

稀土冠醚配合物的研究

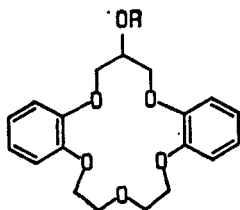
XV. 稀土硝酸盐与臂型冠醚配合物的合成和性质研究

徐 敏 季振平 萧文锦

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

本工作以 6-羟基-2, 3, 9, 10-二苯并-1, 4, 8, 11, 14-五氧杂-环十六-2, 9-二烯(1)及其衍生物(2, 3和4)为配体, 在乙腈中合成了十八种新的稀土硝酸盐配合物。其中羧酸冠醚4与稀土硝酸盐 $[Ln(NO_3)_3]$ 分别形成 2:1 型($Ln=La, Ce, Pr, Nd$)、4:3 型($Ln=Sm$)和 3:4 型($Ln=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$)配合物; 冠醚1与 $La(NO_3)_3$ 形成 1:1 型配合物; 冠醚2, 3与 $La(NO_3)_3$ 均形成 2:1 型配合物。对所得配合物进行了元素分析、紫外光谱、红外光谱、 1H 核磁共振、X 射线光电子能谱等性质研究。对臂型冠醚中边臂的配位作用进行了初步讨论。

臂型冠醚由于在配合性质上具有三维配体穴醚的特性及一般冠醚的动力学活性而受到关注。近年来, 有关它与碱金属、碱土金属的配合性质已有较多报道^[1,2], 但对其与稀土的配合物的研究则较少^[3], 而以羧基为边臂的臂型冠醚与稀土离子的配合作用则尚未见记载。羧酸冠醚具有普通中性冠醚所没有的优点, 有其特有的配位性能。为了探讨边臂的配位作用和方式, 特别是引入羧基团为边臂后冠醚对稀土离子的配位能力和选择性的影响, 本工作以 6-羟基-2, 3, 9, 10-二苯并-1, 4, 8, 11, 14-五氧杂-环十六-2, 9-二烯(1)及其衍生物(2, 3和4)为配体, 合成了一系列稀土固体配合物, 并对它们的性质和配体中边臂的配位作用进行了初步探讨。



- 1 R=H;
- 2 R=CH₂CH₂CH₂CH₃;
- 3 R=CH₂CO₂CH₃;
- 4 R=CH₂CO₂H

实 验

仪器和试剂 C, H, N 分析用 Perkin-Elmer 240B 型元素自动分析仪; 熔点测定用四川大学科学仪器厂 WC-1 型显微熔点测定仪(温度计未经校准); 紫外光谱用岛津 UV-240 紫外-可见分光光度计; 红外光谱用 Nicolet 170 SX 型 Fourier 变换红外光谱仪, KBr 压片; 核磁共振谱用 Varian XL-200 型 Fourier 变换核磁共振仪, 溶剂 DMSO-*d*₆; X 射线光电子能谱用 Kratos X SAM 800 型 X 射线光电子能谱仪, $MgK\alpha$ X 射线(1253.6 eV)作激光源; 稀土元素分析同文献[4]。

1988 年 12 月 31 日收到, 修改稿 1989 年 5 月 24 日收到。第 XIV 报见无机化学学报, 1990, 6, 116.. 本文部分结果曾在第 25 届国际配位化学会议(南京)报告。国家自然科学基金和中国科学院长春应化所稀工物理和化学开放实验室资助的课题。

稀土硝酸盐制备同文献[4], 乙腈经干燥重蒸, 其余试剂均为分析纯。

冠醚的合成

1 合成方法同文献[5], m. p. 119—120°C(文献值^[5] 122—123°C). $C_{19}H_{22}O_6$ (计算值: C, 65.88; H, 6.40. 实测值: C, 65.73; H, 6.53).

2 合成方法同文献[6], m. p. 67—68°C. $C_{23}H_{30}O_6$ (计算值: C, 68.64; H, 7.51. 实测值: C, 68.96; H, 7.64).

