

# [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> 和 Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 混配 配合物的合成及其结构测定

成义祥 董南 黄海虹 陆维敏

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

陈成刚

(杭州大学中心实验室, 杭州 310028)

王博义 吴光

(复旦大学中心实验室, 上海 200433)

利用不同溶剂合成并测定了希土三氯醋酸盐与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶(bipy)不同比例的配合物(I) La : bipy = 1 : 1, [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> 和(II) Tb : bipy = 1 : 2, Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 结构测定表明配合物(I)与(II)均为三斜晶系, 中心离子 La(或 Tb)具有配位数为 8 的畸变四方反棱柱多面体; 但是配合物(I)形成具有对称中心的二聚体。

关键词: 希土三氯醋酸盐  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶 混配配合物 晶体结构

希土三氯醋酸盐与杂环胺双啉配体研究始于 60 年代<sup>[1]</sup>, Spacu<sup>[2]</sup>, 黄海虹<sup>[3]</sup>等人在非水溶剂中曾合成 RE(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · nH<sub>2</sub>O 配合物, 但这类配合物的晶体结构尚未见研究, 我们在 CHCl<sub>3</sub> 溶剂中合成得到 [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · nH<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> 配合物单晶, 并测定其晶体结构。同时我们还发现在含水溶液中、中性或酸性环境下含氮配体若置换希土离子周围的配位水, 就可以获得含氮配体数较多的配合物。文献[4]报道了 RE(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 配合物的合成和性质研究, 并测定了 Pr(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> 晶体结构。本文报道利用水和乙醇作溶剂合成并测定了 Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 配合物的单晶。

## 实 验 部 分

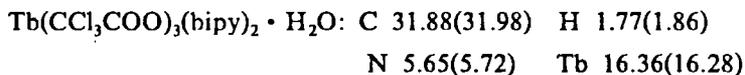
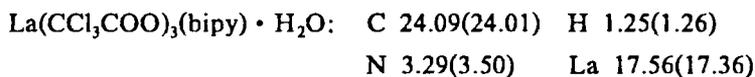
### 一. 单晶的合成

称取 La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 约 5mmol 溶解于 10ml CHCl<sub>3</sub> 中; 另把 5mmol  $\alpha, \alpha'$ -bipy 溶解于 2ml CHCl<sub>3</sub> 中, 两者混合均匀, 控制好挥发速度, 放置约一周左右析出 [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> 单晶。

称取 Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 约 2mmol 溶解于 4ml H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 混合溶剂中(体积比 1 : 1); 另取 4mmol  $\alpha, \alpha'$ -bipy 也溶于同样量溶剂中, 混合, 控制挥发速度, 约一个月左右析出 Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 单晶。

## 二. 配合物的组成

C、H、N 含量使用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测定, 稀土含量用 EDTA 配位滴定分析, 配合物经元素分析其组成为(括号内为计算值):



## 三. 晶体结构的测定

将  $0.5\text{mm} \times 0.2\text{mm} \times 0.2\text{mm}$  (I) 与  $0.10\text{mm} \times 0.15\text{mm} \times 0.30\text{mm}$  (II) 大小的单晶分别安装于 Enraf-Nonius CAD4 四园衍射仪上, 用  $\text{MoK}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$  石墨单色仪, 扫描范围为  $0 < 2\theta < 50^\circ$  之间. 对于配合物 (I) 共收集到 5142 个衍射点, 其中可观察点  $I > 2\sigma(I)$  为 4040 个. 选取两个参考衍射点对衍射强度进行周期性检测, 衍射强度数据经 LP 校正和吸收校正, 解晶体结构先由 Patterson 图得到重原子 La 位置坐标, 再作相应电子密度函数 Fourier 合成和差值 Fourier 合成, 显示了全部非氢原子的坐标, 用最小二乘法对非氢原子的结构参数修正后, 在差值 Fourier 图上找到全部氢原子, 最终偏差因子  $R = 0.044$ , 权重因子  $R_w = 0.047$ , 晶体结构属于三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ , 晶胞参数  $a = 12.730(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.730(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.863(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111.18(3)^\circ$ ,  $\beta = 102.81(3)^\circ$ ,  $\gamma = 98.15(4)^\circ$ ,  $V = 1343.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.979 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 1$  (二聚体),  $F(000) = 772$ . 配合物 (II) 共收集到 5746 个衍射点, 其中 5492 个为独立衍射点, 其中 4812 个  $|F_0|^2 > 3\sigma|F_0|^2$  的衍射作为可观测点. 晶体结构的解析方法与 (I) 相同, 最后  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.058$ , 晶体属于三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ , 晶胞参数  $a = 10.447(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.729(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.224(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.81(3)^\circ$ ,  $\beta = 104.69(4)^\circ$ ,  $\gamma = 94.86(3)^\circ$ ,  $V = 1755.4(8) \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.847 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 952$ .

