

间甲基苯甲酸稀土配合物的合成及晶体结构

马建方* 金钟声 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

本文合成了间甲基苯甲酸与十五种稀土元素的配合物 REL_3 ($RE=Y, La\sim Lu$; $HL=m-CH_3C_6H_4CO_2H$), 研究了它们的红外光谱并测定了铈和铽两种稀土配合物的晶体结构, 两者均属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 铈离子配位数为 9, 铽离子配位数为 8, 配合物均具有无限链状聚合结构。

关键词: 间甲基苯甲酸, 稀土, 晶体结构。

间甲基苯甲酸稀土配合物的研究已有报道, 文献[1]合成 LnL_3 ($Ln=Sm, Eu, Gd, Tb$; $HL=m-CH_3C_6H_4CO_2H$) 并由红外光谱推测羧基是双齿配位, 但未指出是螯合还是桥式配位。X 射线结构分析表明, 绝大多数稀土羧酸配合物呈聚合结构, 羧基有多种配位方式^[2], 一般用红外光谱很难推测其确切结构, 往往得出的结论并不可靠。为了澄清文献对结构的推测及了解稀土离子半径对结构的影响, 本文合成了十五种稀土的间甲基苯甲酸配合物, 分析了铈和铽两种稀土配合物的晶体结构, 指出配合物具有两种不同的链状聚合结构。

实 验

仪器和试剂 意大利 Carlo Erba 公司 1106 型元素分析仪, Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪, 美国 Mattson 公司 Alpha-Centauri 红外光谱仪。稀土氧化物纯度为 99.9%, 间甲基苯甲酸为化学纯试剂, 其它试剂均为分析纯。

配合物的合成 将稀土氧化物溶于盐酸, 加热除去过量盐酸, 制得稀土氯化物。用氨水将间甲基苯甲酸调节至 $pH=7$, 然后按摩尔比 3:1 在搅拌下将其滴加到稀土氯化物中, 即有沉淀析出。放置 4 h 后, 将沉淀滤出, 依次用水、乙醇和乙醚洗涤数次, 室温下放置干燥。将滤液在空气中蒸发数日, 即有铈和铽配合物的晶体颗粒析出。

结 果 与 讨 论

配合物的组成 根据元素分析结果, 可确定配合物的组成为 $RE(m-CH_3C_6H_4CO_2)_3$ ($RE=Y, La-Lu$)。

$C_{24}H_{21}O_6La$ (计算值: C, 52.96; H, 3.89; La, 25.52。实测值: C, 52.31; H, 3.63; La, 25.34)。

$C_{24}H_{21}O_6Ce$ (计算值: C, 52.84; H, 3.88; Ce, 25.68。实测值: C, 53.00; H, 4.12; Ce, 25.50)。

$C_{24}H_{21}O_6Pr$ (计算值: C, 52.76; H, 3.87; Pr, 25.79. 实测值: C, 52.58; H, 3.75; Pr, 25.85).

$C_{24}H_{21}O_6Nd$ (计算值: C, 52.45; H, 3.85; Nd, 26.24. 实测值: C, 52.28; H, 3.71; Nd, 26.00).

$C_{24}H_{21}O_6Sm$ (计算值: C, 51.87; H, 3.81; Sm, 27.05. 实测值: C, 51.64; H, 3.76; Sm, 26.87).

$C_{24}H_{21}O_6Eu$ (计算值: C, 51.72; H, 3.80; Eu, 27.26. 实测值: C, 51.36; H, 3.72; Eu, 27.10).

$C_{24}H_{21}O_6Gd$ (计算值: C, 51.24; H, 3.76; Gd, 29.94. 实测值: C, 51.30; H, 3.81; Gd, 28.12).

$C_{24}H_{21}O_6Tb$ (计算值: C, 51.08; H, 3.75; Tb, 28.16. 实测值: C, 51.02; H, 3.76; Tb, 28.20).

$C_{24}H_{21}O_6Dy$ (计算值: C, 50.76; H, 3.73; Dy, 28.61. 实测值: C, 50.86; H, 3.59; Dy, 28.51).

