

镧- β -苯基丙烯酸配合物的分子与晶体结构

陆维敏 罗晓阳 陈伟国 彭维董 南

(杭州大学化学系 杭州 310028)

梁柯丽

(新疆大学化学系 830046)

黄幼青 胡盛志

(厦门大学化学系 361005)

摘 要

标题化合物,线性多聚的三(μ - β -苯基丙烯酸)镧,被合成并得到晶体. X-衍射结构分析表明 $[\text{La}(\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCOO})_3]$ 为三方晶系, $R3c$ 空间群, 晶体学数据: $a = 13.344(1) \text{ \AA}$, $a = 116.13(1)^\circ$, $V = 1182.2(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.63 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1.85 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 576.573$ 个可观察的衍射点 ($I > 3\sigma(I)$), 最终偏差因子 $R = 0.031$, $R_w = 0.036$. 在每个配位单元中, La 与来自六个羧酸根的九个氧原子配位. 晶体结构由沿晶胞体对角线方向无限伸展的一维聚合链组成, -La-La- 重合于三重轴.

关键词: 稀土; 镧; β -苯基丙烯酸; 晶体结构

中图分类号: O611

羧酸稀土在固态情况下常以多聚的形式出现. 羧基对稀土的配位不仅具有多种的形式(单齿,螯合,桥式双齿, μ_2 -O桥式等);而且由于羧基或稀土离子的变化,形成了各种各样的链状聚合结构(图1): (I) $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}_2)_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[1]}$ 或 $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{[2]}$, (II) $[\text{RE}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})] (\text{RE} = \text{Pr Nd})^{[3]}$, (III) $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{[4]}$, (IV) $[\text{Nd}(\text{Gly-Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[5]}$, (V) $[\text{Sm}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[6]}$, (VI) $[\text{RE}(\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] (\text{RE} = \text{La-Yb, Y})^{[7]}$, (VII) $[\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3]^{[8]}$. 从实验中发现,由于 α , β -不饱和酸中双键的存在,羧基极易以 μ -COO, μ_2 -O桥式或者两者同时存在的形式与稀土配位,从而形成线性聚合结构.

作为研究羧酸稀土配合物工作的一部分,我们在这里报道一个新的并在羧酸稀土配合物中罕见的高对称性结构.

