

二甲亚砷硝酸铕的晶体结构

林永华 胡宁海 刘书珍 周清廉 武士学 王明义 史恩栋

(中国科学院长春应用化学研究所)

1981年3月30日收到

提 要

二甲亚砷硝酸铕 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ 晶体属单斜晶系。空间群为 $C_{2/c}-C_{2h}^2$ 。晶胞参数 $a = 14.806(9)\text{\AA}$, $b = 10.948(3)\text{\AA}$, $c = 15.335(4)\text{\AA}$, $\beta = 108.07(7)^\circ$ 。晶胞内分子数 $z = 4$ 。用 PW-1100 四圆衍射仪收集强度数据, 独立衍射点数为 2270 个。用重原子法解晶体结构。结构参数用全矩阵及方块矩阵最小二乘法修正, 最后 R 因子为 0.069。铕离子由 10 个氧原子配位。铕和配位氧之间的距离: $\text{Eu}-\text{O}_{\text{DMSO}} = 2.38\text{\AA}$, $\text{Eu}-\text{O}_{\text{NO}_3} = 2.61\text{\AA}$ 。

前 言

二甲亚砷硝酸铕 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$ (简称 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$) 是一种有萃取、催化和发光性能的稀土亚砷类化合物。早在六十年代末, Ramalingam^[1] 就首次制备出一系列的这类化合物 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{DMSO}$, 接着曾有人对其中的一些晶体结构作了研究^[2,3]。近年来, 利用 Eu^{3+} 离子作为荧光探针, 研究无机、有机高分子和生物大分子等结构正引起人们越来越多的兴趣和重视。因此, 为了弄清 Eu^{3+} 的发光性质与其近邻环境的配位和对称关系, 我们选择了含有 Eu^{3+} 离子的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$ 晶体, 用 X 射线单晶衍射的方法, 测定了二甲亚砷硝酸铕的晶体结构。

实 验

二甲亚砷硝酸铕的制备方法: 将一克分子硝酸铕和四克分子二甲亚砷加入甲醇溶液中, 然后放在干燥器中自然蒸发, 即可析出浅红色的晶体。用乙二胺四乙酸络合滴定法和选择性电极法分析结果如下: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$ 计算值: Eu_2O_3 , 27.07; N, 6.46。实测值: Eu_2O_3 , 27.36; N, 6.46。

晶体的吸收光谱、激发光谱和荧光光谱测定表明, 主激发峰为 395nm, 主发射峰为 619nm^[4]。

用迴摆法及 Weissenberg 照相法获得 Laue 对称型为 $2/m$, hkl 衍射, $h+k=2n+1$ 消光; $h0l$ 衍射, $l=2n+1$ 消光; $0k0$ 衍射, $k=2n+1$ 消光。晶胞参数 $a = 14.806(9)\text{\AA}$, $b = 10.948(3)\text{\AA}$, $c = 15.335(4)\text{\AA}$, $\beta = 108.07(7)^\circ$ 。当晶胞内分子数

$Z = 4$ 时, 晶体密度的计算值 $D_x = 1.520 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由此确定晶体的空间群为 $C_{2/c}$. $F(000) = 1296$.

用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据. MoK_α 辐射, 扫描速度 0.035° , θ 范围 $2.5^\circ - 25^\circ$, 共收集到 2270 个独立的衍射点, 其中不可观测点为 224 个. H, K, L 最大值分别为 17, 12, 18, 对收集的强度数据进行了 PL 因子校正.

结构测定和修正

应用重原子法测定 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ 晶体结构. 由实验数据计算三维 Patterson 函数, 从 $P(0v1/2)$ Harker 切面分析, 得出一套 Eu 原子的坐标参数: 0, 0.1125, 0.250.

用 Eu 的坐标参数计算电子云密度分布函数 $\rho(xyz)$, 从而肯定了重原子的位置, 并且还推引出两个 S 和三个 O, $R = 0.32$. 接着进行下一轮计算就导出了全部 S, O, N 和 C 原子的坐标参数. 这样, 经过五轮 Fourier 逼近, R 值降到 0.20.

最后, 对原子坐标参数、标度因子及温度因子作了修正. 对于各向同性和各向异性温度因子分别采用了全矩阵和块矩阵最小二乘方法, 得出 $R = 0.069$, 加权后 $R_w = 0.074$, 此处 $R_w = [\sum W(F_o - F_c)^2 / \sum F_o^2]^{1/2}$, $W = 1/\sigma_F^2$. 原子坐标参数、各向异性温度因子及标准偏差均列于表 1.

