

## 研究简报

配合物  $[Ce(CH_2=C(CH_3)COO)_2(NO_3)(Bipy)]$  的合成及晶体结构

咸春颖\* 林苗

(东华大学化学与化工学院, 上海 200051)

关键词: 配合物 合成 晶体结构  
分类号: O614.33

稀土配合物的研究近几年较为活跃<sup>[1-3]</sup>, 但关于稀土与不饱和羧酸配位反应的研究却相对较少<sup>[4-6]</sup>。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酸由于其对稀土的萃取作用、相应盐的光学特性以及 C=C 双键对稀土与羧酸配位的影响等, 而引起人们的重视。稀土与  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸及 Phen 型配合物的晶体结构已有文献报道<sup>[6]</sup>, 而有关稀土- $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸-2, 2'-联吡啶(Bipy)配合物的研究还未见文献报道过, 本文合成了 Ce- $\alpha$ -甲基丙烯酸与 Bipy 的四元混配配合物, 并测定了其晶体结构。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸铈, 纯度为 99.9%, 上海跃龙有色金属有限公司;  $\alpha$ -甲基丙烯酸, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 2, 2'-联吡啶, 分析纯, 上海化学试剂一厂; 8-羟基喹啉, 分析纯, 上海化学试剂中心化工厂; 其余试剂均为分析纯。

C、H、N 含量用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定;  $Ce^{3+}$  含量用 EDTA 法滴定; 红外光谱用日本岛津 408 型红外光谱仪, KBr 压片法测定; 晶体结构用 Rigaku AFC7R 型 X 射线四圆衍射仪测定。

## 1.2 配合物的合成

称取  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  0.4mmol, 加入 10mL 乙醇溶解, 另称取 Bipy 0.6mmol, 8-羟基喹啉 1.0mmol, 加入 10mL 乙醇溶解后, 再加入  $\alpha$ -甲基丙烯酸 4.0mmol, 混合上述两溶液, 放置于温度为  $(25 \pm$

1) $^{\circ}C$  的培养箱中, 约 2d 后析出淡黄色晶体产物。

## 1.3 晶体结构测定

将单晶置于 Rigaku AFC7R 衍射仪上, 用 Mo K $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.071039nm$ ) 石墨单色器以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 在  $2.02^{\circ} \leq \theta \leq 28.25^{\circ}$  范围内于 293K 下共收集衍射数据 6338 个, 独立衍射点 4589 个 ( $R_{int} = 0.0472$ ), 其中, 4194 个可观测衍射点 ( $I > 2\sigma(I)$ ) 用于结构修正。晶体结构由直接法解出, 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项异性精修, 氢原子包括其中但不精修, 收敛因子  $R = 0.0298$ ,  $R_w = 0.0718$ , 所有计算用 Molecular Structure Corporation 的 TEXSAN 晶体软件包进行。

CCDC: 211278。

## 2 结果与讨论

## 2.1 配合物的组成

在此配合物的合成过程中, 不能有水的加入, 否则将无产物析出, 这种情况在我们以前的工作中并不多见, 原因可能是由于  $\alpha$ -甲基丙烯酸和 Bipy 的配位能力本来就不强, 而水分子的存在又进一步降低了反应的活性和速度所致。该配合物由于含有 C=C 不饱和基团, 因此可以尝试进行溶液聚合或与其他单体共聚制得具有荧光或转光性能的高分子材料, 有一定的应用前景。

配合物的元素分析结果(括号内为计算值, %):  
C: 40.90(40.91); H: 3.35(3.43); N: 7.99(7.95);

收稿日期: 2003-04-08。收修改稿日期: 2003-06-17。

上海市青年基金资助项目(No. 2000QN34)。

\* 通讯联系人。E-mail: xiancy@sina.com

第一作者: 咸春颖, 女, 31 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 稀土配位化学。

Ce: 26.68(26.52) 表明配合物组成为  $\text{Ce}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2(\text{NO}_3)(\text{Bipy})$ 。