收稿日期:1996-06-12

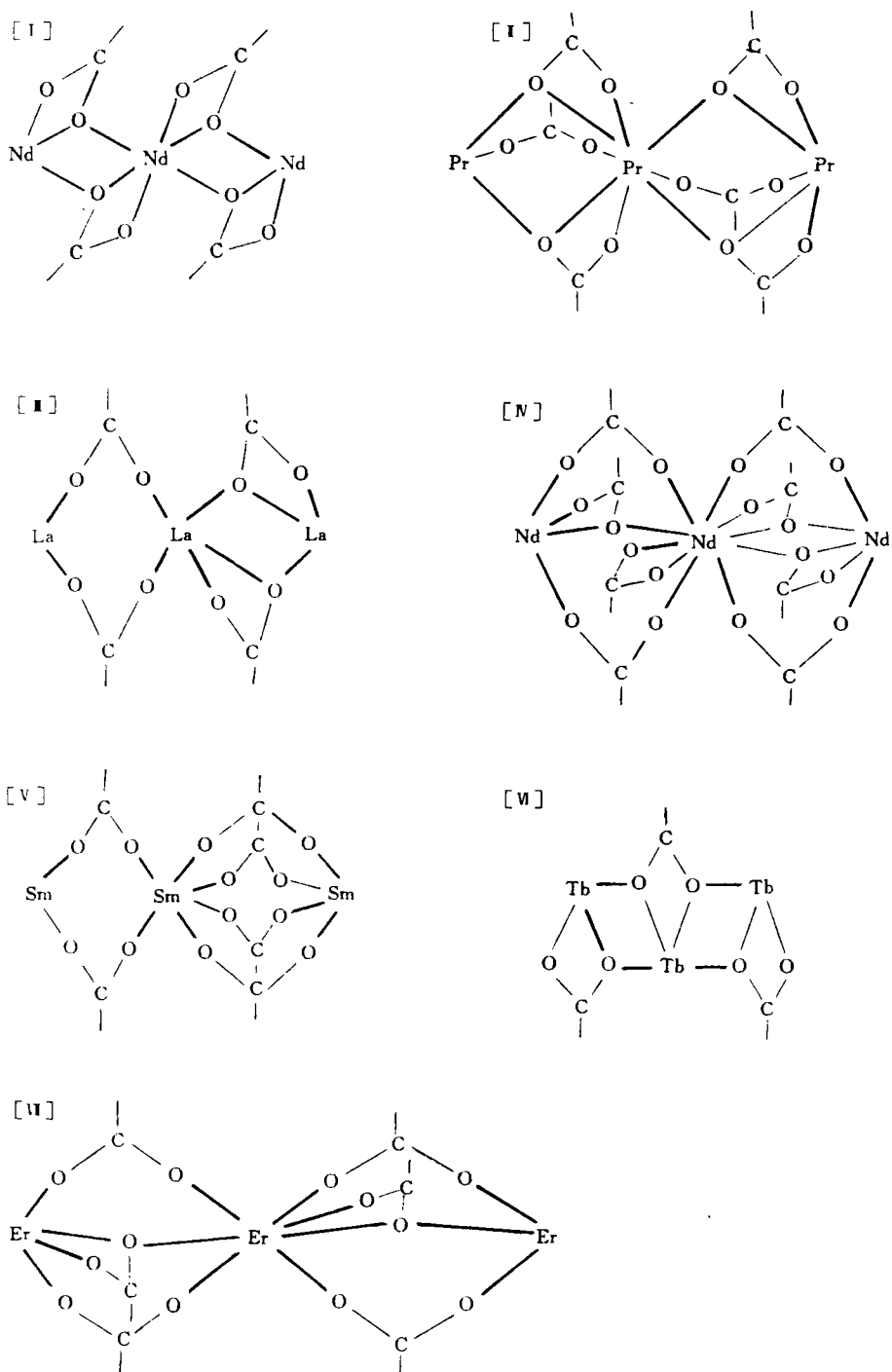


图 1 稀土羧酸盐聚合链的各种模式

1 实验部分

1.1 配合物的合成与晶体培养

取一定体积的 10% NaOH 溶液,使等当量的 β-苯基丙烯酸(HL)溶解, pH=9.0, 得 NaL 水溶液. 称取约 0.05 克 La₂O₃, 用 HCl 溶解, 水浴中(60℃)蒸干得 LaCl₃·nH₂O 晶体. 此晶体用乙醇溶解, 以稀 HCl 调至 pH=3, 搅拌中滴加 NaL 溶液, 直至产生的沉淀溶解. 过滤至锥形瓶中, 在室温下挥发, 约一周左右在母液中得标题物晶体. 元素分析结果(括号内为计算值): C55.75(55.85), H3.44(3.65), La23.82(23.93).

1.2 单晶结构测定

选择大小为 0.35×0.25×0.10mm 的单晶安置在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上, 使用经石墨单色化的 MoKα(λ=0.71073Å) 射线, 在 296K, 2°<θ<25° 范围内用 ω/2θ 扫描方式, 扫描宽度为 0.6+0.350 Tanθ, 共收集 4598 个衍射点. 对数据进行 Lp 校正和经验吸收校正(T_{min}=0.919, T_{max}=0.999).

结构采用重原子法解析, 用最小二乘法对全部非氢原子的结构参数修正. 共有 573 个可观察的衍射点(I>3σ(I)) 参加修正. 氢原子由差值电子密度图找到, 但只对坐标进行修正. Δρ_{max}=1.10e/Å³, Δρ_{min}=-0.04e/Å³, 最大 Δ/σ=0.02, S=0.79, W=1/[σ(F)+(0.010F)+1.000], 最终偏差因子 R=0.031, R_w=0.036.

2 结果与讨论

所有非氢原子的坐标及热参数列于表1, 部分键长和键角列于表2, 标题物的结构和晶胞列于图2和图3.

