

98.14(3)

① 247-252

1998/9/3-59X/014/013

第3期
1998年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 3
Sept., 1998

247-370

Ln(NO₃)₃ · C₂₆H₃₈N₂O₄ (Ln = La, Ce) 配合物
的合成和 La(NO₃)₃ · C₂₆H₃₈N₂O₄ · CH₃CN 的晶体结构

王利亚 金林培*

(北京师范大学化学系, 北京 1000875)

0614331

0614.332

合成了2个新的希土冠醚配合物 Ln(NO₃)₃ · C₂₆H₃₈N₂O₄ (Ln = La, Ce; C₂₆H₃₈N₂O₄ = 1, 7, 10, 16-四氧-4, 13-二氮杂-N, N'-二苄基环十八烷)。通过元素分析, 红外光谱, 拉曼光谱及其¹H核磁共振谱进行表征。用四圆衍射仪测定了 La(NO₃)₃ · C₂₆H₃₈N₂O₄ · CH₃CN 的晶体结构。晶体属三斜晶系, P $\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数: a = 1.2869(4) nm, b = 1.5868(6) nm, c = 0.9147(2) nm; α = 101.89(2)°, β = 105.38(2)°, γ = 71.96(3)°; Z = 2。d_{calc} = 1.58 g · cm⁻³, μ (MoK α) = 13.25 cm⁻¹。中心镧离子与冠醚配体中的4个氧原子和2个氮原子配位, 3个硝酸根中的6个氧原子也与 La³⁺配位, 形成配位数为12的配合物。

关键词:

希土

配合物

冠醚

晶体结构

稀土

镧

铈

氮杂冠醚与金属离子能够形成稳定的配合物。1, 7, 10, 16-四氧-4, 13-二氮杂环十八烷(简称为(2, 2))与希土离子形成1:1配合物^[1]。当冠醚中-NH上的活泼氢被甲基取代后形成1, 7, 10, 16-四氧-4, 13-二氮杂-N, N'-二甲基环十八烷(简称为 Me₂(2, 2)), 它与希土离子可以生成1:1和4:3(希土离子:冠醚)的配合物^[2]。Nicolò等测定了其中4:3型铈和镧配合物的晶体结构^[3]。最近作者研究了-NH活泼氢被苄基取代后形成的1, 7, 10, 16-四氧-4, 13-二氮杂-N, N'-二苄基环十八烷(简称为 Be₂(2, 2))与希土离子的相互作用, 发现与 Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺和 Eu³⁺形成离子缔合物, 其中希土离子没有与冠醚配体上的氧原子和氮原子形成配位键^[4]。本文报道该冠醚与 La³⁺和 Ce³⁺形成了稳定的1:1型(Ln: Be₂(2, 2))配合物。希土离子 La³⁺和 Ce³⁺与冠醚配体中的氧原子和氮原子配位, 并测定了镧配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

希土硝酸盐由希土氧化物溶于硝酸后制取。市售乙腈中加少量 P₂O₅ 蒸馏后得无水乙腈。Be₂(2, 2)参照文献^[5]制备, 产物为白色晶体, m. p. 80—81°C。其余试剂均为分析纯。实验中使用的主要仪器有 Perkin-Elmer 240-C 元素分析仪, Nicolet 7199B 型 FT-IR 光谱仪, 910/750 型 FT-Raman & IR 光谱仪, Unity-200 核磁共振仪。

1.2 配合物 Ln(NO₃)₃ · C₂₆H₃₈N₂O₄ (Ln = La, Ce) 的合成

收稿日期: 1998-01-21, 收修改稿日期: 1998-03-08。

国家自然科学基金(29671003)和攀登计划资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王利亚, 男, 42岁, 副教授, 洛阳师范高等专科学校, 访问学者, 研究方向: 配位化学。

在含有 0.5 mmol 希土硝酸盐的 15 ml 乙腈溶液中加入 2 ml 原甲酸三乙酯, 除去希土盐中的水。通 N_2 保护, 加热回流 2 小时后, 滴加 0.5 mmol $Be_2(2,2)$ 的 30 ml 乙腈溶液, 有沉淀产生, 继续反应 2 小时, 静置冷却后过滤。固体产物经二氯甲烷洗涤后, 真空干燥。滤液自然挥发数周后产生无色透明晶体。晶体在空气中不稳定, 须隔绝空气存放。

