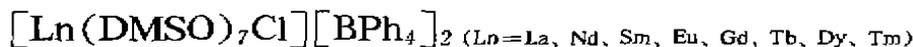


⑨607-612

第5期
1999年9月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 5
Sep. 1999的合成、性质及 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$ 的晶体结构张道^{a*} 郭松山^a 王汉章^a 郝开北^b

(* 苏州大学化学系, 苏州 215006)

(* 中国科学院成都分析测试中心, 成都 610064)

O614.33

以二甲亚砜(DMSO)作配体与三价稀土离子配位, 选用四苯硼酸根 BPh_4^- 作为大阴离子, 合成了一系列稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$), 并用元素分析, 红外光谱对其进行表征, 采用单晶 X-射线四圆衍射测定了 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$ 的晶体结构。该配合物属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数 Eu : $a=12.539(2)$, $b=12.756(2)$, $c=24.583(3)$ Å; $\alpha=93.406(8)$, $\beta=104.630(8)$, $\gamma=112.873(12)^\circ$, $V=3455.4(8)$ Å³, $Z=2$, $M_r=1372.73$, $D_c=1.319$ g·cm⁻³, $\mu=1.204$ mm⁻¹, $F(000)=1424$, $R=0.0349$, $R_w=0.0818$ 。配位大阳离子 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}]^{2+}$ 中稀土 $\text{Eu}(\text{II})$ 的配位数是 8, 来自七个亚砜配体的亚磺酰基氧原子和一个氯离子与稀土配位, 形成一畸变的四方反棱柱大阳离子配位多面体, 而四苯硼酸根仅作为平衡电荷的大阴离子, 不参与成键。

亚砜

关键词: 合成 晶体结构 稀土配合物 二甲亚砜 四苯硼酸盐
分类号: O614.33

稀土配合物

稀土

亚砜类对稀土元素有较强的配位能力, 有关亚砜稀土配合物已有不少报道。然而, 由于亚砜稀土配合物的晶体培养特别困难, 目前见于文献的该类配合物所含的阴离子几乎全部为半径小、配位能力强的 NO_3^- 、 RCOO^- 等离子^[1-7]。为了探索亚砜稀土配合物的合成, 单晶的培养和生长大尺寸晶体的方法, 我们曾先后尝试低温结晶、更换阴离子以及添加小分子等手段来改善结晶条件, 但均未获成功。鉴于许多的配合物离子在溶液中稳定存在, 而要离析出来则会分解, 大的配合物离子可以用大小相当的抗衡离子来平衡, 以盐的形式析出。大阴离子和大阳离子的匹配有利于晶态的稳定。

我们应用这一原理, 采取回流加热、溶剂挥发析出晶体的方法, 合成了新型大阴离子大阳离子稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$), 并成功地培养了配合物的大尺寸晶体。我们近来还发现该类配合物性质稳定, 有的具有非线性光学性质。因此, 该类稀土亚砜配合物的合成、结构和性质的研究, 对于稀土元素的配位化学、结构化学以及晶体功能材料化学都有一定的意义。

收稿日期: 1998-11-03。 收修改稿日期: 1999-03-26。

* 通讯联系人。

第一作者: 张道, 男, 28岁, 助研, 现在南京师范大学化学系工作, 研究方向: 稀土配合物。

1 实验部分

1.1 仪器和测试条件

碳氢含量用意大利 MOD-1106 型元素分析仪测试。美国 Mattson Co. Alpha Centauri 型 Fourier 变换红外光谱仪, KBr 压片, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 内摄谱; Siemens P4 型四圆 X 射线衍射仪。

1.2 配合物的合成

将 1 mmol 稀土氧化物 (Ln_2O_3 , 99.99%) 用浓盐酸溶解, 蒸发浓缩制成水合氯化稀土盐, 溶于丙酮中, 按摩尔比 $\text{Ln} : \text{DMSO} : \text{NaBPh}_4 = 1 : 7 : 2$ 计量加入亚砷配体和四苯硼钠, 搅拌回流、过滤、静置数天后有配合物晶体析出。

