有趣的是,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$  的 $|\Delta\nu_{\text{as(R-O-R)}}|$ 与 $|\Delta\nu_{\text{as(Cy-O-R)}}|$ 相近, 约为  $30\text{cm}^{-1}$ , 而  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$  的 $|\Delta\nu_{\text{as(R-O-R)}}|$ 较大为  $25\text{--}35\text{cm}^{-1}$ , 但其 $|\Delta\nu_{\text{as(Cy-O-R)}}|$ 却几乎为零, 这一结果与文献<sup>[3]</sup>的结果一致.

## 二. <sup>1</sup>H NMR 谱

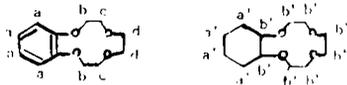
分别以  $\text{CDCl}_3$  和  $\text{DMSO-d}_6$  为溶剂测定了配体及其配合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱, 数据列于表 3. B-12-C-4 及其配合物有四组 <sup>1</sup>H 峰. 与 B-12-C-4 比较,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$  的全部四组 <sup>1</sup>H 峰以相同的幅度向高场方向移动, 说明由于配位作用, 冠醚分子的 C-O 键减弱, C-H 键加强. 在  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}(\text{RE} = \text{Yb}, \text{Lu})$  的谱图上未观察到 <sup>1</sup>H 峰的位移, 可能是因为冠醚与重希土的配合物稳定性较差, 在  $\text{DMSO-d}_6$  中发生了解离. Cy-12-C-4 及其配合物只有两组 <sup>1</sup>H 峰, 且配合物的 <sup>1</sup>H 峰向高场位移的幅度很大, 而 Lu 的配合物的位移幅度略小于 La 的配合物. 这表明溶液中 Cy-12-C-4 与希土离子的配位能力大于 B-12-C-4, 而轻希土离子与 B-12-C-4 及 Cy-12-C-4 的配位作用较重希土离子强, 该现象将在本文第三、四两部分得到进一步说明.

表 3 配合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱(ppm)

Table 3 <sup>1</sup>H NMR Spectra of the Complexes

H atoms <sup>*</sup>	B12C4	$\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B12C4}$		
		RE = Pr	RE = Yb	RE = Lu
a	6.97	6.94	6.97	6.97
b	4.08	4.05	4.08	4.08
c	3.71	3.68	3.71	3.71
d	3.62	3.59	3.62	3.62
H atoms <sup>*</sup>	Cy12C4	$\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy12C4}$		
		RE = La	RE = Lu	
a'	3.79	3.51	3.52	
b'	1.48	1.36	1.38	

\*



## 三. 配合物的晶体结构

实验方法同文献<sup>[5]</sup>. 对  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}(\text{RE} = \text{Gd}, \text{Lu})$  及  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}(\text{RE} = \text{La}, \text{Lu})$  的结构测定表明, 前者与  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$ <sup>[7]</sup> 同构, 后者与  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$ <sup>[4]</sup> 同构. 图 1 和图 2 分别给出了  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$  和  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$  的分子结构图. 两类配合物配位数均为 10, 配位多面体为双帽反四棱柱. 表 4

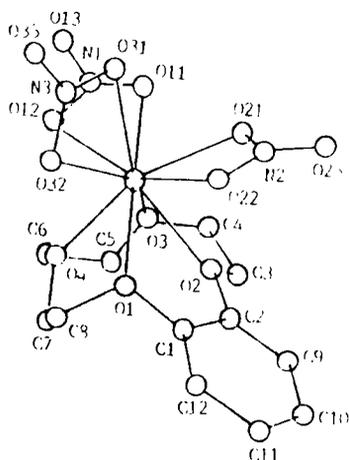
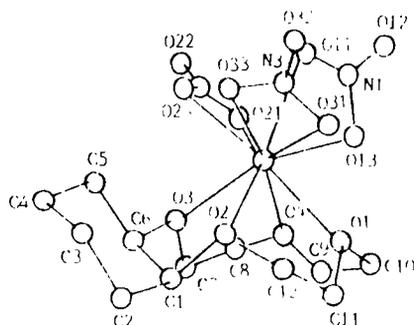


图2  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$  的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$

图1  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$  的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$



