中 国 科 学
1990 年 1 月　　B 辑　　第 1 期

二甲亚砜氯化镨的堆积模型推测与结构研究

吕敬慈　李醒夫　冯锡璋
(中国科学院高能物理研究所应用部，北京100080)
林 永 华
(中国科学院长春应用化学研究所，长春 130022)

摘　　要

本文根据堆积模型推测二甲亚砜氯化稀土 $LnCl_3 \cdot 4DMSO$ 的分子结构为 $[Ln(DMSO)_8][LnCl_6]$，与对 $PrCl_3 \cdot 4DMSO$ 的晶体测定结果一致．象 $[Pr(DMSO)_8][PrCl_6]$ 这样的镧系元素配合物结构类型是首次报道．

关键词：空间堆积，晶体结构，氯化镨，二甲亚砜，镧系元素配合物

镧系元素的各种盐类可与二甲亚砜形成组份不同的配合物[1-5]，这些配合物因具有催化性能和发光特性而引起人们的广泛注意，它们的空间构型研究也受到重视．但到目前为止，对硝酸稀土二甲亚砜配合物的晶体结构研究较多[6-9]，而其它盐类配合物的结构研究还有待开展．我们拟用堆积模型推测并且用X射线衍射法实测化学式为 $PrCl_3 \cdot 4DMSO$ 配合物的晶体结构．

一、实　　验

把 1g 无水 $PrCl_3$ 放入 15ml 二甲亚砜（DMSO）中，搅拌过夜后，离心分离除去不溶物．将苯加入所得的绿色清液至混浊出现，用水浴加热使混浊液澄清，自然冷却，得淡绿色单晶．由于 $PrCl_3$ 及反应产物极易潮解，故采用 Schlenk 技术，在干燥的高纯氮气气氛下操作．所用的 DMSO 和苯根据有关方法[10]干燥后蒸馏．对所得的晶体进行元素分析，化学组成百分含量符合化学式 $PrCl_3 \cdot 4DMSO: C_8H_{24}S_4O_4Cl_3Pr$，Pr，24.87 (25.17)；Cl，18.86(19.00)；C，17.30(17.16)；H，4.47(4.32)，括号内为理论计算值．用同样方法可得其它镧系元素配合物 (Ln = La, Nd, Gd, Dy 等)．

用 KBr 压片法测定产物在 400—4000cm^{-1} 范围的红外光谱．DMSO 配位后，S=O的伸缩振动谱峰移至 1007cm^{-1}，谱图上没有发现自由态 DMSO 的伸缩振动谱峰（$\nu_{S=O}$）1050 cm^{-1}，说明化合物中所有的 DMSO 都与三价镨离子配位．

因 $PrCl_3 \cdot 4DMSO$ 晶体极易潮解，故将单晶装入玻璃毛细管中进行测定，在Nicolet-R_3/M

本文 1989 年 3 月 18 日收到，1989 年 8 月 3 日收到修改稿．

四圆单晶衍射仪上收集衍射强度数据. 石墨单色器, MoKα 辐射,以 $\theta-2\theta$ 扫描方式, 在 $3^\circ \leqslant 2\theta \leqslant 48^\circ$ 范围内共收集到 3788 个独立衍射,其中可观察点为 2708 个,并对收集的数据进行 Lp 及吸收因子校正.

晶体属于单斜晶系,空间群为 $C_{2/c}$; 晶胞参数 $a=10.075(3)$ Å, $b=10.871(3)$ Å, $c=19.810(3)$ Å, $\beta=91.91(2)^\circ$; $V=2168.5$ Å^3; $Z=4$; $D_c=1.71\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}$; $F(000)=1111.89$.

二、结 构 测 定

应用重原子法测定 $PrCl_3\cdot 4DMSO$ 的晶体结构. 从 Patterson 计算中找出 Pr 的位置,经过多轮 Fourier 变换后得到全部非氢原子坐标. 最后对原子坐标参数、标度因子及温度因子作了修正,参与修正的衍射点数 2374 个 ($I\geqslant 3\sigma(I)$), 对各向同性和各向异性温度因子分别采用全矩阵和块矩阵最小二乘方法, 得出 $R=0.0595$, 加权后, $R_w=[\sum w(F_0-F_c)^2/\sum F_0^2]^{\frac{1}{2}}=0.0567$, $w=1/\sigma_F^2$. 非氢原子坐标和等效各向同性温度因子列于表 1. 由理论加氢可得到氢原子坐标. 以上是采用 SHELXTL 程序进行计算的.