1.3 晶体结构的测定

取一尺寸为 $0.60 \times 0.46 \times 0.37 \text{ mm}$ 的晶体进行衍射数据收集。在 291K 时, 用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.71073 \text{ nm}$), 在 $1.95 < \theta < 24.00^\circ$ 范围内, 以 $\omega - 2\theta$ 扫描方式, 用 XSCAN 程序共收集 11416 个独立衍射点, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的 10811 个独立衍射点用于结构分析, 晶体结构采用 SHELXTL 5.03 程序解出, 由 Parterson 函数定出 Eu 的坐标, 再经差值 Fourier 合成得到全部非氢原子坐标。除了 C3, C4, C7, C7', C8, C8', C9, C9', C10, C10', C11, C11', C12, C12', C13, C13', C14, C14' 的氢原子是理论加氢外, 其余氢原子增多由差值傅立叶合成得到。由差值 Fourier 合成得到的氢原子和各向同性热参数参加到全矩阵最小二乘法修正, 最后得 $R = 0.035$, $R_w = 0.082$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

元素分析数据见表 1, 结果表明, 配合物中 $\text{Ln}(\text{II})$ 与亚砷配体、氯离子、四苯硼酸根的比例为 $1 : 7 : 1 : 2$, 这与晶体结构测试结果一致。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of Complexes $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$

complex $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$	C/%		H/%	
	found (calc.)		found (calc.)	
La	54.74(54.77)		6.07(6.08)	
Nd	54.54(54.55)		6.05(6.05)	
Sm	54.30(54.31)		6.02(6.03)	
Eu	54.08(54.25)		5.99(6.02)	
Gd	54.04(54.04)		5.99(6.00)	
Tb	53.99(53.97)		6.00(6.00)	
Dy	53.83(53.83)		5.96(5.97)	
Tm	53.77(53.59)		5.90(5.95)	

2.2 配合物的 IR 光谱

配合物的红外光谱数据见表 2。IR 结果表明, 游离亚砷 DMSO 中的硫氧键特征峰位于

1038 cm^{-1} ,而在配合物中位移至 1011 cm^{-1} 附近,证明是氧作为配位原子与稀土配位^[1-6]。 $\nu_{\text{Ln-O}}$ 由 408.9 增至 416.7,归因于随着原子序数的增加,亚砷与稀土结合能力增强,Ln-O 键长变短(参见晶体结构部分)。配合物中 BPh_4^- 特征吸收峰与四苯硼酸钠基本相同,显示四苯硼酸根大阴离子仅作为外界电荷平衡离子。这些结果与我们测得的配合物的晶体结构相吻合。

表 2 配合物的红外光谱

Table 2 IR Spectra of Complexes

	ligand		anion $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7][\text{BPh}_4]_2$							
	DMSO	BPh_4^-	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Tm
$\nu(\text{C-H})$		3059	3056	3056	3056	3056	3056	3056	3056	3056
$\nu(\text{C-H})$		3036	3036	3036	3036	3036	3036	3036	3036	3036
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3002	2990	3002	3002	3002	3005	3005	3005	3005	3005
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2917		2913	2913	2913	2916	2916	2917	2913	2913
$\delta_s(\text{C-H})$		1640	1636	1636	1639	1636	1636	1640	1636	1644
$\nu(\text{C=C})$		1578	1578	1578	1578	1578	1578	1578	1578	1578
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1478		1478	1478	1478	1478	1478	1478	1478	1478
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1413		1427	1427	1427	1427	1427	1427	1427	1427
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1312		1316	1316	1316	1316	1316	1316	1316	1316
$\nu(\text{S-O})$	1038.4		1010.8	1010.8	1010.8	1010.8	1010.8	1010.8	1010.8	1010.8
$\delta_p(\text{CH}_3)$	954.3		961	961	961	961	961	961	961	961
$\delta_s(\text{C-H})$		744.6	736.9	736.9	744.6	744.6	744.6	744.6	744.6	744.6
$\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$	703.8	713.7	709.9	709.9	709.9	713.7	713.7	709.9	709.9	713.7
$\nu_s(\text{C-S})$		605.7	613.4	613.4	613.4	613.4	613.4	613.4	613.4	609.6
$\nu_s(\text{Ln-O})$			408.9	408.9	412.8	412.8	412.8	416.6	416.7	416.7

