

研究简报

C614.332

镧系四元混合阴离子配合物 $[\text{Ce}(\text{p-MBA})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2$
的合成和晶体结构

咸春颖* 朱龙观** 俞庆森

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

钵 钵

关键词: 混合阴离子 晶体结构 配合物 四元

分类号: O614.12

MBA phen

镧系杂环胺三元配合物从60年代起至今已有丰富研究,而镧系四元混合阴离子配合物近来引起了一些研究者关注。镧系元素与苯甲酸及其衍生物和邻菲罗啉(phen)形成的混配配合物具有多种形式的分子构型及配位多面体,结构变化甚多,它们的四元配合物的结构变化则更加丰富,因此此类配合物能为我们提供更多的信息。由于该类配合物有二个含芳香环的配体,因此配合物中可以考察芳环堆积效应。我们探索合成了新的配合物 $[\text{Ce}(\text{p-MBA})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2$,并解析了配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 配合物合成

称取邻菲罗啉 0.1023 g, 8-羟基喹啉 0.1534 g, p-MBA 0.7013 g, 加入 10 mL 无水乙醇溶解。另称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4264 g, 加入 4 mL H_2O , 10 mL 无水乙醇溶解。混合上述二溶液, 室温下放置, 约一周后析出晶体产物。元素分析结果为: C, 51.60%; H, 3.40%; N, 6.38%; Ce, 21.48%; 按 $\text{Ce}(\text{p-MBA})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})$ 化学式, 计算值为: C, 51.53%; H, 3.40%; N, 6.44%; Ce, 21.48%。

1.2 $[\text{Ce}(\text{p-MBA})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2$ 晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.30 mm 黄色棱柱形单晶, 在 Rigaku AFC7R 衍射仪上用石墨单色器化 Mo-K α 射线 ($\lambda = 0.071069$ nm), 以 ω - 2θ 扫描方式在 $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内共收集衍射点 4494 个, 独立衍射点 4216 个 ($R_{\text{int}} = 0.049$), 其中, 可观测衍射点 4021 个 [$I > 3.00\sigma(I)$]. 测定温度 $293 \pm 1\text{K}$. 衍射数据经衰减(衰减-0.43%)、 L_p 吸收和第二消光(系数为 $1.62219\text{e}-07$)校正。重原子用 Patterson 法定出坐标。对结构进行全矩阵最小二乘法精修, 其中非氢原子进行了各向异性精修, 氢原子包括其中但不精修。收敛因子 $R = 0.027$, $R_w = 0.037$, S

收稿日期: 1999-01-15。 收修改稿日期: 1999-04-02。

* 通讯联系人。

** 现在日本京都大学合成化学和生物化学系。

第一作者: 咸春颖, 女, 27岁, 博士, 研究方向, 配位化学和电化学。

$=1.86$, $(I/\sigma)_{max}=0.03$ 。所有计算用 Molecular Structure Corporation 的 TEXSAN 晶体软件包进行。

2 结果与讨论

2.1 IR 谱

IR 谱用岛津 470 仪测定, KBr 压片。对比标题配合物与配体 *p*-MBA 的 IR 谱图, 发现配合物中原 *p*-MBA 的羧基 $\nu_{C=O}$ 振动峰 (1667 cm^{-1}) 消失, 出现 2 个新的特征峰, 分别对应于 $\nu_{as(C=O)}=1553\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_{s(C=O)}=1396\text{ cm}^{-1}$, 表明 *p*-MBA 已参与配位。配合物中 1512 cm^{-1} 吸收峰为 phen 的 δ_{N-H} , 732 cm^{-1} 、 846 cm^{-1} 是 δ_{C-H} , 861 cm^{-1} 是环伸缩振动, 这些峰与自由 phen 相比, 均有一定位移^[1]。 1460 cm^{-1} 附近的 $\nu_{C=C, C=N}$ 吸收峰与配位 NO_3^- 在 1470 cm^{-1} 处的峰部分重叠, 但与自由 phen 相比 (1430 cm^{-1}) 也发生蓝移。这些信息表明 phen 参与了配位。配合物中在 1470 cm^{-1} 、 1288 cm^{-1} 、 1025 cm^{-1} 、 817 cm^{-1} 处的吸收峰为配位 NO_3^- 引起, 1380 cm^{-1} 处无峰, 表明无自由 NO_3^- 存在, 即 NO_3^- 参与配位。