## 结 果 与 讨 论

配合物 (I)  $[\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  晶体结构的非氢原子坐标及热参数列于表 1, 主要键长和键角数据列于表 2, 配合物的结构示于图 1. 配合物 (II)  $\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体结构的非氢原子坐标及热参数列于表 3, 主要键长和键角(包括氢键)数据列于表 4, 配合物的结构示于图 2.

表1 [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> 非氢原子坐标及热参数

Table 1 Fractional Coordinates and Thermal Parameters for Non-Hydrogen

Atoms of [La(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (bipy) · H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>				
atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
La	0.0189(5)	0.1988(3)	0.1026(5)	2.707(7)
Cl(1)	0.4025(2)	0.1761(2)	0.4343(3)	6.61(7)
Cl(2)	0.3550(2)	-0.0699(2)	0.3243(3)	8.09(7)
Cl(3)	0.4173(2)	0.0421(3)	0.1387(3)	7.23(7)
Cl(4)	0.4199(2)	0.4880(3)	0.3405(3)	8.09(7)
Cl(5)	0.3709(2)	0.3936(4)	0.0178(3)	10.4(1)
Cl(6)	0.3851(3)	0.6313(2)	0.1836(5)	12.8(1)
Cl(7)	0.1033(3)	-0.0895(2)	-0.4909(3)	7.22(7)
Cl(8)	0.3112(2)	0.0006(3)	-0.2426(3)	8.25(8)
Cl(9)	0.1981(3)	0.1539(2)	-0.3399(3)	7.46(3)
O(1)	0.1837(4)	0.1272(4)	0.2059(6)	4.6(1)
O(2)	0.1735(5)	0.3708(4)	0.1713(5)	4.9(1)
O(3)	0.1487(5)	0.5162(4)	0.1097(7)	6.7(1)
O(4)	0.1008(5)	0.1256(5)	-0.1137(6)	6.2(2)
O(5)	-0.1537(4)	0.0651(4)	-0.1091(6)	4.9(1)
O(6)	-0.0667(5)	0.0638(4)	0.1978(6)	6.5(1)
O(7)	-0.0587(5)	0.3106(4)	-0.0507(7)	7.3(1)
N(1)	-0.1454(5)	0.2834(4)	0.2207(7)	4.1(1)
N(2)	0.0711(5)	0.3252(5)	0.4011(6)	3.6(1)
C(1)	-0.2522(7)	0.2609(6)	0.1236(9)	4.8(5)
C(2)	-0.3501(7)	0.2759(2)	0.1766(1)	5.5(1)
C(3)	-0.3335(8)	0.3142(8)	0.3291(1)	6.1(2)
C(4)	-0.2246(7)	0.3394(7)	0.4312(9)	5.3(2)
C(5)	-0.1308(7)	0.3241(6)	0.3718(7)	3.9(1)
C(6)	-0.0106(6)	0.3524(5)	0.4715(7)	3.7(1)
C(7)	0.0189(7)	0.4070(7)	0.6326(9)	5.0(2)
C(8)	0.1336(7)	0.4322(7)	0.7161(9)	5.4(9)
C(9)	0.2189(7)	0.4071(6)	0.6457(9)	4.8(2)
C(10)	0.1832(6)	0.3520(6)	0.4860(8)	4.2(1)
C(11)	0.2120(6)	0.0359(5)	0.1885(7)	3.4(1)
C(12)	0.3401(6)	0.0465(1)	0.2727(4)	3.9(1)
C(13)	0.2069(5)	0.4586(5)	0.1501(7)	3.3(1)
C(14)	0.3401(6)	0.4912(6)	0.1723(8)	4.1(1)
C(15)	0.1075(6)	0.0301(6)	-0.1964(8)	4.0(1)
C(16)	0.1767(6)	0.0268(6)	-0.3122(8)	4.2(1)

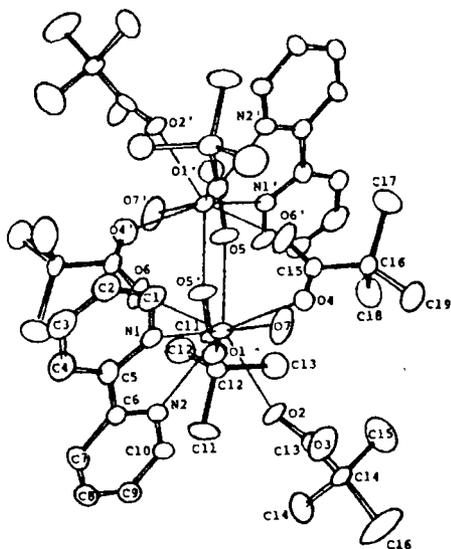


图 2 Tb(Cl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O  
分子结构图

Fig.2 Molecular structure of  
Tb(Cl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