表 1 非氢原子坐标(Å)和各向同性温度因子($\times 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}
Pr1	0.0000	0.5313(1)	0.7500	22(1)
Pr2	0.5000	0.0000	0.5000	27(1)
Cl1	0.7457(3)	0.0935(3)	0.4723(2)	42(1)
Cl2	0.4435(4)	−0.0036(4)	0.3638(2)	50(1)
Cl3	0.4001(4)	0.2359(3)	0.5091(2)	47(1)
O1	−0.3138(9)	0.7122(8)	0.6781(4)	38(3)
O2	0.1210(9)	0.3426(7)	0.7157(5)	44(3)
O3	0.2217(7)	0.5890(9)	0.7091(5)	49(4)
O4	−0.1279(9)	0.4746(8)	0.6473(5)	45(3)
S1	−0.1281(3)	0.7472(3)	0.6209(2)	42(1)
S2	0.2035(4)	0.3089(3)	0.6571(2)	42(1)
S3	0.2599(5)	0.6861(5)	0.6595(3)	0(2)
S4	−0.2532(4)	0.4000(4)	0.6349(2)	52(1)
C1	−0.0543(17)	0.7009(18)	0.5469(9)	76(8)
C2	−0.1036(18)	0.9067(14)	0.6108(10)	73(8)
C3	−0.3721(15)	0.3013(17)	0.6911(10)	74(8)
C4	0.1741(24)	0.1488(17)	0.6470(13)	98(10)
C5	0.4286(17)	0.6547(19)	0.6431(12)	88(9)
C6	0.2865(18)	0.8201(14)	0.7073(9)	69(7)
C7	−0.3001(17)	0.4295(18)	0.5490(9)	73(7)
C8	−0.2023(21)	0.2463(15)	0.6287(11)	87(9)

三、讨 论

1. $LnCl_3\cdot 4DMSO$ 结构的堆积模型验证

对 160 多个镧系元素配合物的空间堆积统计发现,镧系元素配合物存在着两个结构特征:

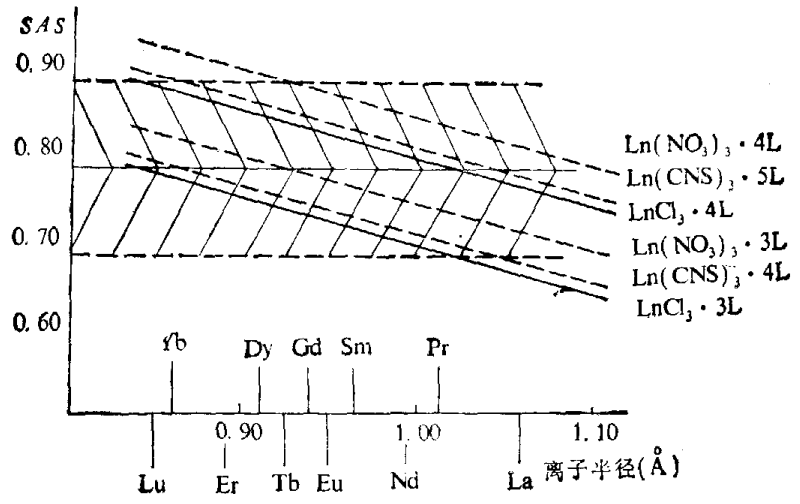
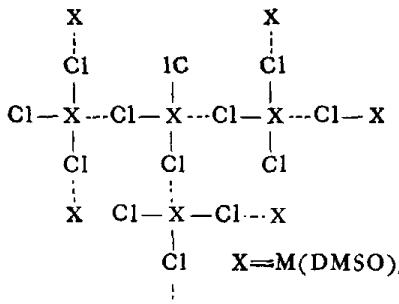


