



## 晶体结构测定

配合物  $C_{21}H_{37}EuNa_3N_3O_{26}$ ,  $Mr=968.46$ , 晶体大小为  $2 \times 1.8 \times 0.4\text{mm}$ , 使用 MSC/Rigaku 四圆衍射仪,  $MoK\alpha$  射线收集强度数据, 采用  $\omega-2\theta$  扫描方式, 在  $20 < 50^\circ$  范围内共收集 6623 个独立衍射点,  $I > 3.0\sigma(I)$  的 6088 个可观测衍射点用于结构测定和修正, 最后用全矩阵最小二乘法多次对非氢原子坐标和热参数进行修正, 最终偏差因子  $R=0.073$ .

## 结果与讨论

配合物经元素分析其组成为  $Na_3[Eu(DPC)_3] \cdot 14H_2O$ . Eu, 15.40 (15.70); C, 26.04(26.02); H, 3.77 (3.82); N, 4.01(4.34). (括号内数据为计算值). 它易溶于水, 微溶于甲醇, 几乎不溶于其他有机溶剂. 其在水中的摩尔电导值分别为  $345, 323\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 是 1:3 型电解质, 此与元素分析吻合. 铕配合物热分析结果(氮气气氛, 走纸速度  $10^\circ/\text{分}$ )见图 1. 配合物在  $80.5^\circ\text{C}$ ,  $104.7^\circ\text{C}$  出现伴有失重的宽大的吸热峰, 经计算失重 25.96%, 相当于配合物中失去 14 个水分子(理论失 14 个  $H_2O$  为 26.02%). 在  $594.7^\circ\text{C}$  和  $657.2^\circ\text{C}$  处出现两个大的



图 1 配合物  $Na_3[Eu(DPC)_3] \cdot 14H_2O$  热重差热曲线

Fig.1 TG and DTA curve of  $Na_3[Eu(DPC)_3] \cdot 14H_2O$   
—TG curve, — · —DTA curve

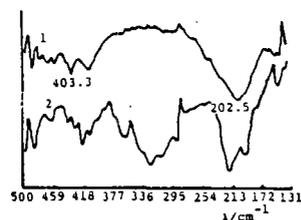


图 2 配合物与配体远红外光谱  
Fig.2 Far infrared spectra of

complex and ligand  
1.  $Na_3[Eu(DPC)_3] \cdot 14H_2O$   
2.  $H_2DPC$

吸热峰, 并迅速失重, 相应于配合物的大量分解. 结果表明配合物中含有 14 个水分子, 此 14 个水有结晶水也有配位水, 且具有热稳定性. 配合物的远红外光谱见图 2. 从图中可见, 配合物中出现两个新峰  $403.3\text{cm}^{-1}$ ,  $202.5\text{cm}^{-1}$ , 这应是 Eu-N 和 Eu-O 键的振动峰. 由于键长  $Eu-O < Eu-N$ (见表 2)可知, 半径越小, 力常数越大, 振动频率也越大<sup>(3)</sup>, 因此可指认  $\nu_{(Eu-O)}$  为  $403.3\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(Eu-N)}$  为  $202.5\text{cm}^{-1}$ . 在紫外光  $E_{x\text{max}}=280\text{nm}$  激发下, 铕配合物发出  $Eu^{3+}$  离子的特征荧光, 最强发射峰值  $E_{m\text{max}}=620\text{nm}(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ .

### $Na_3[Eu(DPC)_3] \cdot 14H_2O$ 晶体结构

晶体的非氢原子坐标及热参数列于表 1, 键长和键角数据列于表 2. 三齿配体吡啶-2, 6-二甲酸与三价铕离子形成单核结构配合物. 在  $Eu(DPC)_3$  单元中(见图 3), 铕与来自三个吡啶-2, 6-二甲酸的吡啶环上的 3 个氮原子 N(1), N(2), N(3)和 6 个氧原子 O(11), O(12), O(21), O(22), O(31), O(32)配位, 配位数为 9. 配位多面体为畸变三帽三棱柱体. 其 Eu-N, Eu-O 键平均键长分别为  $0.2519\text{nm}$ ,  $0.2432\text{nm}$ (见图 3, 表 2). 在  $Eu(DPC)_3$  单元中

的 O(13)、O(14)、O(23)、O(24)、O(33)、O(34) 又与 Na 配位, 为满足 Na 饱和的六配位, 许多水分子(O(41)–O(48))参与 Na 的配位(见图 3)。在每个单胞中, 还有 12 个水分子(如 O(51)–O(56)水分子以小圆圈表示)以氢键的形式参与网络的形成, 氢键的距离平均为 0.2839nm(0.2731–0.3003nm)。

表 1 非氢原子坐标( $\times 10^4$ )和热参数( $\times 10^{-3}\text{nm}^2$ )