图 1 [La(Cl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>  
分子结构图

Fig.1 Molecular structure of  
[La(Cl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>

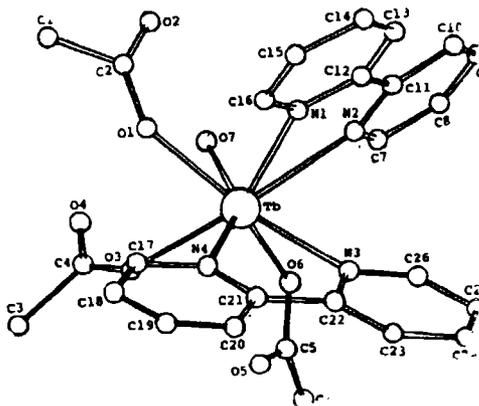


表 2 [La(Cl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> 主要键长(Å)和键角(°)

Table 2 Some Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)  
of [La(Cl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>

La—O(1)	2.480(3)	O(1)—La—O(2)	82.8(1)
La—O(2)	2.443(3)	O(1)—La—O(4)	76.7(2)
La—O(4)	2.485(4)	O(1)—La—O(7)	148.4(1)
La—O(5)	2.475(4)	O(1)—La—O(5)	121.6(1)
La—O(6)	2.451(4)	O(2)—La—O(5)	141.2(1)
La—O(7)	2.550(4)	O(2)—La—O(7)	72.7(2)
La—N(1)	2.688(4)	O(4)—La—O(6)	119.9(2)
La—N(2)	2.688(4)	O(4)—La—O(5)	77.1(2)
O(1)—C(11)	1.222(6)	La—O(4)—O(5)	135.0(4)
C(11)—C(12)	1.553(7)	La—O(2)—C(13)	147.7(4)
O(2)—C(13)	1.240(6)	N(1)—La—N(2)	60.1(1)
O(3)—C(13)	1.194(6)	O(2)—C(13)—O(3)	127.7(5)
C(5)—C(6)	1.477(7)	O(2)—C(13)—C(14)	114.2(5)