中心原子 La 与来自六个羧酸根的九个氧原子连接, 形成一个既非三帽三棱柱, 又非单帽四方反棱柱的不规则配位多面体^[9]. 每个羧基采用双齿配位形式与中心原子 La 配位的同时, 其中一个氧原子与另一个 La 原子配位, 形成沿晶胞体对角线方向无限伸展的链状聚合结构. 中心原子的连线(-La-La-)重合于晶体的三重轴. La-La 之间的距离为 3.99(1)Å, 略大于金属原子半径和(3.754Å), 比[La₂(C₄H₅O₂)₆(H₂O)₄]化合物中相应以 μ₂-O 桥相连的 La-La 之间距离(4.0456Å)^[4]还短. 据我们所知, 在羧酸镧化合物中, 这是最短的 La-La 间距. 九个 La-O 键划分为三种键长. La-O(1)(La-O(1ⁱ), La-O(1ⁱⁱ))2.510(8)Å, La-O(2)(La-O(2ⁱ), La-O(2ⁱⁱ))2.713(8)Å, La-O(2ⁱⁱⁱ)(La-O(2^{iv}), La-O(2^v))2.508(8)Å, 两个参与螯合的 La-O 平均键长 2.612Å, 远大于形成 μ-COO 桥式配位的 La-O 平均距离(2.429Å)^[4], 这主要是由于参与螯合的羧基与镧离子形成四元环, 需克服一定环张力. O(1)-La-O(2)之间的夹角只 49.3(2)°, 证明了此点. 三种 La-O 平均键长 2.576Å, 远大于同类化合物[Er(C₆H₅CHCHCOO)₃]中 Er-O 平均键长 2.297Å^[8], 表明了镧系收缩的特点. 在晶体中, 不仅所有的 La-O-La 夹角相同(99.7(2)°), 而且 La-O-Laⁱ之间或 La-O-Laⁱⁱⁱ之间的两面角都相同(60.0(1)°). 但 La-O-Laⁱ和 La-O-Laⁱⁱⁱ之间的两面角为 30(1)°, 体现出 C_{3v} 点群的特征.

表1 所有非氦原子坐标及热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	热参数(Å ²)
La	0	0	0	1.612(4)
O(1)	-0.0707(6)	0.0979(6)	0.1339(6)	3.4(2)
O(2)	0.2028(5)	0.2499(5)	0.3481(5)	2.1(2)
C(1)	0.0726(7)	0.2142(8)	0.2955(8)	2.1(2)
C(2)	0.0933(8)	0.3106(8)	0.4296(8)	2.5(2)
C(3)	-0.0246(8)	0.2986(9)	0.3887(9)	2.9(3)
C(4)	-0.0166(8)	0.3932(9)	0.5094(9)	3.0(3)
C(5)	0.0988(8)	0.479(1)	0.6809(9)	3.5(3)
C(6)	0.104(1)	0.569(1)	0.791(1)	4.6(4)
C(7)	-0.0066(9)	0.575(1)	0.733(1)	4.8(4)
C(8)	-0.1187(9)	0.4915(9)	0.568(1)	4.4(3)
C(9)	-0.124(1)	0.401(1)	0.456(1)	3.7(3)

表2 标题化合物的部分键长和键角

原子1	原子2	键长	原子1	原子2	键长
La	La ⁱⁱ	3.991(1)	O(1)	C(1)	1.23(1)
La	O(1)	2.510(8)	O(2)	C(1)	1.28(1)
La	O(1 ⁱ)	2.510(8)	C(1)	C(2)	1.47(2)
La	O(1 ⁱⁱ)	2.511(8)	C(2)	C(3)	1.32(2)
La	O(2)	2.713(8)	C(3)	C(4)	1.46(2)
La	O(2 ⁱ)	2.712(8)	C(4)	C(5)	1.40(2)
La	O(2 ⁱⁱ)	2.713(8)	C(4)	C(9)	1.37(2)
La	O(2 ⁱⁱⁱ)	2.506(8)	C(5)	C(6)	1.37(2)
La	O(2 ^{iv})	2.506(8)	C(6)	C(7)	1.39(2)
La	O(2 ^v)	2.507(8)	C(7)	C(8)	1.34(2)
C(8)	C(9)	1.39(2)			

原子1	原子2	原子3	键角	原子1	原子2	原子3	键角
O(1)	La	O(1 ⁱ)	117.1(1)	O(2)	La	O(2 ⁱⁱⁱ)	104.6(2)
O(1)	La	O(1 ⁱⁱ)	117.1(1)	O(2)	La	O(2 ^{iv})	122.2(3)
O(1)	La	O(2)	49.3(2)	O(2)	La	O(2 ^v)	164.8(3)
O(1)	La	O(2 ⁱ)	113.8(3)	O(2 ⁱⁱⁱ)	La	O(2 ^v)	71.0(3)
O(1)	La	O(2 ⁱⁱ)	81.0(2)	O(2 ⁱⁱⁱ)	La	O(2 ^v)	70.9(3)
O(1)	La	O(2 ⁱⁱⁱ)	83.7(3)	O(2 ^{iv})	La	O(2 ^v)	70.9(3)
O(1)	La	O(2 ^{iv})	73.2(3)	La	O(2)	La ⁱⁱ	99.7(2)
O(1)	La	O(2 ^v)	141.2(3)	La	O(2)	La ⁱⁱⁱ	99.7(2)
O(2)	La	O(2 ⁱ)	64.8(3)	La	O(1)	C(1)	100.3(7)
O(2)	La	O(2 ⁱⁱ)	64.8(3)	La	O(2)	C(1)	89.4(6)
				La ⁱⁱ	O(2)	C(1)	135.3(7)