图 1　$LnX_3 \cdot nL$ 的空间堆积图

配体立体角系数和有一个稳定区间，SAS = 0.78±0.10（堆积饱和规律）；配体立体角系数矢量和 $|\sum SAF_i \cdot r_i|$ 趋于零(堆积均匀规律，统计值 $|\sum SAF_i \cdot r_i| = 0.020(0.015)$)[11,12]。应用堆积模型的这两个规律可指导化合物的合成与分子结构推测。图 1 是一种堆积图，图中纵坐标为配体的立体角系数和（*SAS*），横坐标为三价镧系元素的离子半径，*SAS* = 0.78 ±0.1 的区域为堆积饱和稳定区间，镧系元素稳定配合物的 *SAS* 值应处于这一区间。根据配体的 *SAF* 值[12]，计算出组成为 $LnX_3 \cdot nL$（Ln 为三价镧系元素离子，X 为 Cl^-, NO_3^-, CNS^- 等阴离子，L 为中性配体）的化合物的 *SAS* 值，作出相应的曲线如图 1 所示。可以看到，对于镧系元素氯化物与中性配体的配合物，有 $LnCl_3 \cdot 3L$ 和 $LnCl_3 \cdot 4L$ 两种组成。对离子半径较小的镧系元素离子或者空间效应较大的中性配体来说，容易形成稳定的 $LnCl_3 \cdot 3L$ 形式的化合物。如 $DyCl_3(HMPA)_3$[13]，体积较大、配位能力较强的 HMPA 和氯离子与 Dy^{3+} 配位，形成八面体构型。镧系元素氯化物与二甲亚砜的配合物，根据化学分析的结果可知其化学式为 $LnCl_3 \cdot 4DMSO$，但是对此类化合物，至今还未见有晶体结构测定的报道。Ramalingam 和 Soundararajan 曾推测其结构如下图所示[2]：



按照他们的推测，镧系元素离子通过氯离子桥联成多聚形式，每个金属离子与 4 个 DMSO 和 4 个氯离子配位，配位数为 8。如果是这样的话，根据堆积饱和规律算得在这种桥联结构中，金属离子周围配体的 *SAS* 值为 0.94，大大超出前面所说的稳定区间。显然，这种推测是错误的。

$LnCl_3 \cdot 4DMSO$ 的红外光谱说明分子中所有的 DMSO 都参与配位，可以设想，在 $LnCl_3 \cdot$

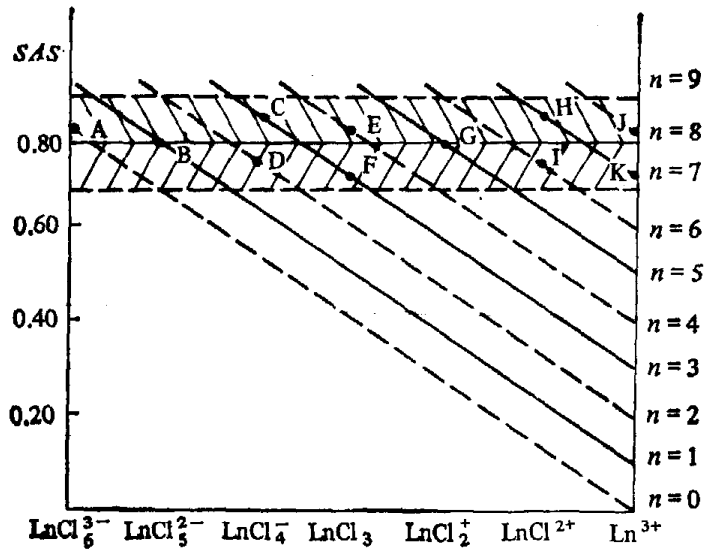


图 2 $[LnCl_m \cdot nL]^{3-m}$ 的空间堆积图

表 2 $LnCl_3 \cdot 4DMSO$ 配合物结构中配体的几种可能组合*

阳离子 配位数	$[Ln\ L_8]^{3+}$ 8	$[LnClL_7]^{2+}$ 8	$[LnClL_6]^{2+}$ 7	$[LnCl_2L_6]^{+}$ 8	$[LnCl_2L_3]^{+}$ 7
阴离子 配位数	$[Ln\ Cl_6]^{3-}$ 6	$[LnCl_3L]^{2-}$ 6	$[LnCl_3L_2]^{2-}$ 7	$[LnCl_4L_2]^{-}$ 6	$[LnCl_4L_3]^{-}$ 7
SAS_c	0.800	0.835	0.735	0.870	0.770
SAS_a	0.810	0.775	0.875	0.740	0.840
$\lvert\Delta SAS\rvert$	0.010	0.060	0.140	0.130	0.070

* L: DMSO, Ln: La—Dy.

