

铈、镨二乙基磷酸盐的晶体结构*

韩玉真 潘佐华 施倪承 廖立兵

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871) (武汉地质学院北京研究生院, 北京)

刘承敏** 吴国庆 汤中佳 肖养田

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

合成了 $\text{Ce}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$ 和 $\text{Pr}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$ (简称 $\text{Ce}(\text{DEP})_3$ 和 $\text{Pr}(\text{DEP})_3$)。用四圆衍射仪测定了其晶体结构。它们均属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数, 对 $\text{Ce}(\text{DEP})_3$: $a = 10.324(4)\text{Å}$, $b = 12.861(4)\text{Å}$, $c = 13.998(5)\text{Å}$, $\alpha = 106.49(3)^\circ$, $\beta = 112.83(4)^\circ$, $\gamma = 115.61(3)^\circ$, $V = 1296(1)\text{Å}^3$, $Z = 2$; 对 $\text{Pr}(\text{DEP})_3$: $a = 10.27(1)\text{Å}$, $b = 11.81(1)\text{Å}$, $c = 12.51(1)\text{Å}$, $\alpha = 109.93(9)^\circ$, $\beta = 111.9(9)^\circ$, $\gamma = 93.0(1)^\circ$, $V = 1293(3)\text{Å}^3$, $Z = 2$ 。用 Patterson 法并经分块全矩阵最小二乘法修正, 最后的 R 值, Ce 的为 0.1071, Pr 的为 0.1066。结构分析指出, 两种配合物结构类似, Ce 和 Pr 原子均由二乙基磷酸根的六个氧原子配位形成八面体构型。

关键词: Ce Pr 晶体结构

二烷基磷酸稀土在稀土元素分离中获得广泛的研究和应用, 其合成及结构的研究也有些报道^[1-4], 但多限于波谱方面的探讨, 即使简单的二烷基盐也极少见到晶体结构的信息。直至 1982 年 Лъсдъев, В. Г. 等 [5] 在无水溶液中用 NdCl_3 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ 反应合成了 $\text{Nd}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$ 晶体, 并对其结构进行了研究。

本文用稀土氢氧化物与二乙基磷酸水溶液在冰冷条件下反应得到了一系列稀土二乙基盐的晶体, 并测定其化学组成。现仅对 Ce 和 Pr 盐的晶体结构进行剖析。

结构测定实验

在双目显微镜下从 $\text{Ce}(\text{DEP})_3$ 和 $\text{Pr}(\text{DEP})_3$ 的针状晶体中选出单晶, 大小分别为 $0.2 \times 0.1 \times 1\text{mm}$ 和 $0.1 \times 0.1 \times 0.5\text{mm}$ 。首先对选出的晶体在 Weissenberg 照相机上进行回摆和零层展开照相, 根据衍射点的分布确证为单晶。用 RASAIIS RIGAKU 型全自动四圆单晶衍射仪分别收集两种晶体的衍射强度数据, 用经过石墨单色器单色化的 MoK_α 射线, 以 $2\theta/\omega$ 扫描方式, 在 $2\theta = 3-32^\circ$ 范围内分别收集各自的独立衍射数据。 $\text{Ce}(\text{DEP})_3$ 的 3829 个中有 2146 个, $\text{Pr}(\text{DEP})_3$ 的 3223 个中有 1500 个 ($|F_o| > 2\sigma|F_o|$) 为可观察点。两套数据的强度经 PL 校正, 由于晶体呈针状, 故未考虑吸收效应。晶体学参数列于表 1。

本文于 1987 年 10 月 11 日收到。

* 第 25 届国际配位化学会议选用稿。

** 通讯联系人。

结构确定及修正

用经过改写的 SHELX-76 程序包中的 Patterson 方法确定了两种配合物结构中两个重原子的分数坐标, Ce 和 Pr 的位置相同 (0,0,0; 0,0,0.5)。将重原子的坐标参数 (每个原子占有率为 0.5) 投入 Fourier 合成, 得到除乙基以外的全部非氢原子的坐标参数。经过若干轮 Fourier 合成以确定整个非氢原子的结构骨架。R(Ce)=0.384; R(Pr)=0.3896。非氢原子坐标和各向同性温度因子和比例因子经分块全矩阵最小二乘法修正后, 用氢原子的各向同性温度因子和非氢原子的坐标参数及各向异性温度因子一起修正, 最终的偏离因子 R(Ce)=0.1071, R(Pr)=0.1066。参与修正的衍射数据分别为 2071 和 1432 个。

