

# 烟酸钕 $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ 的晶体结构

## Crystal Structures of Neodymium Nicotinic Quadrihydrate $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_4$

梁福沛      胡瑞祥      曾建强      潘恩霆  
Liang Fupei      Hu Ruixiang      Zeng Jianqiang      Pan Enting

(广西师范大学化学系 桂林市育才路 3号 541004)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Normal Univ., 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004)

**摘要** 从  $\text{Ln}^+ \text{Ala}^- \text{NA}$  溶液 ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ala} = \text{L-丙氨酸}$ ,  $\text{NA} = \text{烟酸}$ ) 中得到烟酸钕晶体, 其晶体结构用四元 X 射线衍射技术测定。化合物为二聚体结构, 属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群, 晶胞参数:  $a = 9.686(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9969(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.2206(13) \text{ \AA}$ ,  $U = 92550(9)^\circ$ ,  $V = 1999.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.816 \text{ mg/m}^3$ 。Nd 配位数为 8, 配位多面体为畸变四方反棱柱。

**关键词** 烟酸 钕配合物 晶体结构

**Abstract** The complex crystal was obtained from the solution with  $\text{Ln}^+ \text{Ala}^- \text{NA}$  ( $\text{Ln} = \text{Neodymium}$ ,  $\text{Ala} = \text{L-Alanine}$ ,  $\text{NA} = \text{Nicotinic acid}$ ), and the crystal structure has been determined by four-tetraycyclic X-ray diffraction techniques. The compounds is dimer and crystallize in the monoclinic system space group  $P2_1/c$  with lattice parameters  $a = 9.686(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9969(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.2206(13) \text{ \AA}$ ,  $U = 92550(9)^\circ$ ,  $V = 1999.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.816 \text{ mg/m}^3$ . The Nd ions have 8-coordinated in a distorted tetragonal antiprism.

**Key words** nicotinic acid, neodymium complexes, crystal structure

中图法分类号 O 614.335

烟酸是维生素 B 族中的一员, 是具有生命活性的分子, 其稀土化合物可作药物使用<sup>[1]</sup>, 因而研究稀土烟酸化合物结构是很有意义的。稀土中  $\text{La}^{[2]}$ 、 $\text{Sm}^{[2]}$ 、 $\text{Pr}^{[3,4]}$ 、 $\text{Ho}^{[5]}$ 、 $\text{Tm}^{[5]}$  和  $\text{Tb}^{[6]}$  的烟酸化合物单晶结构研究已有报道。但上述报道中,  $\text{Pr}$  烟酸配合物为九配位,  $P2_1/a$  空间群; 其它稀土配合物均为八配位,  $P2_1/c$  空间群。其键长较特殊, 不符合变化规律(表 1)。为探讨这一特殊性产生的原因, 我们采用与文献不同的方法合成与  $\text{Pr}$  相邻的 Nd 配合物, 并对其晶体结构进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂: 稀土高氯酸盐 (由高纯稀土氧化物  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  与分析纯高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ) 反应, 结晶制得)、L-丙氨酸 (生化试剂)、烟酸 (化学纯), 其它试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

1.1.2 仪器: 岛津 DT-40 型热分析仪, Siemens P4 衍射仪

### 1.2 单晶培养

稀土高氯酸盐、氨基酸、烟酸按摩尔比 1:3:1 称取。先将稀土高氯酸盐和氨基酸溶于适量水中, 以  $\text{HClO}_4$  调 pH 值为 4, 在  $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  保护下回流 6 h, 得溶液 A。将烟酸溶于适量水中, 以氨水调 pH 值为 4, 搅拌下将其滴入溶液 A 中, 加毕, 室温搅拌 20 min 放置, 自然挥发得晶体。