3DMSO 的八面体构型中，当再增加一个中性配体进入 Ln^{3+} 离子的配位空间，就会使配位多面体发生变化，很可能转变为扭曲的五角双锥，但是对于这样的结构形式，无论从电荷的分布或者从配体的空间排列，都不易达到均匀堆积. 所以化学式为 $LnCl_3 \cdot 4DMSO$ 的配合物中，配体可能会重新分配组合，以期达到更均匀的堆积，这样就可能以配盐的形式存在. 图 2 和表 2 列出了可能的几种结构组合形式. 从表 2 可以看出，化合物以 $[Ln(DMSO)_8][LnCl_6]$ 形式存在(分别对应于图 2 中的 A 和 J 两点)的可能性最大. 这是因为：在这几种组合中，其阴、阳配离子的立体角系数和之差最小，$|\Delta SAS| = 0.010$；而且其配阴离子和配阳离子中电荷分布最均衡，配体堆积最均匀，形成的多面体对称性高. 在配阴离子 $[LnCl_6]^{3-}$ 中，可以预料，当 6 个 Cl^- 离子堆积在 Ln^{3+} 配位空间时，根据坐位-配体匹配原则[14]，对于正八面体，占据坐位为 45°，而 Cl^- 的平均扇面角 $FA = 43°$，此时坐位匹配函数 $F(s) = 24$，非常小，坐位与配体匹配很好. 所以 $[LnCl_6]^{3-}$ 将呈现八面体构型. 对于配阳离子 $[LnL_8]^{3+}$，8 个配位氧原子进入 Ln^{3+} 的配位空间，根据对八配体排列的配位空间几何解析可知[14]，$[Ln(DMSO)_8]^{3+}$ 的配位多面体将是四方反棱柱或者十二面体.