$C_{24}H_{21}O_6Ho$ (计算值: C, 50.54; H, 3.71; Ho, 28.92. 实测值: C, 51.19; H, 3.59; Ho, 29.01).

$C_{24}H_{21}O_6Er$ (计算值: C, 50.34; H, 3.70; Er, 29.20. 实测值: C, 50.64; H, 3.78; Er, 29.23).

$C_{24}H_{21}O_6Tm$ (计算值: C, 50.19; H, 3.69; Tm, 29.41. 实测值: C, 50.09; H, 3.59; Tm, 29.35).

$C_{24}H_{21}O_6Yb$ (计算值: C, 49.84; H, 3.66; Yb, 29.91. 实测值: C, 49.69; H, 3.71; Yb, 29.84).

$C_{24}H_{21}O_6Lu$ (计算值: C, 49.67; H, 3.65; Lu, 30.15. 实测值: C, 49.60; H, 3.49; Lu, 30.30).

$C_{24}H_{21}O_6Y$ (计算值: C, 58.31; H, 4.28; Y, 17.99. 实测值: C, 58.97; H, 4.47; Y, 18.12).

结构及性质 X射线衍射法测定了 $Nd(m-CH_3C_6H_4CO_2)_3$ (**1**)及 $Tb(m-CH_3C_6H_4CO_2)_3$ (**2**)的晶体结构. $MoK\alpha$ 辐射($\lambda=0.071069\text{ nm}$), 石墨单色器, 在 2θ 角为 $3\sim 56^\circ$ (**1**)和 $3\sim 54^\circ$ (**2**)范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射数据, 并进行 Lp 因子校正和经验吸收校正. 用于结构计算的数据 [$I>3.0\sigma(I)$] 为 3413(**1**)和 3705(**2**). 先用重原子法确定稀土离子位置, 然后用差值 Fourier 函数法和最小二乘法求出全部非氢原子坐标, 并按理论加氢法得到氢原子位置. 用块矩阵最小二乘法对结构进行修正, 最终偏差因子 R 为 0.030(**1**)和 0.036(**2**). 计算工作在 Eclipse S/140 计算机上利用 SHELXTL 程序完成.

晶体参数: $a=1.3448(3)$ (**1**)和 $1.3468(3)$ (**2**)nm, $b=0.7563(2)$ (**1**)和 $0.7950(2)$ (**2**)nm, $c=2.2092(6)$ (**1**)和 $2.1105(6)$ (**2**)nm, $\beta=98.12(2)$ (**1**)和 $96.00(2)$ (**2**) $^\circ$, $V=2.2243(9)$ (**1**)和 $2.247(1)$ (**2**)nm 3 , $Z=4$, $D_c=1.64$ (**1**)和 1.67 (**2**)g $\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=1092$ (**1**)和 1112 (**2**), $\mu(MoK\alpha)=23.9$ (**1**)和 32.6 (**2**)cm $^{-1}$.

非氢原子坐标及热参数列于表 1, 表 2 和表 3 为部分键长和键角数据. **1** 和 **2** 的结构分别示于图 1 和图 2 (为清楚起见, 除与羧基相连的碳原子外, 间甲基苯基的其它原子均未画出).

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)及热参数($\times 10^5 \text{ nm}^2$)

