

三氯化铕四吡啶的晶体结构

胡宁海* 林永华 沈 琪 邢 彦 史恩栋

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

稀土有机化合物的研究是当前十分活跃的一个领域。有关氯化稀土吡啶配合物的合成早已有报道^[1], 但系统地分离出具有 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{Py}$ 配合物的工作是最近才完成的^[2]。迄今尚未见到关于这类配合物晶体结构的报道。我们首先用 X 射线单晶衍射的方法, 测定了 $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{Py}$ 的晶体结构, 揭示了这类配合物的结构特征。

实验和结构测定

在氮气保护下, 将经过 KOH 干燥的吡啶加到无水 EuCl_3 中, 室温连续搅拌反应四天。混合物离心分离, 溶液真空浓缩。用己烷使沉淀析出, 并用己烷洗涤数次, 减压, 干燥得白色粉末。然后溶于吡啶, 于 -10°C 结晶, 得无色晶体。 $\text{EuCl}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ (计算值: Cl, 18.53; Eu, 26.43。实测值: Cl, 18.40; Eu, 26.10)。晶体分解温度为 200°C 。红外光谱 675, 759, 1040, 1070, 1200, 1220 cm^{-1} , 显示有 Py 的特征吸收峰。

表 1 非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 及等效温度因子

原 子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Eu	2361 (1)	1625 (1)	4506 (1)	3.4
Cl (1)	1231 (3)	1757 (3)	6136 (5)	5.8
Cl (2)	1907 (4)	2931 (3)	3118 (6)	6.7
Cl (3)	2935 (3)	0286 (3)	5692 (5)	4.8
N (1)	0969 (9)	0956 (9)	3125 (15)	5.8
N (2)	3149 (9)	2458 (8)	6622 (15)	5.1
N (3)	3962 (9)	1808 (8)	4305 (16)	4.5
N (4)	2580 (9)	1083 (8)	2133 (13)	4.6
C (1)	0710 (12)	0280 (12)	3580 (24)	5.1
C (2)	0019 (15)	-0103 (14)	2960 (27)	7.5
C (3)	-0465 (16)	0166 (16)	1745 (29)	8.1
C (4)	-0229 (16)	0843 (16)	1195 (26)	7.8
C (5)	0495 (12)	1205 (13)	1929 (22)	6.3
C (6)	3869 (13)	2224 (11)	7529 (20)	5.5
C (7)	4267 (16)	2613 (14)	8763 (25)	8.1
C (8)	3866 (17)	3265 (13)	9091 (25)	8.9
C (9)	3065 (17)	3525 (12)	8206 (25)	7.9
C (10)	2719 (14)	3125 (10)	6894 (21)	6.1
C (11)	4126 (15)	2457 (14)	3609 (23)	6.6
C (12)	4990 (17)	2559 (16)	3452 (28)	8.2
C (13)	5646 (16)	2047 (15)	3982 (26)	8.4
C (14)	5464 (15)	1373 (16)	4704 (30)	10.7
C (15)	4617 (13)	1289 (14)	4827 (26)	7.7
C (16)	2524 (15)	1579 (12)	1005 (19)	7.1
C (17)	2621 (14)	1282 (12)	-0285 (20)	6.2
C (18)	2731 (15)	0473 (13)	-0486 (21)	7.0
C (19)	2802 (18)	-0026 (13)	0751 (25)	8.6
C (20)	2703 (13)	0304 (11)	2005 (19)	5.0

1984 年 12 月 17 日收到。王明义, 田鹤琴同志参加部分工作。

这类配合物不稳定,在空气中极易潮解,故晶体用玻璃毛细管封装、用 PW-1100 型四圆衍射仪收集强度数据。Mo $K\alpha$ 辐射, $\theta/2\theta$ 扫描方式,在 θ 从 2.5° 至 25° 范围内共收集到 5045 个独立的衍射点,其中 $I > 3\sigma(I)$ 的可观测衍射为 3862 个。对强度数据进行了 LP 因子校正。晶体属单斜晶系。在 $0k0$ 型衍射中, $k=2n+1$ 消光, $h0l$ 型中, $h+l=2n+1$ 消光,空间群为 $P2_1/n$ 。晶胞参数: $a=15.925(4)$, $b=17.225(5)$, $c=9.780(7)\text{\AA}$, $\beta=103.28(2)^\circ$; $Z=4$; $M_r=574.72$, $D_c=1.46\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $F(000)=1128$ 。

晶体结构用重原子法解出,从三维 Patterson 函数分析得到 Eu 的坐标。用 Eu 原子的坐标参数进行 Fourier 合成,确定了三个 Cl 原子的位置,从而进一步导出全部非氢原子的坐标参数,偏离因子 $R=0.170$ 。晶体结构的修正采用块矩阵最小二乘法。参加修正的参数包括全部非氢原子的坐标、各向异性温度因子和标度因子。最后投入二十个氢原子的理论位置,得最终的 $R=0.073$ 。非氢原子坐标及等效各向同性温度因子列于表 1。计算工作是在 TQ-16 型电子计算机上完成的。