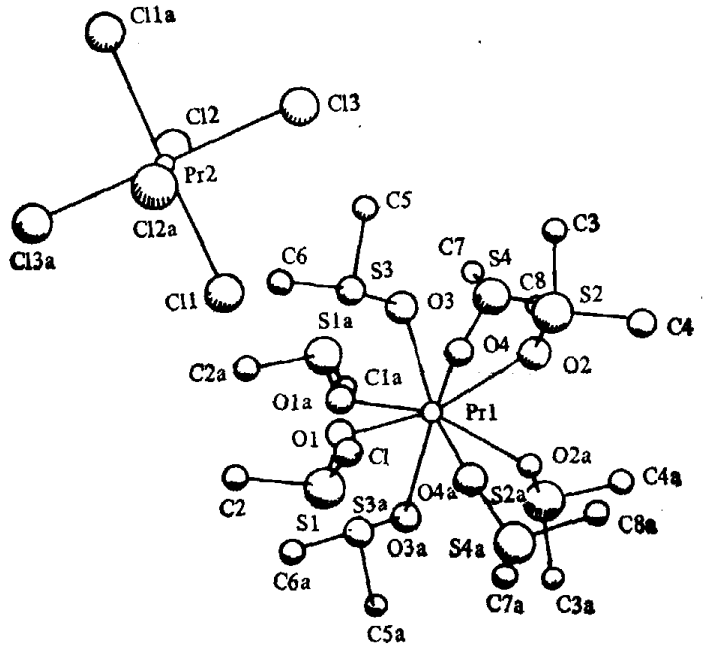


图 3　$[Pr(DMSO)_8][PrCl_6]$ 分子结构示意图

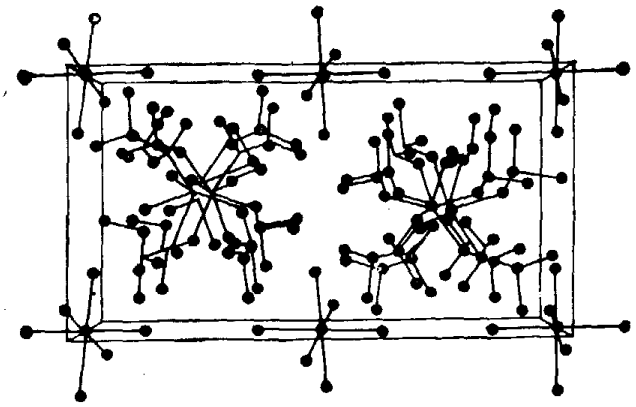


图 4　分子在晶胞中的投影

2. $[Pr(DMSO)_8][PrCl_6]$ 的结构

二甲亚砜氯化镨的晶体结构示意图见图 3，分子在晶胞中的堆积见图 4. 由诸原子坐标参数导出的主要键长和键角数据列于表 3 和表 4. 从图 3 和图 4 可以看到，化学式为 $PrCl_3 \cdot 4DMSO$ 的配合物，其分子结构式应为 $[Pr(DMSO)_8][PrCl_6]$，即以配盐的形式存在. 在每个分子中，含有两个 Pr^{3+} 离子，其中一个与 8 个 DMSO 结合，8 个配位氧原子构成四方反棱柱(图 5)，Pr—O 键长范围 2.443—2.492 Å，平均值 2.466 Å；而另一个 Pr^{3+} 离子与 6 个 Cl^- 离子结合，6 个 Cl^- 构成八面体(参看图 3)，Pr—Cl 键长范围 2.740—2.763 Å，平均 2.751 Å，相邻的 2 个 Cl^- 与 Pr^{3+} 形成的键角在 88.1—91.9° 之间. Cl1，Cl3，Cl1a，Cl3a 和 Pr2 与由前四者构成的最小二乘平面的偏差之绝对值均小于 0.0001 Å，其他 2 个 Cl^- (Cl2，Cl2a) 与该平面的偏差分别为 − 2.7378 与 2.7378 Å.

几个分别与 $[Pr(DMSO)_8]^{3+}$ 或 $[PrCl_6]^{3-}$ 结构相近的配合物列于表 5. 从表 5 可以看到，$[Pr(DMSO)_8]^{3+}$ 和 $[PrCl_6]^{3-}$ 的各项数值，与相应的其他配合物很接近. 如 [Pr

表 3 主要键长 (Å)

Pr1—O1	2.443(9)	Pr1—O2	2.492(8)
Pr1—O3	2.482(9)	Pr4—O4	2.451(9)
Pr2—Cl1	2.748(3)	Pr2—Cl2	2.740(3)
Pr2—Cl3	2.763(3)	O1—S1	1.518(9)
O2—S2	1.496(10)	O3—S3	1.501(11)
O4—S4	1.514(10)	S1—C1	1.741(18)
S1—C2	1.764(16)	S2—C3	1.808(16)
S2—C4	1.776(19)	S3—C5	1.774(18)
S3—C6	1.752(17)	S4—C7	1.780(17)
S4—C8	1.753(18)		

表 4 主要键角(°)

O4—Pr1—O1a	70.4(3)	O4—Pr1—O1	137.8(3)
O4—Pr1—O2a	79.3(3)	O4—Pr1—O2	76.8(3)
O4—Pr1—O3a	104.3(3)	O4—Pr1—O3	83.2(3)
O4—Pr1—O4a	150.9(4)	Cl1—Pr2—Cl2	88.1(1)
Cl1—Pr2—Cl3	90.1(1)	Cl2—Pr2—Cl3	90.8(1)
Cl1—Pr2—Cl1a	180.0(0)	Cl2—Pr2—Cl1a	91.9(1)
Cl3—Pr2—Cl1a	89.9(1)	Cl1—Pr2—Cl2a	91.9(1)
Cl2—Pr2—Cl2a	180.0(0)	Cl3—Pr2—Cl2a	89.2(1)
Cl1—Pr2—Cl3a	89.9(1)	Cl2—Pr2—Cl3a	89.2(1)
Cl3—Pr2—Cl3a	180.0(0)	S1—O1—Pr1	134.8(5)
S2—O2—Pr1	134.6(5)	S3—O3—Pr1	129.8(5)
S4—O4—Pr1	132.9(5)	O1—S1—C1	105.9(7)
O1—S1—C2	104.0(7)	O2—S2—C3	105.3(7)
O2—S2—C4	103.4(9)	O3—S3—C5	104.6(8)
O3—S3—C6	105.5(8)	O4—S4—C7	104.5(7)
O4—S4—C8	106.1(8)		