所有的计算工作是在日本理学电机分司赠送的 PANAFACOM U-1500 计算机上进行的。

结构描述和讨论

非氢原子的坐标参数及各向异性温度因子的平均值列于表 2 和表 3。主要键长和键角数据分别列于表 4 和表 5。用 ORTEP 程序画出的分子构型(其中包括原子标号和热运动椭圆球)示于图 1。

晶胞中的重原子 (Ln=Ce, Pr) 均座落在 a 轴, 构成直线点阵。Ce 和 Pr 周围由六个氧原子配位, 形成 Ce-O 或 Pr-O 八面体构型 (图 2)。由 Ln-O 键长和 O-Ln-O 键角数据表明八面体基本上未发生畸变, 其主要原因之一是 Ln 元素 f 电子不参与成键。另一是配位氧原子的化学环境相同, 即八面体的六个氧原子分别由六个磷氧 (PO_4) 四面体提供, 每一个 PO_4 四面体中有一对 P-O 键与 R ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$) 相连, 形成 P-O-R, 另外两个 P-O 分别连接两个金属原子 (M), 而每两个 M 原子共用三个 PO_4 四面体, 从而构成沿一维空间伸展的长链。这一结构现象与单晶体解理时, 形成簇状纤维的现象是极其吻合的。M-O 成键后使得 P-O 键由原来的 1.55 Å 缩短到 1.46 Å (平均值), 而 P-O-R 中的 P-O 键 Ce1.60 Å; Pr1.545 Å (平均值) 未发生明显变化。由于 PO_4 四面体两对氧原子上的化学环境不同使其 PO_4 四面体略有畸变。

M-O 的平均配位键长 Ce2.368 Å; Pr2.345 Å 相当于 $\text{Ce}^{3+}1.01 \text{ Å}(6)$; $\text{Pr}^{3+}0.99 \text{ Å}(6)$ 和 $\text{O}^{2-}1.35 \text{ Å}(2)^{[6]}$ 各自有效离子半径之和, 可认为 M-O 形成了离子型配键。

M-M 之间的距离分别为 Ce5.162 Å; Pr5.135 Å。证实没有金属—金属键存在。

将晶胞体积、晶胞参数、M-OP 键长、 M^{3+} 半径对原子序数作图 (见图 3)。其值都有下降趋势。这一现象与镧系收缩规律是相符合的。

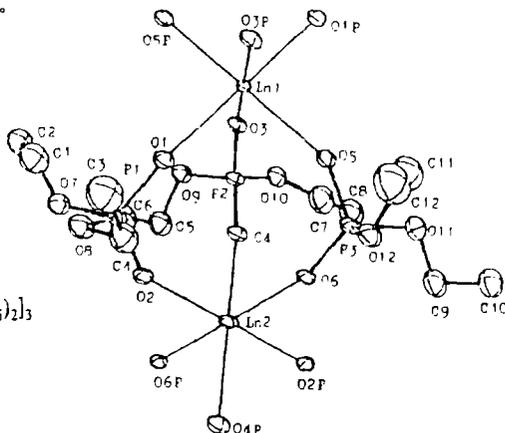


图 1 $\text{Ln}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$; Ln=Ce, Pr 的分子构型

Fig.1 Molecular Configuration of $\text{Ln}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$

Ln=Ce, Pr.

表 1 晶体学数据
Table 1 Crystal Data

	Ce[PO ₂ (OC ₂ H ₅) ₂] ₃	Pr[PO ₂ (OC ₂ H ₅) ₂] ₃
crystal system	triclinic	
space group	P $\bar{1}$ (=Ci')	
molecules / unit cell	1	1
cell parameters (Å) <i>a</i>	10.324(4)	10.27(1)
<i>b</i>	12.861(4)	11.81(1)
<i>c</i>	13.998(5)	12.51(1)
(deg.) α	106.49(3)	109.93(9)
β	112.83(4)	111.97(9)
γ	115.61(3)	93.0(1)
cell volume (Å) ³	1296(1)	1293(3)
crystal density (g · cm ⁻³)	1.524	1.526
<i>d</i> _{obsd.}	1.53	1.54
<i>d</i> _{calcd.}		
<i>F</i> (000)	602	604

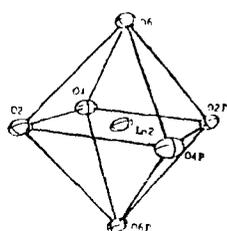


图 2 Ln[PO₂(OC₂H₅)₂]₃ 的八面体构型(Ln = Ce, Pr)

