

高氯酸稀土 Sm(III) 开环冠醚(EO4)配合物的晶体结构

顾建明* 陈林深 胡秀荣

(浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

关键词: 高氯酸稀土 Sm(III); 开环冠醚(EO4); 晶体结构

中图分类号: O614.33*7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0869-04

Crystal Structure of Perchloric Acid Rare Earth Sm(III) Acyclic Polyether Diglycol EO4

GU Jian-Ming* CHEN Lin-Shen HU Xiu-Rong

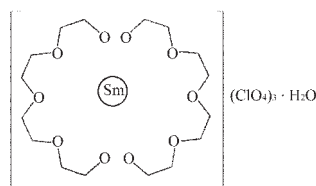
(Analysis Center of Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract: The crystal of title compounds belongs to orthorhombic system with space group $P2_12_12_1$ (No.19). The cell parameters are $a=1.432\ 16(3)$ nm, $b=1.457\ 20(3)$ nm, $c=3.005\ 85(6)$ nm, and $V=6\ 273.0(2)$ nm³, $Z=8$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=22.21$ cm⁻¹, $D_c=1.802$ g·cm⁻³, $F(000)=3\ 416.00$, Finally $R_1=0.033$ and $wR_2=0.073$ ($I>2.00\sigma(I)$), $S=1.023$. Every center atom Sm(III) is surrounded by the two aether chains, the title compound has ten-coordinate structure and the coordination polyhedron shows a Bicapped Square Antiprism. In the crystal, the title compound has the flack of double moleculars and non-symmetry. The anion ClO_4^- does not take part in the coordination. CCDC: 238709.

Key words: rare earth perchlorate; acyclic polyether diglycol(EO4); crystal structure

0 引言

开环冠醚又称链醚, 具有冠醚和穴醚的共有特性, 能选择与不同的金属离子配位, 具有生物探针作用, 在化学、生物学、原子能等学科有广泛应用^[1]。从上世纪七十年代起开环冠醚的研究有了重要的进展, 弥补了冠醚的某些不足, 它易于合成, 成本低, 毒性小^[2,3]。日本学者 Hirashima 等曾合成了一些开环冠醚的晶体并对它们的结构作过相应的报导^[4,5]。本文报道以高氯酸作阴离子的稀土 Sm(III)、开环冠醚 EO4(四缩乙二醇)配合物的晶体结构, 其化学结构如下:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: 氧化稀土 Sm_2O_3 、四缩乙二醇(EO4)。

主要仪器: Rigaku R-AXIS RAPID 面探 X-射线衍射仪。

收稿日期: 2004-06-08。收修改稿日期: 2005-03-10。

*通讯联系人。E-mail: gujianming@zjuem.zju.edu.cn

第一作者: 顾建明, 男, 47岁, 高级工程师; 研究方向: 晶体结构与性能。

1.2 标题化合物的合成

称取一定量的氧化稀土 Sm_2O_3 , 按物质的量之比加入略微过量的高氯酸, 让氧化稀土完全溶解, 过滤后的溶液在电炉上慢慢蒸干并让多余的高氯酸挥发, 制成高氯酸稀土盐, 经真空干燥后备用。称取 0.95 g $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$ (0.5 mmol) 溶于 30 mL 无水乙醇, 室温下搅拌, 再按 $\text{Sm}:\text{EO4}=1:2$ 的比例慢慢滴加四缩乙二醇(EO4)配体, 可以看到有白色沉淀产生。继续搅拌反应 1 h, 将过滤后的白色沉淀用乙酸乙酯洗涤数遍, 然后溶于乙醇和乙腈的混合溶液。经过滤后滤液放入烧杯, 在烧杯口上覆膜并扎几个小孔, 让其在室温下缓慢挥发。约 30 d 后, 容器中出現浅黄色透明晶体。