## 2.2 IR 谱图分析

自由 Bipy 的环骨架振动峰  $\nu_{\text{环}}$  由  $1580\text{cm}^{-1}$ 、 $1083\text{cm}^{-1}$  和  $1079\text{cm}^{-1}$  移至配合物中的  $1592\text{cm}^{-1}$ 、 $1112\text{cm}^{-1}$  和  $1095\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  从  $755\text{cm}^{-1}$  和  $995\text{cm}^{-1}$  移至  $769\text{cm}^{-1}$  和  $1010\text{cm}^{-1}$ , 表明 Bipy 确实参与配位, 环骨架的位移达  $12\text{cm}^{-1}$ 、 $29\text{cm}^{-1}$  和  $16\text{cm}^{-1}$ , 说明 Bipy 的配位起了稳定化作用。IR 谱图中可观察到配位  $\text{NO}_3^-$  的特征吸收峰  $\text{B}_1(\nu_4)$ 、 $\text{A}_1(\nu_1)$ 、 $\text{A}_2(\nu_2)$ 、 $\text{B}_2(\nu_6)$  分别位于  $1466\text{cm}^{-1}$ 、 $1295\text{cm}^{-1}$ 、 $1028\text{cm}^{-1}$  和  $826\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_4 = 171\text{cm}^{-1}$ , 根据 Curtis 规则<sup>[7]</sup>,  $\text{NO}_3^-$  应为双齿配位。

自由  $\alpha$ -甲基丙烯酸的  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  振动频率由  $1650\text{cm}^{-1}$  移至配合物中的  $1640\text{cm}^{-1}$ , 羧基振动峰 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1750\text{cm}^{-1}$ ) 则分裂为对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)} = 1430\text{cm}^{-1}$ ) 和反对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)} = 1560\text{cm}^{-1}$ ),  $\Delta\nu = 130\text{cm}^{-1}$ , 表明  $\alpha$ -甲基丙烯酸应以桥联方式参与配位, 这与晶体解析结果一致。

## 2.3 晶体结构分析

配合物分子式为  $[\text{Ce}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2(\text{NO}_3)(\text{Bipy})]_2$ , 晶体属三斜晶系,  $P1$  空间群, 晶胞参数为:  $a = 1.00832(3)\text{nm}$ ,  $b = 1.02858(8)\text{nm}$ ,  $c = 1.12350(8)\text{nm}$ ,  $\alpha = 113.9250(10)^\circ$ ,  $\beta = 103.8210(10)^\circ$ ,  $\gamma = 81.4650(10)^\circ$ ,  $V = 1.03252(14)\text{nm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $D_c = 1.700\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 522$ , 分子结构及分子在晶胞中的排列见图 1 和图 2, 主要键长和键角列于表 1。

配合物呈双核结构, 双核中心离子  $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+\#1}$  之间的距离为  $0.40039(4)\text{nm}$ , 4 个  $\alpha$ -甲基丙烯酸根以双齿桥联和三齿桥联方式连接于两个离子之间, 中心离子 Ce(III) 分别与 4 个羧基中的 5 个氧原子 ( $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(2)$ 、 $\text{O}(2)\#1$ 、 $\text{O}(3)$  和  $\text{O}(4)\#1$ ), 1 个螯合配位  $\text{NO}_3^-$  的 2 个氧原子及 1 个 Bipy 分子中的 2 个氮原子配位, 配位数为 9。  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\alpha$ -甲基丙烯酸根中氧的键长有三类,  $\text{Ce}-\text{O}(3)$ 、 $\text{Ce}-\text{O}(4)\#1$  分别为  $0.2421(2)\text{nm}$  和  $0.2427(2)\text{nm}$ ;  $\text{Ce}-\text{O}(1)$  和  $\text{Ce}-\text{O}(2)\#1$  平均值为  $0.2483(2)\text{nm}$ ;  $\text{Ce}-\text{O}(2)$  为  $0.2651(3)$