结构描述和讨论

由最终原子坐标导出的化学键数据列于表 2。图 1 是晶体结构在(001)面上的投影。EuCl₃·4Py 分子是由三个氯离子和四个吡啶分子中的氮同 Eu(III) 离子配合而成。吡啶环平均键长 C—C=1.396 Å, C—N=1.361 Å, 均属正常。吡啶环的内角和与共面六员环的 720° 很接近,最小二乘平面的计算亦说明了这点。Eu—Cl 的平均键长为 2.654 Å, Eu—N 为 2.600 Å, 这与 Nd—Cl(2.833 Å)^[3], La—N(2.657 Å)^[4] 及 Ho—N(2.53 Å)^[5] 相比,表明它们遵从“镧系收缩”规律。与 EuCl₃^[6] 相比,由于吡啶分子参与配位,使晶体的对称性和 Eu(III) 的配位数降低,配位构型和键型亦发生变化。EuCl₃ 中的 Eu—Cl 键长在 2.9 Å 左右,与正、负离子半径之和相当,以离子键为主。但在 EuCl₃·4Py 中键长明显缩短,已具有较高的共价成份。

表 2 键长(Å)和键角($^\circ$)

Eu—Cl(1)	2.673(6)	N(4)—C(16)	1.382(24)	C(14)—C(15)	1.389(34)
Eu—Cl(2)	2.642(5)	N(4)—C(20)	1.366(24)	C(16)—C(17)	1.403(29)
Eu—Cl(3)	2.648(4)	C(1)—C(2)	1.306(29)	C(17)—C(18)	1.424(31)
Eu—N(1)	2.587(14)	C(2)—C(3)	1.341(34)	C(18)—C(19)	1.468(32)
Eu—N(2)	2.593(14)	C(3)—C(4)	1.372(40)	C(19)—C(20)	1.393(32)
Eu—N(3)	2.620(16)	C(4)—C(5)	1.362(30)		
Eu—N(4)	2.599(14)	C(6)—C(7)	1.398(29)	Cl(1)—Eu—N(2)	75.3(4)
N(1)—C(1)	1.346(26)	C(7)—C(8)	1.366(35)	N(2)—Eu—N(3)	72.1(5)
N(1)—C(5)	1.311(23)	C(8)—C(9)	1.439(33)	N(3)—Eu—N(4)	69.1(5)
N(2)—C(6)	1.340(23)	C(9)—C(10)	1.449(29)	N(4)—Eu—N(1)	69.4(5)
N(2)—C(10)	1.394(25)	C(11)—C(12)	1.431(38)	N(1)—Eu—Cl(1)	74.7(4)
N(3)—C(11)	1.365(29)	C(12)—C(13)	1.375(36)	Cl(1)—Eu—N(3)	146.5(3)
N(3)—C(15)	1.381(26)	C(13)—C(14)	1.422(39)	Cl(1)—Eu—N(4)	144.1(3)
				Cl(2)—Eu—Cl(3)	173.3(2)

由表 3 看出, Eu(III) 相对于各平面的最大偏离约为 0.3 Å, 因此它近似位于赤道面和诸吡啶平面的交点处, 与周围七个配位原子构成稍歪扭的“五角双锥”配位多面体(图 2)。其中四个氮原子和一个氯原子 Cl(1) 形成赤道五角面,“边长”平均为 3.078 Å。另外两个氯原子 Cl(2) 和 Cl(3) 在轴向占据了锥顶,“棱长”为 3.715 Å。两个轴向 Eu—Cl 键在标准偏差范围