1.3 结构分析

选取线径为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.30 mm 的无色柱状单晶在 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪上用经石墨单色器单色化的 $MoK\alpha$ -射线 ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$), 以 $2\theta-\omega$ 扫描方式收集 $2\theta \leq 50^\circ$ 的 5508 个独立衍射强度。数据经 LP 和 DIFABS 吸收校正。采用 Patterson 法解出结构。用 $I > 3\sigma(I)$ 的 4637 个可观察衍射数据对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘精修, 最终的偏离因子 $R=0.039$, $R_w=0.051$ 。最后的差 Fourier 图上的最大残余峰为 $870 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。全部计算用 TEXSAN 程序进行。

1.4 光谱测试

在 Nicolet 7199BFT-IR 光谱仪上记录配合物 $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱, 利用 910 FT-Raman 系统记录配合物 $3500-100 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱。 1H NMR 是以 $DMSO-d^6$ 为溶剂在 Unity-200 核磁共振仪上测定的。

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

配合物的元素分析数据列于表 1。镧配合物的红外光谱和拉曼光谱数据说明 La^{3+} 离子与双齿配位的硝酸根中的氧原子配位。六个振动模式的频率 (cm^{-1}) 如下: $\nu_s(B_2)$: 706(IR), 710(R); $\nu_3(A_1)$: 734(IR), 734(R); $\nu_6(B_1)$: 817(IR), 822(R); $\nu_2(A_1)$: 1044(IR), 1045(R); $\nu_4(B_2)$: 1312(IR), 1315(R) 和 $\nu_1(A_1)$: 1485(IR), 1478(R)。大环上的特征振动 $\nu(CH_2)$: 774 cm^{-1} (IR), 774 cm^{-1} (R) 和 $\nu(CCO)$ 及 $\nu(CCN)$ 在 1102 cm^{-1} (IR) 和 1103 cm^{-1} (R) 处。 $\nu(CH_2)$ 红移 $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(CCO)$ 和 $\nu(CCN)$ 红移 $\sim 28 \text{ cm}^{-1}$ 。这说明配体 $Be_2(2,2)$ 中的氧原子和氮原子参与了配位。镧配合物在 $DMSO-d^6$ 中 1H NMR 数据 (ppm) 是 7.15~7.35 (10H, s, $-C_6H_5$), 3.63 (4H, s, $-CH_2$), 3.52 (16H, s, $-OCH_2$) 和 2.64 (8H, s, $-NCH_2$)。与其自由配体相比较, 亚甲基上的质子信号向低场位移。这是配体 $Be_2(2,2)$ 中的氧原子和氮原子参加配位后引起的, 这与晶体结构分析的结果是一致的。

表 1 配合物的元素分析数据

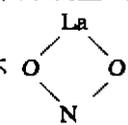
Table 1 Elemental Analysis Data of the Complexes (There are Calculated Values in Parenthesis)

complex	C(%)	H(%)	N(%)
$La(NO_3)_2Be_2(2,2)$	40.70(40.69)	5.04(4.99)	9.08(9.12)
$Ce(NO_3)_3Be_2(2,2)$	40.69(40.62)	5.32(4.98)	9.09(9.11)

2.2 配合物的结构描述

配合物的分子结构和晶胞堆积图见图 1 和图 2。各非氢原子坐标和等效温度因子列于表 2。部分键长和键角数据列于表 3。由图 1 可见中心镧离子与 3 个硝酸根的 6 个氧原子、 $Be_2(2,2)$ 的 4 个氧原子和 2 个氮原子配位, 形成配位数为 12 的配合物。这与硝酸镧与 18-冠-6 形成

的配合物类似,都形成了希土冠醚配合物配位数最高的配合物。由图 2 可见晶体中含有溶剂分子 CH₃CN。当晶体干燥失去 CH₃CN 后变成粉末。因此,不宜在干燥或空气气氛中保存。最小二