表 3 非氢原子坐标和热参数

Table 3 Non-Hydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and their Thermal Parameters

	x	y	z	$U(\text{eq})$	x	y	z	$U(\text{eq})$	
Eu	5226(1)	7356(1)	7274(1)	35(1)	S(6)	8389(1)	8577(1)	7538(1)	62(1)
Cl	3623(1)	8347(1)	6807(1)	64(1)	C(11)	8889(16)	9141(9)	8281(2)	80(6)
S(1)	3494(1)	6154(1)	5810(1)	55(1)	C(12)	9468(14)	8032(15)	7478(9)	67(6)
S(2)	5743(2)	6494(1)	8644(1)	108(1)	S(7)	6342(4)	10222(3)	8212(2)	64(1)
S(3)	6270(1)	9490(1)	6424(1)	48(1)	C(13)	5617(13)	11018(10)	7826(8)	52(5)
O(1)	3988(3)	6014(2)	6419(1)	53(1)	C(14)	5140(9)	9519(8)	8504(5)	90(4)
O(2)	5987(3)	7462(2)	8308(1)	64(1)	S(4')	2524(7)	6476(11)	7833(4)	99(5)
O(3)	5995(3)	8279(2)	6544(1)	49(1)	C(7')	1271(30)	6208(35)	7223(13)	148(30)
O(4)	3574(2)	6506(3)	7642(2)	78(1)	C(8')	2253(35)	5212(29)	8146(21)	247(52)
O(5)	5219(3)	5518(2)	7411(1)	63(1)	S(5')	4344(4)	4333(3)	7419(2)	61(2)
O(6)	7212(2)	7543(2)	7432(1)	64(1)	C(9')	3536(23)	3560(27)	6710(6)	55(7)
O(7)	6295(2)	9321(2)	7756(1)	51(1)	C(10')	5267(42)	3555(42)	7535(18)	81(24)
S(4)	2232(1)	5871(2)	7412(1)	76(1)	S(6')	8416(3)	7831(3)	7851(2)	50(1)
C(7)	1541(10)	6807(8)	7520(5)	120(4)	C(11')	9021(43)	9248(13)	8252(14)	95(19)
C(8)	1781(8)	4962(7)	7906(4)	105(3)	C(12')	9621(33)	8282(38)	7538(21)	58(11)
S(5)	4867(1)	4386(1)	7055(1)	50(1)	S(7')	5697(4)	9767(4)	8114(2)	65(1)
C(9)	3269(4)	3627(13)	6897(5)	92(4)	C(13')	5843(21)	11094(12)	7884(12)	105(8)
C(10)	5246(14)	3528(14)	7550(6)	83(8)	C(14')	6917(10)	10459(10)	8756(4)	113(6)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{23} tensor.

2.3 非线性光学效应

初步定性测试了系列希土亚砷配合物 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$ 的三阶非线性性质,发现 Sm 的配合物可观察到三阶非线性效应,而其它希土配合物非线性光学效应不明显。鉴于该类配合物的晶体易培养,而且尺寸较大等特点,故而我们认为有潜在的应用前景,进一步的测试和理论上的深入研究正在进行中。

2.4 晶体结构

配合物 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{BPh}_4]_2$ 的晶体属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a=12.539(2)$, $b=12.775(2)$, $c=24.583(3)$ Å; $\alpha=93.406(8)^\circ$, $\beta=104.630(8)^\circ$, $\gamma=112.873(12)^\circ$, $V=3455.4(8)$ Å³, $Z=2$, $F(000)=1424$ 。

铕配合物的非氢原子坐标和等效热参数列于表 3, 主要键长和键角列于表 4 和表 5。

表 4 主要的键长

Table 4 Selected Bond Lengths (Å) of Eu Complex

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Eu	O(1)	2.370(3)	Eu	O(2)	2.455(3)
Eu	O(3)	2.405(3)	Eu	O(4)	2.367(3)
Eu	O(5)	2.388(2)	Eu	O(6)	2.334(2)
Eu	O(7)	2.394(2)	Eu	Cl	2.8187(12)