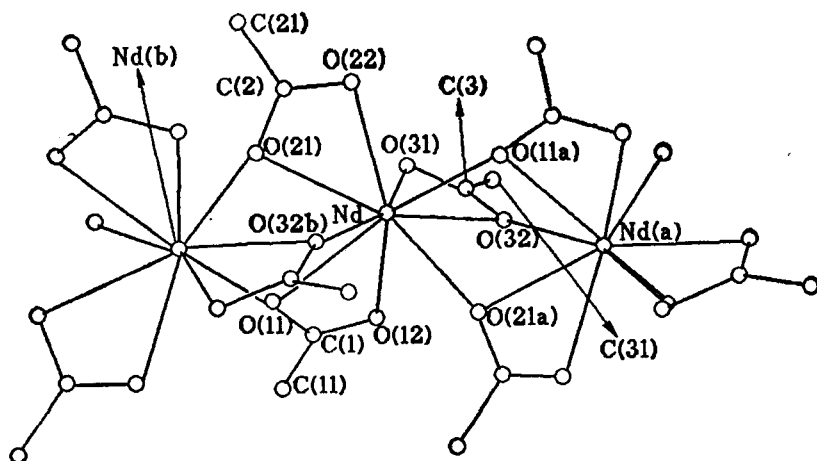
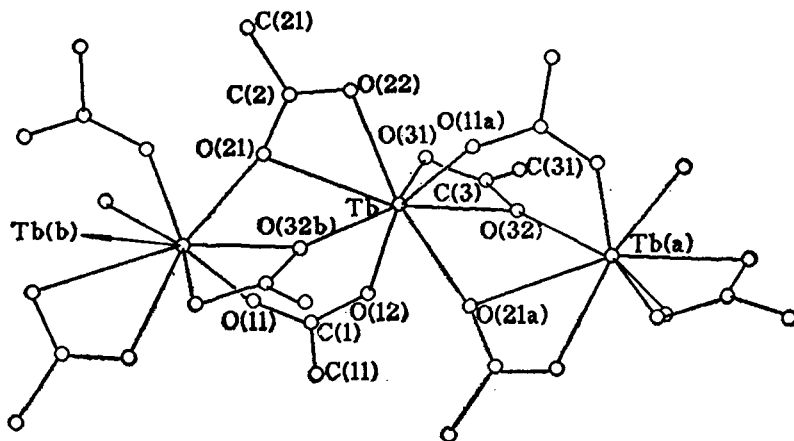
1					2				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Nd	2270(1)	9124(1)	2365(1)	27(1)	Tb	2198(1)	9143(1)	2445(1)	29(1)
O(11)	3416(2)	6422(4)	2059(1)	41(1)	O(11)	3608(3)	5716(5)	1874(2)	52(1)
O(12)	3623(3)	9076(4)	1721(2)	50(1)	O(12)	3459(3)	8466(5)	1848(2)	47(1)
O(21)	1406(2)	5986(4)	2110(1)	37(1)	O(21)	1503(3)	5877(5)	2089(2)	42(1)
O(22)	531(2)	8180(4)	2406(2)	45(1)	O(22)	616(3)	7917(5)	2439(2)	55(2)
O(31)	1435(3)	9930(4)	1345(1)	44(1)	O(31)	1463(3)	9796(5)	1394(2)	46(1)
O(32)	2276(2)	12164(4)	1791(1)	35(1)	O(32)	2210(3)	11984(4)	1858(2)	38(1)
C(1)	3847(3)	7481(6)	1733(2)	34(1)	C(1)	3872(4)	7155(7)	1698(3)	38(2)
C(11)	4600(4)	6840(6)	1356(2)	41(2)	C(11)	4708(4)	7261(7)	1289(3)	43(2)
C(12)	5125(4)	8054(7)	1053(2)	54(2)	C(12)	5076(5)	8796(9)	1132(3)	52(2)
C(13)	5807(4)	7509(9)	674(3)	65(2)	C(13)	5845(5)	8928(12)	741(4)	72(3)
C(14)	5953(4)	5718(10)	609(3)	79(3)	C(14)	6236(6)	7471(15)	520(5)	97(4)
C(15)	5448(5)	4500(9)	910(3)	75(3)	C(15)	5872(8)	5941(13)	668(7)	111(5)
C(16)	4752(4)	5036(7)	1285(3)	57(2)	C(16)	5100(6)	5811(10)	1052(5)	75(3)
C(17)	6381(6)	8812(11)	347(4)	105(4)	C(17)	6232(8)	10647(13)	571(6)	114(5)
