

313-317

[Ln(EO2)₃](ClO₄)₃ · 3H₂O 的晶体结构研究

顾建明* 胡秀荣 李巧玲 陈林深

(杭州大学中心实验室, 杭州 310028)

0614.343

0614.335

合成了希土高氯酸盐开环冠醚二缩乙二醇(EO2)晶体, (Ln=Nd, Ho), 测定了结构, 文内以 Nd-L 的数据为主要研究对象(方括号内是 Ho-L 的数据)。晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 化学式 $[Ln(EO2)_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$, 晶胞参数为: $a=14.124(1)[14.087]$, $b=13.990(1)[14.039]$, $c=15.265(1)[15.014]$ Å; $\beta=95.78(1)[95.64]^\circ$; $V=3001.1(6)[2955]$ Å³; $M_r=815.01[835.70]$; $Z=4$; $D_c=1.804[1.865]$ g/cm³; 石墨单色器, $\mu(MoK\alpha)=2.09[3.07]$ mm⁻¹, 最终偏离因子 $R=0.055[0.074]$, $R_w=0.071[0.109]$ 。研究结果表明晶体具有相同的结构, 配位多面体为九配位三帽三棱柱。发现 EO2 醚链有绕 C-C 键呈 STTS 分布的规律。弱配体高氯酸根不参加配位。

稀土

关键词:

希土高氯酸盐

开环冠醚二缩乙二醇(EO2)

晶体结构

敏 铁

冠醚的发现距今只有三十年的历史, 由于它的特殊配位性能和在化学、生物学中的重要作用而被广泛研究^[1-3]。但是环状冠醚的合成不太容易, 且它在生物体内的毒副作用较强, 因此有关环状冠醚的深入研究遇到了较大的困难。七十年代末期, 开环冠醚的发现一度引发了新一轮的冠醚类化合物的研究热潮。开环冠醚具有环状冠醚和穴醚的共有特性, 合成方便, 毒性也低。日本 Hirashima 等曾作过一些研究^[4-5]。查阅文献发现, 以往的报道大多集中在配体与金属离子的配位作用方面, 且以 IR, XDR 等分析手段居多。由于金属离子的配位能力有限, 加之阴离子参加配位, 更是削弱了配体的配位数量。我们合成了希土高氯酸盐(Ln=Nd, Ho)开环冠醚二缩乙二醇(EO2)晶体并测定了它们的结构, 在此基础上进行了一些探索, 希望藉此拓展冠醚类化合物的研究工作。

1 实验部分

1.1 晶体合成

按文献[6]中介绍的方法合成高氯酸希土盐。称取定量的 $Nd(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ [$Nd(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$] 溶于适量的甲醇与水的混合溶液中, 将此混合溶液缓慢滴入盛有配体 EO2(C₄H₁₀O₃) 的容器里, 配体 EO2 与希土 Nd[Ho] 的比例按 3:1 的摩尔比量取, 加热至 70℃ 搅拌回流数小时, 冷却后过滤, 滤液在室温下静置约二十天, 得到单晶体。

1.2 结构测定

选取 0.35×0.32×0.19 mm 大小的单晶, 在 CAD4 四圆衍射仪上采集 25 点衍射测定晶胞

收稿日期: 1997-07-04。 收修改稿日期: 1997-11-04。

* 通讯联系人。

第一作者: 顾建明, 男, 39 岁, 助研; 研究方向: 单晶结构。

参数,范围 $10.44^\circ \leq 2\theta \leq 13.50^\circ$, 在 $1^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$ 的范围内以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 收得独立衍射数据 4717 点, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的衍射点为 4006 点。数据经 L_p 校正和经验吸收校正 (ψ scan 方式)^[7], 用 Patterson 法解出重原子 Nd[Ho] 的分数坐标, 后经数轮 D -Fourier 合成, 渐次求得其余全部非氢原子的分数坐标, 用 Non-Poisson Contribution 权重方式 ($w=1/\sigma^2$), 全矩阵最小二乘法完成对全部非氢原子的各向异性精细修正, 醚链上的氢原子由理论计算给出。结构收敛于 $\Delta/\sigma = 0.01$, 最终偏离因子 $R = 0.055$, $R_w = 0.071$, $S = 2.94$, 电子密度残差 $\rho_{\max} = 0.982 (\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$, $\rho_{\min} = -0.978 (\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$, 结构计算的数据与参数之比为 4006/361 [4271/361]。全部计算工作使用 SDP 软件包在 Micro VAX II 计算机上进行。表 1~表 3 列出了主要的键长、键角及原子坐标。(有关 Ho 的晶体数据见参考文献[8])

