

研究简报

$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$ 的合成、晶体结构及热分析

薛岗林* 杨一心 李恒新 何水样 李 君

(西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: 硝酸铈 咪唑 晶体结构 热分解

分类号: O611.2

稀土盐与咪唑形成的化合物可作为植物生长调节剂,具有一定的促进植物生长,抑制杂菌生长的作用^[1,2],而此类化合物的结构数据尚未见报道。本文以水为溶剂,合成了硝酸铈(Ⅲ)与咪唑形成的无色块状晶体 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$,测定了晶体结构。用热重法推测了其热分解机理。

1 实验部分

1.1 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$ 的合成

将 0.2mol 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5mol 的 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ (咪唑)加入到 40mL 水中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 水溶液调节 $\text{pH} = 4.5$, 60°C 下反应 2h,过滤,母液在室温下放置,数日后便有白色晶体 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$ 析出。 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CeO}_{16}\text{N}_9$, 计算值% :C 11.89, H 2.00, N 20.80, Ce 23.11; 实验值% :C 11.81, H 2.14, N 20.75, Ce 23.32。

1.2 晶体结构的测定

选取尺寸为 $0.2 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 的单晶,在 CAD4 Enraf-Nonius 型四圆衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071069 \text{ nm}$) 以 ω - 2θ 扫描方式在 295K 温度下收集衍射数据,在 $1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ 范围内,共收集独立衍射点 5586 ($R_{\text{int}} = 0.0$) 个,其中 $5125[(F_o)^2 > 3\sigma(F_o)^2]$ 个用于结构测定和修正,晶体结构由 CRYSTALS 程序^[3]确定。Ce 原子坐标由直接法确定,全部非氢原子坐标经 Fourier 合成法得到,经最小二乘法修正至收敛,最终偏离因子 $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.0319$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.0379$ ($w = w' [1 - (||F_o| - |F_c|| / 6\sigma(F_o))^2]^2$, $w' = 1 / \sum r_i T_i(X)$, $X = F_c / F_c(\text{max})$), $s = 0.97$, 最终差值电子密度图的最低峰和最高峰分别为 $\Delta\rho(\text{min}) = -1.10(\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$, $\Delta\rho(\text{max}) = 1.00(\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$ 。晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$, $a = 0.7489(1) \text{ nm}$, $b = 0.7914(2) \text{ nm}$, $c = 1.8139(3) \text{ nm}$, $\alpha = 89.39(2)^\circ$, $\beta = 89.37(1)^\circ$, $\gamma = 63.18(2)^\circ$, $D_c = 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$ 。

2 结果与讨论

收稿日期:2000-11-28。收修改稿日期:2001-01-11。

陕西省教委专项基金(No. JF99305)。

* 通讯联系人。

第一作者:薛岗林,男,43岁,副教授;研究方向:配位化学及杂多酸的研究。

2.1 晶体结构描述和讨论

结构解析所得原子坐标及热参数, 部分键长和键角分别列于表 1 和表 2, 化合物的分子结构如图 1 所示。由图 1 及表 2 数据可知, 五个硝酸根均向 Ce(Ⅲ)螯合双齿配位, 其 Ce-O 键长在 2.582 ~ 2.678 Å 之间, 平均键长为 2.620 Å, 一分子水向 Ce(Ⅲ)配位, 其 Ce-O 键长为 2.484 Å, Ce(Ⅲ)的配位数为 11, 其配位多面体类似于单帽五方反棱柱。由于 NO₃⁻ 的双齿配位, 硝酸根中配位的两个氧与氮的 O-N-O 键角在 116.7 ~ 117.6° 之间, 偏离游离状态的 120°。咪唑中的氮原子未参与配位, N(6), N(7), N(8), N(9) 与 Ce(1) 的距离分别为 5.480, 5.065, 5.887 和 4.936 Å, 咪唑以阳离子形式 C₃H₅N₂⁺ 做为抗衡阳离子存在于晶格中, 配离子 [Ce(NO₃)₅H₂O]²⁻ 与 C₃H₅N₂⁺ 通过氢键相连构成该晶体。与标题化合物类似的复盐还有 (NH₄)₂[La(NO₃)₅ · 2H₂O] · 2H₂O^[4] 及 K₂[La(NO₃)₅ · 2H₂O]^[5], 在这些化合物中, 所有的五个硝酸根也都是以螯合双齿形式与 La(Ⅲ)配位, 另有两分子水向 La(Ⅲ)配位, 镧的配位数为 12, 配位多面体为一扭曲的二十面体。配位数不同的原因可能是由于镧系离子半径和抗衡阳离子不同造成的。