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Their Thermal Parameters ( $\times 10^{-3}\text{nm}^2$ )

Eu	2502(4)	2408(3)	4947(4)	11(8)	C(26)	4840(10)	2354(6)	7924(9)	19(2)
O(11)	1022(6)	2286(4)	6120(6)	19(1)	C(27)	2420(10)	571(6)	4590(10)	18(2)
O(12)	2907(7)	3755(4)	4771(6)	22(1)	C(31)	1343(9)	2520(0)	1473(0)	17(2)
O(21)	4070(7)	2839(4)	7129(7)	23(2)	C(32)	1280(10)	2518(8)	140(10)	30(3)
O(22)	2081(7)	1173(4)	3963(7)	23(2)	C(33)	2450(10)	2410(10)	-230(10)	41(3)
O(31)	354(6)	2759(4)	3295(6)	19(1)	C(34)	3620(10)	2276(9)	760(10)	33(3)
O(32)	4590(6)	2094(4)	4409(6)	18(1)	C(35)	3592(9)	2273(6)	2095(9)	17(2)
N(1)	1291(7)	3747(5)	6159(7)	14(2)	C(36)	140(10)	2641(6)	1990(9)	19(2)
N(2)	3758(7)	1366(5)	6333(7)	16(2)	C(37)	4775(9)	2163(6)	3230(10)	19(2)
N(3)	2468(7)	2399(4)	2459(7)	15(2)	Na(1)	-2486(4)	2453(3)	5101(4)	25(8)
O(13)	2943(7)	5078(4)	5575(8)	28(2)	Na(2)	0(0)	0(0)	5000(0)	25(1)
O(14)	-690(6)	2770(4)	7061(7)	22(1)	Na(3)	5000(0)	5000(0)	5000(0)	31(1)
O(23)	1959(8)	-50(4)	4249(8)	29(2)	Na(4)	6987(6)	2625(4)	1490(7)	53(2)
O(24)	5677(7)	2516(5)	8978(7)	27(2)	O(41)	-4133(8)	3664(5)	5850(10)	40(2)
O(33)	5867(7)	2110(6)	3048(7)	33(2)	O(42)	3940(10)	4264(6)	2891(9)	48(2)
O(34)	-920(7)	2641(5)	1151(7)	31(2)	O(43)	-3078(7)	1667(4)	6301(7)	24(2)
C(11)	420(10)	3706(6)	6788(9)	19(2)	O(44)	-2061(7)	3242(4)	3844(7)	24(1)
C(12)	-260(10)	4397(7)	7500(10)	30(3)	O(45)	889(8)	-1314(5)	5787(8)	29(2)
C(13)	80(10)	5124(7)	7580(10)	38(3)	O(46)	-726(9)	-902(5)	2891(8)	35(2)
C(14)	940(10)	5190(7)	6930(10)	29(2)	O(47)	5810(10)	3938(8)	1390(10)	56(3)
C(15)	1517(9)	4489(6)	6200(9)	17(2)	O(48)	7950(10)	1284(7)	1440(10)	67(3)
C(16)	188(9)	2879(6)	6645(9)	17(2)	O(51)	7550(10)	9742(7)	550(10)	58(3)
C(17)	2530(9)	4457(6)	5450(10)	19(2)	O(52)	5900(10)	5631(6)	1190(10)	53(3)
C(21)	4662(9)	1481(6)	7506(9)	19(2)	O(53)	1090(10)	8781(7)	1250(10)	57(3)
C(22)	5350(10)	881(7)	8300(10)	31(2)	O(54)	870(10)	542(6)	1272(9)	53(3)
C(23)	5070(10)	113(8)	7910(10)	42(2)	O(55)	2370(20)	4830(10)	510(10)	84(5)
C(24)	4090(10)	-6(7)	6650(10)	33(3)	O(56)	2470(10)	6415(9)	1410(10)	85(4)
C(25)	3400(9)	629(6)	5930(9)	20(2)					

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected Chemical Bond Lengths and Angles

bond lengths (nm)					
Eu-O(11)	0.2433(3)	Eu-O(22)	0.2402(3)	Eu-N(1)	0.2504(4)
Eu-O(12)	0.2419(3)	Eu-O(31)	0.2468(3)	Eu-N(2)	0.2528(4)
Eu-O(21)	0.2464(3)	Eu-O(32)	0.2407(3)	Eu-N(3)	0.2524(4)
bond angles (deg.)					
O(11)-Eu-O(12)	127.8(1)	O(12)-Eu-O(21)	75.6(1)	O(21)-Eu-N(1)	74.9(1)
O(11)-Eu-O(21)	92.4(1)	O(12)-Eu-O(31)	91.5(1)	O(21)-Eu-N(2)	62.2(1)
O(11)-Eu-O(31)	76.2(2)	O(12)-Eu-N(1)	63.9(1)	O(21)-Eu-N(3)	133.6(1)
O(11)-Eu-N(1)	63.8(1)	O(12)-Eu-N(2)	134.1(1)	N(1)-Eu-N(2)	117.0(1)
O(11)-Eu-N(2)	73.7(1)	O(12)-Eu-N(3)	74.9(1)	N(1)-Eu-N(3)	120.7(1)
O(11)-Eu-N(3)	134.1(1)	O(21)-Eu-O(31)	134.0(1)	N(2)-Eu-N(3)	122.4(1)