表 5 主要的键角

Table 5 Selected Bond Angle ($^\circ$) of Eu Complex

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(1)	Eu	O(2)	141.59(9)	O(1)	Eu	O(3)	76.00(10)
O(1)	Eu	O(4)	86.39(12)	O(1)	Eu	O(5)	71.71(9)
O(1)	Eu	O(6)	108.39(10)	O(1)	Eu	O(7)	148.80(10)
O(1)	Eu	Cl	78.65(8)	O(2)	Eu	O(3)	137.06(10)
O(2)	Eu	O(4)	70.30(11)	O(2)	Eu	O(5)	73.41(9)
O(2)	Eu	O(6)	75.43(11)	O(2)	Eu	O(7)	69.14(9)
O(2)	Eu	Cl	121.78(8)	O(3)	Eu	O(4)	149.10(11)
O(3)	Eu	O(5)	119.80(10)	O(3)	Eu	O(6)	71.39(10)
O(3)	Eu	O(7)	79.22(9)	O(3)	Eu	Cl	75.94(7)
O(4)	Eu	O(5)	76.68(12)	O(4)	Eu	O(6)	139.13(11)
O(4)	Eu	O(7)	106.29(11)	O(4)	Eu	Cl	75.81(8)
O(5)	Eu	O(6)	72.69(10)	O(5)	Eu	O(7)	138.37(10)
O(5)	Eu	Cl	140.41(8)	O(6)	Eu	O(7)	80.81(10)
O(6)	Eu	Cl	143.36(8)				

图 1 是 Eu 配合物的分子结构图,从配合物的分子结构图可以看出,一个晶胞中含有两个式量分子,每个分子中都含有一个大的配阳离子 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}]^{2+}$ 和两个大的平衡阴离子 BPh_4^- , 大阴离子和大阳离子半径大小的匹配,彼此通过库仑力作用,可能是形成晶体的重要因

素。在配位大阳离子中, Eu 的配位数为 8, 来自七个亚砷配体的亚磺酰基氧原子和一个氯离子与希土配位, 形成一畸变的四方反棱柱大阳离子配位多面体, 同时由于部分相邻配体亚砷的空间较为疏松, 导致该结构中 S_1, S_2, S_6, S_7 及相应的 $C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$ 会发生翻转、振动, 即对应有 S_1', S_2', S_6', S_7' 及相应的 $C_7', C_8', C_9', C_{10}', C_{11}', C_{12}', C_{13}', C_{14}'$, 这些基团在这两种位置上的统计分布占有率分别是: $0.80 : 0.20; 0.73 : 0.27; 0.72 : 0.28$ 和 $0.61 : 0.39$ 。四苯硼酸根仅作为平衡电核的大阴离子, 不参与配位成键。

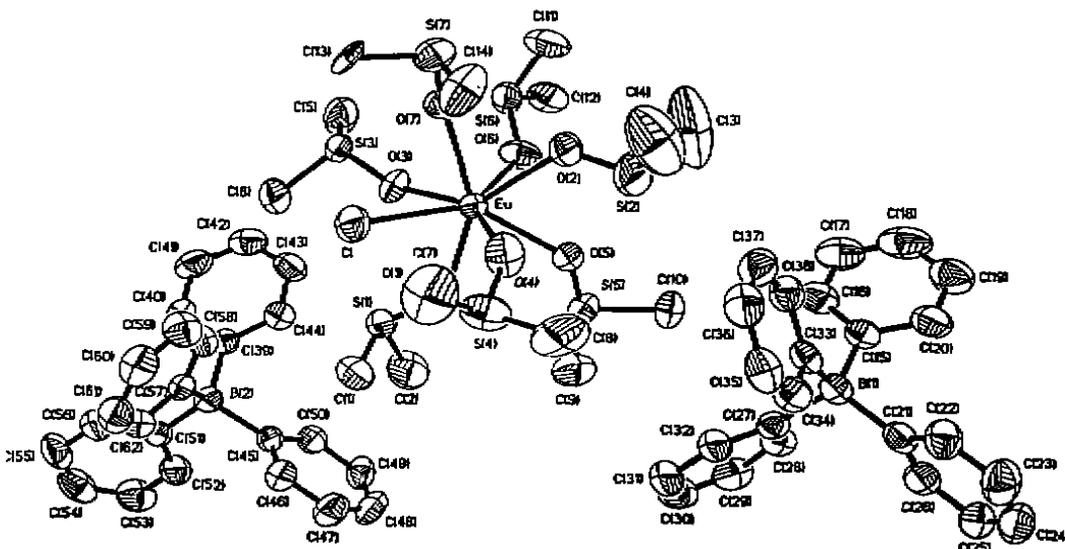


图 1 铕(II)配合物的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of the Eu(II) complex

