

1, 2, 4, 5-苯四甲酸铒配合物的合成及其晶体结构

邢彦* 金钟声 段治邦 倪嘉纘

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $Z=4$, 其晶胞参数为 $a=10.330(4)$, $b=10.282(5)$, $c=16.446(8)\text{\AA}$, $\beta=98.75(4)^\circ$, $V=1726.5(1)\text{\AA}^3$. 结构是利用 Patterson 及 Fourier 技术测定, 经最小二乘修正, 最后的 $R=0.0364$. 稀土 Er^{3+} 跟苯四甲酸中的五个氧原子及三个水的氧原子配位, 形成八配位的配合物. 配位多面体呈二帽畸变三角反棱柱. 分子式为 $\text{NH}_4^+[\text{ErC}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 晶体结构沿着 (0 0 1) 面呈现为一个网状结构.

文献曾报道 1,2,4,5-苯四甲酸二水合物^[1]及 $\text{Cu}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[2]和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_4]^{[3]}$ 的晶体结构. 但稀土与苯四甲酸配合物的晶体结构尚未见报道. 我们首次合成了 $\text{NH}_4^+[\text{ErC}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 并测定了其晶体结构, 发现四个羧基以三种不同的形式与中心离子 Er^{3+} 相配位, 构成一个网状结构. 这种结构对研究稀土元素的结构化学、配位化学、化学键理论等提供了有用的实验数据.

实 验

配合物合成 将 Er^{3+} 与苯四甲酸配体以 1:2 混合, 控制 $\text{pH}=4.0$, 在室温下放置二十天左右, 得到很细的晶体. 40°C 真空干燥至恒重, 即得到组成为 1:1 的配合物, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ErNO}_{12}$ (计算值: C, 23.67; H, 2.78; N, 2.76; Er, 32.96. 实测值: C, 23.45; H, 2.60; N, 2.70; Er, 33.39).

晶体结构测定 用于结构分析的晶体系从溶液中直接得到, 含七分子水. 晶体的 X 射线衍射数据用 Nicolet XRD R3 系列四圆衍射仪收集. 晶体的大小为 $0.3 \times 0.5 \times 0.6\text{mm}^3$. 使用 $\text{Mo } K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.71069\text{\AA}$), 石墨单色器, $\theta/2\theta$ 方式变速扫描. 设两个参考反射, 每 61 个反射为一个监测周期, 在 $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 范围内收集到 2439 个反射数据, 其中 $I \geq 2.5\sigma(I)$ 的反射为 1960 个.

观察到在 $OK0$ 型反射中的 $K=2n+1$ 和 $H0L$ 型反射中的 $H+L=2n+1$, 存在着系统消光, 可唯一确定晶体属 $P2_1/n$ 空间群. 对所有的强度数据均经过吸收校正与 Lp 因子校正.

晶体属单斜晶系. 晶胞参数 $a=10.330(4)$, $b=10.282(5)$, $c=16.446(8)\text{\AA}$, $\beta=98.75(4)^\circ$, $Z=4$, $V=1726.5(1)\text{\AA}^3$. 使用 SHELXTL 程序系统, 首先从 Patterson 图上得到重原子 Er 的位置坐标, 将其投入后经若干轮块矩阵最小二乘修正, 并计算电子云密度分布图, 这时 $R=0.2285$. 再经过连续 Fourier 迭代, 综合 Fourier 电子云密度和差值 Fourier 图, 先后得到全部非氢原子坐标. 当用最小二乘法修正非氢原子坐标和各向同性热参数至收敛时, $R=0.0783$. 此后转入修正各向异性热参数, 按理论值投入所有的氢原子坐标, 继续用块矩阵最小二乘法精修结构参数, 最后的 R 因子为 0.0364. 表 1 列出原子坐标. 图 1 表示分子结构在晶胞中的空间排布.