2.2 晶体结构描述

配合物分子式为 $[\text{Ce}(\textit{p}\text{-MBA})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2$, 晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a=1.1027(4)\text{ nm}$, $b=1.2511(5)\text{ nm}$, $c=1.0633(3)\text{ nm}$, $\alpha=106.90(3)^\circ$, $\beta=96.73(3)^\circ$, $\gamma=86.85(3)^\circ$, $V=1.3937(9)\text{ nm}^3$, $D_c=1.555\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=1$, $F(000)=650.00$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=16.82\text{ cm}^{-1}$ 。分子结构见图 1, 非氢原子坐标及热参数, 主要键长和键角列于表 1 和表 2。

配合物呈双核结构, Ce^{3+} 为 9 配位。*p*-MBA 呈二种配位方式, 二个是桥式双齿配位, 另二个是桥式三齿配位。 Ce^{3+} 与 *p*-MBA 中氧的键长有三类, $\text{Ce}-\text{O}(3)$ 、 $\text{Ce}-\text{O}(4^*)$ 平均为 0.2429 nm , $\text{Ce}-\text{O}(1)$ 、 $\text{Ce}-\text{O}(2)$ 键长平均为 0.2487 nm , $\text{Ce}-\text{O}(1^*)$ 为 0.2696 nm ; $\text{Ce}-\text{N}(\text{phen})$ 键长平均为 0.2673 nm ; $\text{Ce}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 键长平均为 0.2574 nm 。与我们已报道的配合物 $[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2$ 相比^[2], 标题配合物中相应的键长几乎全部要缩短, 联系到配合物中同一侧二个 *p*-MBA 中苯环构成的平面相互间成 60.74° , 即有部分重叠, 因此可以推断配合物中存在一定的分子内芳环堆积作用^[3], 使配合物稳定性增加^[4]; 而 $[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2$ 中无芳环堆积作用。硝酸盐中 NO_3^- 一般都为平面型结构, 氧原子对称地配置在等边三角形顶点上^[5], N-O 距离为 0.121 nm ; 标题配合物中 NO_3^- 的 $\text{N}(3)-\text{O}(5)$ 、 $\text{N}(3)-\text{O}(6)$ 和 $\text{N}(3)-\text{O}(7)$ 键长分别为