表 3 Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 非氢原子坐标及热参数

Table 3 Fractional Coordinates and Thermal Parameters

for Non-Hydrogen Atoms of Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Tb	0.25043(3)	0.27273(3)	0.30380(2)	3.391(4)
Cl(1)	0.2399(3)	0.5748(3)	0.1177(2)	7.99(6)
Cl(2)	-0.0182(3)	0.5460(3)	0.1521(3)	8.76(7)
Cl(3)	0.1702(6)	0.7309(2)	0.2699(3)	10.1(1)
Cl(4)	0.3173(7)	0.2888(7)	-0.0374(2)	12.1(2)
Cl(5)	0.5970(5)	0.3613(8)	0.0426(4)	22.7(2)
Cl(5')	0.6106(9)	0.293(2)	0.0490(8)	24.0(6)
Cl(6)	0.460(1)	0.155(1)	0.0052(9)	12.5(2)
Cl(6')	0.4846(9)	0.1285(8)	0.0459(7)	10.6(2)
Cl(7)	0.6430(8)	0.0956(9)	0.2354(9)	11.7(2)
Cl(7')	0.6819(8)	0.104(1)	0.358(2)	16.4(6)
Cl(8)	0.517(1)	-0.0220(9)	0.4246(8)	13.3(2)
Cl(8')	0.601(1)	-0.0772(7)	0.324(1)	11.7(3)
Cl(9)	0.507(1)	-0.0913(6)	0.2154(8)	12.0(2)
Cl(9')	0.339(1)	0.856(1)	0.546(1)	11.5(3)
O(1)	0.1864(6)	0.4224(5)	0.2463(5)	5.0(1)
O(2)	0.2789(8)	0.5773(6)	0.3691(5)	6.0(1)
O(3)	0.3471(5)	0.2721(7)	0.1716(4)	5.5(1)
O(4)	0.5252(8)	0.3982(8)	0.2230(6)	6.7(2)
O(5)	0.323(1)	0.069(2)	0.222(1)	10.1(4)
O(6)	0.4216(8)	0.1757(6)	0.3544(7)	7.2(2)
O(7)	0.4427(5)	0.4156(5)	0.3893(4)	4.6(1)
N(1)	0.0496(6)	0.3313(5)	0.3701(5)	4.6(1)
N(2)	0.2806(7)	0.3105(5)	0.4927(4)	4.4(1)
N(3)	0.1139(7)	0.1016(5)	0.3130(5)	4.8(1)
N(4)	0.0579(6)	0.1819(6)	0.1515(5)	4.6(1)
C(1)	0.1535(9)	0.5934(7)	0.2092(6)	5.1(1)
C(2)	0.2129(6)	0.5252(6)	0.2850(5)	4.2(1)
C(3)	0.460(1)	0.288(2)	0.0524(8)	9.6(4)
C(4)	0.4434(7)	0.3256(9)	0.1627(6)	5.4(2)
C(5)	0.416(1)	0.089(1)	0.2949(7)	6.8(2)
C(6)	0.545(2)	0.037(1)	0.318(2)	10.4(3)
C(7)	0.4021(9)	0.3082(7)	0.5547(6)	5.1(2)
C(8)	0.427(1)	0.3229(8)	0.6566(6)	6.0(2)
C(9)	0.321(2)	0.347(1)	0.6980(7)	6.9(3)
C(10)	0.199(1)	0.3510(9)	0.6379(6)	6.3(2)
C(11)	0.1821(8)	0.3324(6)	0.5346(5)	4.5(1)
C(12)	0.0516(8)	0.3401(6)	0.4639(6)	4.9(1)
C(13)	-0.0599(9)	0.358(1)	0.4954(8)	6.9(2)
C(14)	-0.1762(9)	0.372(1)	0.4311(9)	7.4(2)
C(15)	-0.1768(9)	0.3659(9)	0.332(1)	6.4(2)
C(16)	-0.0601(8)	0.3449(7)	0.3046(7)	5.3(2)
C(17)	0.036(1)	0.2246(9)	0.0721(6)	5.9(2)
C(18)	-0.071(1)	0.180(1)	-0.0126(7)	7.1(2)
C(19)	-0.159(1)	0.093(1)	-0.015(1)	8.3(3)
C(20)	-0.132(1)	0.0510(1)	0.064(1)	7.7(3)
C(21)	-0.0272(7)	0.0956(7)	0.1477(7)	5.1(2)
C(22)	0.0045(7)	0.0508(6)	0.2362(7)	4.9(1)
C(23)	-0.073(1)	-0.0391(8)	0.241(1)	7.3(3)
C(24)	-0.038(1)	-0.081(1)	0.324(1)	8.3(3)
C(25)	0.075(1)	-0.0304(8)	0.4000(9)	6.9(2)
C(26)	0.147(1)	0.0595(8)	0.3913(8)	5.9(2)

\* Fractional coordinates and thermal parameters for disorder chlorine atoms Cl(5'), Cl(6'), Cl(7'), Cl(8') and Cl(9'), site occupancy factor = 0.5

表 4  $\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  主要键长(Å)和键角(°)  
Table 4 Some Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)  
of  $\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tb-O(1)	2.330(2)	O(1)-Tb-O(3)	74.89(7)
Tb-O(3)	2.348(2)	O(1)-Tb-O(6)	147.72(9)
Tb-O(6)	2.321(2)	O(1)-Tb-O(7)	76.39(5)
Tb-O(7)	2.430(2)	O(3)-Tb-O(6)	82.77(8)
Tb-N(1)	2.604(2)	O(3)-Tb-O(7)	79.51(7)
Tb-N(2)	2.549(2)	O(6)-Tb-O(7)	76.86(9)
Tb-N(3)	2.545(2)	N(1)-Tb-N(2)	62.44(6)
Tb-N(4)	2.505(2)	N(3)-Tb-N(4)	64.13(7)
O(1)-C(2)	1.269(3)	O(2)-C(2)-C(1)	116.6(2)
O(2)-C(2)	1.213(3)	O(1)-C(2)-O(2)	129.7(2)
C(11)-C(12)	1.501(3)	O(1)-C(2)-C(1)	113.7(2)
O(7)-H71-O(2)	2.94(4)	O(2)-H71-O(7)	144.(3)
O(7)-H72-O(4)	2.78(5)	O(4)-H72-O(7)	145.(5)