Fig.2 Octahedral for Ln[PO₂(OC₂H₅)₂]₃

Ln = Ce, Pr

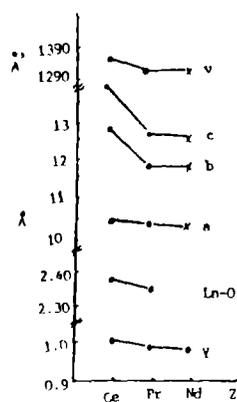


图 3 晶胞体积、晶胞参数、键长、离子半径与原子序

Fig.3 Relationship between the crystal

data and atomic numbers of rare earths

表2 Ce[PO₂(OC₂H₅)₂]₃ 中非氢原子坐标和热参数

Table 2 Coordinates and Thermal Parameters for Nonhydrogen Atoms

atoms	X ($\times 10^4$)	Y ($\times 10^4$)	Z ($\times 10^4$)	U_{eq}^* ($\times 10^3$)
Ce(1)	0(0)	10000(0)	10000(0)	107(1)
Ce(2)	5000(0)	10000(0)	10000(0)	106(1)
P(1)	858(9)	7402(7)	9383(7)	108(3)
P(2)	1982(10)	10672(9)	8324(7)	157(3)
P(3)	4720(9)	11914(8)	12393(7)	106(3)
O(1)	2467(18)	7945(15)	9461(15)	140(3)
O(2)	299(18)	8242(15)	9498(15)	151(3)
O(3)	3057(18)	10209(16)	8537(17)	156(3)
O(4)	1139(17)	10677(16)	8948(13)	163(3)
O(5)	5083(18)	11318(16)	11577(13)	130(3)
O(6)	2905(16)	11533(14)	11900(12)	109(3)
O(7)	-712(22)	5992(16)	8148(19)	160(4)
O(8)	1102(21)	6963(16)	10337(16)	210(3)
O(9)	406(28)	9600(21)	6822(16)	282(4)
O(10)	3123(27)	12136(21)	8584(22)	311(4)
O(11)	6064(20)	13573(18)	13065(16)	140(4)
O(12)	5148(21)	11578(18)	13461(16)	157(4)
C(1)	-1899(31)	5616(28)	7128(25)	299(4)
C(2)	-3342(30)	4921(25)	5999(23)	167(4)
C(3)	125(27)	6806(23)	10754(20)	117(4)
C(4)	663(29)	6957(24)	11805(22)	144(4)
C(5)	-1213(29)	9397(28)	6176(28)	347(4)
C(6)	-2509(29)	8363(24)	5190(23)	152(4)
C(7)	4269(30)	12588(25)	8360(24)	146(4)
C(8)	5309(29)	13712(23)	8813(23)	151(4)
C(9)	7542(32)	14315(29)	13046(26)	376(4)
C(10)	8145(29)	15344(24)	13015(23)	155(4)
C(11)	6645(29)	11552(28)	13954(28)	247(4)
C(12)	6177(30)	10883(24)	14491(23)	155(4)

$$* U_{eq} = (U_{11} \cdot U_{22} \cdot U_{33})^{1/3}$$

表3 Pr[PO₂(OC₂H₅)₂]₃ 中非氢原子坐标和热参数

Table 3 Coordinates and Thermal Parameters for Nonhydrogen Atoms

atoms	X(×10 ⁴)	Y(×10 ⁴)	Z(×10 ⁴)	U _{eq} [*] (×10 ³)
Pr(1)	0(0)	0(0)	0(0)	66(2)
Pr(2)	-4999(0)	0(0)	0(0)	91(3)
P(1)	-3471(10)	649(12)	-1972(12)	97(4)
P(2)	-2770(11)	-2378(11)	-487(12)	104(5)
P(3)	-1333(11)	1682(13)	2350(12)	102(5)
O(1)	-2035(25)	449(24)	-1257(24)	123(6)
O(2)	-4518(22)	456(25)	-1509(22)	107(6)
O(3)	-1378(24)	-1888(23)	-424(23)	109(6)
O(4)	-3692(24)	-1552(23)	-221(25)	114(6)
O(5)	-429(25)	1052(23)	1782(24)	111(6)
O(6)	-2837(21)	1345(22)	1581(21)	90(6)
O(7)	-4093(29)	-303(27)	-3293(27)	148(6)
O(8)	-3377(30)	1869(29)	-2164(28)	154(6)
O(9)	-3553(29)	-3425(27)	-1844(28)	149(6)
O(10)	-2525(33)	-3113(29)	312(30)	169(6)
O(11)	-904(30)	1386(30)	3575(28)	163(6)
O(12)	-876(29)	3090(28)	2779(28)	145(6)
C(1)	-3587(50)	-795(46)	-3963(46)	274(6)
C(2)	-3831(45)	-1950(40)	-4678(41)	211(6)
C(3)	-2824(44)	2855(39)	-1193(39)	187(6)
C(4)	-1897(47)	3588(44)	-1291(44)	261(6)
C(5)	-5146(47)	-3893(46)	-2346(43)	253(6)
C(6)	-5637(51)	-4469(48)	-3326(45)	322(6)
C(7)	-2441(53)	-2598(47)	1403(45)	307(6)
C(8)	-2585(49)	-3065(45)	2055(44)	285(6)
C(9)	-1934(47)	1131(45)	4040(42)	218(6)
C(10)	-1341(47)	1425(43)	5135(40)	242(6)
C(11)	685(46)	3678(42)	3360(44)	230(6)
C(12)	640(50)	4672(45)	3142(46)	306(6)