### 1.3 晶体结构测定

用于结构测定的配合物  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Nd}_2\text{N}_6\text{O}_{16}$  单晶体体积为  $0.36 \text{ mm} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.22 \text{ mm}$ , 用 Siemens P4 衍射仪收集数据。 $\text{MoK}\alpha$  辐射, 以  $7^\circ/\text{min}$  扫描速度在  $2.07^\circ < \theta < 28.49^\circ$  范围内扫描, 共收集 5561 个衍射点, 其中 4807 个  $[\text{D} > 2(1)]$  独立衍射点用于结构测定和修正。衍射数据经  $L_p$  因子和半经验吸收因子校正, 以直接法和傅立叶方法合解出, 用全矩阵最小二乘法进行修正。最终偏差因子  $R = 0.0230$ ,  $R_w = 0.0750$ 。

1997-12-10 收稿

表 1  $\text{Ln}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_4$  有关结构参数比较

Table 1 Comparison of relevant structure parameters in the  $\text{Ln}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_4$

Ln	La[2]	Pr[4]	Nd	Sm[2]	Tb[6]	Ho[5]	Tm[5]
Ionic radii (Å) [7]	(1.216)	(1.179)	(1.163)	(1.132)	(1.095)	(1.072)	(1.052)
	1.160	1.126	1.109	1.079	1.040	1.015	0.994
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/a$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Coordinated number	8	9	8	8	8	8	8
M-O(bridge)(Å)	2.501	(2.90(3)) <sup>*</sup> 2.427	2.439	2.380	2.336	2.312	2.284
M-O(chelate)(Å)	2.607	2.526	2.558	2.526	2.494	2.468	2.454
M-O(water)(Å)	2.513	2.486	2.467	2.425	2.402	2.370	2.346

\* 未计入平均值 Unreckoned in average values. \*\* 离子半径是  $\text{Ln}^{3+}$  八配位时的值 (九配位时的值) Ionic radii is in eight-coordinated  $\text{Ln}^{3+}$  (nine-coordinated)

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成和性质

配合物晶体以二甲酚橙为指示剂, EDTA 测得稀土含量为 26.35% (计算值 26.39%)

热分析在岛津 DT-40 型热分析仪上进行,  $\text{T-Al}_2\text{O}_3$  参比, 空气气氛, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  配合物在 203.9°C 和 230.0°C 各有一失重吸热的失水峰, 在 381.9°C 有失去两个烟酸配体的较小失重放热峰, 472.9°C 有失去剩余 4 个配体所产生的大的失重放热峰. 表明配合物中的水分子为配位水; 烟酸配体与钕离子有两种结合方式: 两个螯合双齿配体和四个桥式双齿配体. 配合物热分解机理符合配体稳定性中单齿配体 < 螯合双齿配体 < 桥式双齿配体的规律

### 2.2 配合物的晶体结构

配合物  $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  为二聚体结构, 属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群, 晶胞参数  $a = 9.686(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9969(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.2206(13) \text{ \AA}$ ,  $U = 92.550(9)^\circ$ ,  $V = 1999.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.816 \text{ mg}/\text{m}^3$ . 晶胞中非氢原子坐标列于表 2, 键长和键角列于表 3; 配合物分子中两个钕由 4 个烟酸的羧基氧连接 (图 1), 钕离子与两个水分子, 一个螯合

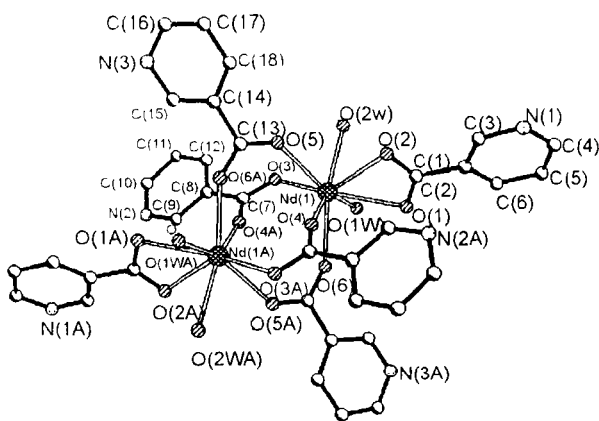


图 1  $\text{Nd}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_4$  的晶体结构

Fig. 1 Structure of  $\text{Nd}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_4$