注: (i)*z*,*x*,*y*; (ii)*y*,*z*,*x*; (iii)*y*-1/2,*x*-1/2,*z*-1/2; (iv)*z*-1/2,*y*-1/2,*z*-1/2; (v)*x*-1/2,*z*-1/2,*y*-1/2;

(vi)*y*+1/2,*x*+1/2,*z*+1/2.

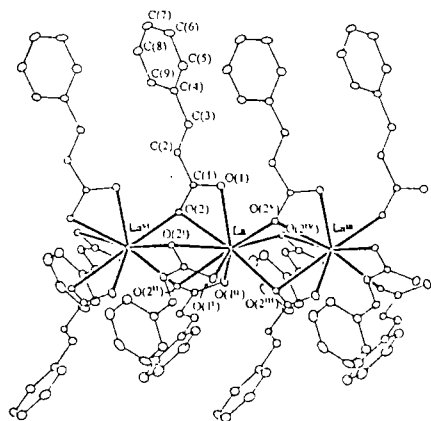


图2 标题化合物的结构

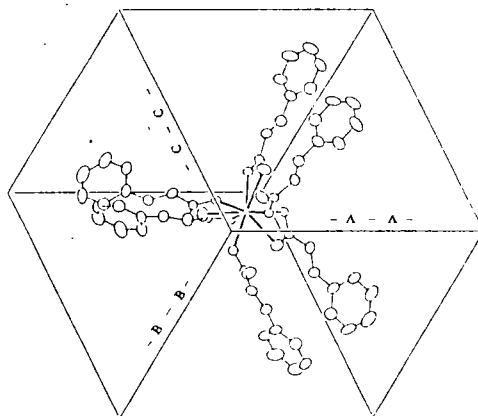


图3 标题化合物的晶胞

参 考 文 献

- 1 Przemyslaw S. Acta Cryst.,1993,C49,1621
- 2 张德龙,黄春辉,徐光宪等.无机化学学报,1992,8:164
- 3 雷衡毅,杨燕生,刘永盛.中山大学学报,1990,29:59-64
- 4 陆维敏,胡金波等. Acta Cryst.,1995,C51,1568
- 5 Csoregh I,Huskowska E & Legendziedzic. J Acta Cryst.,1992,C48:1030-1033
- 6 施彼德等. 结构化学,1989,8,71
- 7 马建方,金钟声,倪嘉缜. 化学学报,1993,51:784
- 8 陆维敏,陈伟国,罗小阳等. 高等学校化学学报,1997,待发表
- 9 Drew M G B. Coord Chem,1977,24:179

Molecular and Crystal Structure of Tri (β -Phenylacrylato) Lanthanum

Lu Weimin Luo Xiaoyang Chen Weiguo Peng Wei Dong Nan
(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Liang Keli

(Department of Chemistry, Xinjiang University, 830046)

Huang Youqing Hu Shengzhi

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract

The title compound, linear-poly [μ - β -phenylacrylato-O, O' : O'] Lanthanum], has been synthesized and determined by X-ray single-crystal diffraction. [$\text{La}(\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCHCOO})_3$] crystallizes in the trigonal, space group $R3c$. Cell parameters are $a=13.344(1)\text{ \AA}$, $\alpha=116.13(1)^\circ$, $V=1182.2(4)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_x=1.63\text{ g/cm}^3$, $\mu=1.85\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=576$. The structure was refined to an R of 0.031 and R_w of 0.036 for 573 observed reflections. Each La atom is coordinated with nine O atoms from six carboxylato groups. The crystal structure consists of one-dimensional polymeric chains with La atoms lying on the three-fold axis of chains at a La-La distance of $3.991(1)\text{ \AA}$.

Key words: rare earth; lanthanum; β -phenylacrylic acid; crystal structure