C(2)	566(3)	6630(6)	2217(2)	32(1)	C(2)	666(4)	6471(7)	2229(3)	37(2)
C(21)	-355(3)	5540(6)	2097(2)	35(1)	C(21)	-264(4)	5463(7)	2100(3)	35(2)
C(22)	-327(3)	3799(6)	1898(2)	41(1)	C(22)	-261(4)	3782(7)	1935(3)	40(2)
C(23)	-1199(4)	2815(7)	1765(2)	46(2)	C(23)	-1134(5)	2852(7)	1819(3)	46(2)
C(24)	-2095(4)	3589(7)	1838(3)	59(2)	C(24)	-2017(5)	3654(9)	1873(4)	55(2)
C(25)	-2144(4)	5309(9)	2039(3)	70(2)	C(25)	-2065(5)	5366(9)	2018(4)	61(3)
C(26)	-1281(4)	6287(7)	2167(3)	57(2)	C(26)	-1181(4)	6254(8)	2148(4)	50(2)
C(27)	-1140(5)	939(7)	1535(3)	74(2)	C(27)	-1090(7)	1013(8)	1660(5)	77(3)
C(3)	1755(3)	11484(5)	1311(2)	31(1)	C(3)	1756(4)	11290(7)	1358(3)	35(2)
C(31)	1553(3)	12523(6)	744(2)	32(1)	C(31)	1543(4)	12242(6)	756(2)	35(2)
C(32)	1920(3)	14242(6)	710(2)	38(1)	C(32)	1836(4)	13932(7)	716(3)	40(2)
C(33)	1720(4)	15211(6)	176(2)	41(2)	C(33)	1608(5)	14855(8)	163(3)	45(2)
C(34)	1149(4)	14446(7)	-322(2)	50(2)	C(34)	1090(5)	14066(8)	-357(3)	50(2)
C(35)	774(4)	12728(7)	-296(2)	53(2)	C(35)	812(5)	12389(9)	-329(3)	58(2)
C(36)	975(4)	11786(6)	238(2)	44(2)	C(36)	1040(5)	11496(8)	227(3)	46(2)
C(37)	2124(5)	17068(7)	145(3)	61(2)	C(37)	1932(7)	16655(9)	130(4)	67(3)