总结了配合物的部分结构数据, 指出形成配合物后, B-12-C-4 的 C-O 键明显变长, 而 Pr 的配合物变化最大, 这与 IR 及  $^1\text{H}$  NMR 数据一致, 说明 RE-O(醚)键的形成削弱了 C-O 键, 而且 Pr-O(醚)键强于 Gd-O(醚)和 Lu-O(醚)键。比较 RE-O( $\text{NO}_3$ ) 和 RE-O(醚)键长, C-O-C 键角, O-C-C-O 扭曲角及 O1...O3, O2...O4 的距离可知, 冠醚环在与不同大小的金属离子作用时可以通过冠醚环自身的扭曲, 改变孔径大小, 从而实现与金属离子的配位。

表4 配合物的部分结构数据

Table 4 Some Structural Data of the Complexes

compound	$\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B12C4}$				$\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy12C4}$		
	B12C4 <sup>[6]</sup>	RE = Pr <sup>[7]</sup>	RE = Gd	RE = Lu	RE = La	RE = Lu	RE = Eu <sup>[4]</sup>
RE-O( $\text{NO}_3$ ), Å		2.519	2.456	2.387	2.575	2.416	2.49
RE-O(ether), Å		2.601	2.538	2.469	2.628	2.463	2.58
C-O, Å	1.408	1.444	1.434	1.436	1.445	1.446	
O(1)...O(3), Å	4.065	4.037	3.992	4.088	4.07	3.79	
O(2)...O(4), Å	3.452	3.399	3.352	3.354	4.10	3.74	
C-O-C, deg	115.80	115.40	115.35	114.68	113.0	112.3	
O-C-C-O, deg	73.0		51.4	50.0	54.0	50.0	
SAS		0.79	0.88	0.99	0.73	0.84	0.97

比较  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$  与  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$  的结构数据可以发现, 二者 Lu-O(醚)键长相近, 但后者的 Lu-O( $\text{NO}_3$ ) 键明显长于前者。我们认为这是由于环己基较大的空间障碍影响了  $\text{NO}_3^-$  的配位。

表4还给出了六种配合物的立体角系数总和 SAS 值。李醒夫等的工作指出<sup>[8]</sup>, 镧系元素 SAS 值以 0.68-0.88 之间为稳定区域, 0.78 为中心值, 偏离中心值越多, 配合物稳定性越差, 因此, Cy-12-C-4 及 B-12-C-4 与稀土离子所形成的配合物的稳定性随稀土离子半径的减小而降低。

#### 四. 配合物的电子结构

我们用 INDO 法<sup>[9]</sup>计算了  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$  和  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$  的电子结构 (表 5), 结果表明该二配合物中 Lu 与冠醚及硝酸根均有轨道重叠。在 Lu 的价轨道中, 5d 对配位键的贡献最大, 其次是 5p 和 6s, 4f 轨道对配位键基本没有贡献。值得指出的是, 与  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$  及其他轻稀土冠醚配合物不同<sup>[10]</sup>, 该二配合物中稀土离子  $\text{Lu}^{3+}$  的 6p 和 6s 对配位键的贡献均明显增大, 个别 Lu-O 键中 6p 的贡献甚至超过了 5d。我们认为这是由于  $\text{Lu}^{3+}$  半径小, 空间效应使得该配位氧原子不能与  $\text{Lu}^{3+}$  充分接触所致。比较 Lu-O 键的 Mulliken 键级可以看出, 该二配合物中 Lu-O( $\text{NO}_3$ ) 的共价性大于 Lu-O 醚, 而且,

Lu-O (醚) 总键级:  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4} < \text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$ 。

Lu-O( $\text{NO}_3$ ) 总键级:  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4} > \text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$ 。

Lu-O(醚, $\text{NO}_3$ ) 总键级:  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4} > \text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$ 。

这些结果与 <sup>1</sup>H NMR、IR 及晶体结构数据完全一致。我们认为, B-12-C-4 分子内有 p-π 共轭, 苯环的拉电子效应使得芳基氧的配位能力下降, 从而使 B-12-C-4 的配位能力低于 Cy-12-C-4, 但 Cy-12-C-4 的环己基具有较大的空间效应, 它影响了  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{Lu}^{3+}$  的配位作用。