八配位的排列最可能的形式是四方反棱柱和三角十二面体。这两种多面体的关系十分密切, 因为只需要很小的空间重排就可以转变。Hoard 和 Silverton^[7]提出了用多面体内接梯形的两面角判断两者的区别。在理想的十二面体中有两个相互垂直的内接梯形; 在理想的四方反棱柱中应有两个内接梯形, 其交角为 77.4° 。配位阳离子 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}]^{2+}$ 中有共面的两内接梯形平面 I (O1, O4, O2, O6) 和平面 II (O2, O5, O3, O7), 经计算得知, 两者的二面角 76.87° 与 77.4° 相差无几。因此, 这八个配位的原子在中心离子周围形成了如图 2 所示的畸变四方反棱柱多面体。原子 O1、O3、O5、O6 和 O2、O4、O7、Cl 两组配位原子共面性很好。这两个平面的夹角为 3.47° , 近似平行, 构成了四方反棱柱的上下平面。从以上讨论可以看出, 大阳离子 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_7\text{Cl}]^{2+}$ 配位多面体是一畸变的四方反棱柱多面体。

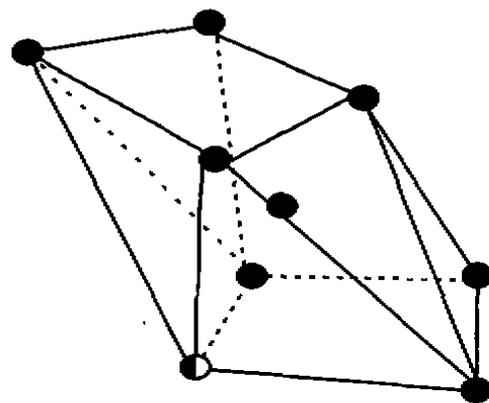


图 2 配位阳离子 $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7\text{Cl}]^{2+}$ 多面体的立体结构
Fig. 2 Coordination polyhedron of the Eu in the complex

参 考 文 献

- [1] Edward R. Birnbaum, et al *General Handbook of Inorganic Chemistry, D4, Sc, Y, La to Lu; Coordination Compounds 4*. Springer-Verlag Bertin. Heidelberg; New York. Tokyo, 1986, 25.
- [2] Kawano Yoshi, Osorio Voktoría K. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39(4), 701.
- [3] Bhandary K. Krishna, Manotar H., Venkatesan K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37(9), 1997.
- [4] Zhang Ruohua, Ma Baoqing *Polyhedron*, 1997, 16(7), 1123.
- [5] XIE Gao-Yang(谢高阳), ZHANG Zhen(张真), WANG Bao-Yi(王宝义) et al *Gaodeng Xuecao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Univ.*), 1988, 9(3), 207.
- [6] Kawashita KuYa M., Serra O. A., Lakates Osario V. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 1998.
- [7] Hoard J. L., Silvertón J. V. *Inorg. Chem.*, 1968, 7(8), 1686.

SYNTHESIS, PROPERTIES OF SOME LANTHANIDE(III) COMPLEXES

[Ln(DMSO)₇Cl][BPh₄]₂ AND CRYSTAL STRUCTURE OF [Eu(DMSO)₇Cl][BPh₄]ZHANG Dao^a GUO Shong-Shan^a WANG Han-Zhang^a YU Kai-Bei^b^aDepartment of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)^bChengdu Center of Analysis and Measurement, Academia Sinica, Chengdu 610041)

A series of complexes of LnCl₃ · nH₂O with dimethylsulfoxide and sodium tetraphenylboron with general formula [Ln(DMSO)₇Cl][BPh₄]₂ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm) have been prepared and characterized by means of elemental analysis, IR spectra. The crystal and molecular structure of [Eu(DMSO)₇Cl][BPh₄]₂ has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The complexes of Eu crystallize in the triclinic system, space group $P\bar{1}$. $a=12.539(2)$, $b=12.755(2)$, $c=24.583(3)$ Å; $\alpha=93.406(8)$, $\beta=104.630(8)$, $\gamma=112.873(12)^\circ$, $V=3455.4(8)$ Å³, $Z=2$, $M_r=1372.73$, $D_c=1.319$ g · cm⁻³, $\mu=1.204$ mm⁻¹, $F(000)=1424$, $R=0.0349$, $R_w=0.0818$. The Eu(III) ion is coordinated to a chloride and seven oxygen from seven monodenate dimethylsulfoxides. The coordination polyhedron around Eu is a distorted squar antiprism polyhedron. Tetraphenylboron anions BPh₄⁻ are charge equilibrium ions.

Keywords: synthesis crystal structure lanthanide complex dimethylsulfoxide
tetraphenylboron