维普资讯 http://www.cqvip.com

(13) 427-432

第4期 无机化学学报 Vol. 13, No. 4
1997年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec., 1997

研究简报

环己基甲酸镧配合物的合成与晶体结构的研究

高 飞 孟庆国 迟玉兰*
(大连理工大学化工学院,大连 116012)
卜为铭 樊玉国 叶 玲 杨光弟
(吉林大学超分子结构与谱学实验室,长春 130023)

0614.331

本文合成了环己基甲酸镧配合物 $La(C_6H_{11}COO)_3 \cdot (C_6H_{11}COOH) \cdot 1.5H_2O$,晶体属三斜晶系,$P\bar{1}$空间群,晶胞参数:$a=15.331(4)$ Å, $b=15.555(4)$ Å, $c=16.833(5)$ Å; $\alpha=105.48(2)°$, $\beta=96.48(2)°$, $\gamma=110.21(2)°$, $V=3536.9(14)$ Å^3; $Z=4$, $D_c=1.269$ g/cm^3。经全矩阵最小二乘法修正,最终偏差因子 R 为 0.0627。晶体中镧原子之间分别由两个和三个羧基桥连,形成链状聚合分子,镧原子的配位数为 10,配合物为变形的双帽四方反棱柱构型。

关键词: 环己基甲酸 镧 合成 晶体结构 配合物

一元希土羧酸盐作为塑料稳定剂、涂料及油漆催干剂等得到了广泛的应用,然而在基础理论化学中,对其结构方面的研究为数不多[1-4]。本文以环己基甲酸为配体,合成了环己基甲酸镧配合物,并对其组成与晶体结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$LaCl_3 \cdot xH_2O$(分析纯)为上海跃龙有色金属公司生产,环己烷羧酸(化学纯)为中国医药公司北京采购供应站经销。

Nicolet 20DX-B FT-IR 红外光谱仪;Siemens P4 全自动四圆衍射仪;意大利 1106 型全自动微量有机元素分析仪。

1.2 环己基甲酸镧配合物的合成

在 3 mmol 环己基甲酸和 1.4 mmol NaOH 混合液中加入 4 ml 乙醇及 22 ml 水。边搅拌边向混合液中滴加 $LaCl_3$ 溶液。将所得溶液过滤,置于 36 C水溶液中恒温蒸发,2~3 天后析出棒状晶体。

1.3 晶体结构的测定

选取一粒大小为(0.18×0.20×0.24) mm^3 的配合物单晶,进行晶体结构的测定。在

收稿日期:1996-09-03, 收修改稿日期:1997-05-26。
* 通讯联系人。
第一作者:高 飞,女,32 岁,硕士;研究方向:精细无机合成。

维普资讯 http://www.cqvip.com

Siemens P4 四圆衍射仪上，使用经石墨单色器单色化的 MoKα 射线（λ=0.7103 Å），在 5.04°< 2θ< 45° 范围内，以 ω 扫描方式共收集到 9067 个可观察衍射点，其中 5510 个独立衍射点 [$I>2\sigma(I)$]。全部数据均经 *LP* 因子和经验吸收校正。

晶体结构用重原子法解出，根据 *E* 图确定金属原子的位置，其余非氢原子坐标在数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。使用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标和温度因子进行修正。最终偏差因子 $R=0.0627$，$R_w=0.0710$，Z=4，$Mr=675.589$，属三斜晶系，$P\bar{1}$ 空间群。晶体学参数如下：$a=15.331(4)$ Å，$b=15.555(4)$ Å，$c=16.833(5)$ Å；$\alpha=105.48(2)°$，$\beta=96.48(2)°$，$\gamma=110.21(2)°$；$V=3536.9(14)$ Å^3；Z=4，$D_c=1.269$ g/cm^3，$F(000)=1348$，$\mu=1.246$ mm^{-1}，$s=1.284$，$\omega=0.1089$，$\omega=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.0244p)^2+2.016p]$，$(P=(F_o^2+2F_c^2)/3)$，其中 $p=0.01023$，$(\Delta\rho)_{max}=0.984e/$ Å^3。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析为：La，19.95%；C，50.09%；H，7.14%；与按化学式 $La(C_6H_{11}COO)_3\cdot(C_5H_{11}COOH)\cdot 1.5H_2O$ 的理论计算值（La：20.56%、C：49.78%，H：7.16%）基本相符。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的分子结构、中心离子的配位结构和晶胞堆积见图 1、2、3。各非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1，部分键角和键长数据列于表 2。

