# [La(CH2ClCOO)2(NO3)(phen)(H2O)], 的含成和晶体结构

朱龙观\* 谢学鹏 俞庆森

0619.33

(浙江大学化学系,杭州 310027)

合成了混合阴离子配合物[La(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(phen)(H<sub>2</sub>O)]。配合物经元素分析、IR、DTA-TG 和 UV 等表征。用 X 射线单晶结构分析解析了标题配合物的晶体结构,三斜,空间群 P Ī,晶胞参 数 为 a=10.533(2) Å, b=13.136(3) Å, c=7.776(1) Å,  $a=96.59(1)^\circ$ ,  $\beta=95.76(1)^\circ$ ,  $\gamma=108.42$ (2)°, V=1003.3(3) Å<sup>3</sup>, Z=2, Dc=1.940 g/cm<sup>3</sup>, F(000)=572,  $\mu$ (Mo Ka)=24.36 cm<sup>-1</sup>。

铜

### 关键词: 混合阴离子 配合物 晶体结构

镧系四元混合阴离子配合物的研究近来已引起不少研究者的兴趣,晶体结构的解析还不 多。我们曾解析过一个混合阴离子配合物的晶体结构<sup>[1]</sup>。Rogers 等<sup>[2]</sup>报道了二个冠醚混合阴离 子四元配合物的晶体结构。我们继续进行探索,合成了[La(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(phen)(H<sub>2</sub>O)], 配合物并解析了其晶体结构。

### 2 実验部分

1.1 试剂

La2O3 纯度大于 99.9%,其余试剂均为分析纯。

1.2 **配合物合成** 

称取 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0. 1405 g, 加入 1 ml 6 mol • L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, 在 70~80 C 蒸发至干, 加入 10 ml 乙醇; 另称取 8-羟基喹啉 0. 1728 g, Phen • H<sub>2</sub>O 0. 1112 g, 再加入 20% CH<sub>2</sub>ClCOOH 2 ml、水 2 ml、乙 醇 10 ml。混合上述二溶液,置于 20 C 的恒温箱中。一周后析出晶体产物。按化学式 La(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(phen)(H<sub>2</sub>O), 元素分析结果(括号中为计算值):C, 32. 92(32. 79%); H, 2. 36(2. 41%); N, 7. 49(7. 17%); La, 24. 35(23. 70%)。合成体系中若不加入 8-羟基喹啉, 无 产物生成。

1.3 晶体结构测定

选取无色棱柱形、尺寸大小 0.  $20 \times 0.20 \times 0.30$  mm 的单晶在 Rigaku AFC7R 衍射仪上用 MoKa 射线( $\lambda$ =0.71069Å)收集衍射强度数据,用 $\omega/2\theta$ 扫描方式。测定温度为  $20\pm1$  C,在 6 <  $2\theta$  < 50°范围内共收集 3003 个衍射点,用 2791 个独立衍射点( $R_{int}$ =0.043)。对强度数据进行线 性、LP 和经验吸收校正。结构由重原子 Patterson 法和 Fourier 合成技术解析。在差值 Fourier 图 上找到全部氢原子。非氢原子各向异性精修,氢原子包括其中但未精修。用于全矩阵最小二乘

- \* 通讯联系人。
  - 第一作者:朱龙观,男,33岁,副教授;研究方向:配合物和分子设计。

收稿日期:1997-10-13。 收修改稿日期:1998-01-18。

第4期

精修的可观察衍射点为 2700 个( $l > 3\sigma(l)$ ), 271 个可变参数, 最后的差值 Fourier 图的最大和最小峰值为 0.59 和-0.97e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>。收敛因子 R=0.023,  $R_w=0.033$ 。所有计算用 Molecular Structure Corporation 的 teXsan 晶体软件包。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 IR与UV谱

IR 谱用岛津 470 仪测定,KBr 压片。配合物中~1630 cm<sup>-1</sup>处有宽分裂峰为  $\nu_{as}$ (COO)[ $\delta_{OH}$ 、  $\nu_{C=N}$ 也在此区域,有叠合现象],1430、1406 cm<sup>-1</sup>的峰为  $\nu_{s}$ (COO)。 $\nu_{C-0}$ 在 1255 cm<sup>-1</sup>处。文献 [3]曾总结出 755 cm<sup>-1</sup>的峰来判断 COO<sup>-</sup>是双齿配位的判据(单核),标题配合物无此峰。1520 cm<sup>-1</sup>为 Phen 的  $\delta_{N-H}$ ,846、731 cm<sup>-1</sup>是  $\delta_{C-H}$ ,1463 cm<sup>-1</sup>处为  $\nu_{C=C,C=N}$ 吸收峰,420 cm<sup>-1</sup>为 Phen 的 扭环振动,866 cm<sup>-1</sup>环伸缩振动,这些峰与自由 Phen 相比均有一定的位移,表明 Phen 参与了 配位。1380 cm<sup>-1</sup>处无峰,表明无自由 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。配位 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的吸收峰出现在 1500、1336、1300、1025、 820、704 cm<sup>-1</sup>处。470 cm<sup>-1</sup>处吸收峰为 Ln - O 振动峰处<sup>[4]</sup>。Nakamoto 曾建议对于配位水最好用. 1000~800 cm<sup>-1</sup>处的峰来判断;Khan 等<sup>[5]</sup>认为 950 cm<sup>-1</sup>处的峰可提供这种判断的强力证据。 标题配合物在 940 cm<sup>-1</sup>有一吸收峰,为配位水的吸收峰。