表 1 分子中原子坐标和温度因子($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Er	2994(0)	6526(0)	6619(0)	140(1)
Ow(1)	2301(7)	4864(8)	5716(5)	316(26)
Ow(2)	2623(7)	7662(7)	7784(4)	259(25)
Ow(3)	2488(7)	8336(8)	5785(5)	270(24)
Ow(4)	181(9)	791(9)	4229(7)	564(37)
Ow(5)	-1032(9)	1688(10)	6305(6)	418(33)
Ow(6)	1120(9)	3216(10)	809(8)	549(37)
Ow(7)	2360(11)	1249(9)	5483(7)	650(41)
O(1)	4508(6)	6149(7)	5771(4)	220(23)
O(11)	6104(7)	6735(8)	5114(5)	331(26)
O(2)	4306(6)	5086(7)	7349(4)	196(22)
O(21)	4839(7)	3147(7)	6928(5)	319(27)
O(4)	4764(6)	7869(7)	7108(4)	184(23)
O(41)	75(7)	4423(8)	8818(5)	337(28)
O(5)	621(6)	6743(7)	6346(4)	232(23)
O(51)	1888(6)	5257(7)	7255(4)	203(22)
N	46(23)	3657(22)	5483(11)	366(55)
C(11)	5706(9)	6243(9)	5712(6)	162(32)
C(21)	5083(8)	4312(9)	7069(6)	180(31)
C(41)	-228(9)	3932(10)	8121(6)	178(33)
C(51)	431(8)	5851(10)	6847(6)	172(31)
C(1)	-3272(9)	5652(9)	6379(6)	167(32)
C(2)	-3563(8)	4788(9)	6977(6)	145(30)
C(3)	-2541(10)	4260(10)	7527(7)	202(33)
C(4)	-1260(9)	4591(10)	7507(6)	185(32)
C(5)	-960(9)	5483(10)	6927(6)	195(32)
C(6)	-1973(9)	5973(10)	6369(7)	165(32)

