

钆-邻氟苯甲酸-邻菲咯啉配合物的合成、晶体结构

李 夏* 初一鸣

(首都师范大学化学系, 北京 100037)

关键词: 钆; 邻氟苯甲酸; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.33*9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0145-04

Synthesis and Crystal Structure of a Gadolinium 2-Fluorobenzoate Complex with 1,10-Phenanthroline

LI Xia* CHU Yi-Ming

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract: This paper reports a novel rare interesting crystal structures of gadolinium 2-fluorobenzoate (2-FBA) complex containing 1,10-phenanthroline (phen). The two non-equivalent binuclear molecules, $[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]_2$ and $[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})]_2$, exist in the asymmetric unit of the crystal. The molecular structure of $[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]_2$ shows that the Gd^{3+} ion is eight-coordinated by five O atoms from five 2-FBA groups and one O atom from one ethanol molecule and two N atoms from phen molecule. 2-FBA groups adopt monodentate and bridging two coordination modes. The molecular structure of $[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})]_2$ shows that the Gd^{3+} ion is coordinated by nine atoms, seven O atoms from five 2-FBA groups and two N atoms from phen molecule. The 2-FBA groups link Gd^{3+} ion in chelating, bridging and chelating-bridging three coordination modes. CCDC: 273106.

Key words: gadolinium; 2-fluorobenzoate; complex; crystal structure

由于有机羧酸化合物具有多种配位方式, 以此为配体的稀土羧酸配合物具有多种多样的晶体结构。这类配合物有单核分子、双核分子和高聚物, 可形成 1D、2D、3D 等多种结构。而且由于这类配合物在萃取分离、催化和发光材料等方面的潜在应用一直受到学者们的广泛研究。稀土与苯甲酸及其衍生物和 1,10-邻菲咯啉的混合配体配合物已有很多报道^[1-6]。文献^[1,2]报道了在同一个配合物的结构单元中存在两个晶体学不等同的双核分子, 是由于羧基桥联方式不同而导致的。其中一个分子的两个中心离子通过 4 个苯甲酸的羧基桥联, 另一个只有 2 个羧

基桥联。我们合成了钆与 2-氟苯甲酸(2-HFBA)及 1,10-邻菲咯啉(phen)配合物。非常有意思的是, 在这个配合物的结构单元中存在 2 个晶体学不等同的双核分子, 即 $[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]_2$ 和 $[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})]_2$, 显然这两个分子的组成和结构是不同的, 这是罕见的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氧化二钆, 2-氟苯甲酸, 邻菲咯啉等试剂均为分析纯。

收稿日期: 2005-05-30。收修改稿日期: 2005-10-20。

北京市教育委员会科技发展计划面上项目(No.KM200510028007)和北京市留学人员科技活动择优市重点项目基金资助。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 李 夏, 女, 40 岁, 博士, 教授; 研究方向: 稀土配合物。

在 Nexus-670FTIR 红外光谱仪上记录配合物的 400~4000 cm^{-1} 光谱。以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, Gd^{3+} 离子浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在岛津 UV-260 型紫外可见分光光度计上记录配合物的紫外吸收光谱。WCT-1A 差热-热重分析仪, Al_2O_3 为参比物, 空气气氛, 升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 分析温度由室温到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 配合物的合成

将 1.5 mmol 2-氟苯甲酸溶于 25 mL 乙醇中, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节溶液 pH 值约为 6, 再分别加入 0.5 mmol 1, 10-邻菲咯啉和 0.5 mmol $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (自制的) 的乙醇溶液。混合溶液加热搅拌 2 h , 过滤, 滤液室温放置 4 d 后析出块状单晶体。该晶体在空气中稳定。

