

二甲亚砷硝酸钇的晶体结构

林永华 胡宁海 周清廉 刘书珍 史恩栋 王明义

(中国科学院长春应用化学研究所)

1982 年 4 月 1 日收到

提 要

二甲亚砷硝酸钇 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ 晶体属单斜晶系, $a=13.604(4) \text{ \AA}$, $b=12.669(4) \text{ \AA}$, $c=11.554(2) \text{ \AA}$, $\beta=100.14(4)^\circ$, $z=4$. 空间群为 $P2_1/n$. 用 PW-1100 四圆衍射仪收集强度数据, 独立衍射点数为 3615 个. 结构已用重原子法解出, 用全矩阵和方块对角矩阵最小二乘法修正结构参数, 最后 R 因子为 0.080. 结构分析结果表明, 围绕着钇离子的九个氧构成稍歪扭的“三帽三方棱柱”配位多面体. 钇和配位氧之间的距离: $Y-O_{DMSO} = 2.285 \text{ \AA}$, $Y-O_{NO_3} = 2.460 \text{ \AA}$.

引 言

二甲亚砷硝酸钇 $Y(NO_3)_3 [(CH_3)_2SO]_3$ (简称为 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$) 与文献 [1] 报道的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 都属二甲亚砷类稀土络合物, 虽然它们都具有类似的性能, 亦可作新材料进行探讨, 但由于钇的离子半径减小, 因空间位阻缘故, 致使晶体中的 DMSO 数目从 4 减到 3^[2], 引起我们的兴趣, 我们推测其空间构型必将发生变化, 结构分析的结果证实了这点.

实 验

在密闭的大干燥器内, 从二甲亚砷硝酸钇的甲醇溶液中, 利用氯化钙干燥吸收的方法, 生长出二甲亚砷硝酸钇单晶体.

用 PW-1100 单晶四圆衍射仪, $Mo K\alpha$ 辐射, θ 范围 $2.5 \sim 25^\circ$, 共收集到 3615 个独立的衍射点, 其中不可观察点为 1695 个, 强度经 PL 因子校正后自动输出. $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ 晶体学数据见表 1.

结构测定和修正

运用重原子法解 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ 的晶体结构. 由实验数据计算三维 Patterson 函数, 从 $P\left(\frac{1}{2} V \frac{1}{2}\right)$ 和 $P\left(U \frac{1}{2} W\right)$ 两个 Harker 切面分析, 得出一套 Y 原子的坐标参数: 0.183, 0.233, 0.438. 另外, 通过 Patterson 分析, 从剩余的 15 个峰中找到三个硫原子位

表 1 晶体学数据

分 子 式	$Y(NO_3)_3[(CH_3)_2SO]_3$
分 子 量	590.35
晶 系	单斜
晶 胞 参 数	$a = 13.604(4) \text{ \AA}$ $b = 12.669(4) \text{ \AA}$ $c = 11.554(2) \text{ \AA}$ $\beta = 100.14(4)^\circ$
单 胞 体 积	1960.2 \AA^3
单 胞 内 分 子 数	4
计 算 密 度	1.725 g/cm^3
单 胞 内 总 电 子 数	1032
系 统 消 光	$\{h0l\} \quad h + l = 2n + 1$ $\{0k0\} \quad k = 2n + 1$
空 间 群	$P2_1/n$

表 2 原子坐标参数、各向异性温度因子及标准偏差 ($\times 10^4$)