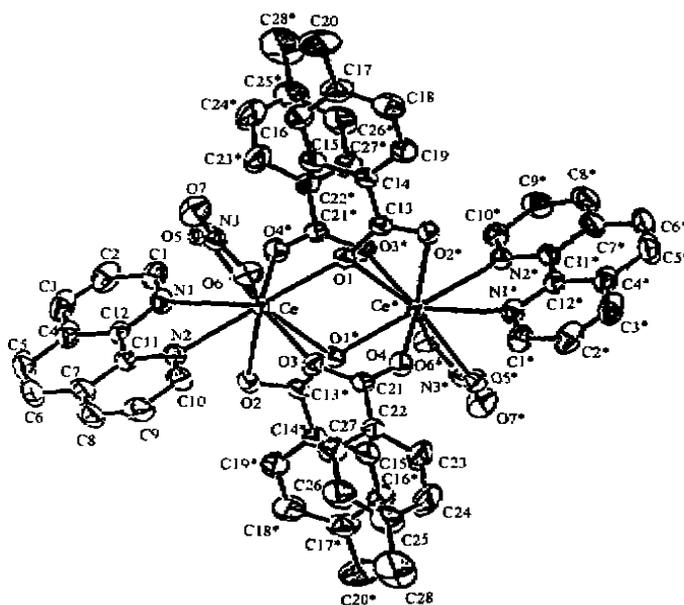


图 1 标题配合物分子结构图

Fig. 1 Crystal structure of title complex

0.1274 nm、0.1262 nm 和 0.1222 nm, 表明 NO₃⁻ 与 Ce³⁺ 配位后对其影响很大, 但 O(5)、O(6)、O(7) 和 N(3) 仍在一个平面上。标准 N=O 和 N-O 键长为 0.120 nm 和 0.140 nm^[5], 因此配合物中 N(3)-O(7) 键呈双键性质, N(3)-O(5)、N(3)-O(6) 介于单键和双键之间。phen 处于空间空旷一侧, 使配合物十分稳定。

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Non-hydrogen Positional Parameters and their Thermal Parameter (nm² × 10⁻³)

| atom | x | y | z | B _{eq} | atom | x | y | z | B _{eq} |
|------|------------|------------|------------|-----------------|-------|-----------|------------|------------|-----------------|
| Ce | 0.15149(2) | 0.00753(1) | 0.12710(2) | 2.461(6) | C(10) | 0.4314(4) | -0.1440(3) | 0.1192(4) | 4.00(9) |
| O(1) | 0.0512(2) | 0.1114(2) | -0.0230(2) | 3.30(5) | C(11) | 0.3729(3) | -0.1034(3) | 0.3298(4) | 3.45(8) |
| O(2) | 0.0764(3) | -0.1630(2) | 0.1693(2) | 3.97(6) | C(12) | 0.3915(3) | -0.0455(3) | 0.4237(3) | 3.51(8) |
| O(3) | 0.17993(2) | -0.1199(2) | -0.0899(2) | 3.64(6) | C(13) | 0.0145(3) | 0.1828(3) | -0.0843(3) | 3.01(7) |
| O(4) | 0.0126(2) | -0.1235(2) | -0.2318(2) | 3.87(6) | C(14) | 0.0793(3) | 0.2902(3) | -0.0546(4) | 3.41(8) |
| O(5) | 0.2889(3) | 0.1717(2) | 0.2459(3) | 3.99(6) | C(15) | 0.1523(4) | 0.3296(3) | 0.0619(4) | 4.8(1) |
| O(6) | 0.3346(3) | 0.0847(2) | 0.0495(3) | 4.35(6) | C(16) | 0.2134(5) | 0.4296(4) | 0.0876(5) | 6.3(1) |
| O(7) | 0.4407(3) | 0.2273(3) | 0.1696(3) | 6.04(9) | C(17) | 0.2027(5) | 0.4902(4) | -0.0016(6) | 5.8(1) |
| N(1) | 0.1979(3) | 0.0167(3) | 0.3839(3) | 3.58(7) | C(18) | 0.1281(5) | 0.4516(4) | -0.1163(5) | 6.5(1) |
| N(2) | 0.3527(3) | -0.0942(2) | 0.2032(3) | 3.39(7) | C(19) | 0.0658(5) | 0.3521(3) | -0.1442(4) | 5.2(1) |
| N(3) | 0.3577(3) | 0.1624(3) | 0.1548(4) | 4.09(8) | C(20) | 0.2688(7) | 0.6003(5) | 0.0322(8) | 9.2(2) |
| C(1) | 0.1260(4) | 0.0729(4) | 0.4732(4) | 4.4(1) | C(21) | 0.1147(3) | -0.1629(3) | -0.1972(3) | 3.09(8) |
| C(2) | 0.1406(5) | 0.0710(4) | 0.6058(4) | 5.5(1) | C(22) | 0.1634(4) | -0.2654(3) | -0.2893(3) | 3.64(8) |
| C(3) | 0.2335(5) | 0.0098(4) | 0.6457(4) | 5.6(1) | C(23) | 0.0932(6) | -0.3243(4) | -0.4010(5) | 7.6(1) |
| C(4) | 0.3127(4) | -0.0505(4) | 0.5561(4) | 4.5(1) | C(24) | 0.1401(8) | -0.4210(5) | -0.4827(6) | 10.9(2) |
| C(5) | 0.4134(5) | -0.1162(5) | 0.5916(5) | 6.0(1) | C(25) | 0.2555(7) | -0.4605(5) | -0.4560(6) | 8.9(2) |
| C(6) | 0.4884(5) | -0.1711(4) | 0.5038(6) | 9.1(1) | C(26) | 0.3235(5) | -0.4016(4) | -0.3462(5) | 7.0(1) |
| C(7) | 0.4730(4) | -0.1672(3) | 0.3681(5) | 4.6(1) | C(27) | 0.2785(4) | -0.3055(4) | -0.2631(4) | 4.8(1) |
| C(8) | 0.5506(4) | -0.2196(4) | 0.2750(5) | 5.3(1) | C(28) | 0.302(1) | -0.5701(7) | -0.5473(8) | 17.7(4) |
| C(9) | 0.5320(4) | -0.2080(4) | 0.1507(4) | 5.3(1) | | | | | |