表 2 部分键长(10^{-1} nm)

1		2	
Nd—O(11)	2.702(3)	Tb—O(12)	2.282(4)
Nd—O(21)	2.667(3)	Tb—O(22)	2.342(4)
Nd—O(31)	2.448(3)	Tb—O(32)	2.578(4)
Nd—O(11a)	2.413(3)	Tb—O(21a)	2.359(4)
Nd—O(32b)	2.393(3)	O(11)—O(1)	1.265(7)
O(12)—C(1)	1.243(6)	O(21)—O(2)	1.284(7)
O(22)—C(2)	1.248(5)	O(31)—O(3)	1.256(7)
O(32)—C(3)	1.293(5)	Tb—O(21)	2.835(4)
Nd—O(12)	2.463(4)	Tb—O(31)	2.390(4)
Nd—O(22)	2.459(3)	Tb—O(11a)	2.265(5)
Nd—O(32)	2.627(3)	Tb—O(32b)	2.345(4)
Nd—O(21a)	2.433(3)	O(12)—O(1)	1.238(7)
O(11)—C(1)	1.271(6)	O(22)—O(2)	1.237(7)
O(21)—O(2)	1.283(5)	O(32)—O(3)	1.286(6)
O(31)—O(3)	1.358(5)		

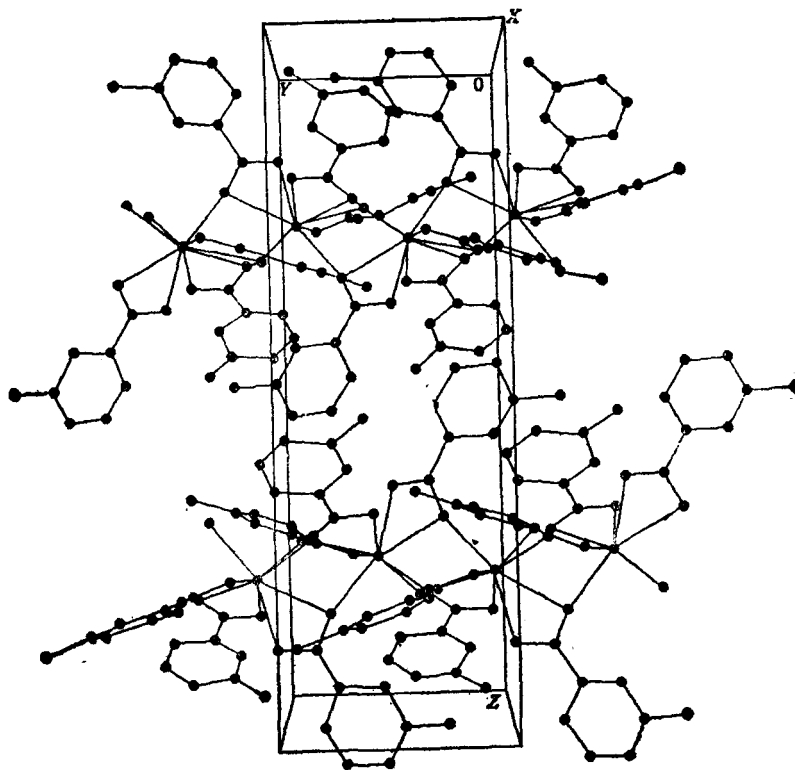
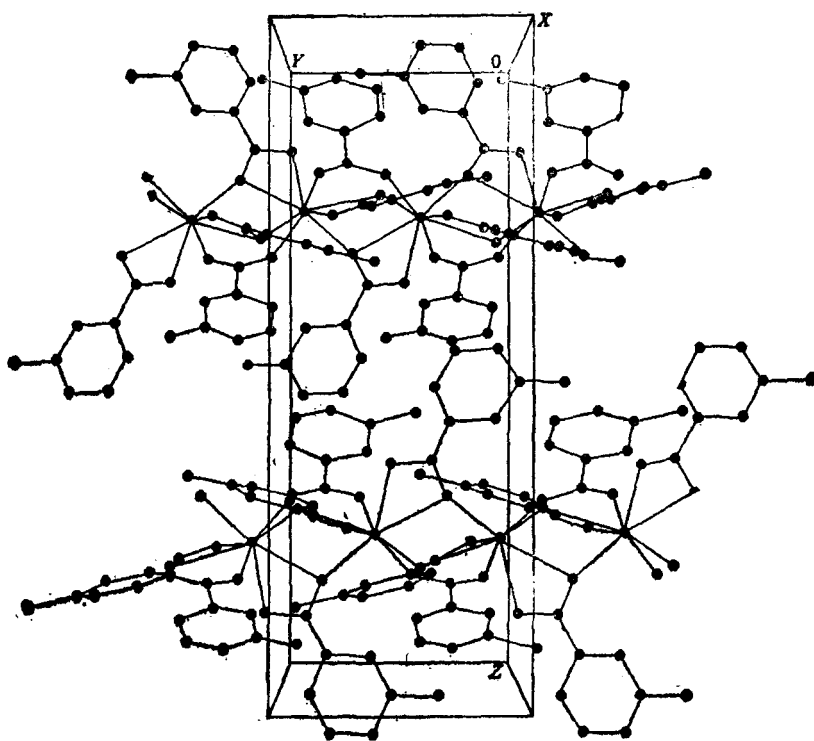
表 3 部分键角($^{\circ}$)