烟酸和 4 个桥联烟酸共 8 个氧形成配位多面体为四方反棱柱的八配位结构.  $\text{Nd-O}(\text{bridge})$  平均键长为 2.439 Å,  $\text{Nd-O}(\text{chelate})$  为 2.558 Å,  $\text{Nd-O}(\text{water})$  平均键长为 2.46 Å. 与 Pr 除外的稀土烟酸配合物键长变化规律一致 (表 1). 在二聚分子  $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  之间通过水分子和烟酸吡啶环上的 N 形成氢键 (图 2) 而构成晶体

表 2 非氢原子坐标 ( $\times 10^4$ ) 和热参数 ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

Table 2 Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) [ $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Nd(1)	3191(1)	9017(1)	4947(1)	21(1)
O(1)	1145(1)	9026(1)	5794(1)	43(1)
O(1W)	1046(1)	9463(1)	4182(1)	41(1)
O(2W)	2390(1)	7256(1)	4364(1)	38(1)
O(2)	2632(1)	7699(1)	6086(1)	36(1)
O(3)	3742(1)	9039(1)	3562(1)	51(1)
O(4)	4741(1)	9754(1)	5973(1)	48(1)
O(5)	5302(1)	7919(1)	4882(1)	36(1)
O(6)	2829(1)	10997(1)	5004(1)	44(1)
N(1)	161(1)	6474(1)	7808(1)	52(1)
N(2)	6592(1)	10754(1)	1761(1)	47(1)
N(3)	9746(1)	6463(1)	4417(1)	45(1)
C(1)	1498(1)	8161(1)	6176(1)	29(1)
C(2)	522(1)	7699(1)	6746(1)	32(1)
C(3)	985(1)	6930(1)	7290(1)	41(1)
C(4)	-1162(1)	6776(1)	7781(1)	53(1)
C(5)	-1706(1)	7556(1)	7268(1)	55(1)
C(6)	-847(1)	8018(1)	6740(1)	46(1)
C(7)	4724(1)	9682(1)	3479(1)	32(1)
C(8)	5293(1)	9753(1)	2686(1)	28(1)
C(9)	6077(1)	10651(1)	2465(1)	38(1)
C(10)	6341(1)	9927(1)	1260(1)	46(1)
C(11)	5548(2)	9008(1)	1417(1)	42(1)
C(12)	5005(1)	8923(1)	2140(1)	34(1)
C(13)	6562(1)	8098(1)	4848(1)	29(1)
C(14)	7455(1)	7146(1)	4611(1)	27(1)
C(15)	8881(1)	7261(1)	4633(1)	34(1)
C(16)	9171(1)	5506(1)	4169(1)	50(1)
C(17)	7786(1)	5304(1)	4126(1)	51(1)
C(18)	6905(1)	6145(1)	4348(1)	38(1)

## 3 结论

对 Pr 紧邻的 Nd 烟酸配合物晶体结构研究结果表明, Nd 烟酸配合物在配位数, 空间群以及其与氧之间键长均与 Pr 除外的稀土的烟酸配合物规律相符. 对 Pr 配合物出现的反常现象, 还有待进一步研究