UV 谱测定用 Buckman DU50 仪,乙醇溶 剂。UV 谱 Phen. H<sub>2</sub>O 的  $n \rightarrow \pi, \pi \rightarrow \pi$ 。跃迁峰在 261. 5 和 227. 5 nm。配合物在 261. 5、228. 5 nm 处有吸收峰。表明 La<sup>3+</sup>对 Phen 的存在状态影 响不大,这种情况对希土邻菲罗啉类配合物非 常常见<sup>[6,7]</sup>。

2.2 DTA-TG 谱

用 Rigaku 8150 型热分析仪分析,分析温 度为室温→700℃,氩气气氛,参比 a-Al₂O₃,升 温速度为10℃/min。82~106℃时失去一份水, 失重 2.4%,计算值为 3.1%;161~193℃时有 失重台阶,失重 4.0%;219~249℃有较大失 重,失重 20.0%;249~349℃失重趋缓;349~ 440℃时有较大失重;440℃以后缓慢失重。到 700℃,最后残余量为 46.0%,基本为 LaCl₃(计 算值为 42.0%)。DTA 线,324℃时有一吸热 峰;345.6℃、488℃时有二个放热峰。

2.3 晶体结构描述

经验式 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>La, 式量 586.11, 无



图 1 标题配合物分子结构图 Fig. 1 Crystal structure of the title complex

色棱柱形,三斜,空间群  $P_1$ ,晶胞参数为 a=10.533(2)Å, b=13.136(3)Å, c=7.776(1)Å,  $a=96.59(1)^\circ$ ,  $\beta=95.76(1)^\circ$ ,  $\gamma=108.42(2)^\circ$ , V=1003.3(3)Å<sup>3</sup>, Z=2, Dc=1.940 g/cm<sup>3</sup>, F(000)=572,  $\mu(MoKa)=24.36$  cm<sup>-1</sup>。晶体结构见 Fig. 1。四个一氯醋酸根是桥式双配,NO<sub>3</sub><sup>--</sup> 为双配,水参与配位,La<sup>3+</sup>配位数为 9。晶体的非氢原子坐标、热参数见表 1,选择键长、键角见

表 2、3。La、O<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、N<sub>1</sub>成一平面,O<sub>6</sub>、O<sub>7</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>16</sub>以及 O<sub>4</sub>、O<sub>5</sub>、C<sub>13</sub>、C<sub>14</sub>各成一平面,N<sub>1</sub>、 N<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>为一平面。La-O<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>CICOO)键长稍短为 2.462Å,其余三个 La-O(CH<sub>2</sub>CICOO)键长接近,分别为 La-O<sub>4</sub> 2.492Å, La-O<sub>5</sub> 2.507Å, La-O<sub>7</sub> 2.508Å。La-O(H<sub>2</sub>O)键长为 2.564Å。在配合物[La(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(12-C-4)]Cl<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN<sup>[2]</sup>中 La-O(H<sub>2</sub>O)平均键长为 2.56Å,[La(CCl<sub>3</sub>COO)•bipy•H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub><sup>[9]</sup>中 La-O(H<sub>2</sub>O)为 2.550Å。La-O (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)键长为 2.630 和 2.690Å(La-O<sub>1</sub>, La-O<sub>2</sub>)。在[La(NO<sub>3</sub>)(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]•(B-15-C-5)<sup>[8]</sup>中 La•O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)平均键长为 2.62Å, 在[La(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(12-C-4)]Cl<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN<sup>[2]</sup>中平均为 2.60Å, 在[LaCl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(12-C-4)]<sub>2</sub><sup>[2]</sup>中平均为 2.642 和 2.556Å 二类,在[LaCl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(18-C-6)]<sup>[2]</sup>中平 均为 2.60Å,可见标题配合物的La-O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)键长是迄今报道的几个晶体中最长的。La-N 键 长为 2.72Å,在I中为 2.688Å。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>中N<sub>3</sub>-O<sub>1</sub>、N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>分别为 1.250Å, N<sub>3</sub>-O<sub>3</sub>为 1.239Å, 由 于 O<sub>1</sub> 和 O<sub>2</sub> 参与配位,使 N<sub>3</sub>-O<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)的键长比 N<sub>3</sub>-O<sub>3</sub> 键长稍长。