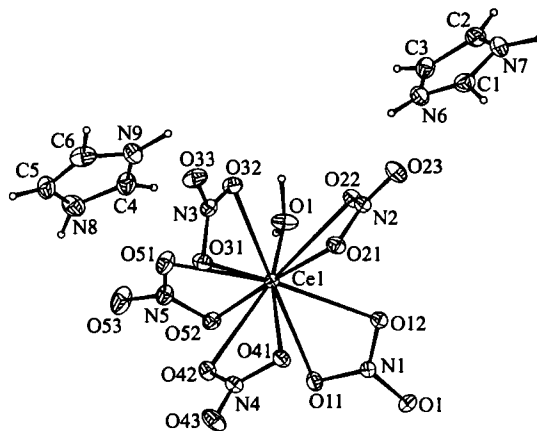


图 1 [Ce(NO₃)₅H₂O] · (C₃H₅N₂)₂ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of [Ce(NO₃)₅H₂O] · (C₃H₅N₂)₂

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Non-hydrogen Atomic Coordinate and Thermal Parameters(nm²)

atom	x/a	y/b	z/c	u(eq)	atom	x/a	y/b	z/c	u(eq)
Ce(1)	0.02388(2)	0.49691(2)	0.251500(7)	0.0269	O(1)	0.3480(4)	0.2057(3)	0.2586(2)	0.0459
O(11)	-0.2187(4)	0.3345(4)	0.2346(1)	0.0407	O(12)	-0.1354(4)	0.3546(4)	0.3457(1)	0.0411
O(13)	-0.3355(4)	0.2315(5)	0.3249(2)	0.0523	O(21)	-0.0685(3)	0.6941(3)	0.3729(1)	0.0408
O(22)	0.2001(3)	0.4031(3)	0.3816(1)	0.0412	O(23)	0.1076(5)	0.6259(4)	0.4731(1)	0.0530
O(31)	-0.0382(4)	0.8412(3)	0.2200(1)	0.0435	O(32)	0.2464(3)	0.6672(3)	0.2714(1)	0.0424
O(33)	0.1345(4)	0.9718(4)	0.2677(2)	0.0522	O(41)	-0.3548(3)	0.7458(3)	0.2582(1)	0.0389
O(42)	-0.2424(3)	0.6517(3)	0.1491(1)	0.0381	O(43)	-0.5329(4)	0.8916(4)	0.1640(2)	0.0541
O(51)	0.2028(5)	0.5056(4)	0.1301(1)	0.0494	O(52)	0.1071(3)	0.2872(3)	0.1311(1)	0.0404
O(53)	0.2543(6)	0.3293(6)	0.0343(2)	0.0646	N(1)	-0.2329(4)	0.3045(4)	0.3018(1)	0.0358
N(2)	0.0797(4)	0.5851(4)	0.4113(1)	0.0360	N(3)	0.1156(4)	0.8307(4)	0.3018(1)	0.0374
N(4)	-0.3807(4)	0.7645(4)	0.1900(1)	0.0359	N(5)	0.1895(4)	0.3734(4)	0.0969(2)	0.0420
N(6)	0.5267(5)	0.2320(4)	0.4881(2)	0.0480	N(7)	0.6137(6)	0.1580(6)	0.5996(2)	0.0530
N(8)	0.7421(7)	0.0630(6)	-0.0130(2)	0.0620	N(9)	0.7677(6)	0.1464(6)	0.0965(2)	0.0558
C(1)	0.4582(5)	0.2856(6)	0.5566(1)	0.0502	C(2)	0.7503(6)	0.0179(6)	0.5573(2)	0.0537
C(3)	0.6984(6)	0.0639(6)	0.4869(2)	0.0487	C(4)	0.7718(6)	0.0056(6)	0.0555(2)	0.0538
C(5)	0.7207(7)	0.2462(6)	-0.0146(2)	0.0561	C(6)	0.7350(6)	0.2931(5)	0.0523(3)	0.0568

2.2 [Ce(NO₃)₅H₂O] · (C₃H₅N₂)₂ 的热分解机理

采用 STA449C 热分析仪对该化合物进行了热分析研究。试验条件为: 空气气氛样品量: 12.288mg 升温速率: 20K · min⁻¹。得到了其 DSC-TG 曲线, 由 TG 曲线推测了该化合物的热分解过程, 热分解经历了三个阶段: (1) 脱水; (2) 脱去咪唑及两分子 HNO₃ 过程; (3) 无水硝酸盐分解生成 CeONO₃ 和 Ce₂O₃。表 3 列出了各步分解过程的测量失重值与理论失重值及各步分解