表 3 键长和键角

Table 3 Bond length and angle

键角 Angles (°)	键长 Length (Å)	键角 Angles (°)	键长 Length (Å)
Nd(1)-O(6)	2.4032(8)	Nd(1)-O(4)	2.4338(10)
Nd(1)-O(5)	2.4395(8)	Nd(1)-O(2W)	2.4501(8)
Nd(1)-O(3)	2.4672(10)	Nd(1)-O(1W)	2.4679(9)
Nd(1)-O(1)	2.5133(10)	Nd(1)-O(2)	2.5962(8)
O(1)-C(1)	1.2673(14)	O(2)-C(1)	1.2464(13)
O(3)-C(7)	1.238(2)	O(4)-C(7)# 1	1.2550(14)
O(5)-C(13)	1.2432(3)	O(6)-C(13)# 1	1.2550(14)
N(1)-C(4)	1.330(2)	N(1)-C(3)	1.340(2)
N(2)-C(10)	1.330(2)	N(2)-C(9)	1.336(2)
N(3)-C(15)	1.336(2)	N(3)-C(16)	1.338(2)
C(1)-C(2)	1.499(2)	C(2)-C(3)	1.376(2)
C(2)-C(6)	1.379(2)	C(4)-C(5)	1.376(2)
C(5)-C(6)	1.377(2)	C(7)-O(4)# 1	1.2551(14)
C(7)-C(8)	1.497(2)	C(8)-C(9)	1.381(2)
C(8)-C(12)	1.390(2)	C(10)-C(11)	1.377(2)
C(11)-C(12)	1.376(2)	C(13)-O(6)# 1	1.2570(14)
C(13)-C(14)	1.501(2)	C(14)-C(18)	1.382(2)
C(14)-C(15)	1.387(2)	C(16)-C(17)	1.362(2)
C(17)-C(18)	1.386(2)		
O(6)-Nd(1)-O(4)	72.41(3)	O(6)-Nd(1)-O(5)	131.29(3)
O(4)-Nd(1)-O(5)	74.82(3)	O(6)-Nd(1)-O(2W)	145.59(3)
O(4)-Nd(1)-O(2W)	141.65(3)	O(5)-Nd(1)-O(2W)	76.46(3)
O(6)-Nd(1)-O(3)	93.87(4)	O(4)-Nd(1)-O(3)	123.02(3)
O(5)-Nd(1)-O(3)	75.12(3)	O(2W)-Nd(1)-O(3)	72.04(3)
O(6)-Nd(1)-O(1W)	71.77(3)	O(4)-Nd(1)-O(3)	141.84(3)
O(5)-Nd(1)-O(1W)	141.24(3)	O(2W)-Nd(1)-O(1W)	74.03(3)
O(3)-Nd(1)-O(1W)	72.26(3)	O(6)-Nd(1)-O(1)	81.50(3)
O(4)-Nd(1)-O(1)	93.09(3)	O(5)-Nd(1)-O(1)	135.48(3)
O(2W)-Nd(1)-O(1)	89.87(3)	O(3)-Nd(1)-O(1)	140.50(3)
O(1W)-Nd(1)-O(1)	69.04(3)	O(6)-Nd(1)-O(2)	122.39(3)
O(4)-Nd(1)-O(2)	79.36(3)	O(5)-Nd(1)-O(2)	84.76(3)
O(2W)-Nd(1)-O(2)	73.19(3)	O(3)-Nd(1)-O(2)	142.96(3)
O(1W)-Nd(1)-O(2)	109.65(3)	O(1)-Nd(1)-O(2)	50.74(3)
O(6)-Nd(1)-C(1)	103.31(3)	O(4)-Nd(1)-C(1)	87.10(3)
O(5)-Nd(1)-C(1)	109.99(3)	O(2W)-Nd(1)-C(1)	79.39(3)
O(3)-Nd(1)-C(1)	148.97(3)	O(1W)-Nd(1)-C(1)	88.67(3)
C(1)-O(1)-Nd(1)	95.53(7)	C(1)-O(2)-Nd(1)	92.15(7)
C(7)-O(3)-Nd(1)	108.59(3)	C(7)# 1-O(4)-Nd(1)	164.39(9)
C(13)-O(5)-Nd(1)	137.33(3)	C(13)# 1-O(6)-Nd(1)	142.57(8)
C(4)-N(1)-C(3)	117.87(12)	C(10)-N(2)-C(9)	117.04(12)
C(15)-N(3)-C(16)	116.55(10)	O(2)-C(1)-O(1)	121.26(10)
O(2)-C(1)-C(2)	120.14(10)	O(1)-C(1)-C(2)	118.61(10)
C(3)-C(2)-C(6)	118.42(11)	C(3)-C(2)-C(1)	119.82(10)
C(6)-C(2)-C(1)	121.76(11)	N(1)-C(3)-C(2)	122.72(12)
N(1)-C(4)-C(5)	123.26(13)	C(4)-C(5)-C(6)	118.22(12)
C(5)-C(6)-C(2)	119.48(13)	O(3)-C(7)-O(4)# 1	122.84(11)
O(3)-C(7)-C(8)	117.18(10)	O(4)# 1-C(7)-C(8)	119.97(10)
C(9)-C(8)-C(12)	117.94(11)	C(9)-C(8)-C(7)	121.68(10)
C(12)-C(8)-C(7)	120.35(10)	N(2)-C(9)-C(8)	123.64(12)
N(2)-C(10)-C(11)	123.85(12)	C(12)-C(11)-C(10)	118.43(12)
C(11)-C(12)-C(8)	119.03(11)	O(5)-C(13)-O(6)# 1	126.38(11)
O(5)-C(13)-C(14)	117.40(10)	O(6)# 1-C(13)-C(14)	116.22(10)
C(18)-C(14)-C(15)	117.71(10)	C(18)-C(14)-C(13)	122.15(9)
C(15)-C(14)-C(13)	120.12(10)	N(3)-C(15)-C(14)	123.81(11)
N(3)-C(16)-C(17)	124.43(13)	C(16)-C(17)-C(18)	118.16(13)
C(14)-C(18)-C(17)	119.33(11)		