乘平面计算结果表明参与配位的 3 个硝酸根构成的 3 个四元环  ,其中仅有 1 个是共

面的,其余 2 个是非共面的。大环冠醚中的 N₂O₄ 呈船式结构。实验结果表明配位体由 (2,2), Me₂(2,2) 到 Be₂(2,2) 它们与希土离子结合时,位阻效应愈来愈明显。配位体 (2,2) 与所有镧系离子都能形成 1:1 配合物,但是 Be₂(2,2) 仅与 La³⁺ 和 Ce³⁺ 形成 1:1 配合物。从 Pr³⁺ 起生成 H₂Be₂(2,2)[Ln(NO₃)₃ · H₂O] 缔合物,其中镧系离子与 5 个硝酸根的 10 个氧原子和 1 个水分子的氧原子配位,形成配位数为 11 的配阴离子。由于这种结构上的差异,在合成反应条件下,只有 La³⁺、Ce³⁺ 与 Be₂(2,2) 能较完全地生成沉淀,而 Ce³⁺ 以后的希土元素离子却不出现沉淀,这一实验结果有可能应用于希土元素的分离。标题配合物中 La-O(NO₃) 平均键长 0.2675(4) nm, La-O(Be₂(2,2)) 平均键长为 0.2710(4) nm,后者略长于前者。La-N(Be₂(2,2)) 平均键长为 0.2934(5) nm。La³⁺ 离子与硝酸根中配位氧原子之间的距离与 12-配位镧系配阴离子 Ln(NO₃)₃⁻ 中的 Ln-O 键长是一致的^[6]。4 个 La-O(Be₂(2,2)) 键长不等而且比一般的 La-O 键长长,2 个 La-N(Be₂(2,2)) 键长也不等而且明显地比一般 La-N 键长长。这说明中心金属离子不处于配体 Be₂(2,2) 的对称位置。

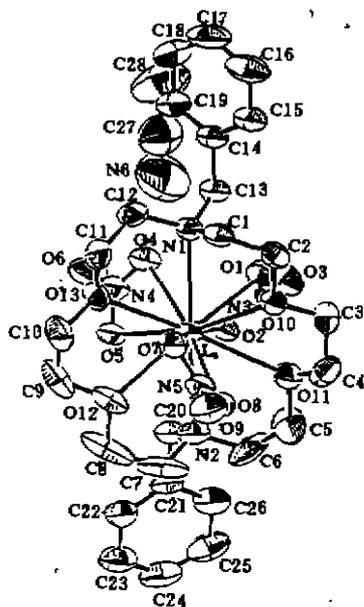


图 1 La(NO₃)₃ · C₂₈H₃₈N₂O₄ · CH₃CN 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of La(NO₃)₃ · C₂₈H₃₈N₂O₄ · CH₃CN

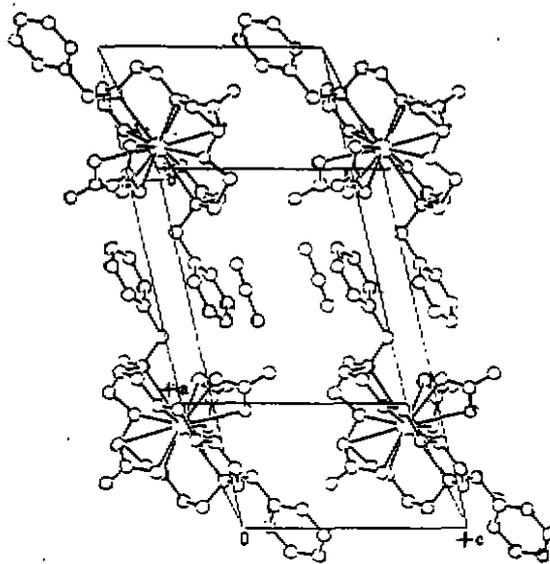


图 2 La(NO₃)₃ · C₂₈H₃₈N₂O₄ · CH₃CN 的晶胞堆积图
Fig. 2 Packing of La(NO₃)₃ · C₂₈H₃₈N₂O₄ · CH₃CN