表 1 原子坐标参数, 各向异性温度因子及偏差数据($\times 10^4$)

原子	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
Eu	50000(0)	61756(4)	25000(0)	216(2)	375(3)	199(2)	0(0)	0(0)	207(3)
S ₁	53284(4)	67425(19)	2818(12)	314(9)	698(24)	226(11)	30(24)	-3(37)	216(15)
S ₂	56311(21)	86638(22)	27098(18)	618(14)	681(28)	367(15)	26(33)	-10(47)	360(25)
O ₁	56434(43)	66359(64)	13217(39)	371(28)	748(76)	193(32)	162(77)	194(112)	285(50)
O ₂	59745(49)	79368(58)	30840(48)	452(32)	414(60)	360(42)	-250(76)	282(122)	326(61)
O ₃	77540(54)	51456(94)	42915(63)	352(33)	1295(131)	514(62)	-86(110)	44(212)	-50(77)
O ₄	56852(46)	53875(69)	29635(46)	341(30)	973(96)	335(42)	22(89)	-65(148)	93(59)
O ₅	63289(58)	57566(80)	41798(57)	525(40)	986(107)	492(54)	125(107)	-41(168)	464(77)
O ₆	50627(53)	40617(58)	18206(47)	504(35)	600(64)	345(40)	35(81)	-23(117)	316(62)
O ₇	50000(0)	23257(100)	25000(0)	1265(130)	390(78)	867(97)	0(0)	0(0)	546(180)
N ₁	69490(46)	54244(63)	38389(51)	229(27)	505(76)	346(46)	-20(78)	59(139)	135(60)
N ₂	50000(0)	34394(113)	25000(0)	403(53)	671(86)	392(52)	0(0)	0(0)	135(85)
C ₁	52179(97)	81841(132)	49800(109)	583(68)	1170(188)	784(119)	-201(194)	-239(334)	610(150)
C ₂	63956(69)	70733(108)	408(66)	420(45)	1056(137)	365(58)	-135(133)	-13(199)	571(87)
C ₃	77664(124)	82715(194)	34012(198)	583(79)	1469(266)	1361(248)	282(244)	176(551)	856(231)
C ₄	66227(127)	98577(133)	18041(178)	753(86)	718(152)	1261(224)	277(189)	197(420)	655(234)

在计算中所用的原子散射因子,采用国际结晶学表第四卷上的参数^[2]. 本文全部数据均用自编重原子法计算程序,在 TQ-16 型计算机上进行计算的.

结 构 讨 论

二甲亚砷硝酸铕晶胞中含有四个 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DSMO}$, 不对称单位含有一个分子. 由诸原子坐标参数导出的键长及键角数据均列于表 2 和表 3. 图 1 示出晶体结构在(001)平面上的投影.

表 2 键长数据

原子 I	原子 II	键长 (SD)(Å)	原子 I	原子 II	键长 (SD)(Å)
Eu	O ₁	23.44(7)	O ₂	O ₂	2.889(9)
Eu	O ₂	2.410(6)	O ₁	O ₂	2.958(9)
Eu	O ₃	2.552(7)	O ₁	O ₃	3.155(11)
Eu	O ₄	2.527(7)	O ₂	O ₄	3.010(10)
Eu	O ₅	2.753(7)	O ₂	O ₅	2.873(11)
S ₁	O ₁	1.521(6)	O ₁	O ₄	2.860(9)
S ₂	O ₂	1.503(8)	O ₁	O ₆	3.111(10)
S ₁	C ₁	1.763(14)	O ₁	O ₃	2.944(10)
S ₁	C ₂	1.769(11)	O ₄	O ₅	2.128(12)
S ₂	C ₃	1.742(18)	O ₄	O ₆	3.075(11)
S ₂	C ₄	1.782(18)	O ₅	O ₃	2.844(10)
N ₁	O ₃	1.219(10)	O ₆	O ₃	2.148(11)
N ₁	O ₄	1.277(10)			
N ₁	O ₅	1.244(13)			
N ₂	O ₆	1.272(10)			
N ₂	O ₇	1.220(17)			

表 3 键角数据

原子 I	原子 II	原子 III	键角 (SD)°	原子 I	原子 II	原子 III	键角 (SD)°
O ₃	N ₁	O ₄	121.2(8)	O ₁	Eu	O ₂	76.9(2)
O ₄	N ₁	O ₅	115.2(6)	O ₁	Eu	O ₄	71.8(2)
O ₃	N ₁	O ₅	123.6(8)	O ₁	Eu	O ₃	83.2(3)
O ₆	N ₂	O ₇	122.4(6)	O ₁	Eu	O ₃	70.0(2)
O ₆	N ₂	O ₃	115.2(8)	O ₁	Eu	O ₃	78.8(2)
O ₁	S ₁	C ₁	106.1(6)	O ₂	Eu	O ₂	73.7(2)
O ₁	S ₁	C ₂	103.3(4)	O ₂	Eu	O ₃	67.2(2)
C ₁	S ₁	C ₂	98.4(7)	O ₃	Eu	O ₃	64.7(2)
O ₂	S ₂	C ₃	104.7(9)	O ₃	Eu	O ₄	69.3(2)
O ₂	S ₂	C ₄	103.5(9)	O ₄	Eu	O ₂	75.1(2)
C ₃	S ₂	C ₄	95.8(9)	O ₃	Eu	O ₃	47.3(3)
S ₁	O ₁	Eu	139.3(3)	O ₆	Eu	O ₃	49.8(2)
S ₂	O ₂	Eu	131.9(3)				

