

## 研究简报

# 配合物 $[\text{La}(\text{pic})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 的合成及晶体结构

梁福沛 胡瑞祥 潘恩霆 唐献兰 梁 宏\*

(广西师范大学化学系, 桂林 541004)

周朝晖

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 镧 苦味酸盐 邻菲咯啉 配合物 晶体结构

分类号: O614.33

随着稀土的广泛应用, 稀土多元配合物结构研究逐渐成为一个使人感兴趣的课题<sup>[1~6]</sup>。对包含双齿杂环胺配体的稀土多元配合物研究开展较早, 倪兆艾等对邻菲咯啉—苦味酸阴离子体系萃取稀土元素进行了系统研究<sup>[6]</sup>; 朱龙观等合成镧系邻菲咯啉四元混合阴离子配合物并对晶体结构进行了分析<sup>[1, 2]</sup>; 张仲生等对 $[\text{Gd}(\text{NA})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NA}$  = 烟酸,  $\text{Phen}$  = 邻菲咯啉)的结构进行了研究<sup>[3]</sup>。本文用苦味酸镧与邻菲咯啉在有机溶剂中反应得到了镧配合物, 培养出单晶并对其结构进行研究。

## 1 实 验

### 1.1 配合物的合成

苦味酸镧依文献<sup>[7]</sup>制备。按 1:2 摩尔比称取适量的苦味酸镧和邻菲咯啉, 分别溶于乙醇中, 搅拌下将邻菲咯啉溶液滴入苦味酸镧溶液中, 即有沉淀产生。沉淀经过滤、洗涤后溶解于乙腈, 室温放置, 自然挥发得到晶体。

### 1.2 晶体结构测定

将  $0.20 \times 0.20 \times 0.02\text{mm}$  的黄色晶体密封于毛细管中置于 Enraf Nonius CAD4 衍射仪上, 使用单色化  $\text{MoK}\alpha$  射线和  $\omega/2\theta$  扫描方式收集衍射强度数据, 收集  $1^\circ < \theta < 26^\circ$  范围内的独立衍射点 9192 个, 其中  $I > 3\sigma(I)$  的独立衍射点 6366 个, 衍射强度经  $L_p$  校正。晶体结构采用 patterson 法定出 La 原子位置, 其它非氢原子经 Fourier 合成得到。结构经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子  $R = 0.0529$ ,  $R_w = 0.0589$   $\{W^{-1} = [\sigma(F_o)^2 + 0.0004(F)^2 + 1]\}$ 。最终差值电子密度图上最高峰为  $2.049 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。由于含有乙腈溶剂分子, 晶体在收集数据过程中有明显衰减(约 1.5%)。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 1999 06 08。修改稿日期: 1999 07 27。

广西壮族自治区自然科学基金资助项目(No. 桂自 9912044)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 梁福沛, 男, 36 岁, 副教授, 现在瑞士苏黎世大学攻读博士学位; 研究方向: 配位化学。

2.1 配合物的组成

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Positional and Thermal Parameters with ESD