表 1 配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths and Bond Angles

bond	dist. /nm	bond	dist. /nm	bond	dist. /nm
Ce-O(3)	0.2421(2)	Ce-N(3)	0.3021(3)	O(4)-Ce#1	0.2427(2)
Ce-O(4)#1	0.2427(2)	Ce-C(11)	0.2951(4)	O(5)-N(3)	0.1248(4)
Ce-O(2)#1	0.2444(2)	Ce-Ce#1	0.40039(4)	O(6)-N(3)	0.1288(4)
Ce-O(2)	0.2651(3)	O(1)-C(11)	0.1229(5)	O(7)-N(3)	0.1211(4)
Ce-O(1)	0.2521(3)	O(2)-C(11)	0.1280(4)	N(1)-C(10)	0.1344(5)
Ce-O(6)	0.2575(3)	O(2)-Ce#1	0.2427(2)	N(1)-C(6)	0.1353(5)
Ce-O(5)	0.2597(3)	O(3)-C(15)	0.1262(4)	N(2)-C(5)	0.1338(4)
Ce-N(1)	0.2665(3)	O(4)-C(15)	0.1267(4)	N(2)-C(1)	0.1347(5)
Ce-N(2)	0.2669(3)				
angle	(°)	angle	(°)	angle	(°)
O(3)-Ce-O(4)#1	136.90(9)	O(6)-Ce-O(2)	160.19(9)	O(2)#1-Ce-N(3)	80.14(8)
O(3)-Ce-O(2)#1	71.12(9)	O(5)-Ce-O(2)	135.85(8)	O(1)-Ce-N(3)	153.01(9)
O(4)#1-Ce-O(2)#1	78.57(8)	O(3)-Ce-N(1)	77.98(9)	O(6)-Ce-N(3)	25.02(8)
O(3)-Ce-O(1)	90.24(10)	O(4)#1-Ce-N(1)	136.58(9)	O(5)-Ce-N(3)	24.19(9)
O(4)#1-Ce-O(1)	83.52(9)	O(2)#1-Ce-N(1)	144.84(8)	O(2)-Ce-N(3)	155.06(8)
O(2)#1-Ce-O(1)	126.20(9)	O(1)-Ce-N(1)	69.04(9)	N(1)-Ce-N(3)	92.85(9)
O(3)-Ce-O(6)	87.55(9)	O(6)-Ce-N(1)	72.20(9)	N(2)-Ce-N(3)	73.04(9)
O(4)#1-Ce-O(6)	122.81(9)	O(5)-Ce-N(1)	112.00(9)	C(11)-Ce-N(3)	169.47(9)
O(2)#1-Ce-O(6)	89.83(9)	O(2)-Ce-N(1)	111.30(8)	O(3)-Ce-Ce#1	68.07(6)
O(1)-Ce-O(6)	140.77(9)	O(3)-Ce-N(2)	138.39(9)	O(4)#1-Ce-Ce#1	68.98(6)
O(3)-Ce-O(5)	122.88(9)	O(4)#1-Ce-N(2)	82.56(9)	O(2)#1-Ce-Ce#1	40.07(6)
O(4)#1-Ce-O(5)	74.02(9)	O(2)#1-Ce-N(2)	144.49(9)	O(1)-Ce-Ce#1	86.16(7)
O(2)#1-Ce-O(5)	73.34(9)	O(1)-Ce-N(2)	80.52(10)	O(6)-Ce-Ce#1	128.40(7)
O(1)-Ce-O(5)	146.77(10)	O(6)-Ce-N(2)	75.55(10)	O(5)-Ce-Ce#1	107.46(6)
O(6)-Ce-O(5)	49.20(8)	O(5)-Ce-N(2)	72.66(9)	O(2)-Ce-Ce#1	36.40(5)
O(3)-Ce-O(2)	74.59(8)	O(2)-Ce-N(2)	123.68(9)	N(1)-Ce-Ce#1	137.69(6)
O(4)#1-Ce-O(2)	68.96(8)	N(1)-Ce-N(2)	60.77(9)	N(2)-Ce-Ce#1	149.77(7)
O(2)#1-Ce-O(2)	76.47(8)	O(3)-Ce-N(3)	105.87(9)	C(11)-Ce-Ce#1	62.06(7)
O(1)-Ce-O(2)	49.78(8)	O(4)#1-Ce-N(3)	98.09(9)	N(3)-Ce-Ce#1	119.73(6)