表 5 配合物的 Lu-O 键 Mulliken 键级

Table 5 Mulliken Bond Order of Lu-O in the Complexes

	oxygen atoms	Lu				Lu-O	
		6s	6p	5d	4f		
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B-12-C-4}$	O(1)	0.043	0.070	0.076	0.000	0.189	
	O(2)	0.042	0.068	0.073	0.000	0.183	
	O(3)	0.046	0.070	0.094	0.000	0.210	
	O(4)	0.047	0.070	0.097	0.000	0.214	
	O(11)	0.052	0.097	0.094	0.000	0.243	
	O(12)	0.055	0.096	0.119	0.000	0.270	
	O(21)	0.052	0.095	0.105	0.000	0.252	
	O(22)	0.054	0.097	0.112	0.000	0.262	
	O(31)	0.054	0.098	0.104	0.000	0.256	
	O(32)	0.056	0.097	0.120	0.000	0.273	
							0.796
							2.352
						1.556	
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cy-12-C-4}$	O(1)	0.047	0.071	0.093	0.000	0.211	
	O(2)	0.045	0.070	0.086	0.000	0.201	
	O(3)	0.046	0.071	0.088	0.000	0.205	
	O(4)	0.044	0.069	0.081	0.000	0.194	
	O(11)	0.047	0.092	0.080	0.000	0.219	
	O(13)	0.056	0.099	0.135	0.000	0.292	
	O(21)	0.056	0.097	0.123	0.000	0.276	
	O(23)	0.048	0.093	0.078	0.000	0.219	
	O(31)	0.051	0.094	0.103	0.000	0.248	
	O(33)	0.053	0.097	0.102	0.000	0.252	
							0.811
							2.317
						1.506	

### 参 考 文 献

- [1] Buenzli, J.-C. G., Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths, 9, 321(1987).
- [2] 蒋海盈、宋迪生、吕余刚等, 高等学校化学学报, 8(3), 193(1987).
- [3] 杨瑞娜、朱文祥、赵继周, 高等学校化学学报, 10(9), 953(1989).
- [4] 杨瑞娜等, 全国第一届配位化学会议论文摘要集, 南京, C2, p.97(1989).
- [5] Wang Ruiyao, Jin Zhongsheng, Ni Jiazan, Jiegou Huaxue, 10(1), 20(1991).
- [6] 刘小兰、郝金库、缪方明, 物理化学学报, 4, 419(1988).
- [7] 窦士琦、林永华、于凤兰等, 科学通报, (4), 279(1986).
- [8] 李醒夫、孙鹏年、冯锡璋, 中国科学技术大学学报(自然科学版), 16, 105(1986).
- [9] 任镜清等, 北京大学学报, (3), 30(1982).
- [10] 李振祥等, 高等学校化学学报, 7, 525(1986).

## SYNTHESES AND PROPERTIES OF RARE EARTH NITRATE COMPLEXES WITH BENZO-12-C-4 AND CYCLOHEXYL-12-C-4

Wang Ruiyao Li Zhenxiang Jin Zhongsheng Ni Jiazan  
(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute  
of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

By reaction of  $RE(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  with benzo-12-C-4 or cyclohexyl-12-C-4 (in molar ratio 1 : 1) in acetonitrile, six anhydrous complexes,  $RE(NO_3)_3 \cdot$  benzo-12-C-4 (RE = Pr, Gd, Yb, Lu) and  $RE(NO_3)_3 \cdot$  cyclohexyl-12-C-4 (RE = La, Lu), were obtained. They were characterized by IR and  $^1H$  NMR. The crystal structures of  $RE(NO_3)_3 \cdot$  benzo-12-C-4 (RE = Gd, Lu) and  $RE(NO_3)_3 \cdot$  cyclohexyl-12-C-4 (RE = La, Lu) were determined by X-ray diffraction analysis. The electronic structures of  $Lu(NO_3)_3 \cdot L$  (L = benzo-12-C-4, cyclohexyl-12-C-4) were studied by INDO method. The results showed that the stability of rare earth complexes of benzo-12-C-4 decreased within Pr, Gd, Yb, Lu series, and complexes of cyclohexyl-12-C-4 were more stable than complexes of benzo-12-C-4. It was found that the ether rings of the ligands occurred some deformation when complexed with different rare earth ions.

**Keywords:** syntheses structure property hydrated rare earth nitrate  
benzo-12-C-4 cyclohexyl-12-C-4