| atom | x          | y          | z          | B/ $\text{\AA}^2$ | atom | x         | y          | z          | B/ $\text{\AA}^2$ |
|------|------------|------------|------------|-------------------|------|-----------|------------|------------|-------------------|
| La1  | 0.85325(2) | 0.01691(3) | 0.22623(2) | 2.382(6)          | O1   | 0.7378(3) | 0.0482(4)  | 0.1188(3)  | 4.1(1)            |
| O2   | 0.7975(3)  | -0.1140(3) | 0.1742(3)  | 3.5(1)            | O3   | 0.9238(3) | -0.0865(3) | 0.3235(3)  | 3.6(1)            |
| O4   | 0.7451(3)  | -0.0474(4) | 0.2884(3)  | 4.6(1)            | O5   | 0.9698(3) | -0.0765(3) | 0.1918(3)  | 3.9(1)            |
| O7   | 0.7027(4)  | 0.1153(5)  | 0.2414(4)  | 6.2(2)            | O8   | 0.5806(4) | 0.1569(5)  | 0.2284(4)  | 7.3(2)            |
| O9   | 0.3940(4)  | 0.2050(6)  | -0.0182(5) | 8.6(2)            | O10  | 0.4079(4) | 0.1404(6)  | -0.1195(4) | 8.9(2)            |
| O11  | 0.6688(5)  | 0.0129(5)  | -0.1058(4) | 7.4(2)            | O12  | 0.7099(5) | -0.0636(4) | -0.0033(4) | 7.0(2)            |
| O13  | 0.8682(4)  | -0.2202(4) | 0.0896(3)  | 5.9(2)            | O14  | 0.7700(4) | -0.3027(4) | 0.0336(3)  | 5.5(2)            |
| O15  | 0.6633(4)  | -0.4145(5) | 0.3216(4)  | 7.0(2)            | O16  | 0.7224(6) | -0.4781(5) | 0.2453(5)  | 11.0(3)           |
| O17  | 0.6778(4)  | -0.1258(5) | 0.3453(4)  | 6.6(2)            | O18  | 0.9300(7) | -0.1324(7) | 0.4748(5)  | 12.2(3)           |
| O19  | 0.8478(6)  | -0.212(1)  | 0.4502(6)  | 24.0(6)           | O20  | 1.0080(6) | -0.4489(5) | 0.2484(5)  | 8.8(3)            |
| O21  | 0.9841(5)  | -0.4670(4) | 0.3597(5)  | 10.2(2)           | O22  | 1.0488(3) | -0.1741(4) | 0.1742(3)  | 4.8(1)            |
| N1   | 0.8621(3)  | 0.0930(4)  | 0.3610(3)  | 3.1(1)            | N2   | 0.8557(4) | 0.1838(4)  | 0.2288(3)  | 3.2(1)            |
| N3   | 1.0036(3)  | 0.0791(4)  | 0.2716(3)  | 3.1(1)            | N4   | 0.9195(4) | 0.0656(4)  | 0.1155(3)  | 3.4(1)            |
| N5   | 0.6331(4)  | 0.1286(5)  | 0.2009(4)  | 4.7(2)            | N6   | 0.4320(4) | 0.1593(6)  | -0.0511(5) | 6.9(2)            |
| N7   | 0.6737(5)  | -0.0029(4) | -0.0374(4) | 5.0(2)            | N8   | 0.8073(4) | -0.2598(4) | 0.0889(3)  | 3.5(1)            |
| N9   | 0.7037(5)  | -0.4150(5) | 0.2743(5)  | 6.1(2)            | N10  | 0.7198(4) | -0.1173(4) | 0.3002(4)  | 3.8(1)            |
| N11  | 0.9030(4)  | -0.1978(5) | 0.4398(4)  | 5.3(2)            | N12  | 0.9895(5) | -0.4243(5) | 0.3054(5)  | 6.4(2)            |
| N13  | 1.0007(4)  | -0.1462(4) | 0.2072(3)  | 3.5(1)            | N14  | 0.660(1)  | 0.047(1)   | 0.5428(9)  | 17.6(7)           |
| C1   | 0.6646(4)  | 0.0668(5)  | 0.0832(4)  | 3.5(2)            | C2   | 0.6108(5) | 0.1103(5)  | 0.1171(5)  | 4.0(2)            |
| C3   | 0.5353(5)  | 0.1412(6)  | 0.0752(5)  | 4.7(2)            | C4   | 0.5094(5) | 0.1262(6)  | -0.0039(5) | 5.0(2)            |
| C5   | 0.5540(5)  | 0.0788(6)  | -0.0418(5) | 4.7(2)            | C6   | 0.6284(5) | 0.0484(5)  | 0.0031(4)  | 3.6(2)            |
| C7   | 0.7738(4)  | -0.1812(4) | 0.1960(4)  | 2.7(1)            | C8   | 0.7775(4) | -0.2591(5) | 0.1588(4)  | 3.1(2)            |
| C9   | 0.7573(5)  | -0.3345(5) | 0.1816(4)  | 3.6(2)            | C10  | 0.7267(5) | -0.3353(5) | 0.2483(5)  | 4.0(2)            |
| C11  | 0.7153(4)  | -0.2646(5) | 0.2860(4)  | 3.6(2)            | C12  | 0.7376(4) | -0.1895(5) | 0.2605(4)  | 3.1(2)            |
| C13  | 0.9442(4)  | -0.1613(4) | 0.3213(4)  | 3.0(1)            | C14  | 0.9334(5) | -0.2230(5) | 0.3761(4)  | 3.6(2)            |
| C15  | 0.9469(5)  | -0.3063(5) | 0.3737(5)  | 4.2(2)            | C16  | 0.9772(5) | -0.3346(5) | 0.3130(5)  | 4.2(2)            |
| C17  | 0.9962(5)  | -0.2811(5) | 0.2595(5)  | 3.7(2)            | C18  | 0.9791(4) | -0.1985(5) | 0.2654(4)  | 3.1(2)            |
| C19  | 0.8600(5)  | 0.0499(6)  | 0.4243(4)  | 4.1(2)            | C20  | 0.8632(5) | 0.0881(6)  | 0.4969(5)  | 4.6(2)            |
| C21  | 0.8695(5)  | 0.1732(6)  | 0.5032(5)  | 4.8(2)            | C22  | 0.8724(5) | 0.2201(5)  | 0.4367(4)  | 3.8(2)            |
| C23  | 0.8810(6)  | 0.3090(6)  | 0.4406(5)  | 5.1(2)            | C24  | 0.8841(6) | 0.3532(6)  | 0.3769(6)  | 5.4(2)            |
| C25  | 0.8772(5)  | 0.3119(5)  | 0.3035(5)  | 4.2(2)            | C26  | 0.8733(5) | 0.3574(5)  | 0.2356(5)  | 4.7(2)            |
| C27  | 0.8593(5)  | 0.3151(5)  | 0.1651(5)  | 4.7(2)            | C28  | 0.8492(5) | 0.2283(5)  | 0.1637(4)  | 3.7(2)            |
| C29  | 0.8677(4)  | 0.2257(5)  | 0.2981(4)  | 3.3(2)            | C30  | 0.8682(4) | 0.1776(5)  | 0.3666(4)  | 3.0(1)            |
| C31  | 1.0454(5)  | 0.0829(5)  | 0.3457(4)  | 3.7(2)            | C32  | 1.1249(5) | 0.1190(6)  | 0.3724(5)  | 4.7(2)            |
| C33  | 1.1600(5)  | 0.1496(6)  | 0.3181(5)  | 4.7(2)            | C34  | 1.1176(5) | 0.1430(5)  | 0.2392(5)  | 4.3(2)            |
| C35  | 1.1530(5)  | 0.1711(7)  | 0.1787(5)  | 5.3(2)            | C36  | 1.1144(5) | 0.1616(7)  | 0.1023(5)  | 5.6(2)            |
| C37  | 1.0335(5)  | 0.1255(5)  | 0.0783(5)  | 4.2(2)            | C38  | 0.9925(6) | 0.1144(7)  | -0.0004(5) | 5.3(2)            |
| C39  | 0.9162(6)  | 0.0785(6)  | -0.0211(5) | 5.3(2)            | C40  | 0.8802(5) | 0.0540(6)  | 0.0400(4)  | 4.7(2)            |
| C41  | 0.9956(4)  | 0.0994(5)  | 0.1350(4)  | 3.3(2)            | C42  | 1.0396(4) | 0.1083(5)  | 0.2166(4)  | 3.3(2)            |

Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as:  $(4/3) * [a^2 * B(1, 1) + b^2 * B(2, 2) + c^2 * B(3, 3) + ab(\cos \gamma) * B(1, 2) + ac(\cos \beta) * B(1, 3) + bc(\cos \alpha) * B(2, 3)]$

配合物稀土含量用EDTA 滴定法测定,二甲酚橙为指示剂; C、H、N 含量用德国 Vario 公司 EL CHNS-O 元素分析仪测定。

表 2 主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances in Nanometer and Bond Angles in Degrees

| atom         | distance/nm | atom         | distance/nm | atom         | distance/nm |
|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| La - O1      | 0.2381(5)   | La - O4      | 0.2617(6)   | La - N2      | 0.2685(6)   |
| La - O2      | 0.2387(5)   | La - O5      | 0.2697(6)   | La - N3      | 0.2659(6)   |
| La - O3      | 0.2457(5)   | La - N1      | 0.2658(6)   | La - N4      | 0.2650(6)   |
| angle        | (°)         | angle        | (°)         | angle        | (°)         |
| O1 - La - O2 | 74.1(2)     | O3 - La - N2 | 131.5(2)    | O2 - La - N2 | 153.0(2)    |
| O1 - La - O3 | 147.1(2)    | O3 - La - N3 | 78.5(2)     | O2 - La - N3 | 134.0(2)    |
| O1 - La - O4 | 84.3(2)     | O3 - La - N4 | 119.8(2)    | O2 - La - N4 | 100.3(2)    |
| O1 - La - O5 | 115.6(2)    | O4 - La - O5 | 121.9(2)    | O3 - La - O4 | 72.5(2)     |
| O1 - La - N1 | 116.8(2)    | O4 - La - N1 | 70.6(2)     | O3 - La - O5 | 62.4(2)     |
| O1 - La - N2 | 78.9(2)     | O4 - La - N2 | 113.4(2)    | O3 - La - N1 | 77.5(2)     |
| O1 - La - N3 | 132.4(2)    | O4 - La - N3 | 139.1(2)    | N1 - La - N2 | 61.8(2)     |
| O1 - La - N4 | 76.7(2)     | O4 - La - N4 | 158.4(2)    | N1 - La - N3 | 75.4(2)     |
| O2 - La - O3 | 74.9(2)     | O5 - La - N1 | 127.1(2)    | N1 - La - N4 | 127.3(2)    |
| O2 - La - O4 | 64.1(2)     | O5 - La - N2 | 123.5(2)    | N2 - La - N3 | 67.0(2)     |
| O2 - La - O5 | 70.1(2)     | O5 - La - N3 | 64.4(2)     | N2 - La - N4 | 73.1(3)     |
| O2 - La - N1 | 132.1(2)    | O5 - La - N4 | 60.0(2)     | N3 - La - N4 | 62.4(2)     |