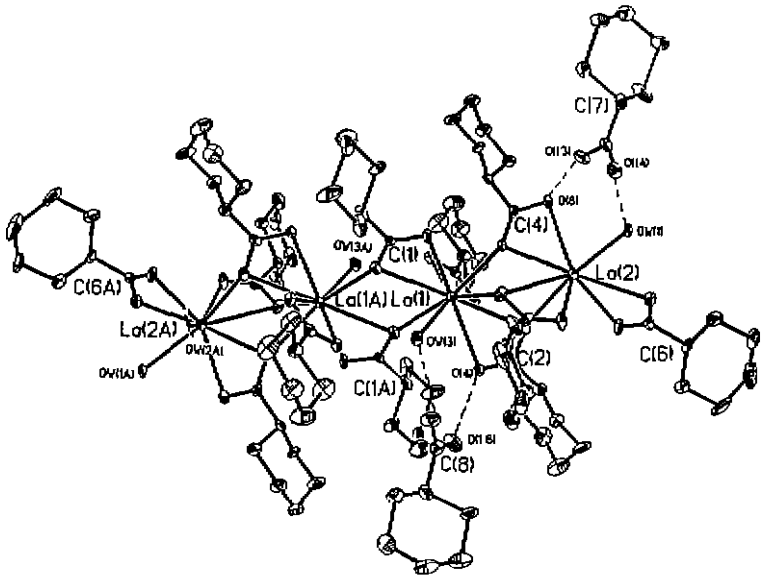

图 1 $La(A)_3\cdot HA\cdot 1.5H_2O$ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of $La(A)_3\cdot HA\cdot 1.5\,H_2O$

从图 1、2 中可以看出，La(1)与 La(1A)之间由一对环己基甲酸根桥连，La(1)与 La(2)之间由三个环己基甲酸根桥连，形成了链状聚合物。La(1)与 La(1A)连线中点为所选晶胞的对称中

维普资讯 http://www.cqvip.com

心。La 原子之间的距离为 4.227～4.537 Å，表明它们之间没有生成化学键。La(1)和La(2)的配位数均为 10，但两者的配位环境不同，它们的配位多面体均为变形的反式双帽四方反棱柱构型，且这两个多面体共用一个由 O(3)、O(7)、O(9)所确定的平面三角形。

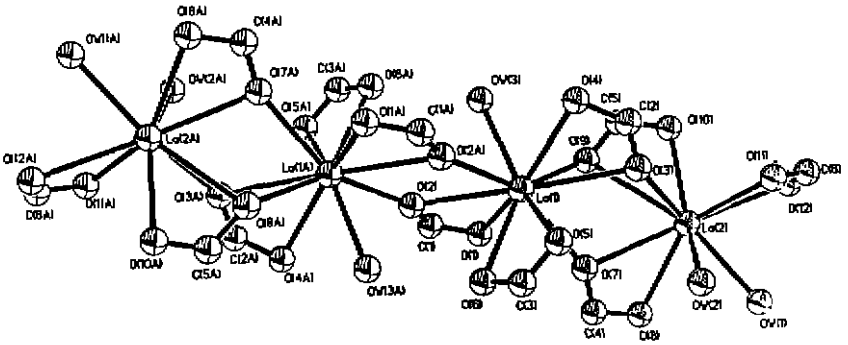

图 2　La(Ⅲ)离子的配位结构

Fig. 2　Structure of coordinated La(Ⅲ) ion

在配合物中存在三种形式的配位氧原子。一种为一个双齿螯合配位羧酸根基团上的两个氧原子 O(5)、O(6)，它们与羧基上的碳原子[C(3)]及镧原子[La(1)]形成四元螯合环，所生成的两个 La-O 键的键长不相等，分别为 2.650 Å 和 2.607 Å，两个 La-O-C 的夹角也不相等，分别为 94.4°和 92.1°。由于该金属螯合环的四个夹角之和为 359.2°，近似等于 360°，所以可以认为螯合环上的四个原子基本上处在同一个平面上(四元螯合环的平面方程(不是平面构型)：

$$-0.5759x+0.0680y+0.8147z=5.8889$$

距离(Å)：La(1)，−0.0123；O(5)，0.0317；O(6)，0.0326；C(3)，−0.0519)。第二种为五个三齿螯合桥式配位羧酸根基团上的 10 个氧原子，它们与镧原子形成 15 个 La-O 键。每个羧酸根与镧原子所形成的三个 La-O 键的键长彼此不同。其中既起螯合作用又起桥连作用的 La-O 键(如：La(1)-O(3)、La(2)-O(9)、La(2)-O(7))比另外两个键长些。这与文献[2,4]中所提到的这类键的现象有相似之处。但是 La(1)与 La(1A)间的两个螯合桥式配位羧酸根的成键情况有所不同，如：La(1)-O(2)键长介于 La(1A)-O(2)#1与 La(1)-O(1)之间。第三种为配位水分子上的氧原子，它们的键长分别为：La(1)-OW(3) 2.520 Å；La(2)-OW(1) 2.570 Å；La(2)-OW(2) 3.06 Å。