原子	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
Y	1831(1)	2304(1)	4334(1)	50(1)	59(1)	44(1)	-1(1)	15(3)	6(1)
S ₁	1854(3)	2684(4)	1406(3)	73(3)	63(4)	42(3)	9(6)	28(10)	10(5)
S ₂	0457(3)	4670(4)	3553(3)	63(2)	69(5)	37(3)	9(6)	21(10)	6(5)
S ₃	4732(3)	4012(5)	7819(4)	64(3)	95(6)	50(4)	7(7)	28(12)	13(6)
O ₁	1908(8)	1879(9)	2433(8)	74(7)	42(11)	5(7)	-24(16)	105(25)	20(13)
O ₂	0931(8)	3640(10)	3346(9)	49(6)	68(12)	59(12)	9(15)	24(29)	-45(15)
O ₃	0317(7)	1455(10)	3931(8)	28(5)	89(14)	44(10)	-23(14)	34(29)	-16(13)
O ₄	0821(9)	2992(10)	5811(10)	83(8)	70(15)	59(12)	27(20)	40(33)	30(17)
O ₅	1197(12)	2644(13)	7659(10)	132(12)	96(17)	49(11)	-2(25)	49(35)	83(20)
O ₆	1953(8)	1842(10)	6410(9)	62(7)	72(13)	45(10)	17(17)	41(29)	10(15)
O ₇	3414(7)	1410(10)	5018(9)	22(5)	83(13)	72(12)	-6(14)	9(30)	-6(13)
O ₈	1436(11)	4729(13)	9706(12)	123(12)	86(17)	77(15)	26(25)	36(39)	-17(24)
O ₉	2222(7)	0399(9)	4478(9)	41(5)	47(11)	54(11)	-5(14)	71(29)	-44(14)
O ₁₀	2679(9)	3770(11)	5420(10)	57(6)	100(16)	70(13)	16(19)	10(35)	-44(17)
O ₁₁	3169(8)	3413(11)	3807(11)	48(7)	83(15)	97(15)	0(17)	25(36)	10(18)
O ₁₂	3867(9)	4718(12)	4894(14)	48(6)	94(17)	145(21)	-37(19)	45(46)	-53(21)
N ₁	1327(10)	2502(13)	6639(10)	74(9)	92(21)	27(10)	31(24)	30(35)	21(16)
N ₂	3127(9)	0506(11)	4958(10)	66(9)	69(15)	49(13)	-11(20)	-10(33)	37(19)
N ₃	3201(11)	3964(13)	4697(15)	79(10)	78(17)	129(23)	28(23)	-42(45)	-13(26)
C ₁	0702(13)	2390(17)	0447(14)	64(10)	80(22)	66(17)	-1(26)	24(49)	-14(22)
C ₂	2679(18)	2159(26)	0520(18)	110(16)	156(40)	79(21)	-32(45)	40(70)	137(32)
C ₃	4102(12)	0589(18)	8170(12)	62(10)	18(17)	-11(12)	22(25)	408(60)	27(20)
C ₄	4402(16)	0439(17)	2709(15)	115(13)	75(22)	57(17)	22(32)	31(46)	80(28)
C ₅	3498(13)	4241(21)	8186(19)	55(11)	131(31)	123(27)	-26(31)	1(69)	72(30)
C ₆	4817(17)	4692(21)	2234(22)	102(17)	97(31)	111(28)	62(38)	98(74)	46(39)

置,它们的坐标参数分别为: 0.183, 0.267, 0.138; 0.050, 0.467, 0.363 和 0.483, 0.400, 0.788.

根据 Y 和 3 个 S 原子的坐标参数计算电子密度分布函数 $P(XYZ)$, 此时的 $R=0.357$, 从而肯定了 Y, S 的位置, 并且还导出全部非氢原子的坐标. 紧接着, 经过三轮 Fourier 逼近, 使 R 因子降至 0.146.

最后, 对原子的坐标参数、标度因子及温度因子作了最小二乘修正, 经过一轮全同、二轮各向同性及三轮各向异性温度因子的修正, 最后的 $R = 0.080$. 对于各向同性和各向异性温度因子分别采用全矩阵和方块对角矩阵最小二乘法, 原子的坐标参数、各向异性温度因子及标准偏差均列于表 2.

在计算中所用原子散射因子, 采用国际结晶学表第四卷上的参数^[3]. 本文全部数据均在 TQ-16 型电子计算机上进行计算.

结 构 讨 论

二甲亚砷硝酸钇晶胞中含有 4 个 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$, 不对称单位含有一个分子. 图 1 示出晶体结构在(001)平面上的投影, 由诸原子的坐标参数导出的键长和键角数据分别