3 合成方法同文献[6], m. p. 146—147°C. $C_{22}H_{26}O_8$ (计算值: C, 63.15; H, 6.26. 实测值: C, 62.98; H, 6.29).

4 合成方法同文献[7], m. p. 164—165°C (文献值^[7] 166—166.5°C). $C_{21}H_{24}O_8$ (计算值: C, 62.37; H, 5.98. 实测值: C, 62.52; H, 6.15).

配合物的合成

$La(NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ (**La·1**) 的合成 将等摩尔的 $La(NO_3)_3$ 和 **1** 分别溶于无水乙腈, 相混, 加热(40—50°C)搅拌 2 h 后减压除去大部分乙腈, 再缓慢滴加少量苯, 有沉淀析出, 过滤后用苯洗涤, 干燥。

$2La(NO_3)_3 \cdot L \cdot nCH_3CN \cdot mH_2O$ ($L = \mathbf{2}, n = 1, m = 2; L = \mathbf{3}, n = 2, m = 1$) (**La₂·2**, **La₂·3**) 的合成 反应条件同上, 减压除去大部分乙腈后滴加无水乙醚, 有沉淀析出, 过滤, 用乙腈和乙醚的混合溶剂洗涤数次, 干燥。

$2Ln(NO_3)_3 \cdot 4 \cdot 2CH_3CN \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd; n = 1, 2$) (**Ln₂·4**) 的合成 将等摩尔的 $Ln(NO_3)_3$ 和 **4** 分别溶于无水乙腈, 混合, 室温搅拌 10—30 min 有大量沉淀析出, 继续搅拌 5 h 后静置, 倾去上层清液, 以乙腈洗涤数次, 干燥。

$4Sm(NO_3)_3 \cdot 3 \cdot 3CH_3CN \cdot H_2O$ (**Sm₄·4₃**) 的合成 溶剂同上, 在 30—40°C 下搅拌 10 h, 减压除去大部分乙腈, 冷却, 有固体析出, 过滤, 以乙腈洗涤数次, 干燥。

$3Ln(NO_3)_3 \cdot 4 \cdot 4 \cdot CH_3CN \cdot 3H_2O$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$) (**Ln₃·4₄**) 的合成同上。

结果和讨论

元素分析 元素分析结果及所推断的配合物组成列于表 1。

对于配体 **1**, **2**, **3**, 在与生成硝酸镧配合物的相同条件下, 未得到其它稀土硝酸盐的固体配合物。

紫外光谱 配体 **2**, **3**, **4** 甲醇溶液的紫外光谱中, 272 nm 苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰在形成 2:1 型配合物后变化很小; 而在 DMF 中, 配体 **4** 在 277 nm 处的吸收峰在 4:3 和 3:4 配合物形成后, 其峰形及摩尔吸光度均有改变, 并在 320 nm 附近出现一新的无结构形状的宽谱带, 其最大吸收处的 $\log \epsilon > 4$, 推测该吸收带应是配位的硝酸根与 Ln^{3+} 之间的电荷转移所致^[8]。在 CH_3OH , CH_3CN 溶液中均出现此峰, 只是随溶剂极性的增大略有红移, 并不随稀土离子的不同而变化。

红外光谱 表 2 列出了各配体和配合物的红外吸收光谱部分特征频率。

配合物 **La·1** 的醚氧振动吸收 ν_{ROR} , ν_{AOR} 与 **1** 比较变化很小, 而配合物 **La₂·2** 和 **La₂·3** 中的 ν_{ROR} , ν_{AOR} 较自由冠醚 **2**, **3** 的分别红移了 5—6, 4—8 和 14—15, $\sim 22 cm^{-1}$, 表明 La^{3+} 与冠醚环之间有相互作用^[9]。与配合物 **La·1** 相比, 红移程度有所增加, 说明 La^{3+} 与冠醚配体