1.3 配合物晶体结构的测试

选取尺寸为 $0.18 \text{ mm} \times 0.14 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm}$ 的配合物单晶在室温 $293(2) \text{ K}$ 下进行 X-射线衍射实验。在 Bruker Smart 1000CCD 单晶面探仪上用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073 \text{ nm}$) 共收集衍射数据 16024 个, 其中独立衍射点 10941 个。数据经经验吸收校正。用直接法解出结构。结构解析的最后差值 Fourier 图上的残余峰为 $971 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 和 $-645 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。用 $I>2\sigma(I)$ 的 2129 个可观察衍射数据进行全矩阵最小二乘法精修, 最终偏离因子 $R=0.0435$, $wR=0.0751$ 。

CCDC: 273106。

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

配合物的 C、H、N 元素分析结果 (%): C, 52.14; H, 3.10; N, 3.85。按配合物组成为 $\{[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]_2 \cdot [\text{Gd}(\text{2-FBA})_3(\text{phen})]_2\}$ 计算结果 (%): C, 52.50; H, 2.98; N, 3.60。两者基本一致。

该配合物溶于 DMF、DMSO, 不溶于水、乙醇、丙酮、四氯化碳、氯仿、乙醚、苯等溶剂。

在配合物的红外吸收光谱图中, 在 1595 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} 处出现了 COO 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。邻菲咯啉的骨架振动吸收峰出现在 1519 cm^{-1} , 面外伸缩振动 $\delta_{\text{C-H}}$ 出现在 845 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 。同时在 417 cm^{-1} 处出现了 $\nu_{\text{Gd-O}}$ 振动吸收峰。这表明配体 2-氟苯甲酸和邻菲咯啉均与 Gd^{3+} 离子配位。

在配合物的紫外吸收光谱图中, 266.4 nm 处出

现了吸收峰, 为配体 2-氟苯甲酸和邻菲咯啉的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收。

2.2 配合物的差热-热重分析

在配合物的 DTA 曲线上 $164 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一小的吸热峰, 对应的 TG 曲线的失重率为 2.94% , 与失去一分子乙醇的理论失重率 (2.96%) 基本一致, 说明乙醇分子首先氧化分解。接着在 $241 \text{ }^\circ\text{C}$ 处出现一小的吸热峰, 对应的 TG 曲线的失重率为 23.11% , 与失去一分子邻菲咯啉的理论失重率 (23.16%) 基本一致, 说明邻菲咯啉氧化分解。最后在 DTA 曲线的 $427 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一大的放热峰, 对应的 TG 曲线经过连续的失重后, TG 曲线趋于平滑, 总失重率为 76.73% 。最终产物按生成氧化物 (Gd_2O_3) 计算可得理论失重率为 77.70% , 由此可见两者数值基本一致, 说明配合物经过复杂的氧化分解最终转化为稳定的氧化物。

2.3 配合物的晶体结构的描述

标题配合物的晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数: $a=1.12738(16) \text{ nm}$, $b=1.26567(17) \text{ nm}$, $c=2.2736(3) \text{ nm}$, $\alpha=81.221(2)^\circ$, $\beta=78.377(2)^\circ$, $\gamma=80.771(2)^\circ$, $V=3.1122(7) \text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_{\text{calc}}=1.660 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M=1555.59$ 。

标题配合物的分子结构见图 1(a 和 b), 图 2 为分子在晶体中的堆积图。主要键长和键角列于表 1 中。

由图 1(a 和 b) 可见, 标题配合物含有 2 种不同构型的分子: $[\text{Gd}(\alpha\text{-FBA})_3(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$ [图 1(a)] 和 $[\text{Gd}(\alpha\text{-FBA})_3(\text{phen})]$ [图 1(b)]。在同一晶体中存在 2 种不同的双核分子是非常罕见的。这 2 种双核分子的组成、中心离子的配位环境和羧基的配位方式都不相同。