1.3 晶体结构测定

挑选尺寸为 $0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$ 外形完好的晶体, 置于 Rigaku R-AXIS RAPID 面探 X-射线衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 069\text{ nm}$), 以 5° 回摆 ω 扫描方式, 共收集独立衍射数据 14 083 个($R_{\text{int}}=0.037$), 其中可观察数据($I>2.0\sigma(I)$) 9 337 个。数据经 L_p 校正和经验吸收校正, 用直接法(SIR92^[7])与差值 Fourier 合成技术确定全部非氢原子座标, 并对非氢原子进行各向异性的全矩阵最小二乘修正。醚链上氢的位置由计算得到, C-H 键长为 0.097 nm , 水上的氢则从差值电子密度图上确定。对全部氢原子的修正采用各向同性热参数和“跨式”(riding)模型。参与修正的变量 777 个, 衍射数目与变量数之比为 12.02。最终偏离因子 $R_1=0.033$, $wR_2=0.073$ ($w=1/[0.000\ 5F_o^2+1.000\ 0\sigma(F_o^2)]/(4F_o^2)$), $S=1.023$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$, 残余电子密度的最大

峰值为 $1\ 040\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 最小值为 $-730\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部计算采用 Rigaku and Rigaku/MSO 公司的 Crystal Structure 3.60 结构分析软件包^[8]完成。

CCDC:238709。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

热重分析在美国 TA 公司 SDT-Q600 型综合热分析仪上完成, 空气气氛, 以 Al_2O_3 为参比物, 测试温度区为 $\text{rt}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。图 1 是标题化合物的热重分析曲线。由图可见, 配合物的热分解几乎是一步完成。从 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 开始配合物的热失重明显加快, 在 $260\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ 区间差不多是线性下降, 伴随着剧烈的放热反应, 到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 配合物已失重 65%, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以后可以认为只剩下残渣氧化稀土。

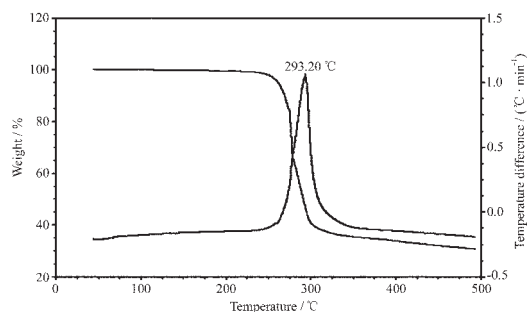


图 1 差热-热重曲线

Fig.1 DSC-TGA curves of sample

2.2 晶体结构描述

表 1 是晶体学基本数据, 配位原子的键长和醚链的扭角数据列于表 2。标题化合物的分子结构见图 2, 图 3 为配位多面体。

表 1 晶体学基本数据

Table 1 Basis data of crystal crystallography

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_{23}\text{Cl}_3\text{Sm}$	Structure solution	SIR92
Formula weight	851.19	Wavelength / nm	0.071 069
Crystal dimensions / mm	$0.25 \times 0.25 \times 0.15$	Crystal system	Orthorhombic
Temperature / K	$293(\pm 1)$	Space group	$P2_12_12_1$
Reflections collected	43 410	a / nm	1.432 16(3)
Independent reflections	14 083 ($R_{\text{int}}=0.037$)	b / nm	1.457 20(3)
$F(000)$	3 416.00	c / nm	3.005 85(6)
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	22.21	V / nm^3	6 273.0(2)
Refinement method	F^2	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.802
Goodness of fit indicator	1.023	Z	8
Shift / error max	0.002	$2\theta_{\text{max}}$	27.48
R_1 ($I>2.00\sigma(I)$)	0.033	residual diff density max and min / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1 040, -730
wR_2 ($I>2.00\sigma(I)$)	0.073		

表 2 部分键长和扭角

Table 2 Selected bond (nm) and torsion (°)