过程所对应的 DSC 峰温。

表2 部分键长和键角

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

Ce(1)-O(1)	2.484(2)	Ce(1)-O(11)	2.678(2)	Ce(1)-O(12)	2.595(2)
Ce(1)-O(21)	2.612(2)	Ce(1)-O(22)	2.646(2)	Ce(1)-O(31)	2.607(2)
Ce(1)-O(32)	2.603(2)	Ce(1)-O(41)	2.626(2)	Ce(1)-O(42)	2.599(2)
Ce(1)-O(51)	2.582(2)	Ce(1)-O(52)	2.651(2)	O(11)-N(1)	1.253(3)
O(52)-N(5)	1.262(3)	O(53)-N(5)	1.221(4)	N(6)-C(1)	1.303(5)
N(6)-C(3)	1.372(5)	N(7)-C(1)	1.322(5)	N(7)-C(2)	1.365(6)
C(2)-C(3)	1.340(6)	C(5)-C(6)	1.292(7)		
O(1)-Ce(1)-O(11)	98.72(8)	O(1)-Ce(1)-O(12)	90.56(9)	O(11)-Ce(1)-O(12)	47.97(6)
O(1)-Ce(1)-O(21)	113.23(8)	O(11)-Ce(1)-O(21)	109.88(7)	O(12)-Ce(1)-O(21)	70.16(8)
O(1)-Ce(1)-O(22)	65.00(8)	O(11)-Ce(1)-O(22)	113.76(7)	O(12)-Ce(1)-O(22)	67.54(7)
O(21)-Ce(1)-O(22)	48.38(7)	O(51)-Ce(1)-O(52)	48.47(7)	Ce(1)-O(11)-N(1)	95.8(2)
Ce(1)-O(12)-N(1)	99.5(2)	Ce(1)-O(21)-N(2)	98.4(2)	Ce(1)-O(22)-N(2)	96.7(2)
Ce(1)-O(31)-N(3)	95.9(2)	O(11)-N(1)-O(12)	116.7(2)	O(11)-N(1)-O(13)	122.5(3)
O(12)-N(1)-O(13)	120.8(3)	C(1)-N(6)-C(3)	109.4(3)	C(1)-N(7)-C(2)	109.1(3)
N(6)-C(1)-N(7)	108.2(3)	N(7)-C(2)-C(3)	106.7(3)	N(6)-C(3)-C(2)	106.7(3)

表3 TG 和 DSC 结果

Table 3 TG and DSC Results of $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$

ranges of TG temp. /K	DSC peak temp. /K	weightlessness / %		thermal decomposition
		found	calcd.	
298 ~ 463	407.3	2.63	2.97	$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2 \rightarrow [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$
463 ~ 493	482.1	46.8	46.2	$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3] \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2 \rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$
493 ~ 1273	580.1	66.8	66.8	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow x\text{CeONO}_2 + y\text{Ce}_2\text{O}_3$

参 考 文 献

- [1] YANG Yi-Xin (杨一心), ZHAO Tian-Cheng (赵天成), ZHANG Quan-Zhen (张泉珍) et al *Xibei Nongye Daxue Xuebao* (Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalis), **1998**, **26**(1), 366.
- [2] HUANG Jian-Xin (黄建新), YANG Yi-Xin (杨一心), YUAN Cheng-Ling (袁成凌) *Xibei Daxue Xuebao* (J. Northwest Univ.), **1998**, **28**(3), 371.
- [3] Watkin D. J., Carruthers J. R. *CRYSTALS, An Advanced Crystallographic Computer Program*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1986**.
- [4] Eiksson B., Larsson L. O., Niinistö L. *Acta Chim. Scand.*, **1982**, **A36**, 465.
- [5] Eiksson B., Larsson L. O., Niinistö L. et al *Acta Chim. Scand.*, **1980**, **A34**, 567.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition of $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2$

XUE Gang-Lin* YANG Yi-Xin LI Heng-Xin HE Shui-Yang LI Jun

(*Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069*)

Colorless crystal, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2$, has been obtained from the reaction of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ with imidazole in the aqueous solution and its crystal structure has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques. The crystal belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$. The cell parameters are: $a = 0.7489(1)$ nm, $b = 0.7914(2)$ nm, $c = 1.8139(3)$ nm, $\alpha = 89.39(2)^\circ$, $\beta = 89.37(1)^\circ$, $\gamma = 63.18(2)^\circ$, $D_c = 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $R = 0.0319$. In the compound, all of five nitrates are bidentate and one molecule of water is monodentate, the coordination number of Ce (III) is 11. The processes of thermal decomposition of the compound was proposed by its TG curve.

Keywords: cerium nitrate imidazole crystal structure thermal decomposition