表1 配合物的组成及元素分析结果

配合物	组 成	计 算 值 (实 测 值) (%)			
		C	H	N	Ln
La·1	La(NO ₃) ₃ ·1.5H ₂ O	29.97(30.13)	4.24(3.62)	5.52(5.54)	18.24(18.00)
La ₂ ·2	2La(NO ₃) ₃ ·2·CH ₃ CN·2H ₂ O	26.59(26.30)	3.30(3.47)	8.68(7.01)	24.59(23.89)
La ₂ ·3	2La(NO ₃) ₃ ·3·2CH ₃ CN·H ₂ O	26.72(27.45)	2.93(3.28)	9.59	23.78(23.94)
La ₂ ·4	2La(NO ₃) ₃ ·4·2CH ₃ CN·2H ₂ O	25.61(25.32)	2.92(3.02)	9.56(9.14)	23.70(23.60)
Ce ₂ ·4	2Ce(NO ₃) ₃ ·4·2CH ₃ CN·2H ₂ O	25.56(25.72)	2.92(2.99)	9.54(9.53)	23.85(23.47)
Pr ₂ ·4	2Pr(NO ₃) ₃ ·4·2CH ₃ CN·H ₂ O	25.92(26.02)	2.78(2.93)	9.67(9.25)	24.32(25.23)
Nd ₂ ·4	2Nd(NO ₃) ₃ ·4·2CH ₃ CN·H ₂ O	25.77(25.82)	2.77(2.92)	9.61(9.22)	24.76(24.79)
Sm ₄ ·4 ₃	4Sm(NO ₃) ₃ ·3·4·3CH ₃ CN·H ₂ O	30.69(30.13)	3.10(3.53)	7.78(7.82)	22.28(22.32)
Eu ₃ ·4 ₄	3Eu(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.88(37.92)	3.88(4.16)	5.14(4.86)	16.72(16.49)
Gd ₃ ·4 ₄	3Gd(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.66(37.35)	3.86(3.70)	5.11	17.20(16.29)
Tb ₃ ·4 ₄	3Tb(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.59(36.69)	3.85(3.62)	5.10(4.86)	17.35(16.38)
Dy ₃ ·4 ₄	3Dy(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.45(37.63)	3.82(3.92)	5.08(4.62)	17.67(17.55)
Ho ₃ ·4 ₄	3Ho(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.35(37.50)	3.82(3.66)	5.06(4.89)	17.89(17.34)
Er ₃ ·4 ₄	3Er(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.25(37.96)	3.82(3.89)	5.05(4.39)	18.09(17.77)
Tm ₃ ·4 ₄	3Tm(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.19(37.61)	3.81(3.74)	5.04(5.12)	18.25(18.32)
Yb ₃ ·4 ₄	3Yb(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	37.02(37.58)	3.79(3.62)	5.02(4.61)	18.61(19.49)
Lu ₃ ·4 ₄	3Lu(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	36.96(36.89)	3.79(3.65)	5.01(5.56)	18.75(19.33)
Y ₃ ·4 ₄	3Y(NO ₃) ₃ ·4·4·CH ₃ CN·3H ₂ O	40.71(41.43)	4.17(4.27)	5.52(5.53)	10.51(10.60)