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Non-hydrogen Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

atom	x	y	z	Ueq	atom	x	ÿ	z	U eq
La	0.06191(2)	0.14307(1)	-0.24364(2	)1.724(6)	C(2)	0.4502(4)	0. 4725(3)	-0.2734(7)	4.6(1)
<b>Cl</b> (1)	0.3833(1)	-0.12675(8)	-0.0181(1)	3. 46(2)	C(3)	0.4020(4)	0.5558(3)	-0.2825(6)	4.0(1)
CI(2) -	-0.5184(1)	-0.15810(10)	-0.4888(2)	4.05(2)	C(4)	0.2638(4)	0.5371(3)	-0.2775(5)	3.14(9)
0(1)	0.1180(3)	0.2601(2)	0.0694(3)	3. 33(6)	C(5)	0.2061(4)	0.6217(3)	-0.2838(6)	3.61(9)
0(2)	0.2684(3)	0.1876(2)	0.0176(3)	3.35(6)	C(6)	0.0748(4)	0.6030(3)	-0.2718(6)	3.9(1)
0(3)	0.2819(3)	0.2795(3)	0.2744(4)	4.13(7)	C(7)	-0.0126(4)	0. 4979(3)	-0.2540(5)	2.86(8)
0(4)	0.0777(2)	-0.0320(2)	-0.1669(3)	2.38(5)	C(8)	-0.1471(4)	0. 4763(3)	-0.2381(6)	3.64(10)
0(5)	0.1332(2)	-0.0940(2)	0.0738(3)	2.61(5)	C(9)	-0.2265(4)	0.3733(3)	-0.2260(6)	3.64(10)
0(6) -	-0.1357(2)	0.0129(2)	-0.4375(3)	2.98(6)	C(10)	-0.1679(4)	0,2918(3)	-0.2284(5)	2.96(9)
0(7) -	-0.2655(2)	-0.1271(2)	-0.6289(3)	2.69(5)	<b>C</b> (11)	0.0412(4)	0.4119(3)	-0.2513(4)	2.20(7)
0(8)	0.0446(2)	0.1969(2)	-0.5496(3)	2.70(5)	C(12)	0.1820(3)	0.4322(3)	-0.2606(4)	2.19(7)
N(1)	0.2317(3)	0.3487(2)	-0.2528(4)	2. 40(6)	C(13)	0.1554(3)	-0.0649(2)	-0.0696(4)	1.87(7)
N(2) -	-0.0386(3)	0.3090(2)	-0.2405(4)	2.24(6)	C(14)	0.2848(4)	-0.0655(3)	-0.1392(5)	3.05(8)
N(3)	0.2248(3)	0.2435(2)	0.1222(4)	2. 54(7)	C(15)	-0.2467(3)	-0.0596(3)	-0.4941(4)	2.04(7)
C(1)	0.3639(4)	0.3702(3)	-0.2584(6)	3. 41(9)	C(16)	-0.3581(4)	-0.0649(3)	-0.3875(5)	2.92(8)

## 表 2 晶体结构的主要键长

Table 2 Selec	ted Bond	Lengths	(Å)
---------------	----------	---------	-----

La-O(1)	2. 630(3)	La-O(7) •	2. 508(2)	Cl(2)-C(16)	1.782(4)	O(5)-C(13)	1.240(4)
La-O(2)	2. 690(3)	La-O(8)	2.564(2)	O(1)-N(3)	1.25(4)	O(6)-C(15)	1.251(4)
La-0(4)	2. 492(2)	La-N(1)	2.741(3)	O(2)-N(3)	1.250(4)	O(7)-C(15)	1.248(4)
La-O(5)*	2.507(2)	La-N(2)	2.707(3)	O(3)-N(3)	1.239(4)		
La-O(6)	2.462(2)	Cl(1)-C(14)	1.765(4)	O(4)-C(13)	1.266(4)		