表 2 晶体结构的主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles (°)

| bond | dist. | bond | dist. | bond | dist. | bond | dist. |
|---------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|---------------|-----------|
| Ce-O(1) | 0.2467(2) | Ce-O(5) | 0.2549(3) | O(2)-C(13) | 0.1252(4) | O(7)-N(3) | 0.1222(4) |
| Ce-O(1*) | 0.2696(3) | Ce-O(6) | 0.2599(3) | O(3)-C(21) | 0.1262(4) | N(1)-C(1) | 0.1324(5) |
| Ce-O(2) | 0.2506(3) | Ce-N(1) | 0.2688(3) | O(4)-C(21) | 0.1262(4) | N(1)-C(12) | 0.1361(5) |
| Ce-O(3) | 0.2436(2) | Ce-N(2) | 0.2658(3) | O(5)-N(3) | 0.1274(4) | N(2)-C(10) | 0.1318(5) |
| Ce-O(4*) | 0.2422(3) | O(1)-C(13) | 0.1276(4) | O(6)-N(3) | 0.1262(4) | N(2)-C(11) | 0.1376(4) |
| angle | (°) | angle | (°) | angle | (°) | angle | (°) |
| O(1)-Ce-O(1*) | 77.85(8) | O(2)-Ce-N(1) | 69.04(9) | O(1*)-Ce-O(4*) | 75.53(8) | O(4*)-Ce-O(6) | 123.89(9) |
| O(1)-Ce-O(2) | 127.45(8) | O(2)-Ce-N(2) | 75.50(9) | O(1*)-Ce-O(5) | 160.68(9) | O(4*)-Ce-N(1) | 75.47(9) |
| O(1)-Ce-O(3) | 77.69(8) | O(3)-Ce-O(4*) | 136.73(8) | O(1*)-Ce-O(6) | 139.42(8) | O(4*)-Ce-N(2) | 136.97(9) |
| O(1)-Ce-O(4*) | 70.98(9) | O(3)-Ce-O(5) | 124.25(9) | O(1*)-Ce-N(1) | 109.27(8) | O(5)-Ce-O(6) | 49.59(9) |
| O(1)-Ce-O(5) | 91.04(8) | O(3)-Ce-O(6) | 74.75(9) | O(1*)-Ce-N(2) | 119.70(8) | O(5)-Ce-N(1) | 70.45(9) |
| O(1)-Ce-N(1) | 142.64(9) | O(3)-Ce-N(1) | 139.59(9) | O(2)-Ce-O(3) | 83.56(9) | O(5)-Ce-N(2) | 77.84(9) |
| O(1)-Ce-N(2) | 147.55(9) | O(3)-Ce-N(2) | 83.62(9) | O(2)-Ce-O(4*) | 92.33(9) | O(6)-Ce-N(1) | 110.13(9) |
| O(1*)-Ce-O(2) | 49.61(8) | O(6)-N(3)-O(7) | 122.4(4) | O(2)-Ce-O(5) | 138.5(8) | O(6)-Ce-N(2) | 72.71(9) |
| O(1*)-Ce-O(3) | 69.18(8) | O(4*)-Ce-O(5) | 85.96(9) | O(2)-Ce-O(6) | 143.08(9) | N(1)-Ce-N(2) | 61.58(9) |