表 1 主要键长(Å)

Table 1 Main Bond Distances (Å)

bond	dist.	bond	dist.	bond	dist.
Nd-O(1)	2.450(3)	Nd-O(4)	2.453(3)	Nd-O(7)	2.443(4)
Nd-O(2)	2.551(3)	Nd-O(5)	2.540(3)	Nd-O(8)	2.577(3)
Nd-O(3)	2.457(3)	Nd-O(6)	2.437(3)	Nd-O(9)	2.443(3)
O(1)-C(1)	1.448(6)	O(5)-C(7)	1.446(7)	C(1)-C(2)	1.503(7)
O(2)-C(2)	1.452(5)	O(6)-C(8)	1.441(6)	C(3)-C(4)	1.499(8)
O(2)-C(3)	1.437(6)	O(7)-C(9)	1.446(7)	C(5)-C(6)	1.486(9)
O(3)-C(4)	1.444(6)	O(8)-C(10)	1.409(7)	C(7)-C(8)	1.489(9)
O(4)-C(5)	1.426(6)	O(8)-C(11)	1.466(6)	C(9)-C(10)	1.469(9)
O(5)-C(6)	1.432(6)	O(9)-C(12)	1.413(6)	C(11)-C(12)	1.491(8)

表 2 主要键角(°)

Table 2 Main Bond Angles (°)

atom	angle(°)	atom	angle(°)	atom	angle(°)
O(1)-Nd-O(2)	64.3(1)	O(2)-Nd-O(7)	67.5(1)	O(4)-Nd-O(8)	68.6(1)
O(1)-Nd-O(3)	126.2(1)	O(2)-Nd-O(8)	120.2(1)	O(4)-Nd-O(9)	86.8(1)
O(1)-Nd-O(4)	148.2(1)	O(2)-Nd-O(9)	136.7(1)	O(5)-Nd-O(6)	64.0(1)
O(1)-Nd-O(5)	134.8(1)	O(3)-Nd-O(4)	82.3(1)	O(5)-Nd-O(7)	140.7(1)
O(1)-Nd-O(6)	75.8(1)	O(3)-Nd-O(5)	70.2(1)	O(5)-Nd-O(8)	118.1(1)
O(1)-Nd-O(7)	84.4(1)	O(3)-Nd-O(6)	83.5(1)	O(5)-Nd-O(9)	77.3(1)
O(1)-Nd-O(8)	79.9(1)	O(3)-Nd-O(7)	84.7(1)	O(6)-Nd-O(7)	144.2(1)
O(1)-Nd-O(9)	75.3(1)	O(3)-Nd-O(8)	137.0(1)	O(6)-Nd-O(8)	139.2(1)
O(2)-Nd-O(3)	62.9(1)	O(3)-Nd-O(9)	147.2(1)	O(6)-Nd-O(9)	78.5(1)
O(2)-Nd-O(4)	136.3(1)	O(4)-Nd-O(5)	62.8(1)	O(7)-Nd-O(8)	62.6(1)
O(2)-Nd-O(5)	121.2(1)	O(4)-Nd-O(6)	126.6(1)	O(7)-Nd-O(9)	125.0(1)
O(2)-Nd-O(6)	77.0(1)	O(4)-Nd-O(7)	84.1(1)	O(8)-Nd-O(9)	63.8(1)
C(2)-O(2)-C(3)	112.4(3)	O(2)-C(3)-C(4)	106.6(4)	O(6)-C(8)-C(7)	107.1(4)
C(6)-O(5)-C(7)	113.0(4)	O(3)-C(4)-C(3)	106.8(4)	O(7)-C(9)-C(10)	108.9(5)
C(10)-O(8)-C(11)	113.9(4)	O(4)-C(5)-C(6)	108.7(4)	O(8)-C(10)-C(9)	107.1(4)
O(1)-C(1)-C(2)	107.7(4)	O(5)-C(6)-C(5)	105.9(4)	O(8)-C(11)-C(12)	106.0(4)
O(2)-C(1)-C(1)	107.3(4)	O(5)-C(7)-C(8)	107.9(5)	O(9)-C(12)-C(11)	109.2(4)