1		2	
O(11)—Nd—O(12)	49.5(1)	O(12)—Tb—O(21)	83.2(1)
O(12)—Nd—O(21)	101.6(1)	O(21)—Tb—O(22)	48.9(1)
O(12)—Nd—O(22)	143.3(1)	O(21)—Tb—O(31)	81.9(1)
O(11)—Nd—O(31)	99.3(1)	O(12)—Tb—O(32)	84.2(1)
O(21)—Nd—O(31)	84.1(1)	O(22)—Tb—O(32)	114.4(1)
O(11)—Nd—O(32)	120.0(1)	O(12)—Tb—O(11a)	156.0(1)
O(21)—Nd—O(32)	135.1(1)	O(22)—Tb—O(11a)	74.7(2)
O(31)—Nd—O(32)	51.0(1)	O(32)—Tb—O(11a)	81.3(1)
O(12)—Nd—O(11a)	133.1(1)	O(21)—Tb—O(21a)	148.8(1)
O(22)—Nd—O(11a)	75.7(1)	O(31)—Tb—O(21a)	118.5(1)
O(32)—Nd—O(11a)	69.6(1)	O(21)—Tb—O(32b)	65.0(1)
O(12)—Nd—O(21a)	74.5(1)	O(31)—Tb—O(32b)	145.3(1)
O(22)—Nd—O(21a)	141.8(1)	O(1)—O(11)—Tb(b)	148.6(4)
O(32)—Nd—O(21a)	70.8(1)	Tb—O(21)—O(2)	82.9(3)
O(12)—Nd—O(32b)	108.2(1)	O(2)—O(21)—Tb(b)	138.6(4)
O(22)—Nd—O(32b)	86.0(1)	Tb—O(31)—O(3)	99.2(3)
O(32)—Nd—O(32b)	154.2(1)	Tb—O(32)—Tb(a)	111.0(1)
Nd—O(11)—Nd(b)	98.0(1)	O(3)—O(32)—Tb(a)	158.3(3)
Nd—O(12)—O(1)	101.4(3)	O(12)—Tb—O(22)	128.9(2)
Nd—O(21)—Nd(b)	98.4(1)	O(12)—Tb—O(31)	78.4(1)
Nd—O(22)—O(2)	100.3(3)	O(22)—Tb—O(31)	78.3(2)
Nd—O(32)—O(3)	90.5(2)	O(21)—Tb—O(32)	133.9(1)
O(3)—O(32)—Nd(a)	159.2(3)	O(31)—Tb—O(32)	52.1(1)
O(11)—Nd—O(21)	61.4(1)	O(21)—Tb—O(11a)	120.4(1)
O(11)—Nd—O(32)	111.6(1)	O(31)—Tb—O(11a)	106.8(2)
O(21)—Nd—O(22)	50.3(1)	O(12)—Tb—O(21a)	78.8(1)
O(12)—Nd—O(31)	75.7(1)	O(22)—Tb—O(21a)	151.6(2)
O(22)—Nd—O(31)	78.0(1)	O(32)—Tb—O(21a)	69.3(1)
O(12)—Nd—O(32)	71.4(1)	O(12)—Tb—O(32b)	87.2(1)
O(22)—Nd—O(32)	109.9(1)	O(22)—Tb—O(32b)	87.0(1)
O(11)—Nd—O(11a)	161.9(1)	O(32)—Tb—O(32b)	157.6(1)
O(21)—Nd—O(11a)	124.4(1)	Tb—O(12)—O(1)	136.0(4)
O(31)—Nd—O(11a)	98.4(1)	Tb—O(21)—Tb(b)	102.4(1)
O(11)—Nd—O(21a)	98.7(1)	Tb—O(22)—O(2)	107.7(4)
O(21)—Nd—O(21a)	152.1(1)	Tb—O(32)—O(3)	89.5(3)
O(31)—Nd—O(21a)	120.3(1)		
O(11)—Nd—O(32b)	68.6(1)		
O(21)—Nd—O(32b)	70.7(1)		
O(31)—Nd—O(32b)	154.8(1)		
Nd—O(11)—O(1)	89.3(2)		
O(1)—O(11)—Nd(b)	172.7(3)		
Nd—O(21)—O(2)	89.5(2)		
O(2)—O(21)—Nd(b)	137.3(3)		
Nd—O(31)—O(3)	99.9(2)		
Nd—O(32)—Nd(a)	100.6(1)		

图1 $\text{Nd}(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ 的结构图2 $\text{Tb}(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ 的结构

由图1可看出, 钕离子与九个氧原子配位, 包括与其整合的三个羧基的六个氧原子 [O(11), O(12), O(21), O(22), O(31), O(32)] 和来自相邻单元的三个羧基的三个氧原子 [O(11a), O(21a), O(32b)]. 与同一钕离子整合的三个羧基中, 有两个与同一相邻单元的钕离子配位, 而另一个与另一侧相邻单元的钕离子配位, 而不是三个羧基均与同一相邻单元的钕离子配位, 这可能是由于前者比后者的空间位阻小. 钕离子依次被酸根相连形成链状聚合结构, 相邻钕离子间距离为 0.3865 nm. Nd—O 键长范围在 0.2393~0.2702 nm 之间, 平均值为 0.2512 nm. 其中三个键较长: Nd—O(11), 0.2702 nm; Nd—O(21), 0.2667 nm; Nd—O(32), 0.2627 nm. 其余六个键较短在 0.2393~0.2463 nm 之间.