表 2 原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{nm}^2 \times 10^3$)Table 2 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{nm}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	B_{eq}	atom	x	y	z	B_{eq}
La	1937.8(3)	2191.9(2)	-1371.3(3)	30.72(7)	C(5)	30(1)	1625(6)	310(2)	142(5)
O(1)	1332(3)	3668(2)	573(4)	38(8)	C(6)	757(7)	914(7)	320(2)	116(4)
O(2)	2215(3)	2482(2)	1664(4)	39.1(8)	C(7)	1929(8)	-83(4)	-1289(8)	73(2)
O(3)	1604(4)	3740(3)	3026(4)	52(1)	C(8)	2937(10)	-261(4)	-1943(8)	85(2)
O(4)	3636(3)	2871(2)	144(4)	42.7(9)	C(9)	3891(6)	363(4)	-3073(8)	62(2)
O(5)	3988(3)	1449(2)	113(4)	38.8(8)	C(10)	3757(6)	1069(4)	-4012(7)	57(2)
O(6)	5171(4)	2157(3)	1530(6)	67(1)	C(11)	3282(5)	2612(4)	-4064(7)	46(1)
O(7)	1210(3)	1907(2)	-4489(4)	42.9(9)	C(12)	3079(5)	3507(4)	-3083(7)	44(1)
O(8)	450(3)	1381(2)	-3195(4)	42.7(9)	C(13)	2092(5)	4549(3)	-1275(6)	38(1)
O(9)	-123(4)	1284(3)	-5652(4)	53(1)	C(14)	2219(5)	5365(3)	-1744(6)	40(1)
O(10)	21(3)	3367(2)	-2479(4)	35.3(8)	C(15)	1306(6)	5982(4)	-2459(6)	46(1)
O(11)	80(4)	2361(2)	-333(5)	49(1)	C(16)	1448(8)	6736(4)	-2869(8)	65(2)
O(12)	2888(4)	501(2)	-2581(4)	49.6(10)	C(17)	2490(10)	6877(5)	-2510(1)	81(3)
O(13)	3446(3)	1936(2)	-3127(4)	41.1(8)	C(18)	3399(8)	6282(6)	-1750(1)	85(3)
N(1)	2054(4)	3760(3)	-2470(4)	33.8(9)	C(19)	3271(6)	5518(4)	-1389(9)	62(2)
N(2)	1834(4)	680(3)	-66(6)	44(1)	C(20)	2735(5)	465(3)	1315(6)	39(1)
N(3)	1716(4)	3303(3)	1784(4)	34.7(10)	C(21)	2797(5)	-334(3)	2042(6)	38(1)
N(4)	4293(4)	2156(3)	626(5)	39(1)	C(22)	3502(5)	-1168(4)	1685(7)	47(1)
N(5)	494(4)	1518(3)	-4484(5)	37(1)	C(23)	3611(6)	-1891(4)	2417(9)	61(2)
N(6)	5790(1)	4142(8)	6940(2)	164(5)	C(24)	3013(7)	-1771(5)	3520(8)	61(2)
C(1)	1033(5)	3945(3)	-3707(6)	38(1)	C(25)	2277(7)	-956(6)	3856(7)	62(2)
C(2)	-18(5)	4114(3)	-3157(6)	41(1)	C(26)	2180(6)	-230(4)	3127(6)	51(2)
C(3)	-883(5)	3591(4)	-1714(6)	45(1)	C(27)	5982(9)	4777(9)	6810(1)	96(3)
C(4)	-970(5)	2775(5)	-1267(7)	52(2)	C(28)	6140(1)	5588(9)	6580(1)	126(4)

表 3 主要键长和键角

Table 3 Selected Bond Lengths and Angles

selected bond lengths (nm)							
La-O(1)	0.2673(3)	La-O(2)	0.2664(3)	La-O(4)	0.2664(4)	La-O(5)	0.2651(4)
La-O(7)	0.2744(4)	La-O(8)	0.2655(4)	La-O(10)	0.2682(3)	La-O(11)	0.2719(4)
La-O(12)	0.2717(4)	La-O(13)	0.2722(4)	La-N(1)	0.2925(4)	La-N(2)	0.2943(4)
selected angles (deg.)							
O(1)-La-O(2)	47.8(1)			O(8)-La-O(13)	102.5(1)		
O(1)-La-O(5)	101.3(1)			O(8)-La-N(2)	68.5(1)		
O(1)-La-O(8)	121.7(1)			O(10)-La-O(12)	129.9(1)		
O(1)-La-O(11)	64.3(1)			O(10)-La-N(1)	61.3(1)		
O(1)-La-O(13)	124.7(1)			O(11)-La-O(12)	114.2(1)		
O(1)-La-N(2)	107.0(1)			O(11)-La-N(1)	116.7(1)		
O(2)-La-O(5)	65.9(1)			O(12)-La-O(13)	61.0(1)		
O(2)-La-O(8)	123.1(1)			O(12)-La-N(2)	61.3(1)		
O(2)-La-O(11)	65.3(1)			O(13)-La-N(2)	119.9(1)		
O(2)-La-O(13)	129.5(1)			La-O(1)-N(3)	96.8(3)		
O(2)-La-N(2)	66.5(1)			La-O(4)-N(4)	97.0(3)		
O(4)-La-O(7)	126.5(1)			La-O(7)-N(5)	96.3(3)		
O(4)-La-O(10)	116.3(1)			La-O(10)-C(2)	123.1(3)		