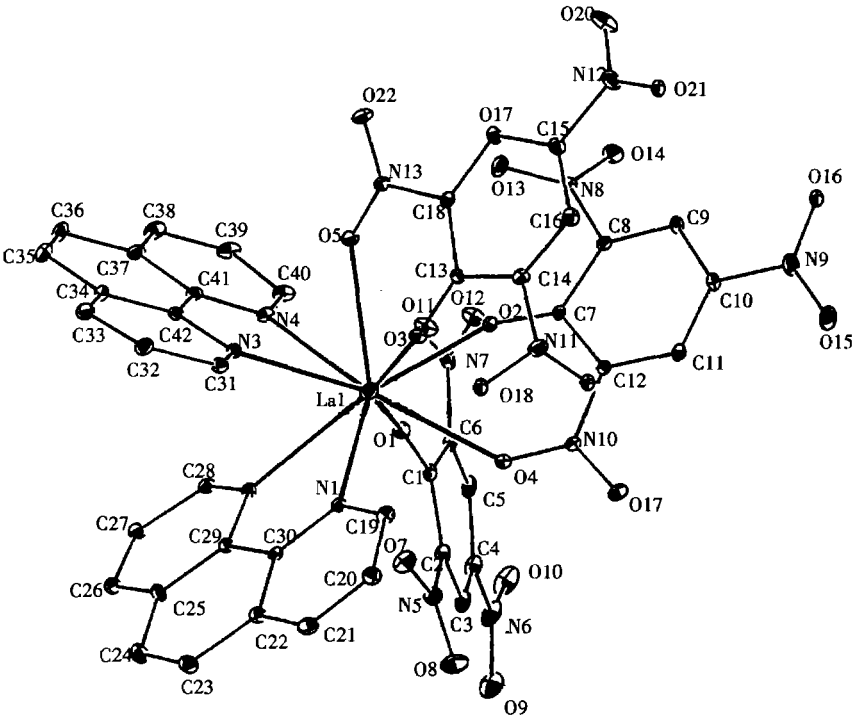


图 1 [La(pic)<sub>3</sub>(phen)<sub>2</sub>] 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of [La(pic)<sub>3</sub>(phen)<sub>2</sub>]

配合物的组成为 [La(pic)<sub>3</sub>(phen)<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>CN，化学式为 LaC<sub>44</sub>N<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>21</sub>，元素分析: C 42.87(43.15), H 1.90(2.06), N 15.67(16.01), La 11.76(11.34)。

2.2 配合物红外光谱

配合物红外光谱用 KBr 压片, 在美国 Nicolet 5DXB 型傅立叶变换红外光谱仪测定。邻菲咯

啉的特征峰  $\nu_{\text{H}}$  ( $855\text{cm}^{-1}$  及  $740\text{cm}^{-1}$ ) 在配合物中红移到  $842\text{cm}^{-1}$ ,  $716\text{cm}^{-1}$ , 表明邻菲咯啉与稀土配位; 苦味酸根 C-O 伸缩振动  $\nu_{1271\text{cm}^{-1}}(\text{s})$ 、硝基  $\nu_{\text{s}}$   $1363$ 、 $1328\text{cm}^{-1}$  与苦味酸 C-O 伸缩振动  $\nu_{1270\text{cm}^{-1}}(\text{s})$ 、硝基  $\nu_{\text{s}}$   $1342\text{cm}^{-1}$  明显变化; 邻菲咯啉的特征峰  $\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}}$  与硝基  $\nu_{\text{as}}$  配位后分裂并互相加强于  $1616$ 、 $1574$ 、 $1539\text{cm}^{-1}$  产生三个峰。