$$* U_{eq} = (U_{11} \cdot U_{22} \cdot U_{33})^{1/3}$$

表 4 主要键长

Table 4 Main Bond Lengths (Å)

$\text{Ce}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$		$\text{Pr}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$	
bond lengths (Å)		bond lengths (Å)	
Ce(1)—O(2)	2.36(2)	Pr(1)—O(1)	2.31(3)
Ce(1)—O(4)	2.34(2)	Pr(1)—O(3)	2.36(3)
Ce(1)—O(6)	2.38(1)	Pr(1)—O(5)	2.37(3)
Ce(2)—O(1)	2.40(2)	Pr(2)—O(2)	2.34(3)
Ce(2)—O(3)	2.42(2)	Pr(2)—O(4)	2.33(3)
Ce(2)—O(5)	2.31(2)	Pr(2)—O(6)	2.36(3)
P(1)—O(1)	1.44(2)	P(1)—O(1)	1.49(3)
P(1)—O(2)	1.43(2)	P(1)—O(2)	1.44(3)
P(2)—O(3)	1.45(3)	P(2)—O(3)	1.48(3)
P(2)—O(4)	1.45(2)	P(2)—O(4)	1.44(3)
P(3)—O(5)	1.45(2)	P(3)—O(5)	1.46(3)
P(3)—O(6)	1.50(2)	P(3)—O(6)	1.43(2)
P(1)—O(7)	1.55(1)	P(1)—O(7)	1.51(3)
P(1)—O(8)	1.57(3)	P(1)—O(8)	1.54(4)
P(2)—O(9)	1.65(2)	P(2)—O(9)	1.58(3)
P(2)—O(10)	1.56(3)	P(2)—O(10)	1.50(4)
P(3)—O(11)	1.63(2)	P(3)—O(11)	1.59(4)
P(3)—O(12)	1.62(3)	P(3)—O(12)	1.55(4)

表5 主要键角数据

Table 5 Main Bond Angles

Ce(DEP) ₃	bond angles (deg.)	Pr(DEP) ₃	bond angles (deg.)
O(2)—Ce(1)—O(4)	88.1(8)	O(1)—Pr(1)—O(3)	89.3(9)
O(2)—Ce(1)—O(6)	91.4(6)	O(1)—Pr(1)—O(5)	90.3(9)
O(4)—Ce(1)—O(6)	91.4(5)	O(3)—Pr(1)—O(5)	92.8(10)
O(1)—Ce(2)—O(3)	90.5(7)	O(2)—Pr(2)—O(4)	89.2(11)
O(1)—Ce(2)—O(5)	90.7(7)	O(2)—Pr(2)—O(6)	90.3(9)
O(3)—Ce(2)—O(5)	91.8(8)	O(4)—Pr(2)—O(6)	87.4(8)
O(1)—P(1)—O(2)	117.0(12)	O(1)—P(1)—O(2)	113.4(20)
O(1)—P(1)—O(7)	110.4(14)	O(1)—P(1)—O(7)	109.2(17)
O(1)—P(1)—O(8)	105.9(13)	O(1)—P(1)—O(8)	112.5(17)
O(2)—P(1)—O(7)	107.6(11)	O(2)—P(1)—O(7)	103.8(17)
O(2)—P(1)—O(8)	113.7(15)	O(2)—P(1)—O(8)	114.1(20)
O(7)—P(1)—O(8)	101.2(12)	O(7)—P(1)—O(8)	102.7(20)
O(3)—P(2)—O(4)	120.5(16)	O(3)—P(2)—O(4)	119.6(19)
O(3)—P(2)—O(9)	102.4(15)	O(3)—P(2)—O(9)	104.4(19)
O(3)—P(2)—O(10)	107.9(15)	O(3)—P(2)—O(10)	109.1(19)
O(4)—P(2)—O(9)	108.4(12)	O(4)—P(2)—O(9)	111.3(19)
O(4)—P(2)—O(10)	109.0(16)	O(4)—P(2)—O(10)	109.5(18)
O(9)—P(2)—O(10)	108.0(15)	O(9)—P(2)—O(10)	101.5(19)
O(5)—P(3)—O(6)	120.9(9)	O(5)—P(3)—O(6)	116.0(15)
O(5)—P(3)—O(11)	107.2(13)	O(5)—P(3)—O(11)	102.4(19)
O(5)—P(3)—O(12)	110.7(14)	O(5)—P(3)—O(12)	109.9(20)
O(6)—P(3)—O(11)	105.9(13)	O(6)—P(3)—O(11)	113.3(20)
O(6)—P(3)—O(12)	103.7(12)	O(6)—P(3)—O(12)	107.4(17)
O(11)—P(3)—O(12)	107.8(10)	O(11)—P(3)—O(12)	107.6(18)
Ce(2)—O(1)—P(1)	143.0(13)	Pr(1)—O(1)—P(1)	170.6(22)
Ce(1)—O(2)—P(1)	168.3(7)	Pr(2)—O(2)—P(1)	147.2(15)
Ce(2)—O(3)—P(2)	145.7(15)	Pr(1)—O(3)—P(2)	139.7(17)
Ce(1)—O(4)—P(2)	155.0(15)	Pr(2)—O(4)—P(2)	167.8(16)
Ce(2)—O(5)—P(3)	167.6(8)	Pr(1)—O(5)—P(3)	151.0(15)
Ce(1)—O(6)—P(3)	139.2(11)	Pr(2)—O(6)—P(3)	155.4(16)