Sm(1)-O(1)	0.249 5(4)	Sm(1)-O(2)	0.251 3(4)	Sm(1)-O(3)	0.261 8(4)
Sm(1)-O(4)	0.253 0(4)	Sm(1)-O(5)	0.244 1(4)	Sm(1)-O(6)	0.247 0(4)
Sm(1)-O(7)	0.254 5(4)	Sm(1)-O(8)	0.262 0(4)	Sm(1)-O(9)	0.253 8(4)
Sm(1)-O(10)	0.250 6(4)				
Sm(2)-O(11)	0.247 1(4)	Sm(2)-O(12)	0.252 8(5)	Sm(2)-O(13)	0.264 5(5)
Sm(2)-O(14)	0.258 0(5)	Sm(2)-O(15)	0.245 5(4)	Sm(2)-O(16)	0.247 8(5)
Sm(2)-O(17)	0.254 1(4)	Sm(2)-O(18)	0.264 9(4)	Sm(2)-O(19)	0.248 6(4)
Sm(2)-O(20)	0.244 5(4)				
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	-51.6(7)	C(6)-O(4)-C(7)-C(8)	-161.3(5)	C(5)-C(6)-O(4)-C(7)	28.8(5)
C(2)-O(2)-C(3)-C(4)	-173.9(4)	C(1)-C(2)-O(2)-C(3)	86.9(5)	O(4)-C(7)-C(8)-O(5)	-44.3(7)
C(3)-C(4)-O(3)-C(5)	-9.1(5)	O(2)-C(3)-C(4)-O(3)	-54.4(6)		
O(3)-C(5)-C(6)-O(4)	51.7(6)	C(4)-O(3)-C(5)-C(6)	-178.3(4)		
O(6)-C(9)-C(10)-O(7)	-44.5(7)	C(14)-O(9)-C(15)-C(16)	-97.3(5)	C(13)-C(14)-O(9)-C(15)	8.1(5)
C(10)-O(7)-C(11)-C(12)	153.3(5)	C(9)-C(10)-O(7)-C(11)	21.5(5)	O(9)-C(15)-C(16)-O(10)	-53.4(7)
C(11)-C(12)-O(8)-C(13)	-2.9(5)	O(7)-C(11)-C(12)-O(8)	51.9(7)		
O(8)-C(13)-C(14)-O(9)	-53.5(7)	C(12)-O(8)-C(13)-C(14)	-167.9(4)		

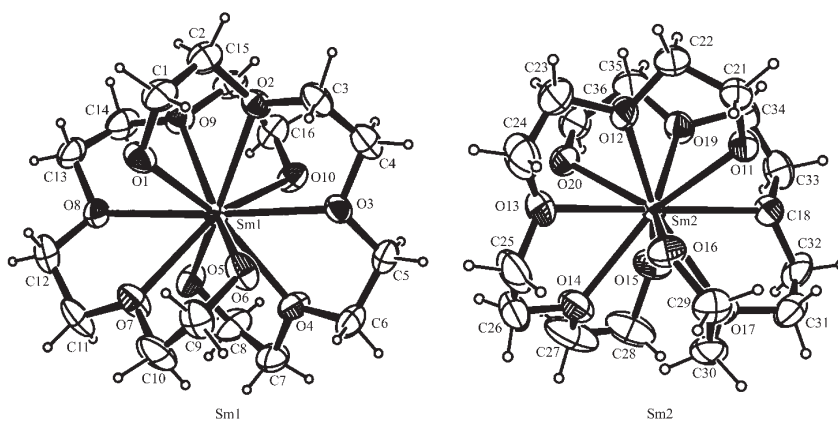


图 2 配位阳离子热椭圆图

Fig.2 ORTEP for the cation of the complexed (with 40% probability displacement ellipsoids)