表 3 键长数据

原子 I-原子 II		键长 (s. d. $\times 10^3$) Å	原子 I-原子 II		键长 (s. d. $\times 10^3$) Å
Y	O ₁	2.282(10)	N ₃	O ₁₀	1.213(22)
Y	O ₂	2.275(11)	N ₃	O ₁₁	1.238(21)
Y	O ₃	2.297(10)	N ₃	O ₁₂	1.309(21)
Y	O ₄	2.526(13)	O ₁	O ₂	2.890(17)
Y	O ₅	2.446(11)	O ₁	O ₃	3.048(15)
Y	O ₇	2.438(10)	O ₁	O ₇	3.363(13)
Y	O ₉	2.472(12)	O ₁	O ₉	2.988(15)
Y	O ₁₀	2.417(13)	O ₁	O ₁₁	2.877(16)
Y	O ₁₁	2.459(13)	O ₂	O ₃	3.003(17)
S ₁	O ₁	1.556(11)	O ₂	O ₄	2.994(16)
S ₁	C ₁	1.792(16)	O ₂	O ₁₀	3.069(14)
S ₁	C ₂	1.776(27)	O ₂	O ₁₁	3.011(15)
S ₂	O ₂	1.494(13)	O ₃	O ₄	2.907(16)
S ₂	C ₃	1.848(17)	O ₃	O ₅	3.340(13)
S ₂	C ₄	1.791(20)	O ₃	O ₉	2.887(14)
S ₃	O ₃	1.508(10)	O ₄	O ₅	2.144(17)
S ₃	C ₅	1.826(20)	O ₄	O ₁₀	2.823(18)
S ₃	C ₆	1.759(27)	O ₅	O ₇	2.822(16)
N ₁	O ₄	1.242(17)	O ₅	O ₉	2.958(16)
N ₁	O ₅	1.235(17)	O ₅	O ₁₀	2.941(19)
N ₁	O ₆	1.255(20)	O ₇	O ₉	2.074(15)
N ₂	O ₇	1.208(19)	O ₇	O ₁₀	3.211(19)
N ₂	O ₈	1.181(21)	O ₇	O ₁₁	2.888(18)
N ₂	O ₉	1.265(15)	O ₁₀	O ₁₁	2.135(18)