参 考 文 献

[1] Михайпов, В.А., Гртгорьсва, Э.Ф., Ж.Неорг.Хим., 9(4), 867., (1964).

- [2]Слиряков, В. И., Крутиков, Л. Г., Варинов, В. М., Соловкин, А. С., Яковлев, Г. Н., *Радиохимия*, **14**(4), 574(1972).
- [3]Mikulski, C. M., Pytlewski L. L. and Karayannis, N. M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **403**, 200-210(1974).
- [4]Кеьсдева, С. С., Леьсдева, Е. Н., Галактионова, О. В., Кальаина, Т. И., Леьсдев, В. Г. *Ж. Неорг. Хим.*, **T22**(1), 1328(1977).
- [5]Леьсдев, В. Г., Палкина, К. К., Максимова, С. И., Леьсдева, Е. Н., Галактионова, О. В., *Ж. Неорг. Хим.*, **T.27**, 2980(1982).
- [6]Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751(1976).

STRUCTURES OF CERIUM AND PRASEODYMIUM DIETHYL PHOSPHATES

Han Yuzhen Pan Zuohua

(*Institute of Physical Chemistry, Beijing University, Beijing100871*)

Shi Nicheng Liao Libing

(*Beijing Graduate School of Wuhan Geological College, Beijing*)

Liu Chengmin Wu Guoqing Tang Zhongjia Xiao Yangtian

(*Beijing Normal University, Beijing100875*)

The crystal structures of the title compounds are determined by RASAIIS RIGAKU four circle diffractometer. 3829 independent reflections were collected for Ce and 3223 for Pr. Both of the crystals belong to triclinic, space group $P\bar{1}$, with cell dimensions, Ce: $a=10.324(4)\text{\AA}$, $b=12.861(4)\text{\AA}$, $c=13.998(5)\text{\AA}$, $\alpha=106.49(3)^\circ$, $\beta=112.83(4)^\circ$, $\gamma=115.61(3)^\circ$, $V=1296(1)\text{\AA}^3$, $Z=2$. Pr: $a=10.27(1)\text{\AA}$, $b=11.81(1)\text{\AA}$, $c=12.51(1)\text{\AA}$, $\alpha=109.93(9)^\circ$, $\beta=111.9(9)^\circ$, $\gamma=93.0(1)^\circ$, $V=1293(3)\text{\AA}^3$, $Z=2$. The structures were solved by Patterson method and refined by block least squares routine. The final deviation factors were $R=0.1071$ for Ce, $R=0.1066$ for Pr. All the calculations have been undertaken with PANAFACOM U-1500 computer. The structure analysis shows that the cerium is coordinated by six oxygen atoms of diethyl phosphate ions to form an octahedral configuration shown in Fig.1 and Fig.2. The structure features of Pr complex are similar to those for Ce.

The relationship between the crystal data and atomic numbers of rare earths has been discussed.

Keywords: Cerium praseodymium crystal structure