### 2.3 配合物的晶体结构

配合物  $[\text{La}(\text{pic})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  的结构见图 1。配合物中的非氢原子坐标和热参数列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。晶体结构分析表明, 晶体属单斜晶系,  $P2_1/a$  空间群, 晶胞参数:  $a = 1.7072(4)$ ,  $b = 1.6083(4)$ ,  $c = 1.7789(4) \text{ nm}$ ,  $\beta = 106.34(2)^\circ$ ,  $V = 4.687(4) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{c}} = 1.735\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 10.106\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2448$ ,  $R = 0.0529$ ,  $R_{\text{w}} = 0.0589$ 。  $\text{La}^{3+}$  离子为九配位, 三个苦味酸配体中有两个以双齿配位, 与镧形成六元环, 另一个可能是空间位阻的原因只以单齿配位, 其配位情况与文献<sup>[4]</sup>中标 Eu 配合物近似。在三个苦味酸配体中, 酚氧的 La-O 平均键长为  $0.2408\text{nm}$ , 远小于稀土烟酸配合物<sup>[8]</sup>中的  $0.2501\text{nm}$ (双齿)、 $0.2607\text{nm}$ (螯合)、 $0.2513 \text{ nm}$ (配位水)的键长, 而其以单齿配位的苦味酸的酚氧到镧的距离仅  $0.2381\text{nm}$ ; 同时其平均键长也小于文献<sup>[3]</sup>中  $\text{Gd}(\text{phen})_2\text{L}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{烟酸}$ ) 中 Gd-O 的平均键长  $0.2436\text{nm}$ 。而以双齿配位形式的苦味酸的邻位硝基氧 La-O 平均键长为  $0.2658\text{nm}$ , 为弱配位。邻菲咯啉则为通常的双齿配位, 邻菲咯啉配体中两个氮原子 La-N 平均键长为  $2.663\text{nm}$ , 与文献<sup>[1~3]</sup>中 Ln-N 的平均键长很接近。

### 参 考 文 献

- [1] ZHU Long-Guan (朱龙观), XIE Xue-Peng (谢学鹏), YU Qing-Sen (俞庆森) *Zhongguo Xitu Xuebao (Chinese J. Rare Earth Soc.)*, **1998**, **16**(4), 293.
- [2] ZHU Long-Guan (朱龙观), YU Qing-Sen (俞庆森), XIE Xue-Peng (谢学鹏) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(3), 319.
- [3] ZHANG Zhong-Sheng (张仲生), WU Ji-Gui (吴集贵), DENG Ru-Wen (邓汝温) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1990**, **11**(1), 7.
- [4] TAN Min-Yu (谭民裕), LIU Shi-Xia (柳士霞), LIU Wei-Sheng (刘伟生) et al *Zhongguo Kexue (Science in China)*, (B), **1997**, **27**(2), 123.
- [5] LIANG Fu-Pei (梁福沛) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, **1994**, **6**(1), 32.
- [6] NI Zhao-Ai (倪兆艾), ZHENG Xiao-Ling (郑晓玲) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1990**, **6**(2), 188.
- [7] TIAN Yong-Chi (田永驰), LIANG Ying-Qiu (梁映秋), NI Jia-Zan (倪嘉瓚) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1988**, **9**(2), 113.
- [8] LIANG Fu-Pei (梁福沛), HU Rui-Xiang (胡瑞祥), YANG Yi (杨毅) et al *Guangxi Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban (J. Guangxi Normal University, Natural Science Edition)*, **1998**, **16**(2), 38.

Synthesis and Crystal Structure of  $[\text{La}(\text{pic})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

LIANG Fu-Pei HU Ru-Xiang PAN Er-Ting TANG Xian-Lan LIANG Hong<sup>\*</sup>

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

ZHOU Zhao-Hui

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

The Lanthanum picrate complex with 1, 10-phenanthroline was synthesized, whose chemical formula can be written in  $[\text{La}(\text{pic})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . The crystal X-ray diffraction analysis shows that crystal belongs to monoclinic with space group  $P2_1/a$  and unit cell parameters:  $a = 17.072(4)$ ,  $b = 16.083(4)$ ,  $c = 17.789(4)$ ,  $\beta = 106.34(2)^\circ$ ,  $V = 4687(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.735 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 10.106 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2448$ ,  $R = 0.0589$ ,  $R_w = 0.0589$ . The coordination number of  $\text{La}^{3+}$  is nine. Acetonitrile, a solvent molecule is not coordinated. Between three Pic ligands, that possesses 2 bidentate forms six-member ring with La. The other is unidentate ligand. As usually, phen is bidentate ligand.

**Keywords:** lanthanum picrate 1, 10-phenanthroline complex  
crystal structure