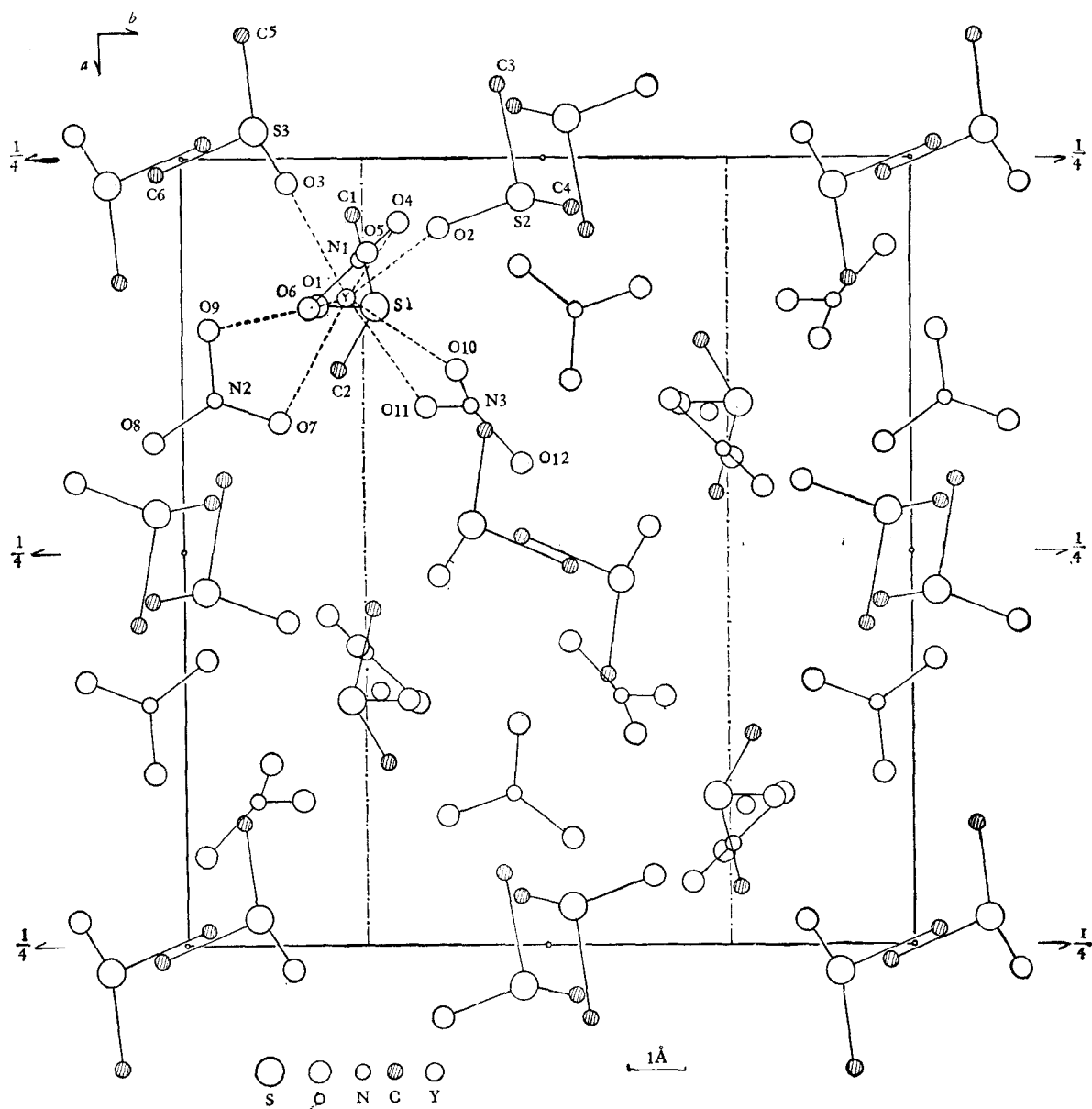


图1 晶体结构在(001)平面上的投影

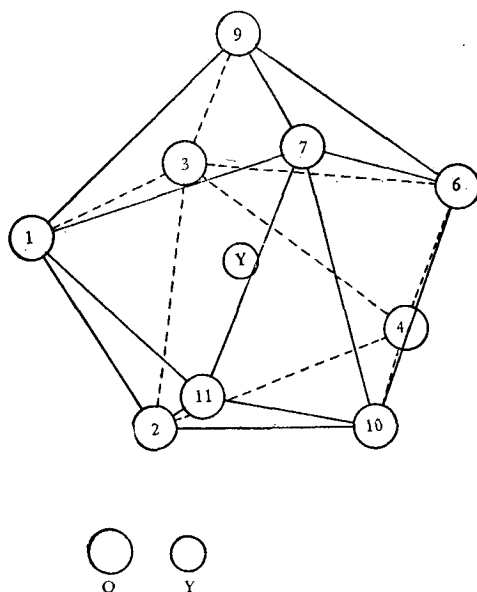
列于表 3 和 4.

晶体的结构单元是单核的 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ 络合物, 它是“塔型” DMSO 分子和“面型” NO_3^- 与稀土 $Y(III)$ 以络合的方式组成. NO_3^- 的三个键角 $O-N-O$ 之和接近 360° , 呈很好的共面, 而 $N-O = 1.238 \text{ \AA}$, 比 $Eu(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 小些. DMSO 中的 $S-O = 1.519 \text{ \AA}$, $O-S-C = 104.2^\circ$, 和铈盐几乎一样; 但 $S-C = 1.799 \text{ \AA}$, $C-S-C = 99.3^\circ$, 均比铈盐为大.

二甲亚砜硝酸钇分子中 $Y(III)$ 与配位体形成九配位络合物. 其中 3 个配位体是由

表 4 键角数据

原子 I-原子 II-原子 III			键 角 (s. d.) ^o	原子 I-原子 II-原子 III			键 角 (s. d.) ^o
O ₄	N ₁	O ₅	120.7(1.3)	O ₁	Y	O ₂	78.7(0.4)
O ₄	N ₁	O ₅	118.3(1.1)	O ₁	Y	O ₃	83.5(0.4)
O ₅	N ₁	O ₆	120.9(1.2)	O ₁	Y	O ₇	90.8(0.4)
O ₇	N ₂	O ₈	129.3(1.2)	O ₁	Y	O ₉	77.8(0.4)
O ₇	N ₂	O ₉	114.0(1.1)	O ₁	Y	O ₁₁	74.6(0.4)
O ₈	N ₂	O ₉	116.7(1.3)	O ₂	Y	O ₃	82.1(0.4)
O ₁₀	N ₃	O ₁₁	121.2(1.4)	O ₂	Y	O ₄	76.9(0.4)
O ₁₀	N ₃	O ₁₂	120.0(1.4)	O ₂	Y	O ₁₀	81.6(0.4)
O ₁₁	N ₃	O ₁₂	118.6(1.4)	O ₂	Y	O ₁₁	78.9(0.4)
O ₁	S ₁	C ₁	104.7(0.8)	O ₃	Y	O ₄	74.0(0.4)
O ₁	S ₁	C ₂	104.1(1.0)	O ₃	Y	O ₆	89.4(0.4)
C ₁	S ₁	C ₂	97.9(1.0)	O ₃	Y	O ₉	74.4(0.4)
O ₂	S ₂	C ₃	104.3(0.8)	O ₄	Y	O ₁₀	69.6(0.4)
O ₂	S ₂	C ₄	103.5(0.8)	O ₆	Y	O ₇	70.6(0.4)
C ₃	S ₂	C ₄	98.4(0.9)	O ₆	Y	O ₉	73.9(0.4)
O ₃	S ₃	C ₅	103.5(0.8)	O ₆	Y	O ₁₁	74.4(0.4)
O ₃	S ₃	C ₆	105.1(0.9)	O ₇	Y	O ₁₀	82.8(0.4)
C ₅	S ₃	C ₆	101.5(1.2)	O ₇	Y	O ₁₁	72.3(0.4)