表2 1, 2, 3, 4 及其配合物的部分红外特征吸收

化合物	ν_{O-O-O} (cm ⁻¹)		ν_{O-O} (cm ⁻¹)	
	Ar-O-R	R-O-R	-CO ₂ CH ₃	-CO ₂ H
1	1256 s, 1217 m	1139 sh, 1123 s, 1046 m, 1027 sh		
La·1	1253 s, 1215 m	1132 s, 1045 s		
2	1260 s, 1219 m	1144 m, 1110 s, 1080 w, 1059 s		
La ₂ ·2	1254 s, 1215 s	1129 m, 1045 s,		
3	1259 s, 1226 s	1146 m, 1125 m, 1070 m, 1038 m	1754 s	
La ₂ ·3	1255 s, 1218 m	1124 s, 1040 m	1754 s	
4	1258 s, 1231 m	1147 m, 1125 s, 1058 m, 1039 m, 1015 m		1763 vs
La ₂ ·4	1250 s, 1216 w	1130 s, 1098 w, 1037 s		无
Ce ₂ ·4	1250 s, 1216 w	1130 s, 1098 w, 1037 s		无
Pr ₂ ·4	1253 vs, 1218 s	1133 s, 1105 w, 1040 sh		无
Nd ₂ ·4	1252 s, 1215 m	1131 s, 1100 w, 1030 m		无
Sm ₄ ·4 ₃	1253 s, 1216 m	1128 s, 1099 w, 1053 m		无
Eu ₃ ·4 ₄	1255 sh,	1125 s, 1042 m		无
Gd ₃ ·4 ₄	1250 m, 1212 m	1124 m, 1092 w, 1050 m		无
Tb ₃ ·4 ₄	1252 s, 1215 m	1130 s, 1095 sh, 1049 sh		1730 s
Dy ₃ ·4 ₄	1256 s, 1213 s	1132 s, 1097 w, 1050 m		无
Ho ₃ ·4 ₄	1250 s, 1212 m	1122 s, 1091 w, 1048 m		无
Er ₃ ·4 ₄	1255 s,	1124 s, 1048 m, 1033 sh		无
Tm ₃ ·4 ₄	1250 s, 1212 m	1121 s, 1092 w, 1048 m		无
Yb ₃ ·4 ₄	1250 s, 1213 m	1122 s, 1095 sh, 1048 m		1725 s
Lu ₃ ·4 ₄	1252 s, 1220 w	1125 s, 1098 sh, 1051 m		无
Y ₃ ·4 ₄	1250 s, 1215 m	1122 s, 1095 w, 1050 w		无

的相互作用因这些边臂而增强。但配体 **3** 边臂酯基的 $\nu_{C=O}$ 在配合前后的位置和相对强度均无明显变化, 据此, 推测 La^{3+} 与边臂酯基间无相互作用。

配体 **4** 的 ν_{A-OR} 和 ν_{ROR} ^[9] 在形成配合物后分别红移了 2—18, 7—28 cm^{-1} , 这表明环上醚氧原子与金属离子间同样有相互作用。 **4** 在 1763 cm^{-1} 处强的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰在形成配合物后或发生红移, 或减弱, 或消失。说明稀土离子与羧酸边臂间有相互作用, 只是由于配合物中含 H_2O , 其在 1630 cm^{-1} 附近存在弯曲振动吸收, 故部分配合物中的 $\nu_{C=O}$ 可能被掩盖。又因为在 1400—1650 cm^{-1} 间未见到 CO_2 的对称及反对称伸缩振动吸收, 推测边臂羧基在配合物中并不以羧酸根的形式存在。因此, 羧酸基团中的羰基有可能通过 H_2O 以氢键与稀土离子作用。在所有四种配体的配合物中均观察到属 O_{2v} 对称性的硝酸根特征吸收, 表明配合物中均含有双齿配位的硝酸根^[10]。另外, 在 $Sm_4 \cdot 4$ 和 $Ln_3 \cdot 4$ 中, 1280 cm^{-1} 附近均有一强吸收峰, 说明有 $Ln(NO_3)_3^{3-}$ 存在^[11], 而在 $Ln_2 \cdot 4$ 中则此吸收峰甚弱。在 2200—2300 cm^{-1} 处出现的两个属 $C \equiv N$ 振动的弱峰^[12], 在 3000—3700 cm^{-1} 处有一相当宽的吸收带, 说明配合物中有 CH_3CN 和 H_2O , 这与所推测的配合物组成相吻合。

核磁共振 所测 **4** 及其配合物 $La_2 \cdot 4$ 的 1H NMR 化学位移见表 3。

表 3 **4** 及其配合物 $La_2 \cdot 4$ 的 1H NMR 化学位移

化 合 物	δ (ppm)			
	C_6H_5	OCH_2CO_2H	CH_2OCH_2	$CH_2OC_6H_5$
4	7.12—6.99	4.45	4.30—4.17	3.91
$La_2 \cdot 4$	7.11—6.98	4.52—4.47	4.30—4.16	3.88