在该配合物中还存在着未解离的环已基甲酸分子。每个未解离的羧酸分子与配位水分子及配位羧酸根基团上的氧原子形成两个氢键。如：O(4)…H-O(16)，OW(3)-H…O(15)。

2.3　配合物的红外光谱

在标题配合物的红外光谱中，1708 cm^{-1}处的 C=O 基吸收峰，表明了未解离的环已基甲酸分子的存在，1519.2 cm^{-1}及 1429.0 cm^{-1}处的吸收峰分别为配位羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{as.coo}$ 和对称伸缩振动 $\nu_{s.coo}$，$\Delta\nu=90.2$ cm^{-1}，小于相应钠盐的 $\Delta\nu$ 值(150 cm^{-1})，又大于一般典型的螯合配本位的 $\Delta\nu$(80 cm^{-1})。这表明配合物中羧酸根采取非单一的配位形式，即三齿螯合桥式及双齿螯合配位[5]。这与晶体结构分析相符。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 1 原子坐标[$\times 10^4$]和等效温度因子[$Å^2 \times 10^3$]

Table 1 Atomic Coordinates[$\times 10^4$] and Equivalent Isotropic Displacement Parameters[$Å^2 \times 10^3$]

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
La(1)	1902(1)	5217(1)	8718(1)	36(1)	C(34)	7393(12)	10479(12)	11060(16)	67(7)
La(2)	5137(1)	5722(2)	6390(1)	37(1)	C(35)	7943(12)	9842(14)	10759(13)	54(6)
O(1)	6264(8)	4687(12)	8824(3)	62(5)	C(36)	7276(13)	8730(15)	10580(16)	28(9)
O(2)	5720(8)	4633(14)	9930(4)	34(9)	C(4)	6900(15)	6411(14)	7837(18)	50(6)
O(3)	1050(5)	5681(18)	7412(4)	54(6)	C(41)	7789(17)	6907(14)	8575(13)	50(6)
O(4)	3118(8)	4900(15)	8082(6)	51(4)	C(42)	8322(9)	7988(13)	8572(14)	62(7)
O(5)	4998(7)	702(13)	9130(5)	49(4)	C(43)	9292(10)	8464(15)	9242(11)	93(15)
O(6)	6097(6)	6806(14)	9886(4)	55(3)	C(44)	9873(14)	7856(12)	9095(15)	82(13)
O(7)	6071(7)	6100(16)	7984(6)	45(4)	C(45)	9262(11)	6764(15)	9077(13)	89(12)
O(8)	6962(9)	6343(19)	7054(5)	59(5)	C(46)	8417(9)	6400(13)	8475(17)	77(9)
O(9)	4671(5)	4168(13)	7170(4)	55(3)	C(5)	4010(13)	3645(16)	6502(13)	41(5)
O(10)	3902(7)	3988(18)	5916(4)	31(5)	C(51)	3379(14)	2663(17)	6438(11)	41(6)
O(11)	3822(7)	6102(19)	5682(5)	12(6)	C(52)	3729(12)	1919(15)	5944(14)	96(10)
O(12)	1309(15)	5269(15)	4705(11)	34(13)	C(53)	3037(16)	1133(19)	6041(14)	84(12)
OW(1)	6157(7)	6878(18)	5700(5)	14(5)	C(54)	1880(11)	928(11)	5484(14)	46(13)
OW(2)	5267(7)	7729(19)	7416(4)	33(5)	C(55)	1485(10)	1419(15)	5882(13)	30(10)
OW(3)	3852(3)	3526(11)	8633(3)	57(2)	C(56)	2348(13)	2477(13)	6045(17)	89(10)
O(13)	1563(15)	3190(15)	3575(10)	13(13)	C(6)	3812(12)	5752(12)	4911(18)	47(6)
O(14)	1877(6)	1974(17)	3671(4)	33(5)	C(61)	3212(15)	5879(16)	4251(11)	60(7)
O(15)	1954(7)	2632(18)	8061(5)	30(4)	C(62)	2301(11)	5938(16)	4408(13)	83(12)
O(16)	1399(6)	3797(13)	8233(5)	50(4)	C(63)	1830(10)	6153(15)	3952(13)	87(11)
C(1)	6267(6)	4455(15)	9475(4)	41(6)	C(64)	2478(9)	6950(16)	3405(15)	55(13)
C(11)	6885(5)	3971(12)	9687(3)	59(3)	C(65)	3233(8)	6737(13)	3181(12)	76(15)
C(12)	6161(6)	2813(14)	9256(4)	81(3)	C(66)	3762(7)	6641(13)	3953(16)	50(4)
C(13)	6982(7)	2303(18)	9423(5)	54(5)	C(7)	1313(12)	2359(9)	3721(13)	57(7)
C(14)	8147(6)	3064(17)	9357(5)	60(5)	C(71)	388(14)	1916(14)	3934(15)	68(7)
C(15)	8509(9)	3970(14)	9852(6)	33(7)	C(72)	−418(9)	1538(15)	3127(12)	80(9)
C(16)	7880(6)	4419(15)	9536(4)	94(4)	C(73)	−1371(13)	1163(17)	3425(17)	54(11)
C(2)	3248(9)	5416(11)	7587(10)	53(6)	C(74)	−1408(12)	1986(13)	4241(16)	71(14)
C(21)	2532(10)	5744(14)	7217(13)	69(7)	C(75)	−673(11)	2151(15)	4905(14)	89(12)
C(22)	2208(12)	6279(13)	7994(17)	90(10)	C(76)	327(10)	2683(16)	4683(16)	91(9)
C(23)	1441(14)	6611(17)	7646(18)	86(11)	C(8)	1292(9)	2911(14)	8133(12)	84(9)
C(24)	633(15)	5747(13)	6914(11)	92(12)	C(81)	247(14)	2276(12)	8108(14)	76(8)
C(25)	983(12)	5278(9)	6272(15)	94(11)	C(82)	164(11)	1332(14)	8338(15)	97(12)
C(26)	1715(12)	4932(8)	6593(14)	68(8)	C(83)	−839(12)	573(14)	8120(16)	69(10)
C(3)	5749(8)	7325(8)	9663(12)	43(6)	C(84)	−1419(18)	364(15)	7198(13)	56(12)
C(31)	6365(13)	8468(14)	9942(18)	78(9)	C(85)	−1355(17)	1287(16)	6997(17)	77(9)
C(32)	5745(11)	9037(13)	10239(13)	92(10)	C(86)	−317(15)	2064(18)	7192(14)	90(10)
C(33)	6246(16)	10102(18)	10409(17)	98(12)					