用于产生原子的对称转换: # 1- x+ 1, - y+ 2, - z+ 1 Symmetry code #

1- x+ 1, - y+ 2, - z+ 1

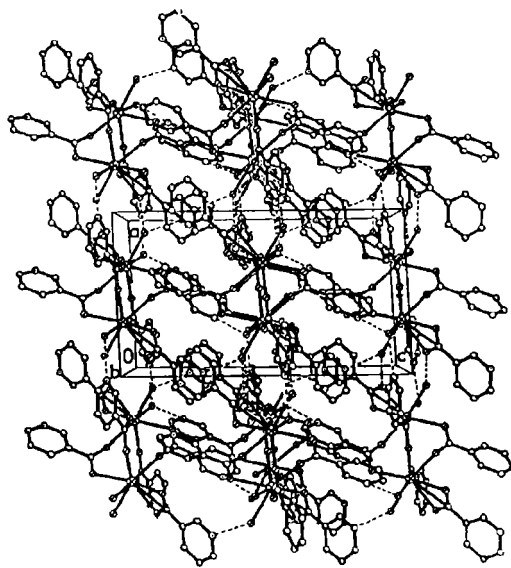


图 2 Nd<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCOO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>在晶胞中的分布

Fig. 2 Arrangement of Nd<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCOO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> in unit cell

致谢

中国科学院成都有机化学研究所周忠远和刘力老师为本文单晶提供测试和解析, 谨表感谢!

参考文献

- 1 邓汝温, 张仲生. 稀土药物和药学性质. 稀土, 1987, (3): 36-47.
- 2 И. к. Абдул мипев, Л. А. Аслапов и М. А. Порай - кошиц. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДИПИРАГА ПИКОПИНАТА ПРАЗЕОДИМА. Ж. СТРУКТ. ХИМИИ, 1971, 12 (5): 935-936
- 3 Л. А. Асланов, И. к. Абдул мипев и М. А. Порай - кошиц. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИПИРАГА НИКОТИНАТА ПРАЗЕОДИМА. Ж. СТРУКТ. ХИМИИ, 1972, 13 (3): 468-472.
- 4 Moore JW, Glick M D, Baker W A Jr. Crystal Structures of Hydrated Lanthanide (III) Nicotinate, La<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> and Sm<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. J Amer Chem Soc, 1972, 94 (6): 1858-1865.
- 5 Prout K, Marin JM, Hutchison C A Jr. Rare-Earth Nicotinate's Structure of Tetra-μ-nicotinato-O, O'-bis-[diaqua(nicotinato-O, O')holmium(III)], [Ho(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, and Tetra-μ-nicotinato-O, O'-bis-[diaqua(nicotinato-O, O')thulium(III)], [Tm(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. Acta, Crystallogr, Set C, Cryst Struct Common 1985, C, 41 (2): 20-24.
- 6 李林书, 陈殿歧, 金林培等. 吡啶 3-羧酸铽(钬)配合物的合成及其晶体结构. 中国稀土学报, 1993, 11(2): 101-104.
- 7 苏锵著. 稀土化学. 河南科学技术出版社, 1993. 8-9.