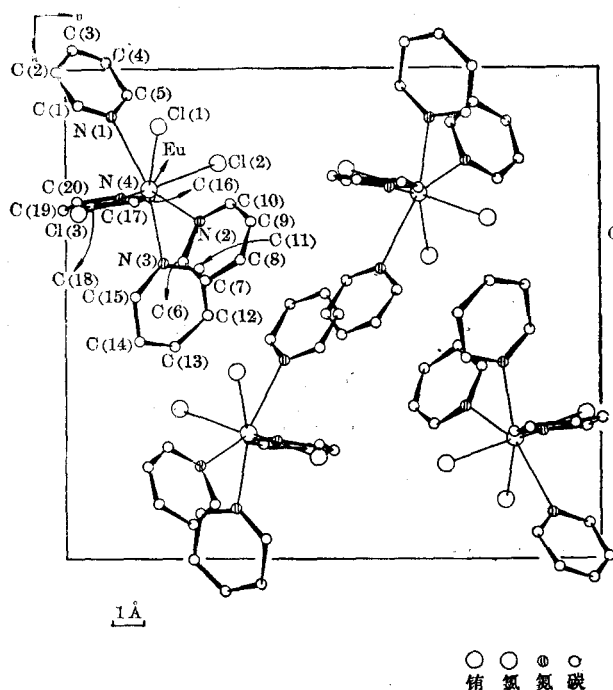


图1 晶体结构在(001)面上的投影

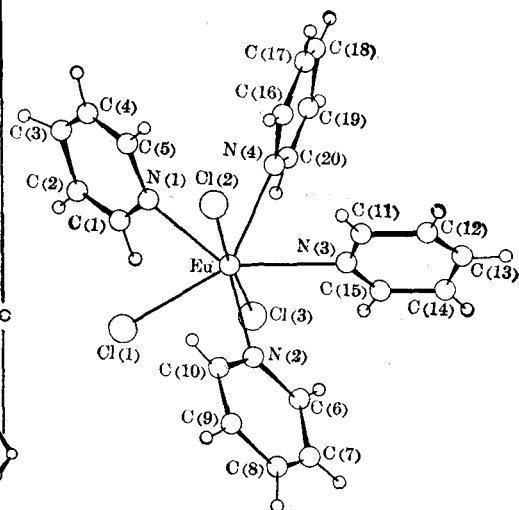


图2 $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{Py}$ 分子的构型

表3 Eu(III) 和吡啶各原子与最小二乘平面的距离和平面之间的夹角

平面*	原子对平面的偏离($\times 10^3 \text{ \AA}$)							平面间夹角($^\circ$)	
1	N(1)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	Eu	1-2	65.4
	-14	15	-7	-2	2	6	36	1-3	133.2
2	N(2)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	Eu	1-4	116.7
	3	C-23	12	16	-33	25	-329	1-5	110.2
3	N(3)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	Eu	2-3	97.3
	1	3	-6	4	0	-3	-51	2-4	125.6
4	N(4)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	Eu	2-5	54.4
	-2	8	-17	20	-15	6	105	3-4	108.8
5	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	Cl(1)	Eu		3-5	88.5
	10	145	-147	85	-93	7		4-5	78.9

* 其中Eu未参与最小二乘平面的计算

内是相等的, 为 2.645 \AA , 而赤道面的 $\text{Eu}-\text{Cl}$ 键较长, 为 2.673 \AA , 这也许是受赤道面的吡啶配体在空间上制约的结果。由于氯离子间的排斥作用, $\text{Cl}(2)$ 和 $\text{Cl}(3)$ 背向 $\text{Cl}(1)$ 偏离了轴向位置, $\text{Cl}(2)$ 、 $\text{Cl}(3)$ 与 Eu(III) 形成的矢量与赤道面法线的夹角分别为 3.1° 和 3.6° 。显然, 由此组成的“五角双锥”配位多面体变得有些歪扭。

配合物的稳定性取决于金属和配体的本性。电正性较强的镧系金属属硬酸范围, 配体的碱强度越大, 所形成的配合物越趋于稳定。就 $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{Py}$ 而论, 配体吡啶属交界碱, 显然由它们构成的配合物的稳定性要差得多。据报道 Ni(II) 吡啶配合物稳定^[7], 而 Ni(II) 属交界酸, $\text{Ni}-\text{N} = 2.090 \text{ \AA}$, 与它相比, 镧系吡啶配合物成键强度要弱得多。

在晶体内部, 分子间最近的接触距离为 $\text{Cl}(1)\cdots\text{O}(12)=3.53\text{ \AA}$, 表明分子间以 van der Waals 力联系着。

中国科学院生物物理研究所伍伯牧, 奚士琦同志协助收集强度数据, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Matignon, C., *Ann. Chem. Phys.*, **1906**, 8, 243.
- [2] 沈琪, 张志敏, 田鹤琴, 张淑芬, 刘国智, *应用化学*, **1984**, 2, 95.
- [3] 中国科学院长春应用化学研究所, “稀土化学论文集”, 科学出版社, 北京, **1982**, 122.
- [4] Al-Karaghoul, A. R.; Wood, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6548.
- [5] Horrocks, W. D., Jr.; Sipe, J. P., III; Luber, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 5258.
- [6] Morosin, B., *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 3007.
- [7] 汤卡罗, 甘宏, 潘佐华, 金祥林, *北京大学学报(自然科学版)*, **1984**, 3, 43.

Crystal Structure of Europium Trichloride Tetrapyridine

Hu Ning-Hai* Lin Yong-Hua Shen Qi Xing Yan Shi En-Dong

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

Abstract

The crystal of europium trichloride tetrapyridine ($\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{Py}$) belongs to the monoclinic system. The space group is $P2_1/n$, with $a=15.925(4)$, $b=17.225(5)$, $c=9.780(7)\text{ \AA}$, $\beta=103.28(2)^\circ$, $Z=4$. The intensity data of 5045 independent reflections were collected using a PW-1100 four-circle diffractometer. The structure was solved by the heavy-atom method. The structure parameters were refined by block-diagonal least-squares method, final discrepancy $R=0.073$. A slightly distorted pentagonal bipyramid polyhedron is formed by three chlorine and four nitrogen atoms surrounding the europium atom. The average bond lengths: $\text{Eu}-\text{Cl}=2.654\text{ \AA}$ and $\text{Eu}-\text{N}=2.600\text{ \AA}$.