表 3 主要原子座标及热参数(U_{eq})
Table 3 Positional Parameters and Their U_{eq} of Main Atoms

atom	x	y	z	U_{eq}
Nd	0.74647(2)	0.28686(2)	0.03588(2)	0.03364(8)
Cl(1)	0.9471(2)	0.5839(2)	0.2212(2)	0.0723(6)
Cl(2)	0.5247(2)	0.5098(2)	0.1886(2)	0.0812(7)
Cl(3)	0.7676(2)	-0.1858(2)	-0.0527(2)	0.0680(6)
O(1)	0.8084(4)	0.1246(3)	0.0613(4)	0.058(1)
O(2)	0.6218(3)	0.1571(3)	0.0493(3)	0.049(1)
O(3)	0.5792(3)	0.3311(4)	-0.0034(4)	0.061(1)
O(4)	0.7614(4)	0.4581(3)	0.0693(4)	0.056(1)
O(5)	0.7339(4)	0.4016(3)	-0.0937(3)	0.052(1)
O(6)	0.7310(4)	0.2139(3)	-0.1098(4)	0.059(1)
O(7)	0.7003(4)	0.2729(4)	0.1854(4)	0.063(1)
O(8)	0.8757(3)	0.3186(4)	0.1641(3)	0.056(1)
O(9)	0.9102(4)	0.2945(4)	-0.0022(4)	0.061(1)
C(1)	0.7493(6)	0.0518(5)	0.0957(6)	0.059(2)
C(2)	0.6522(6)	0.0582(5)	0.0458(6)	0.064(2)
C(3)	0.5271(5)	0.1713(6)	0.0074(7)	0.072(2)
C(4)	0.5019(6)	0.2736(6)	0.0229(7)	0.069(2)
C(5)	0.7356(6)	0.5293(5)	0.0044(6)	0.063(2)
C(6)	0.7676(7)	0.4977(6)	-0.0808(6)	0.071(2)
C(7)	0.7528(7)	0.3623(6)	-0.1779(6)	0.071(2)
C(8)	0.7037(8)	0.2682(7)	-0.1885(5)	0.080(2)
C(9)	0.7586(7)	0.3124(7)	0.2599(5)	0.069(2)
C(10)	0.8590(7)	0.2916(6)	0.2501(6)	0.073(2)
C(11)	0.9753(5)	0.3095(7)	0.1462(6)	0.071(2)
C(12)	0.9792(5)	0.3438(6)	0.0542(6)	0.064(2)
[H ₀]	0.74668(4)	0.28805(4)	0.03456(3)	0.03076(8)]

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$$

2 结果讨论

结构测定表明,二种不同的稀土元素(Nd, Ho)与开环冠醚二缩乙二醇配位形成相同的晶体结构^[8],每一稀土原子与三个 EO2 配体配位,其通式可以写成[Ln(EO2)₃](ClO₄)₃ · 3H₂O,三个 EO2 上的全部氧原子都参与配位,与中心原子形成九配位配合物,图 1 是配位阳离子的热椭球图,配位多面体呈略有畸变的三帽三棱柱结构(见图 2)。稀土原子与配位氧原子的平均配位距离,Nd-O 为 2.483 Å, Ho-O 为 2.404 Å,这表明随中心金属原子半径的变化,配位距离有所不同,其变化符合镧系收缩的变化规律。就单个 EO2 而言,醚链上的氧原子与中心稀土原子配位形成闭环,每一醚链中间氧原子(02,05,08)的平均配位距离(2.556 Å)略大于端氧原子(01,03,04,06,07,09)(2.477 Å),这一差异可以解释为受闭合醚环的张力作用,正是这一差异,使得醚链的中间氧原子(02,05,08)成为三帽三棱柱的帽顶,稀土原子 Ln 处于配位多面体的中心,三棱柱的三个侧面的相互交角在 50.6°~60.4°之间,由 01,06,09 以及 03,04,07 组成的两个底面的交角约为 1.3°,基本符合理想情况。三组 EO2 醚链的内部构型基本一致,由各自醚链组成的准平面间似乎没有多大的联系。

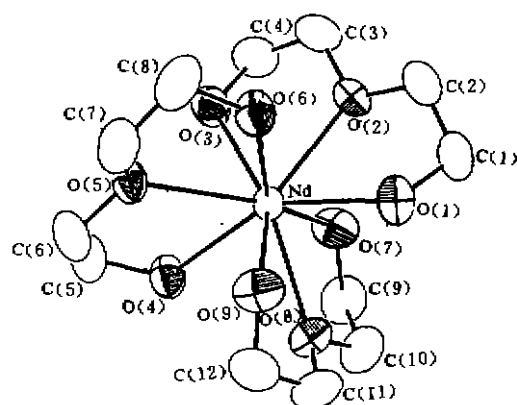


图 1 配位阳离子结构图

Fig. 1 ORTEP* of complex cation

*ORTEP(Oak Ridge Thermal Ellipsoid plot)