由图2可看出, 铽配合物的结构与钕配合物不同, 铽离子与八个氧原子配位, 其中包括与其整合的两个羧基的四个氧原子 [O(21), O(22), O(31), O(32)], 两个桥式羧基氧原子 [O(11a), O(12)] 及来自相邻单元两个羧基的两个氧原子 [O(21a), O(32b)]. 与同一铽离子整合的两个羧基分别与两个不同相邻单元的铽离子配位, 可能同样是为了减小空间位阻. 铽离子依次被酸根相连形成链状结构, 相邻铽离子间距离为 0.4059 nm. Tb—O 键长范围在 0.2265~0.2835 nm 之间, 平均值为 0.2424 nm, 其中 Tb—O(21), 0.2835 nm 和 Tb—O(32), 0.2578 nm 两个键较长, 其余六个 Tb—O 键较短, 在 0.2265~0.2390 nm 之间.

图3 NdL_3 原子在晶胞中的空间排布图4 TbL_3 原子在晶胞中的空间排布

两种结构中,均不存在独立的配合物分子,配合物的聚合链在晶体中平行排列(图3,4),链之间由 van der Waals 力相连.与羧基相连的间甲基苯基位于链的周围,通过 O(羧)—O(苯)单键的旋转,使空间位阻达到最小.三个羧基与相连苯环平面间夹角依次为: 10.2° (1) 和 6.6° (2), 8.3° (1) 和 10.4° (2), 5.8° (1) 和 3.9° (2).三个苯环平面间夹角为: B1-B2, 44.5° (1) 和 40.4° (2); B1-B3, 72.1° (1) 和 73.2° (2); B2-B3, 78.6° (1) 和 73.4° (2).

2 与 1 相比,由于铯离子半径比铷离子小,为了减小配位原子间的空间位阻,螯合和桥式配位方式羧基 [O(1)O(11)O(12)] 变为双齿桥式配位羧基,使配位数由 9 减为 8.羧基 [O(1)O(11)O(12)] 未变成双齿螯合羧基,可能是由于后者的四元环张力较大不稳定.1 与 2 组成相似,且属于相同的单斜晶系和 $P2_1/n$ 空间群,有趣的是虽然铯离子半径比铷离子小,但 2 的晶胞体积却比 1 要大,这是由于两者的结构不同造成的.

用 KBr 压片法测得的十五种配合物的红外光谱相似.以铯的配合物为例,自由配体的羧基 (CO_2H) 在 1688 cm^{-1} 处的强吸收峰消失,而在 1402 及 1528 cm^{-1} 出现两个强吸收峰,它们分别为羧基 (CO_2^-) 的 ν_s 及 ν_{as} .由于螯合和桥式配位方式与双齿桥式配位方式羧基的 ν_s (及 ν_{as}) 相近,红外光谱未能分辨,易误认为羧基只有一种配位方式.通过结构分析,确定了配合物具有两种不同的链状聚合结构,从而澄清了由红外光谱对结构的推测.

参 考 文 献

- [1] 傅楚瑾,曹锦荣,王则民,中国稀土学报,1989,7(3),1.
- [2] Ouchi, A., *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 92, 29.

Syntheses, Characterization and Crystal Structures of the Complexes of Rare Earth with *m*-Methylbenzoic Acid

Ma, Jian-Fang* Jin, Zhong-Sheng Ni, Jia-Zuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

Abstract

REL_3 (RE = Y, La ~ Lu; HL = *m*-methylbenzoic acid) were synthesized, and their IR spectra were studied. The crystal structures of the complexes of neodymium and terbium were determined by X-ray diffraction method. Both of them crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$ and show infinite chain structures. The coordination numbers are nine (Nd^{3+}) and eight (Tb^{3+}), respectively.