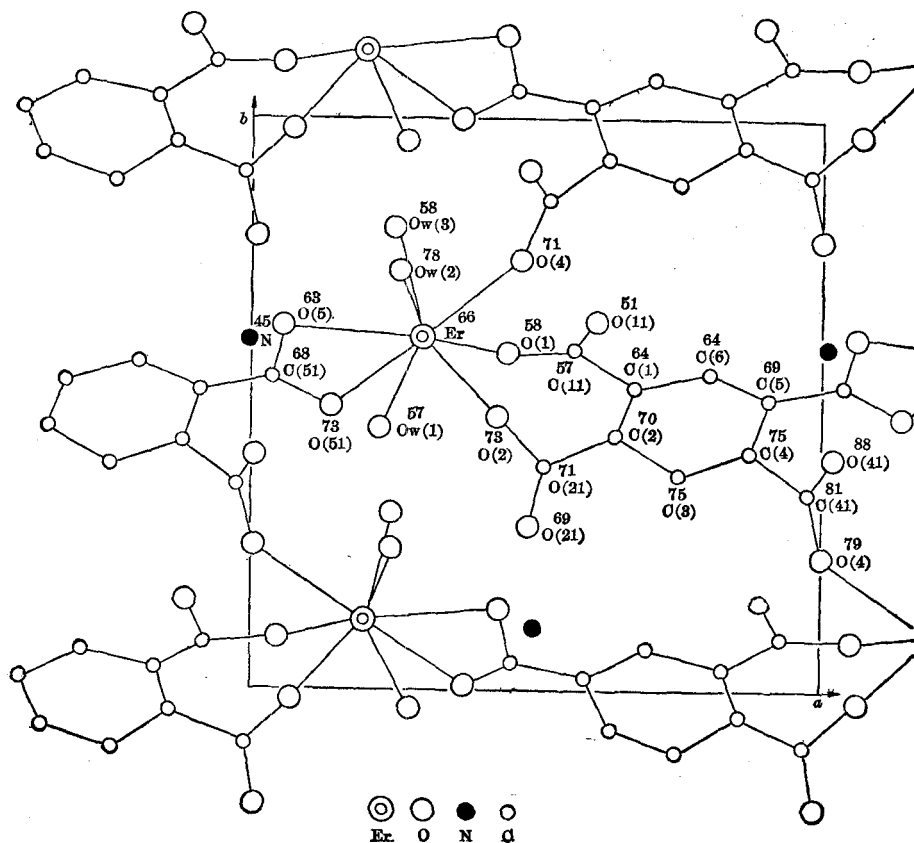


图 1 分子在晶胞中的空间排布

结构的描述与讨论

晶体结构是由正离子 NH_4^+ 与负离子 $[\text{ErC}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ 及四个游离的水分子组成。 Er^{3+} 与三个苯四甲酸分子中羧基的五个氧原子以及三个水分子中的氧原子配位, 构成八配位的配合物。 Er^{3+} 的配位多面体呈二帽畸变三角反棱柱构型(图 2)。 $\text{Er}-\text{O}(\text{水})$ 距离在 2.305—2.324 Å 之间, 平均值为 2.318 Å, $\text{Er}-\text{O}(\text{羧})$ 距离在 2.231—2.466 Å 之间, 平均值为 2.349 Å。

有趣的是在本结构中, 苯四甲酸上的羧基取不同方式与中心离子配位。从几何结构来看, 原子链 $[\text{C}(\text{苯})-\text{C}(\text{羧})-\text{O}-\text{Er}]$ (见图 3) 改变 ϕ 、 β 、 ω 及 θ 角来调节其长度与方向, 以便在晶体结构中取最佳空间位置与金属配位。 ϕ 、 β 、 ω 的定义如图 3 所示, θ 是围绕 $\text{C}(\text{苯})-\text{C}(\text{羧})$ 键旋转的角度; 苯环平面与羧基平面的二面角就是其旋转的角度。在已报道的结构中^[1, 2, 3], ϕ 、 β 、 ω 及 θ 的变化范围分别为 119.6—128.7, 113.2—120.2, 92.4—143.8 和 0—74.4° (表 2)。当四个羧基都跟金属络合, 则会形成聚合网状结构。

在本结构中, 两个相邻的羧基与同一个中心离子 Er^{3+} 配位。当构成一个七元环

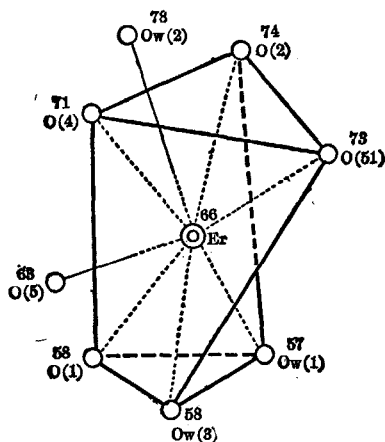


图 2 配位多面体

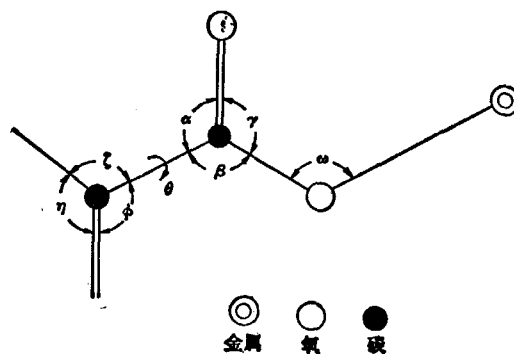


图 3 羧基的特性参数图

表 2 配位体的特性参数(单位度)