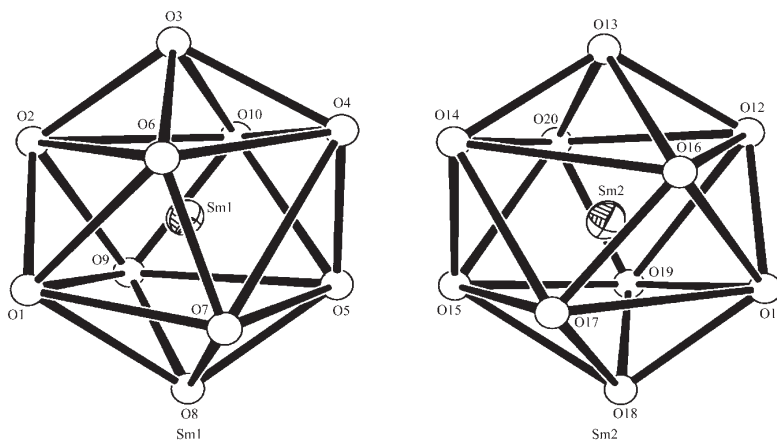


图 3 配位多面体

Fig.3 Polyhedrons

标题化合物在晶体中表现为非对称的双分子结构,每个中心原子 Sm 分别与二组配体 EO4 配位,但醚链的缠绕方向有所不同($\text{Flack}=0.01(1)$),中心原子 Sm 呈十配位,配位多面体为略有畸变的双帽四方反棱柱。

中心原子 Sm 到这二对(帽)氧原子的平均距离分别是 0.261 9 nm(Sm1)和 0.264 5 nm(Sm2),而中心原子 Sm 到组成柱面氧原子的配位距离在 0.244 1~0.258 0 nm 之间,因此可以认为 O3、O8 和 O13、O18 分别是多面体的帽。

由于醚链与中心原子配位后形成闭环,使得醚链中 C-C 键长要较理论值的 C-C 单键短一些(多数在 0.145~0.150 nm 之间)。而空间位阻造成个别 C-C 键的键值异常,如 C3-C4、C9-C10 (0.144 nm),C25-C26、C27-C28(0.143 nm),这从另一个侧面说明了配位多面体产生畸变的原因。

ClO_4^- 以离子形式散落在晶体空间且表现出一定的无序,其中有几个高氯酸根上的氧与醚链端基上的氧形成氢键关系,它们是 $\text{O1}\cdots\text{O33}$ 、 $\text{O5}\cdots\text{O41}$ 、 $\text{O6}\cdots\text{O81}$ 、 $\text{O20}\cdots\text{O51}$ 、 $\text{O11}\cdots\text{O44i}$ ($1.5-x, 1-y, -0.5+z$),其 $\text{O}\cdots\text{O}$ 的距离在 0.278~0.284 nm 之间。

与文献^[4](EO5)和文献^[6](EO3)中的醚链相比较,

醚链 EO4 的扭转没有特别的规律,但数据分析发现,若以 O(3)和 O(13)为中间点,两端的连接扭转有明显的差异,其扭转规律可以总结为: $\text{O2-C3-C4-O3-C5-C6-O4}:(-)(-)\text{-O3-(+)(+), O12-C13-C14-O13-C15-C16-O14}:(+)(-)\text{-O13-(-)(+)}。$

参考文献:

- [1] TAN Gan-zu(谭干祖), JIAO Tian-Quan(焦天权). *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry Online)*, **1987**,**9**:53~56
- [2] Weber E, Vogtle F. *Tetrahedron Lett.*, **1975**,**75**:2415~2418
- [3] Lehn J M. *Structure and Bonding*, **1973**,**16**:1~5
- [4] Hirashima Y, Tsutsut T, Shiokawa J. *Chemistry Letters, Jpn.*, **1981**,**54**:1501~1504
- [5] Hirashima Y, Kanetsuki K, Shiokawa J, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**,**54**:1567~1568
- [6] GU Jian-Ming(顾建明), HU Xiu-Rong(胡秀荣), LI Qiao-Ling(李巧玲), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**,**3**:313~317
- [7] Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C, et al. *J. Appl. Cryst.*, **1994**,**7**:435~437
- [8] Crystal Structure Analysis Package, Rigaku and Rigaku/MS (2000~2004). 9009 New Trails Dr. The Woodlands TX 77381 USA.