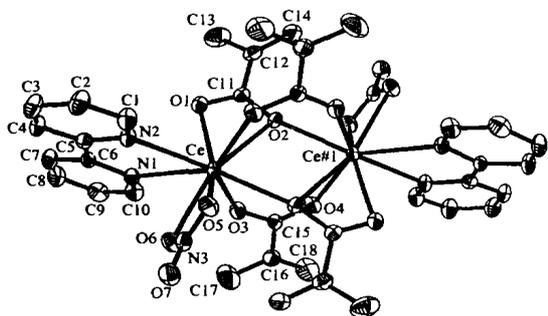


图 1 配合物分子结构

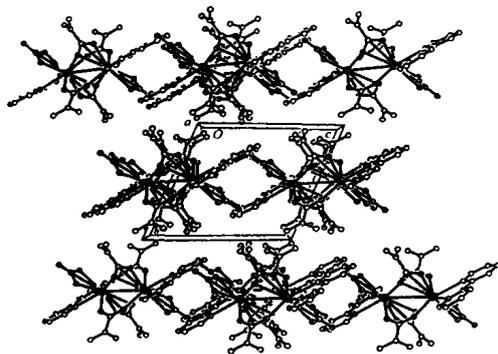
Fig. 1 Molecular structure of complex  
[Ce(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(Bipy)]<sub>2</sub>

图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Molecular packing arrangement in the unit cell

nm。Ce-N(Bipy) 键长平均值为 0.2667(3) nm; Ce-O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 键长平均值为 0.2586(3) nm, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中 N(3)-O(5)、N(3)-O(6)、N(3)-O(7) 键长分别为 0.1248(4) nm、0.1288(4) nm 和 0.1211(4) nm, 前二者介于 N-O 单键和 N=O 双键之间, 而 N(3)-O(7) 键则呈双

键性质。与我们以前合成的配合物 [Ce(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(Phen)]<sub>2</sub><sup>[6]</sup> 和 [Ce(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(Bipy)]<sub>2</sub><sup>[8]</sup> 及文献报道的配合物 [Er(β-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCHCOO)<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup> 中各配体的配位情况基本相似。

## 参 考 文 献

- [1] MA Lu-Fang(马录芳), LIANG Fu-Pei(梁福沛), TAN Hai-Cuo(覃海错) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemical)*, **2002**, **18**(2), 205.
- [2] ZHU Long-Guan(朱龙观), Susumu Kitagawa *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese University)*, **2001**, **22**(2), 188.
- [3] XIAN Chun-Ying(咸春颖), ZHU Long-Guan(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemical)*, **1999**, **15**(6), 813.
- [4] LU Wei-Min(陆维敏), SHAO Zong-Ping(邵宗平), CHEN Wei-Guo(陈伟国) et al *Hangzhou Daxue Xuebao (Journal of Hangzhou University, Natural Science)*, **1996**, **24**(3), 251.
- [5] LU Wei-Min(陆维敏), CHEN Wei-Guo(陈伟国), LUO Xiao-Yang(罗晓阳) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese University)*, **1997**, **18**(3), 337.
- [6] ZHAO Shu-Hui(赵曙辉), XIAN Chun-Ying(咸春颖) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemical)*, **2002**, **18**(6), 639.
- [7] Curtis N. F., Curtis P. H. *Inorg. Chem.*, **1965**, **4**, 804.
- [8] XIAN Chun-Ying(咸春颖), ZHU Long-Guan(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森) *Jiegou Huaxue (Chinese Journal of Structure Chemistry)*, **1999**, **18**(6), 428.

### Synthesis and Crystal Structure of the Complex [Ce(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(Bipy)]<sub>2</sub>

XIAN Chun-Ying\* LIN Miao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051)

The new complex [Ce(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(Phen)]<sub>2</sub> was prepared in ethanol-aqueous solution with 8-hydroxyquinoline as the acidity regulator. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction analysis. The title complex is triclinic, space group *P*1, *a* = 1.00832(3) nm, *b* = 1.02858(8) nm, *c* = 1.12350(8) nm, α = 113.9250(10)°, β = 103.8210(10)°, γ = 81.4650(10)°, *V* = 1.03252(14) nm<sup>3</sup>, *Z* = 1, *D<sub>c</sub>* = 1.700g · cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 522. The coordination number of Ce<sup>3+</sup> is nine. CCDC: 211278.

**Keywords:** complex synthesis crystal structure