图 2 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ 配位构型图

DMSO 提供的氧 (O_1 , O_2 和 O_3), 位于三方棱柱的一个三角顶; 另 6 个配位体是来自三个 NO_3^- , 由每个 NO_3^- 提供的第一个氧 (O_6 , O_7 和 O_{10}) 置于三方棱柱的另一个三角顶; 而每个 NO_3^- 还供出第二个氧 (O_4 , O_9 和 O_{11}), 扮演“三个帽顶”的角色, 因此, 总共有九个氧围绕着钇构成稍歪扭的“三帽三方棱柱”配位多面体 (图 2). 这与 $Eu(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 不

同,从络合物配位理论分析,中心离子半径越小,其周围可容纳的配位体就越少,则配位数也就越小,显然, Y 的离子半径比 Eu 小,因而配位数不是 10 而是 9,这是可以理解的。

在 $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ 中, $Y-O_{DMSO} = 2.285 \text{ \AA}$, 比 $Y-O_{NO_3^-} = 2.460 \text{ \AA}$ 要小,这与二甲亚砜硝酸钕^[4] ($Nd-O_{DMSO} = 2.37 \text{ \AA}$, $Nd-O_{NO_3^-} = 2.64 \text{ \AA}$)、钕 ($Eu-O_{DMSO} = 2.38 \text{ \AA}$, $Eu-O_{NO_3^-} = 2.61 \text{ \AA}$)、铒^[5] ($Er-O_{DMSO} = 2.27 \text{ \AA}$, $Er-O_{NO_3^-} = 2.48 \text{ \AA}$) 类比,可见 Y—O 键长落于 Er—O 附近,亦受“镧系收缩”的影响,因此,前人把钇归入稀土家族的一员是很有道理的。

苏锵同志对本工作提供有益的建议与支持,吕玉华同志提供样品,伍伯牧、窦士琦同志帮助收集强度数据,吉林工业大学 TQ-16 机组同志为我们计算提供方便,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 林永华、胡宁海、刘书珍、周清廉、武士学、王明义、史恩栋,物理学报, **30** (1982), 1586.
 [2] 苏锵、吕玉华,吉林省暨长春市化学学会论文集 (1982), 49.
 [3] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, "International Tables for X-ray Crystallography" Vol. 4, The International Union of Crystallography by The Kynoch Press Birmingham, England, (1974), 99—101.
 [4] Л. А. Асланов, Л. И. Солева, М. А. Пораикошиц И С. С. Гохъберг, *Ж. структурои химии*, **13** (1972), 655.
 [5] Л. А. Асланов, Л. И. Солева И М. А. Пораикошиц, *Ж. структурои химии*, **13** (1972), 1101.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF DIMETHYL SULPHOXIDE COMPLEX OF YTTRIUM

LIN YONG-HUA HU NING-HAI ZHOU QING-LIAN
 LIU SHU-ZHEN SHI EN-DONG WANG MING-YI
 (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystal of dimethyl sulphoxide complex of yttrium [$Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$] belongs to the monoclinic system, $a = 13.604(4) \text{ \AA}$, $b = 12.669(4) \text{ \AA}$, $c = 11.554(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.14(4)^\circ$ and $Z=4$. The space group is $P2_1/n$. The diffraction data were collected using PW-1100 four-circle diffractometer. The number of independent diffraction data amounts to 3615. The structure was solved by heavy-atom method. Structure parameters were refined by full matrix and block diagonal least square method to a final $R = 0.080$. The result of structure analysis establishes that the polyhedral coordination of "three-headed triprism" is formed by nine oxygen atoms surrounding the Y cation. The distances between the yttrium and the coordinating oxygens are $Y-O_{DMSO} = 2.285 \text{ \AA}$, $Y-O_{NO_3^-} = 2.460 \text{ \AA}$.