O(4)-La-O(12)	105.7(1)	C(2)-O(10)-C(3)	109.9(4)
O(4)-La-N(1)	64.2(1)	La-O(11)-C(5)	117.9(4)
O(5)-La-O(7)	124.0(1)	La-O(12)-C(8)	121.8(4)
O(5)-La-O(10)	163.8(1)	C(8)-O(12)-C(9)	109.8(6)
O(5)-La-O(12)	64.8(1)	La-O(13)-C(11)	118.0(3)
O(5)-La-N(1)	106.6(1)	La-N(1)-C(1)	103.5(3)
O(7)-La-O(8)	46.7(1)	La-N(1)-C(13)	114.3(3)
O(7)-La-O(11)	102.9(1)	C(1)-N(1)-C(13)	111.7(4)
O(7)-La-O(13)	62.3(1)	La-N(2)-C(6)	107.4(4)
O(7)-La-N(2)	108.7(1)	La-N(2)-C(20)	113.0(3)
O(8)-La-O(11)	63.6(1)	C(6)-N(2)-C(20)	109.8(6)
O(1)-La-O(4)	66.8(1)	O(8)-La-N(1)	114.3(1)
O(1)-La-O(7)	128.6(1)	O(10)-La-O(11)	61.1(1)
O(1)-La-O(10)	65.2(1)	O(10)-La-O(13)	109.9(1)
O(1)-La-O(12)	163.4(1)	O(10)-La-N(2)	118.9(1)
O(1)-La-N(1)	69.6(1)	O(11)-La-O(13)	165.1(1)
O(2)-La-O(4)	64.4(1)	O(11)-La-N(2)	61.9(1)
O(2)-La-O(7)	168.2(1)	O(12)-La-N(1)	121.8(1)
O(2)-La-O(10)	106.6(1)	O(13)-La-N(1)	62.4(1)
O(2)-La-O(12)	115.8(1)	N(1)-La-N(2)	176.3(1)
O(2)-La-N(1)	109.8(1)	La-O(2)-N(3)	97.5(3)
O(4)-La-O(5)	47.9(1)	La-O(5)-N(4)	97.8(3)
O(4)-La-O(8)	170.9(1)	La-O(8)-N(5)	100.6(3)
O(4)-La-O(11)	125.4(1)	La-O(10)-C(3)	118.5(3)
O(4)-La-O(13)	68.6(1)	La-O(11)-C(4)	116.1(3)
O(4)-La-N(2)	113.4(1)	C(4)-O(11)-C(5)	112.9(7)
O(5)-La-O(8)	128.1(1)	La-O(12)-C(9)	116.7(3)
O(5)-La-O(11)	122.7(1)	La-O(13)-C(10)	117.6(4)
O(5)-La-O(13)	69.5(1)	C(10)-O(13)-C(11)	108.6(4)
O(5)-La-N(2)	72.4(1)	La-N(1)-C(12)	108.0(3)
O(7)-La-O(10)	65.6(1)	C(1)-N(1)-C(12)	111.2(4)
O(7)-La-O(12)	67.9(1)	C(12)-N(1)-C(13)	108.2(4)
O(7)-La-N(1)	74.9(1)	La-N(2)-C(7)	105.8(4)
O(8)-La-O(10)	68.1(1)	C(6)-N(2)-C(7)	110.2(7)
O(8)-La-O(12)	66.9(1)	C(7)-N(2)-C(20)	110.6(5)

参 考 文 献

- [1] Dereux, J. F.; Renard, A.; Duyckaerts, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 1578.
 [2] Jin, Linpei; Plancherel, D.; Bünzli, J.-C. G. *Inorg. Chem. Acta*, 1988, 144, 269.
 [3] Nicolo, F.; Plancherel, D.; Chapuis, G. et al. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 3518.
 [4] 陈朝晖、金林培、郭建权, 高等学校化学学报, 1998, 19(4), 502.
 [5] Gatto, V. J.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 8240.
 [6] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* 1976, A32, 751.

SYNTHESIS OF $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$)
AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Wang Liya Jin Linpei

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Two novel rare earth crown ether complexes $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$; $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$ = 1, 7, 10, 16-tetraoxa-4, 13-diaza-N,N'-dibenzylcyclooctadecane) were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, Raman and ^1H NMR spectral data. The crystal structure of $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ was determined by X-ray analysis. The crystal crystallizes in triclinic, space group $P\bar{1}$ with cell dimensions: $a=1.2869(4)$ nm, $b=1.5868(6)$ nm, $c=0.9147(2)$ nm; $\alpha=101.89(2)^\circ$, $\beta=105.38(2)^\circ$, $\gamma=71.96(3)^\circ$ and $Z=2$. The central lanthanum atom is bonded to 4 oxygen atoms and 2 nitrogen atoms from the crown ether, and 6 oxygen atoms of the bidentate nitrate groups, forming a complex with coordination number 12.

Keywords: rare earth complex crown ether crystal structure