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 2　部分键长和键角

Table 2　Selected Bond Lengths and Angles

atom-atom	length(Å)	bond angles	degree(°)
La(1)-O(5)	2.650(13)	O(2)-La(1)-O(2)#1	63.6(4)
La(1)-O(6)	2.607(14)	O(2)-La(1)-O(1)	47.2(4)
C(3)-O(5)	1.233(3)	O(4)-La(1)-O(3)	46.6(4)
C(3)-O(6)	1.221(3)	O(3)-La(1)-O(7)	66.4(4)
La(1)-O(2)	2.551(11)	OW(3)-La(1)-O(2)#1	69.1(5)
La(1)-O(9)	2.589(13)	O(9)-La(1)-O(7)	68.2(4)
La(1)-O(4)	2.645(13)	O(9)-La(1)-O(4)	79.0(4)
La(1)-O(7)	2.519(8)	O(9)-La(1)-OW(3)	75.5(4)
La(1)-O(1)	2.50(2)	O(5)-La(1)-O(7)	72.6(4)
La(1)-O(2)#1	2.785(13)	O(5)-La(1)-O(6)	48.7(4)
La(1)-O(3)	2.813(13)	O(5)-C(3)-O(6)	124.3(2)
La(1)-OW(3)	2.520(10)	O(11)-La(2)-O(10)	85.6(5)
La(1)-La(2)	4.227(4)	O(12)#2 La(2)-OW(1)	73.3(4)
O(2)-La(1)#1	2.785(12)	O(10)-La(2)-OW(1)	137.3(4)
La(2)-O(12)#2	2.498(14)	O(3)-La(2)-O(7)	68.0(4)
La(2)-O(11)	2.546(14)	O(8)-La(2)-O(7)	49.0(4)
La(2)-O(3)	2.53(2)	O(7)-La(2)-O(9)	60.6(4)
La(2)-O(10)	2.544(14)	O(12)#2-La(2)-O(12)	61.8(5)
La(2)-OW(1)	2.570(13)	O(11)-La(2)-O(12)	41.2(4)
La(2)-O(8)	2.620(14)	OW(1)-La(2)-O(12)	67.8(4)
La(2)-O(7)	2.705(12)	O(12)#2-La(2)-OW(2)	148.4(4)
La(2)-O(12)	2.765(12)	OW(1)-La(2)-OW(2)	75.5(4)
La(2)-OW(2)	3.06(3)	O(12)-La(2)-OW(2)	110.3(4)
La(2)-O(9)	2.965(13)	O(3)-La(2)-O(9)	60.2(4)
O(4)···H-O(16)	2.686(4)	O(10)-La(2)-O(9)	46.1(3)
OW(3)-H···O(15)	2.680(4)	O(3)-C(2)-O(4)	117.1(2)
O(8)#3···H-O(13)	2.565(4)	O(11)-C(6)-O(12)	120.6(2)
OW(1)#3-H···O(14)	2.819(4)	O(1)-C(1)-O(2)	118.4(2)
		La(1)-O(3)-La(2)	104.6(5)
		La(1)-O(7)-La(2)	108.0(5)
		La(1)-O(9)-La(2)	98.9(4)
		La(2)-O(12)-La(2)#2	118.2(5)
		La(1)-O(2)-La(1)#1	116.4(5)