\* symmetry code: -x, -y, -z

	表 3 晶体结构的主要键角					
		Table 3 Selected Bo	ond Angles (°)			
O(1)-La-O(2)	47.38(8)	0(1)-La-N(2)	69.12(8)	La-O(6)-C(15)	163.2(2)	
0(1)-La-0(5) •	67.74(8)	0(2)-La-0(5)*	99.81(8)	La-O(7) -C(15)	118.0(2)	
0(1)-La-0(7)*	114. 18(8)	0(2)-La-0(7)*	71.22(8)	La-N(1)-C(1)	122. 0(2)	
0(1)-La-N(1)	69.79(9)	O(2)-La-N(1)	72.94(8)	La-N(1)-C(12)	120. 5(2)	
O(2)-La-O(4)	71.65(8)	0(4)-La-0(5)*	81.13(8)	La-N(2)-C(10)	120.2(2)	
O(2)-La-O(6)	150.74(8)	0(4)-La-0(7)*	76.50(8)	La-N(2)-C(11)	121. 5(2)	
O(2)-La-O(8)	133.14(8)	O(4)-La-N(1)	138. 42(8)	O(1)-N(3)-O(2)	117.5(3)	
O(2)-La-N(2)	110.75(8)	'O(5)*-La-O(6)	71.40(8)	O(1)-N(3)-O(3)	120.3(3)	
O(4)-La-O(6)	79.34(8)	O(5)*-La-O(8)	123. 54(8)	O(2)-N(3)-O(3)	122.1(3)	
O(4)-La-O(8)	127.30(8)	O(5)*-La-N(2)	74.44(8)	Ò(4)-C(13)-O(5)	124. 9(3)	
O(4)-La-N(2)	155. 52(8)	0(6)-La-0(8)	69.09(7)	O(4)-C(13)-C(14)	115.0(3)	
O(5)*-La-O(7)*	157.54(8)	O(6)-La-N(2)	94.07(8)	O(5)-C(13)-C(14)	120.1(3)	
O(5)*-La-N(1)	126. 18(8)	0(7) • -La-N(1)	72.00(8)	CI(1)-C(14)-C(13)	115.1(2)	
O(6)-La-O(7)	106.03(8)	0(8)-La-N(1)	67.60(8)	O(6)-C(15)-O(7)	123. 4(3)	
O(6)-La-N(1)	135. 14(8)	N(1)-La-N(2)	60.41(8)	O(6)-C(15)-C(16)	116.3(3)	
0(7)*-La-0(8)	73.33(8)	La-0(1)-N(3)	99.0(2)	O(7)-C(15)-C(16)	120.3(3)	
O(1)-La-O(4)	100.34(8)	La-O(2)-N(3)	96.0(2)	Cl(2)-C(16)-C(15)	114.0(3)	
O(1)-La-O(6)	138.61(8)	La-O(4)-C(13)	138.6(2)			
O(1)-La-O(8)	131.25(8)	La-O(5) * -C(13)	137.8(2)			

" symmetry code: -x, -y, -z

#### 参考文献

[1] Dong Nan; Zhu, Longguan; Xu Cheng Chinese J. Struct. Chem., 1993, 12(2), 133.

.

- [2] Rogers, R. D.; Rollins, A. N. Inorg. Chim. Acta, 1995,230,177.
- [3] 王君瑞、董 南,中国稀土学报,1991,9(4),363.
- [4] 王积涛、周晓欣, 无机化学学报, 1989, 5(1), 102.
- [5] Khan, A. A.; Iftikhar, K. Polyhedron, 1994, 13(23), 3199.
- [6] 王流芳、吴集贵等,无机化学学报,1990,8(2),141.
- [7] 王流芳、吴集贵等,高等学校化学学报,1988,9(6),535.
- [8] 朱文祥、杨瑞娜等,结构化学,1990,9(4),286.
- [9] 成义祥、董南等, 无机化学学报, 1994, 10(3), 247.

[10]Pauling, L. 化学键本质,上海:上海科技出版社,1968,335.

# SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF LANTHANIDE $[La(CH_2ClCOO)_2(NO_3)(phen)(H_2O)]_n$

Zhu Longguan Xie Xuepeng Yu Qingsen (Department of Chemistry, Zhe jiang University, Hangzhou 310027)

We synthesized new mixed anion complex of lanthanide  $[La(CH_2CICOO)_2(NO_3)(phen)(H_2O)]_n$ and characterized by elemental anlysis, IR, DTA-TG and UV. The crystal structure of the title complex was determined by X-ray single crystal diffraction method and the crystal parameters are as follows: triclinic, space group  $P\overline{1}$ , a=10.533(2)Å, b=13.136(3)Å, c=7.776(1)Å, a=96.59 $(1)^\circ$ ,  $\beta=95.76(1)^\circ$ ,  $\gamma=108.42(2)^\circ$ , V=1003.3(3)Å<sup>3</sup>, Z=2, Dc=1.940 g/cm<sup>3</sup>, F(000)=572,  $\mu(MoKa)=24.36$  cm<sup>-1</sup>.

Keywords: mixed anion complex crystal structure