配合物形成后 **4** 中醚环上质子的化学位移明显向高场移动, 说明 La 与醚环上氧确有一定的作用, 在 4.24 ppm 处出现的质子峰, 根据积分高度判断, 是配位水的质子峰。自由配体在 3.50 ppm 左右的宽峰, 应是羧基上质子与游离水质子的慢交换所致, 而形成配合物后所观察到的锐峰, 则可能是因配合物中 La^{3+} 的引入限制了羧基质子与水质子间的交换所致。与羧基相连的 CH_2 的质子峰在自由配体中为单峰, 而在形成配合物后, 则表现为裂距是 0.5 Hz 的三重峰。这还有待于进一步的结构分析来进行解释。

X 射线光电子能谱 冠醚 **4**, 稀土硝酸盐以及它们的配合物中的 $Ln 3d_{5/2}$ (或 $4d_{5/2}$), $O1s$, $C1s$ 和 $N1s$ 等结合能测定结果见表 4。

由表 4 可见, **4** 与 Ln 配位后, **4** 中 $O1s$ 结合能升高, 同时与盐相比, Ln 的 $3d_{5/2}$ (或 $4d_{5/2}$) 结合能降低。这是由于形成配合物后, **4** 中醚氧原子与 Ln^{3+} 形成配位键, 使氧原子的电子密度减小, Ln^{3+} 的电子密度增加的缘故^[13]。氧原子的电子密度减小, 其电负性增大, 使 $O—O$ 间的电子云偏向氧, 导致 $O—O$ 键的强度减弱。这一结果与本文前面所述红外光谱中 $O—O$ 键的振动吸收向低波数方向移动相符合。

由表 4 还可看到, Ln 与 **4** 生成配合物后, 硝酸根上 N 和 O 的 $N1s$ 和 $O1s$ 结合能与醚氧原子的 $O1s$ 结合能不同, 均有所降低。这是由于配合物形成时, 醚氧原子的电子云向稀土离子转移的同时, 使硝酸根中氧的电子云偏向金属的趋势有所削弱, 因而导致了硝酸根中 O , N 的电子云密度与盐相比较有所增加。同时, 因为配合物中 $Ln(NO_3)_3^{3-}$ 的存在, 故重稀土配合物中 $N1s$, $O1s$ 结合能与自由配体相比, 变化一般要比轻稀土配合物的大些。这与红外光谱的结果相符。

以上结果表明, 稀土硝酸盐与羧酸冠醚 **4** 易形成配合物, 而与 **1**, **2**, **3** 难以形成配合物。这

表 4 4 及其配合物 XPS 测定结合能*

化 合 物	E (eV)				Cl _{1s} **
	Ln3d _{5/2}	N1s	O1s		
			NO ₃ ⁻	4	
4				533.1	286.4
Y ₃ ·4 ₄	160.6(161.5)	408.1(409.6)	532.7	534.4	286.5
La ₂ ·4	836.5(837.8)	407.4(409.4)	532.6	534.1	286.7
Ce ₂ ·4	883.4(884.4)	407.7(408.3)	532.7	534.2	286.5
Pr ₂ ·4	933.8(934.8)	407.5(408.4)	532.7	534.1	286.7
Nd ₂ ·4	983.2(983.7)	407.7(408.6)	532.5	534.3	286.8
Sm ₄ ·4 ₃		406.9(408.3)	532.2	533.7	286.6
Eu ₃ ·4 ₄	(Ln4d _{5/2})	407.3(409.1)	532.6	534.1	286.7
Gd ₃ ·4 ₄		407.0(408.2)	532.4	533.7	286.4
Tb ₃ ·4 ₄	152.2(153.1)	406.9(408.2)	532.3	533.8	286.6
Dy ₃ ·4 ₄	154.5(155.9)	407.3(409.2)	531.9	533.8	286.4
Ho ₃ ·4 ₄	163.5(164.9)	407.6(409.2)	532.0	533.9	286.5
Er ₃ ·4 ₄	170.8(172.2)	407.7(409.7)	532.3	534.2	286.5
Tm ₃ ·4 ₄	178.5(179.5)	408.0(409.3)	532.6	534.4	286.4
Yb ₃ ·4 ₄	187.4(188.3)	408.1(409.5)	532.5	534.4	286.5
Lu ₃ ·4 ₄	199.1(200.0)	407.9(409.8)	532.4	534.3	286.5