图 1(a) 显示, 中心 Gd^{3+} 离子配位数为 8, 5 个配位 O 原子来自于 5 个邻氟苯甲酸根, 1 个配位 O 原子来自于乙醇分子, 2 个配位 N 原子来自于邻菲咯啉配体。 Gd^{3+} 离子的配位环境可以描述为扭曲的四方反棱柱 [图 3(a)]。配位原子 O3、O7、N1、N2 和 O2A、O5、O6A、O1 分别为四方反棱柱的上底和下底, 上下两底的二面角为 3.1° 。邻氟苯甲酸根采取了单齿 (如羧基 O3-C8-O4), 桥联双齿 (如羧基 O1-C1-O2 和 O5-C15-O6) 2 种配位模式。邻菲咯啉配体用 2 个 N 原子螯合配位于中心 Gd^{3+} 离子。 Gd^{3+} -O 羧基键长范围为 $0.2323(4) \sim 0.2383(4) \text{ nm}$, Gd^{3+} -O 羧基平均键长为 0.2362 nm 。 Gd^{3+} 与配位的乙醇分子 (O7) 之间的键长为 $0.2450(4) \text{ nm}$ 。 Gd^{3+} -N 键长分别为 $0.2573(5) \text{ nm}$ 和 $0.2611(5) \text{ nm}$ 。2 个中心 Gd^{3+} 离子

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$)

Gd(1)-O(5)	0.232 3(4)	Gd(1)-O(2)#1	0.235 0(4)	Gd(1)-O(1)	0.237 6(4)
Gd(1)-O(6)#1	0.238 0(4)	Gd(1)-O(3)	0.238 3(4)	Gd(1)-O(7)	0.245 0(4)
Gd(1)-N(1)	0.261 1(5)	Gd(1)-N(2)	0.257 3(5)	Gd(2)-O(12)#2	0.233 1(4)
Gd(2)-O(10)	0.234 2(4)	Gd(2)-O(11)#2	0.237 0(4)	Gd(2)-O(9)	0.243 0(4)
Gd(2)-O(13)	0.246 4(4)	Gd(2)-O(8)	0.250 8(5)	Gd(2)-O(12)	0.269 3(4)
Gd(2)-N(3)	0.258 2(6)	Gd(2)-N(4)	0.267 2(6)		
O(5)-Gd(1)-O(2)#1	75.05(16)	O(5)-Gd(1)-O(1)	78.12(15)	O(2)#1-Gd(1)-O(1)	123.09(15)
O(5)-Gd(1)-O(6)#1	121.74(14)	O(2)#1-Gd(1)-O(6)#1	80.09(16)	O(1)-Gd(1)-O(6)#1	73.07(15)
O(5)-Gd(1)-O(3)	83.88(15)	O(2)#1-Gd(1)-O(3)	85.04(15)	O(1)-Gd(1)-O(3)	140.10(15)
O(6)#1-Gd(1)-O(3)	145.01(15)	O(5)-Gd(1)-O(7)	143.82(15)	O(2)#1-Gd(1)-O(7)	75.50(15)
O(1)-Gd(1)-O(7)	136.56(15)	O(6)#1-Gd(1)-O(7)	72.59(14)	O(3)-Gd(1)-O(7)	73.08(15)
N(2)-Gd(1)-N(1)	63.21(9)	O(12)#2-Gd(2)-O(10)	77.74(16)	O(12)#2-Gd(2)-O(11)#2	73.66(15)
O(10)-Gd(2)-O(11)#2	135.12(14)	O(12)#2-Gd(2)-O(9)	144.00(16)	O(10)-Gd(2)-O(9)	75.51(16)
O(11)#2-Gd(2)-O(9)	141.87(16)	O(12)#2-Gd(2)-O(13)	123.53(15)	O(10)-Gd(2)-O(13)	87.71(16)
O(11)#2-Gd(2)-O(13)	80.34(16)	O(9)-Gd(2)-O(13)	79.05(15)	O(12)#2-Gd(2)-O(8)	155.24(16)
O(10)-Gd(2)-O(8)	125.68(16)	O(11)#2-Gd(2)-O(8)	90.60(16)	O(9)-Gd(2)-O(8)	52.25(15)
O(13)-Gd(2)-O(8)	70.46(16)	O(12)#2-Gd(2)-O(12)	74.80(16)	O(10)-Gd(2)-O(12)	66.30(14)
O(11)#2-Gd(2)-O(12)	73.21(14)	O(9)-Gd(2)-O(12)	114.66(14)	O(13)-Gd(2)-O(12)	49.73(14)
O(8)-Gd(2)-O(12)	119.51(15)	N(3)-Gd(2)-N(4)	61.6(2)		