按有效离子半径与配位数的关系^[6], Ce-O、Ce-N 有效离子半径之和分别如下, 氧二配位:

Ce-O 为 0.2546 nm; 氧三配位; Ce-O 为 0.2556 nm; Ce-N 为 0.2656 nm。与标题配合物比较 Ce-O(1^{*}) 键长大于有效离子半径之和, 表明该键结合较弱。

由于甲基苯甲酸根呈桥联方式配位而使标题配合物形成双核结构。通常情况下, 双(多)核配合物能否形成, 关键在于阴离子配体和中性配体的种类与数量, 而与中心离子无关。配合物中必须有以桥联方式配位的配体存在(通常为羧酸根离子), 同时还要综合考虑配位空间和配位数。稀土离子最常见的配位数是 8, 其次是 9, 所含配体较多, 若配合物中大分子中性配体的数目不止一个, 为减少空间阻碍, 一般倾向于形成单核配合物^[7,8]。与 bipy 相比, phen 更易形成单核分子, 这可能是由于 phen 刚性较强的缘故^[9]。

参 考 文 献

- [1] ZHU Long-Guang(朱龙观), XIE Xue-Peng(谢学鹏), YU Qing-Sen(俞庆森) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1998, 14(4), 418.
- [2] ZHU Long-Guang(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森), XIE Xue-Peng(谢学鹏) *Jieyou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, 1998, 17(4), 281.
- [3] Masuda H., Sugimori T., Odani A. et al *Inorg. Chim. Acta*, 1981, 180, 73.
- [4] Yamauchi O., Odani A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5938.
- [5] Pauling L., translated by LU Jia-Xi(卢嘉锡) *The Nature of Chemical Bond (化学键的性质)*, Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1986.
- [6] Shannon R. D. *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751.
- [7] WANG Jun-Rui(王君瑞), DONG Nan(董南), WU Guang(吴光) et al *Gaodeng Xuetiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, 1991, 12(10), 1284.
- [8] CHENG Yi-Xiang(成义祥), LU Wei-Min(陆维敏), DONG Nan(董南) et al *Gaodeng Xuetiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, 1993, 14(10), 1487.
- [9] ZHANG Ying(张颖), JIN Lin-Pei(金林培), LU Shao-Zhen(吕少哲) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1997, 13(3), 280.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF MIXED ANION COMPLEX OF LANTHANIDE [Ce(*p*-CH₃C₆H₄COO)₂(NO₃)(phen)]₂

XIAN Chun-Ying ZHU Long-Guan YU Qing-Sen
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

We synthesized new mixed anion complex of lanthanide [Ce(*p*-MBA)₂(NO₃)(phen)]₂ in slightly acidic solution of ethanol and determined the single crystal structure. The title complex is triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=1.1027(4)$ nm, $b=1.2511(5)$ nm, $c=1.0633(3)$ nm, $\alpha=106.90(3)^\circ$, $\beta=96.73(3)^\circ$, $\gamma=86.85(3)^\circ$, $V=1.3937(9)$ nm³, $D_c=1.555$ g·cm⁻³, $Z=1$, $F(000)=650.00$ and $\mu(\text{MoK}\alpha)=16.82$ cm⁻¹. The four *p*-MBA ligands have two kinds of coordination modes and the coordination number of the Ce³⁺ is nine. There is some aromatic-stacking interaction in the benzene rings of two *p*-MBA ligands.

Keywords: mixed anions crystal structure complex