分 子 式	η	ϕ	ζ	α	β	γ	ω	θ
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[1]}$	119.1	122.4	118.3	121.6	114.1	124.2		17.9
	120.3	119.6	119.9	121.7	113.2	125.1		74.4
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4]^{[3]}$	117.64	128.69	113.66	118.97	119.92	121.09		± 2
$\text{Cu}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	119.6	123.6	116.7	118.9	115.1	126.0	126.7	
	119.2	121.0	119.9	117.3	120.2	122.5	107.0	
$\text{NH}_4^+[\text{ErC}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[2]}$	118.3	124.2	117.5	117.3	119.6	123.0	143.8	14.7
	119.0	125.4	115.6	117.3	118.7	123.7	126.0	68.8
	119.8	123.0	117.2	119.0	116.4	124.5	135.7	88.0
					118.7		92.4	9.0
	118.0	122.6	119.2		120.6	120.6	93.7	

[O(1)O(2)C(21)O(2)ErO(1)O(11)]时,其环较稳定,因而在五个 Er—O(羧)键长中,属于该七元环上的两个 Er—O 键最短,分别为 2.281 和 2.231 Å. 它们的 ϕ 、 β 、 ω 及 θ 分别为 124.2, 125.4, 119.6, 118.7; 143.8, 126.0 及 14.7, 68.8°. 这两个羧基的二面角为 76.9°. 第三个羧基 [O(41)O(41)O(4)] 以单齿形式同稀土离子络合,它的 ϕ 、 β 、 ω 及 θ 分别为 123.0, 116.4, 135.7 和 88.0°. 第四个羧基 [O(51)O(51)O(5)] 以双齿螯合形式与稀土离子配位,它的 ϕ 、 β 、 ω 及 θ 分别为 122.6, 118.7(120.6), 92.4(93.7), 9.0°. 此配位羧基的显著特点是键长 O(51)—O(5)=1.268(1) Å, O(51)—O(51)=1.264(1) Å, 这是由于 C=O 离域的结果. 为构成一个四元环, γ 角变小,由 123.0° 变到 120.6°, O(5)—Er—O(51) 键角为 53.3°, 它的 C—O—Er 角即为表 2 中的 ω 角,分别为 92.4° 和 93.7°, 而七元环的相应角分别为 78.4, 143.8 和 126.0°. 这些角度的显著变小说明该四元环所受的张力很大,环本身不稳定,因此,在五个 Er—O(羧)键长中,四元环上的两个 Er—O 键最长,分别为 2.435 和 2.466 Å. 第三、四羧基的二面角为 89.1°.

图 1 表示分子在晶胞中的空间排布,图是向 z 轴投影,图中各原子符号的右上角数字表示 z 轴上的分数坐标乘以 100. 为了便于观察,取 $z=0.5-1.0$ 的半个晶胞. 从图中看出,晶体沿着 (0 0 1) 平面形成聚合网状结构. 在这半个晶胞的下一层,即在 $z=0-0.5$ 的下半个晶胞中还有一层网,不过位置有些移动.

参 考 文 献

- [1] Takusagawa, F.; Hirotsu, K.; Shimada, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, *44*, 1724.
- [2] Усубалиев, Б. Т.; Шнулин, А. И.; Мамедов, Х. С., *Координац. Химия*, **1982**, *8*, 1532.
- [3] Ward, D. L.; Luehrs, D. C., *Acta Cryst.*, **1983**, *C39*, 1370.

Synthesis and Crystal Structure of the 1:1 Complex of Pyromellitic Acid with Erbium

Xing Yan* Jin Zhong-Sheng Duan Zhi-Bang Ni Jia-Zan
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

The title complex $\text{NH}_4^+ [\text{ErC}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$, with $Z=4$. Lattice parameters are: $a=10.330(4)$, $b=10.282(5)$, $c=16.446(8)$ Å, $V=1726.5(1)$ Å³, $\beta=98.75(4)^\circ$. The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by least-squares to a final conventional R value of 0.0364. The erbium(III) ion is 8-coordinated, being bonded to the five oxygen atoms in the carboxyl groups and three ones of $3\text{H}_2\text{O}$ with dicapped trigonal antiprism and the crystal structure is a polymeric network along (0 0 1) face.