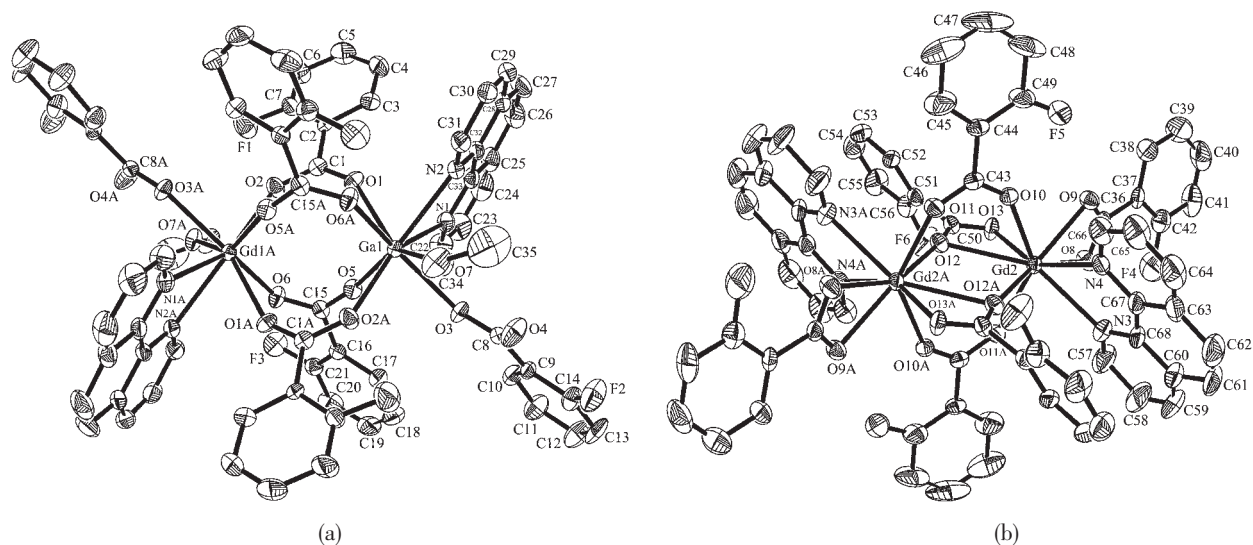


图 1 标题配合物分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

之间的距离为 0.443 9(7) nm。未配位的羧基氧原子 (O4)与乙醇分子形成了氢键, O7-H7 $\cdots$ O4。氢键键长 0.256 5 nm, 键角 $\angle$ O7H7O4=134.08 $^{\circ}$ 。

图 1(b)显示, 中心 Gd2 $^{3+}$ 离子配位数为 9, 7 个配位 O 原子来自于 5 个邻氟苯甲酸根, 2 个配位 N 原子来自于邻菲咯啉。Gd2 $^{3+}$ 离子的配位环境可以描述为带帽的四方反棱柱 [图 3 (b)]。配位原子 O10、

O11A、O12A、O13 和 O8、O9、N3、N4 分别为带帽的四方反棱柱的上底和下底, 上底和下底的二面角为 8.3 $^{\circ}$ 。O12 原子为带帽的四方反棱柱的帽。邻氟苯甲酸根采取了螯合双齿(如羧基 O8-C36-O9), 桥联双齿(如羧基 O10-C43-O11)和桥联三齿(如羧基 O12-C50-O13)3 种配位模式。邻菲咯啉配体采取了通常的螯合双齿配位方式。Gd2-O 羧基键长范围为 0.233 1(4)