symmetry codes: a.  $1-x, y, z$ ; b.  $1+x, y, z$ ; c.  $x, y, 1+z$ ;

d.  $-x, -y, 1-z$ ; g.  $-1+x, y, -1-z$ ; K.  $-1+x, y, z$

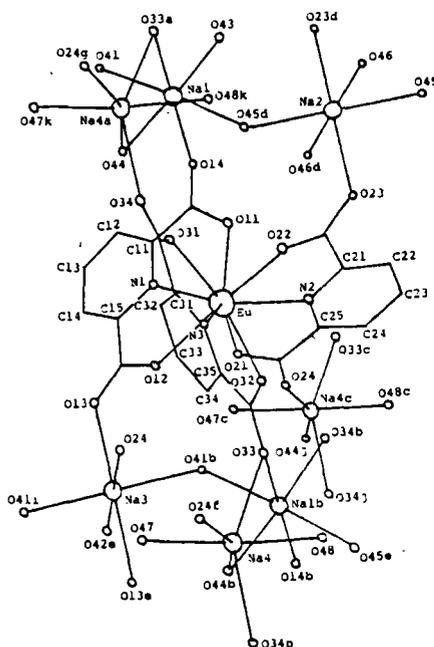
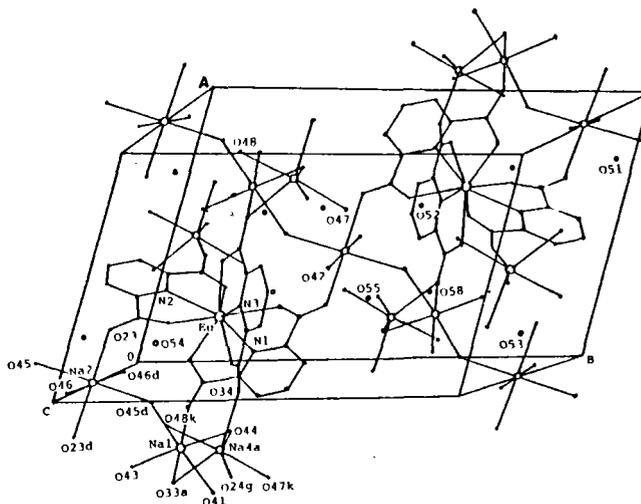
图 3  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPC})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  结构图Fig.3 Configuration of  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPC})_3]$

图 4 单胞结构图

Fig.4 Molecular configuration  
of unit cell

## 参 考 文 献

- [1] 金天柱、刘军航、张慧珍等, 中国稀土学报, 9(2), 97.  
 [2] Albertson, J., *Acta Chem. Scand.*, 24, 1213(1970).  
 [3] 董庆年, 红外光谱法, 化学工业出版社, 北京(1979).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE LANTHANIDE  
COMPLEXES WITH PYRIDINE-2,6-DICARBOXYLIC ACID

Li Linshu      Chen Dianqi

*(Department of Chemistry, Hebei Teachers College, Shi Jiazhuang 050091)*

Chen Xuctai      Kang Beisheng

*(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002)*

Jin Linpei

*(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)*

The title compounds were synthesized and characterized by elemental analysis, thermo-analysis (TG-DTA), IR spectra, fluorescence spectra, molar conductivity and X-ray diffraction analysis. The X-ray structure analysis for the complex  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPC})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (DPC = pyridine-2, 6-dicarboxylate) shows that it is a mononuclear complex, the crystal is triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with unit cell parameters:  $a = 1.1000(10)$ ,  $b = 1.7268(22)$ ,  $c = 1.0314(14)\text{nm}$ ;  $\alpha = 102.53(11)^\circ$ ,  $\beta = 107.05(8)^\circ$ ,  $\gamma = 74.53(9)^\circ$ ;  $V = 1.7845\text{nm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $D_c = 1.80\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $\mu = 18.9\text{cm}$  and  $R = 0.073$ ,  $R_w = 0.085$ . The pyridine-2, 6-dicarboxylic acid is a tridentate ligand. The coordination number of europium is nine. The coordination polyhedron can be described as a distorted tri-capped trigonal prism.

Keywords:      pyridine-2, 6-dicarboxylic acid europium complex      crystal structure