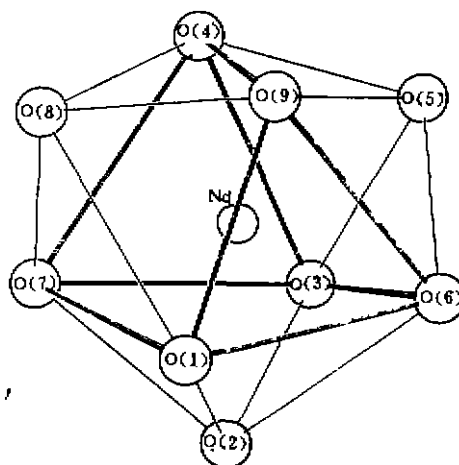


图 2 配位多面体图

Fig. 2 Coordination polyhedron

分析表 4 给出的醚键平面扭转角的数值发现,围绕着 C-O 键两边的平面构型接近于反相。而绕着 C-C 键两边的平面构型差不多是对称的,它们之间扭转角的平均误差仅为 1.2° 左右,其规律可总结为 STT $\bar{S}$ (Symmetry, Trans),这一现象与报道中的开环冠醚长链如 EO5 的 GTT $\bar{G}$ (Gauche) 规律有着较大的差别^[4,5]。

表 4 扭转角($^\circ$)Table 4 Torsional Angles ($^\circ$)

atom	angle($^\circ$)	atom	angle($^\circ$)
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	-51.7(8)	O(5)-C(7)-C(8)-O(6)	-51.0(9)
C(1)-C(2)-O(2)-C(3)	-176.9(6)	C(8)-C(7)-O(5)-C(6)	-172.6(7)
O(2)-C(3)-C(4)-O(3)	50.9(9)	O(7)-C(9)-C(10)-O(8)	49.3(9)
C(4)-C(3)-O(2)-C(2)	175.0(7)	C(9)-C(10)-O(8)-C(11)	175.3(3)
O(4)-C(5)-C(6)-O(5)	49.7(8)	O(8)-C(11)-C(12)-O(9)	-52.7(8)
C(5)-C(6)-O(5)-C(7)	175.4(7)	C(12)-C(11)-O(8)-C(10)	-178.3(7)

$[\text{Ln}(\text{EO}2)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体为块状,透明而微带有一些希土的颜色,在空气中易吸水而潮解。热重分析表明,当温度加热至 180°C 时,晶体将失去三个结晶水分子,这个结果与元素分析的结论十分相近,继续加热至接近 270°C 时,热重曲线急剧下降,说明 EO2 配体在此时开始迅速分解。由于中心原子周围空间位置的排布,使得结晶水并不参加配位,正是这种最合适的排布,造成配位多面体的构型略有畸变。弱配体高氯酸根没有参加配位,酸根上氧的统计“无序”是影响结构计算精度的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Pedersen, C. J. *J. Am. Chem.*, 1967, 89, 2495.
- [2] Weber, E.; Vogtle, F. *Tetrahedron Lett.*, 1975, 75, 2415.
- [3] Lehn, J. M. *Structure and Bonding*, 1973, 16, 1.
- [4] Hirashima et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 1567.
- [5] Hirashima et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 25.
- [6] 顾建明等, 结构化学, 1996, 3, 239.
- [7] North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Cryst.*, 1968, A24, 351.
- [8] 顾建明等, 杭州大学学报(自然科学版), 1996, 3, 251.
- [9] Iwamoto, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, 46, 1144.

STUDY ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF [Ln(EO2)₃](ClO₄)₃ · 3H₂O

Gu Jianming Hu Xiurong Li Qiaoling Chen Linshen

(Central Laboratory of Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The crystals of title compounds are synthesized (Ln=Nd, Ho) and their crystal structures are determined. The data of Nd-L are being used in this report (in [] belongs to Ho-L). These crystals belong to monoclinic system with space group $P2_1/n$. The cell parameters are $a=14.124(1)[14.087]$, $b=13.990(1)[14.039]$, $c=15.265(1)[15.014]$ Å; $\beta=95.78(1)[95.64]^\circ$; $V=3001.1(6)[2955]$ Å³; $M_r=815.01[835.70]$; $Z=4$; $D_c=1.804[1.865]$ g/cm³; $\mu(\text{MoK}\alpha)=2.09[3.07]$ mm⁻¹. The final $R=0.055[0.074]$, $R_w=0.071[0.109]$. The result showed that the coordinative polyhedron was nine-coordinated and three prism with three caps. We also found that the ether link round the bond of C-C arranged into STT $\bar{S}$ (Symmetry, Trans). The ClO₄⁻ does not take part in coordination.

Keywords: rare earth perchlorate acyclic polyether diglycol(EO2) crystal structure