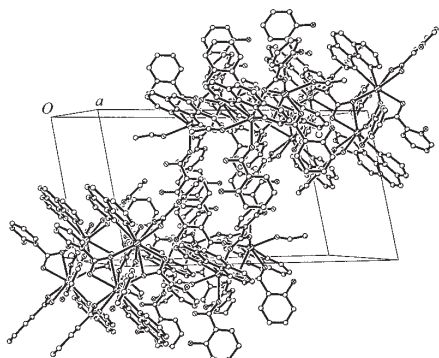
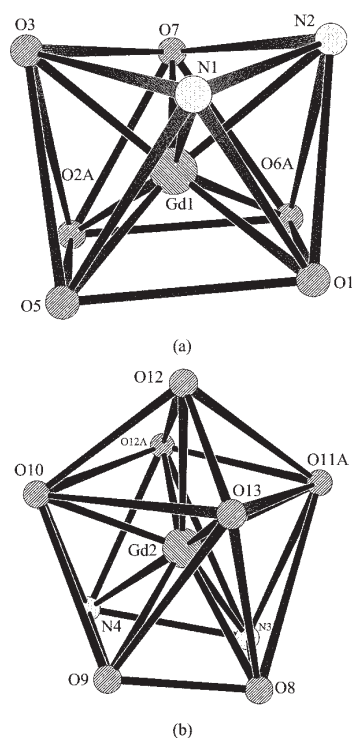


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of the complex in a cell

图 3 标题配合物中 Gd^{3+} 离子配位多面体Fig.3 Coordination geometry of Gd^{3+} ion in the title complex

$\sim 0.269\,3(4)$ nm, $Gd2-O$ 羧基平均键长为 $0.244\,8$ nm。 $Gd2-N$ 键长分别为 $0.258\,2(6)$ nm 和 $0.267\,2(6)$ nm。2 个中心 $Gd2^{3+}$ 离子之间的距离为 $0.399\,8(7)$ nm。

显然, $Gd1-O$ 羧基平均键长小于 $Gd2-O$ 羧基平均键长, $Gd1\cdots Gd1A$ 距离大于 $Gd2\cdots Gd2A$ 距离。这是由于在 2 种分子中, 羧基的配位方式不同造成的, 在第 2 种分子中, 羧基出现了三齿配位方式。羧基采用不同的配位方式与稀土离子配位, 会导致羧基配位氧原子与金属离子之间的距离不同。一般, 双齿桥联羧基配位氧原子与金属离子之间的平均距离最小, 而三齿桥联羧基配位氧原子与金属离子之间的平均距离最大。

在该配合物所包含的这 2 种分子中, 分子的组成、羧基的配位方式、钆离子的配位数等都不同。这一新颖配合物在稀土羧酸配合物领域中是罕见的。

参考文献:

- [1] JIN Lin-Pei(金林培), WANG Ming-Zhao(王明昭), CAI Guan-Liang(蔡冠梁), et al. *Zhongguo Kexue(Sci. China)*, **1994**, **B24**:577~583
- [2] LI X, ZHANG Z Y, WANG D Y, et al. *Acta Cryst.*, **2005**, **C61**: m81~m83
- [3] ZHANG Ying(张 颖), JIN Ling-Pei(金林培), LU Shao-Zhe(吕少哲). *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chinese Rare Earth Society)*, **1998**, **16**(1):5~8
- [4] LI Xia(李 夏), JIN Ling-Pei(金林培), WANG Shao-Ting(王少亭), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(3):304~309
- [5] Niu S Y, Jin J, Jin X L, et al. *Solid State Sciences*, **2002**, **4**: 1103~1106
- [6] NIU Shu-Yun(牛淑云), YANG Zhong-Zhi(杨忠志), SUN Ren-An(孙仁安), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**:961~966