*对称操作#1：(-x,1-y,2-z；#2,1-x,1-y,1-z；#3：-x+1，-y+1，-z+1

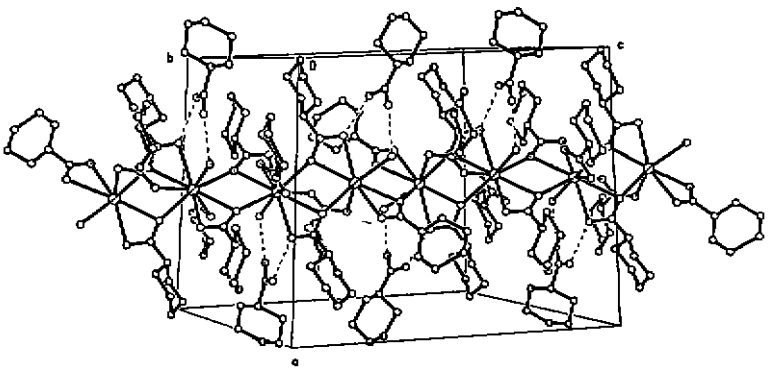

图 3　标题化合物晶胞堆积图

Fig. 3　Packing of the title complex crystal cell

维普资讯 http://www.cqvip.com

参 考 文 献

[1] 李俊然等,高等学校化学学报. 1990, 11(3). 226.
[2] 张德龙等.中国稀土学报. 1991.9(1).1.
[3] Zhang. Delong et al *Chinese Jouenal of Chemistry*. 1990, 6. 592.
[4] 张德龙等.无机化学学报.1992.8(1). 22.
[5] 中本一雄,无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第四版,中译本.化学工业出版社.1991.

A STUDY ON THE SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF LANTHANUM (Ⅲ) COMPLEX WITH CYCLOHEXANE CARBOXYLIC ACID

Gao Fei Meng Qingguo Chi Yulan
(*Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Science and Technology, Dalian* 116012)
Bu Weiming Fan Yuguo Ye Ling Yang Guangdi
(*Laboratory of Supermolecular Structure and Spectroscopy, Jilin University, Changchun* 130023)

A study on the synthesis, crystal and molecular structure of $La(C_6H_{11}COO)_3 \cdot (C_6H_{11}COOH) \cdot 1.5\ H_2O$ is presented in this paper. The crystal and molecular structure and determined by the single-crystal X-ray diffraction method with a four circle diffractometer to give a final R value of 0.0627 [$I>2\sigma(I)$]. The crystal is in triclinic with space group $P\bar{1}$. The unit cell parameters are as follows: $a=15.331(4)$ Å, $b=15.555(4)$ Å, $c=16.833(5)$ Å; $\alpha=105.48(2)°$, $\beta=96.48(2)°$, $\gamma=110.2(2)°$, $V=3536.9(14)$ Å^3; $Z=4$. Each lanthanum atom with its two neighboring lanthanum atoms are connected with two and three tridentate-type bridging carboxyl groups respectively, to form a chain polymeric molecule. There are two types of independent lanthanum atoms, with same coordination number (N=10), and their coordination polyhedrons all take an arrangement of a distorted bi-capped square antiprism. In the complex, the coordinating oxygen atoms are classified into three types, that is, chelating carboxyl group, tridentate bridging carboxyl group and coordinating water molecule. In the crystal, free acid molecules are hydrogen-bonded to the oxygen atoms of the coordinated water molecule and the coordinated carboxyl group through its carboxyl oxygen atoms.

Keywords: **lanthanum complex** **cyclohexane carboxylic acid** **crystal structure** **synthesis**