* 括号中为相应各硝酸盐的 XPS 结果。

** Cl_{1s} 为 4 中的 Cl_{1s} 结合能。

说明羧酸边臂的存在,增加了冠醚的配位能力,对稀土离子起了一定的稳定作用。还可以看到稀土离子的直径(D_i)与冠醚空腔大小(D_e)相比,当 $D_i/D_e > 1$ 时,稀土硝酸盐易于和 4 形成 2:1 型配合物,而在 $D_i/D_e < 1$ 时,则易形成 3:4 型配合物,这与一般二维冠醚和稀土硝酸盐形成的配合物的配位情况^[10]不同。因此,边臂的存在,直接影响了配合物的组成。这可能是由于边臂的存在或配位产生的空间阻碍,使得稀土离子难以与更多的配位原子作用所致。

本工作得到中国科学院武汉物理所沈联芳,周 哲,本校测试中心李洪仪,莫少波,冯子刚,雍 援,牛 菲,王富芝,谷小红,本系高分子教研室章雅琴,李庆云等同志帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Gokel, G. W.; Dishong, D. M.; Diamond, C. J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1980**, 1053.
- [2] Gandour, R. D.; Fronczek, F. R.; Gatto, V. J.; Minganti, O.; Schultz, R. A.; White, B. D.; Arnold, K. A.; Mazzocchi, D.; Miller, S. R.; Gokel, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4078.
- [3] Kaifer, A.; Echegoyen, L.; Gokel, G. W., *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3029.
- [4] 万 婕,李振平,王静秋,杨智宽,倪筱玲,萧文锦,武汉大学学报(自然科学版), **1983**(3), 75.
- [5] Heo, G. S.; Bartsch, R. A.; Schlobohm, L. L.; Lee, J. G., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 3574.
- [6] 徐 敏, 硕士论文, 武汉大学, 武汉, **1987**.
- [7] Bartsch, R. A.; Heo, G. S.; Kang, S. I.; Liu, Y.; Strzelbicki, J., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 457.
- [8] Costa, S. M. de B.; Queimado, M. M.; Da Silva, J. J. R. F., *J. Photochem.*, **1980**, *12*, 31.
- [9] 梁映秋,赵永年,张树功,于凤兰,倪嘉缙,化学学报, **1983**, *41*, 198.
- [10] Bünzli, J.-O. G.; Wessner, D., *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, *60*, 191.
- [11] Bünzli, J.-O. G.; Wessner, D., *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 582.
- [12] Ciampolini, M.; Mealli, C.; Nardi, N., *J. Chem. Soc., Dalton*, **1980**, 376.
- [13] 金林培,任丽萍,陈伯涛,王殿勋,化学学报, **1986**, *44*, 1054.

Studies on Rare Earth Coordination Compounds with Crown Ether

XV. Syntheses and Properties of the Coordination Compounds of the Rare Earth Nitrates with Side-Armed Crown Ether

Xu, Min Ji, Zhen-Ping Xiao, Wen-Jin*

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Abstract

Side-armed crown ethers **1—4** (Chinese Text) and their rare earth coordination compounds $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \mathbf{1} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \mathbf{2} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \mathbf{3} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \mathbf{4} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$, $n = 1, 2$); $4\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \mathbf{34} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $3\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \mathbf{44} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$, Y)] have been synthesized. These compounds have been characterized through elemental analysis, UV, IR, ^1H NMR and XPS.