由以上可知, 在配合物(I)中, 3份  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  中有两份同时与两个中心离子 La 发生配位, 形成桥式双核分子, O-La 平均键长为 2.480 Å; 另 1 份  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  与 La 以单啮形式配位, 其 O-La 键长为 2.550 Å, 与桥式配位相比有所拉长, 这可能受配位形式空间因素影响。 $\alpha, \alpha'$ -bipy 与 La 以双啮形式形成配键, N-La 平均键长为 2.678 Å, bipy 配位后两个吡啶环平面之间夹角为 173.0°, 说明共轭效应程度降低。从分子结构图中可以看出, 配合物(I)中, 4 个桥式配位的  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  形成两个相互平行的四边形(O1O4O5O6 与 O1'O4'O5'O6' 原子), 整个分子由两个畸变的四方反棱柱(O1O4O5O6-N1N2O2O7)和(O1'O4'O5'O6'-N1'N2'O2'O7')构成具有对称中心的二聚体结构, 这与  $[\text{RE}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{phen}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$  (RE = Pr, Nd, Eu, Er)<sup>[5]</sup> 结构相似。在配合物(II)中, 3 份  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  与 Tb 都以单啮形式配位, O-Tb 平均键长为 2.334 Å; 水分子也参加配位, 配键键长为 2.432 Å, 2 个  $\alpha, \alpha'$ -bipy 都以双啮配位, N-Tb 平均键长为 2.550 Å, 并且位于同一侧, 其二面角为 63.5(2)°, 这样由 O1O7N1N2 与 N3N4O6O3 原子形成畸变的四方反棱柱。在  $\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分子中, 3 份  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  单啮配位的羧酸根中未配位氧仅有 2 份与  $\text{H}_2\text{O}$  中 2 个氢原子形成氢键, 而我们过去已测定一系列晶体结构如  $\text{RE}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (RE = Eu, Er)<sup>[6,7]</sup>,  $\text{RE}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (RE = Eu, Er),  $\text{Er}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{bipy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[8]</sup> 等未配位羧酸根中氧都以一一一对应氢键形式存在。同时我们还发现在稀土三氯醋酸-双啮杂环胺配合物中, 当 RE:L(杂环胺)=1:1 时, 配合物大都以双核分子形式存在; 而 RE:L=1:2 时配合物却以单核分子形式存在, 说明在水溶液体系中, 双啮杂环胺有取代羧酸根上配位氧趋势, 甚至象  $[\text{RE}(\text{CCl}_3\text{COO})_2(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+ \cdot [\text{CCl}_3\text{COO}]^-$  (RE = Eu, Er)<sup>[6,7]</sup>,  $[\text{RE}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_2(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+ \cdot [\text{CCl}_2\text{HCOO}]^-$  (RE = Eu, Er),  $[\text{Er}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_2(\text{bipy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+ \cdot [\text{CCl}_2\text{HCOO}]^-$ <sup>[8]</sup> 晶体结构中, 双啮杂环胺将其中 1 份羧酸配体排挤出内界, 变成游离态离子形式。

## 参 考 文 献

- [1] Hart, F. A., Laming, F. P., *Proc. Chem. Soc., London*, **59**, 107(1967).  
 [2] Spacu, P., Antonescu, E., *Rev. Roam. Chim.*, **14**, 201(1969).  
 [3] 黄海虹、陆维敏、董 南, *无机化学学报*, **6**(1), 70(1990).  
 [4] 王君瑞、董 南、吴 光等, *高等学校化学学报*, **12**(10), 1284(1991).  
 [5] Dong Nan, Wang Hong, Barton, R. J., Robertson, B. E., *J. Coord. Chem.*, **22**, 191(1990).  
 [6] 成义祥、陆维敏、董 南等, *高等学校化学学报*, **14**(11), 1487(1993).  
 [7] Dong Nan, Zhu Long guan, *J. Rare Earth*, **1**, 6(1993).  
 [8] 陆维敏、成义祥、董 南等, 第16届国际晶体学会议分子结构分会论文集, Ep19, 福建, (1993).

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE  
 COMPLEXES: [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>  
 AND Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**

Cheng Yixiang    Dong Nan    Huang Haihong    Lu Weimin

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Chen Chenggang

(Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Huang Boyi            Wu Guang

(Central Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

The complexes of lanthanide trichloroacetate with  $\alpha, \alpha'$ -bipyridine(bipy), (I) La : bipy = 1 : 1 [La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy) · H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>, and(II) Tb : bipy = 1 : 2 Tb(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(bipy)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, were synthesized in the various solvents and determined by four-circle X-ray diffractometer. Both complexes (I) and (II) are triclinic system with space group *P1*. The coordination number of central ion (La or Sm) is 8 with the slightly distorted square antiprism, but the complex (I) forms a dimer with a central symmetry.

**Keywords:**    lanthanide trichloroacetate     $\alpha, \alpha'$ -bipyridine  
                   crystal structure                    complex