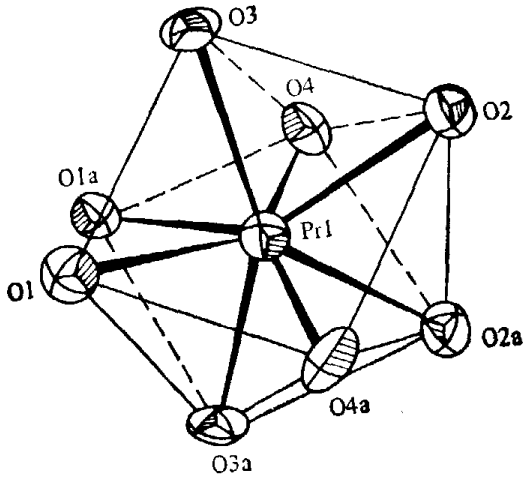


图 5 $[Pr(DMSO)_8]^{3+}$ 配位多面体

$(DMSO)_8]^{3+}$ 的 Pr—O 平均键长 2.466 Å，与 $[La(DMP)_8](ClO_4)_3$[15] 中的 La—O 键长 2.478 Å以及 $[Nd(PyO)_8](ClO_4)_3$[16] 中的 Nd—O 键长 2.407 Å都很接近. 而 $[PrCl_6]^{3-}$ 中的

表 5　几种结构的比较

配合物(离子)	配位数	键长(Å)	FA(度)	SAF	SAS	$\lvert\Sigma SAF_i \cdot r_i\rvert$	配位多面体
$[Pr(DMSO)_8]^{3+}$	8	2.466	34.6	0.088	0.708	0.002	四方反棱柱
$[PrCl_6]^{3-}$	6	2.751	40.9	0.122	0.732	0.000	八面体
$[(C_6H_5)_3PH]_3[PrCl_6]$	6	2.745	41.0	0.123	0.735	0.009	八面体
$[La(DMP)_8](ClO_4)_3$*	8	2.478	34.4	0.087	0.699	0.025	四方反棱柱
$[Nd(PyO)_8](ClO_4)_3$**	8	2.407	35.6	0.093	0.749	0.009	四方反棱柱

* DMP:2,6-二甲基吡喃酮.

** PyO:pyridine N-oxide.

Pr—Cl 键长 2.751 Å与 $[(C_6H_5)_3PH]_3[PrCl_6]$[17] 中的 Pr—Cl 键长2.745 Å相差无几.但是在这几种文献化合物分子中,只单独存在一种配阳离子或者配阴离子,象 $[Pr(DMSO)_8][PrCl_6]$ 那样，在分子中同时存在着配位数与配位构型完全不同的配阳离子和配阴离子的镧系元素配合物还是第一次报道。由于镧系元素性质相似,对于具有化学组成为 $LnCl_3 \cdot 4DMSO$ 的其他配合物,预期可能有相似的构型.

参　考　文　献

[1] Ramalingam, S. K. & Soundararajan, S., *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **29**(1967), 1763.

[2] Ramalingam, S. K. & Soundararajan, S., *Z.Anorg. Allg. Chem.*, **353**(1967), 216.

[3] Krishnamurthy, V. N. & Soundararajan, S., *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **29**(1967), 517.

[4] Sivapullaiah, P. V. & Soundararajan, S., *Current Science*, **44**(1975), 374.

[5] 苏锵、吕玉华,应用化学, **2**(1985), 1.

[6] Bhandary, K. K. & Manohar, H., *Acta Cryst.*, **B29**(1973), 1093.

[7] Bhandary, K. K., et al., *J. C. S. Dalton*, 1975, 288.

[8] 林永华等,物理学报, a) **30**(1981), 1586;b) **32**(1983), 400.

[9] 林永华等,化学学报, **42**(1984), 372.

[10] 李述文、范如霖,《实用有机化学手册》,上海科学技术出版社, 1984.

[11] 李醒夫等,化学学报, **43**(1985), 502.

[12] 李醒夫、孙鹏年、冯锡璋,中国科技大学学报, **16**(1986), 105.

[13] Zhang Xingwang, et al., *Inorg. Chim. Acta*, **139**(1987), 103.

[14] 李醒夫等,结构化学, **7**(1988), 268.

[15] Bisi C. C. et al., *Cryst. Struct. Comm.*, **3**(1974), 381.

[16] Al-Karaghouli, A.R. & Wood, J. S., *Inorg.Chem.*, **18**(1979), **1177**

[17] Majeste, R. J. et al., *ibid.*, **16**(1977), 188.