二甲亚砷硝酸铕具有二次轴对称,除了金属原子配置在轴上外,还有一个N和一个O. 它是由两种极不相同的“塔型分子” DMSO 和“面型” NO_3^- 与稀土 Eu 离子以络合方

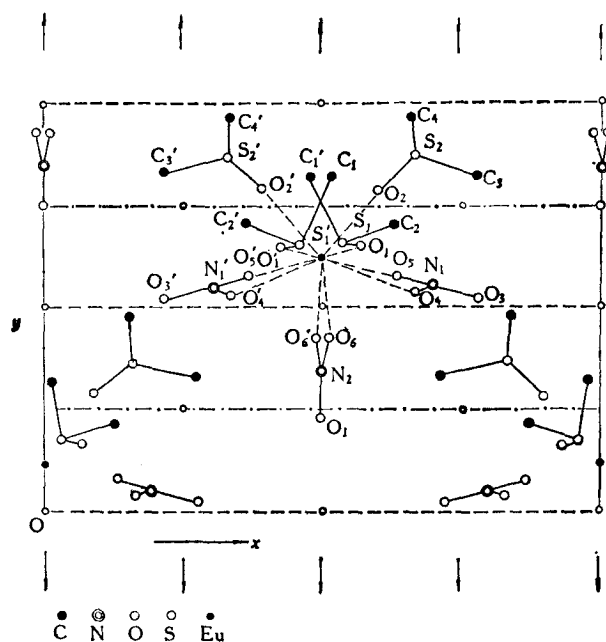


图1 晶体结构在(001)平面上的投影

式组成的. $S-O = 1.512 \text{ \AA}$, $O-S-C = 104.4^\circ$, 这和 $Nd(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 完全相同, 但 $S-C = 1.764 \text{ \AA}$, $C-S-C = 97.1^\circ$, 均比 $Nd(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 为小.

稀土元素作为中心阳离子, 与周围近邻的氧成键, 其中有 4 个 O 来自 DMSO, 另外 6 个 O 属于硝酸根. $Eu-O = 2.515 \text{ \AA}$, $O-Eu-O = 73^\circ$, 这与类似晶体的化学键数据相符^[6,7]. 因此, 共有 10 个 O 围绕着 Eu 构成十配位的十二面体加两个面心(图 2). 它像“劈裂的五角双锥”: 沿 O_4O_5 , “劈成” $O_1-O_2O_2'-O_5'-O_6O_4$ 和 $O_1'-O_2O_2'-O_4'-O_6'-O_5$ 两单锥, 其中由“共边” O_2O_2' 把它们连在一起. 锥顶 (O_1 和 O_1') 和“共边”上的氧属于 DMSO, 其它三对氧 (O_5O_4 , O_5' , O_4' 和 O_6O_6') 均属于硝酸根.

最后应该指出, 在 $Eu(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 中, $Eu-O_{DMSO} = 2.38 \text{ \AA}$, 比 $Eu-O_{NO_3} = 2.61 \text{ \AA}$ 为短, 这与晶体发光研究的结论相一致^[4], 也与 $Nd(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ 的结果 ($Nd-O_{DMSO} = 2.37 \text{ \AA}$, $Nd-O_{NO_3} = 2.64 \text{ \AA}$) 相近, 而平均 $Ln-O$ 键长 (Ln 为稀土离子), 前者小于后者, 恰好是“镧系收缩理论”的一个表现.

苏铮同志对本工作提供有益的建议, 吕玉华同志提供晶体, 伍伯牧、窦士琪同志为我们仔细收集强度数据, 吉林工业大学 RQ-16 机组的同志为我们计算提供方便, 在此一并致谢.

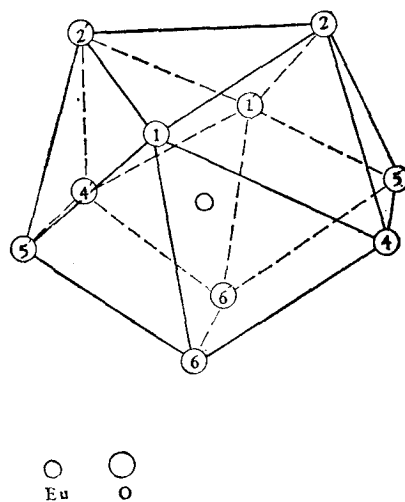


图2 Eu 的十配位构型图

参 考 文 献

- [1] S. K. Ramalingam, S. Soundarejan; JINC 21. (1967), 1763.
[2] K. Krishna Bhandary & H. Manohar, *Indian Journal of Chemistry*, **9**(1971), 275.
[3] Л. А. Асланов, Л. И. Солева, М. А. Порай-Кошиц и С. С. Гоухберг, *Ж. Структурной Химии*, **13** (1972), 655.
[4] 苏锵、吕玉华、应化集刊, 待发表.
[5] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, "International Tables for X-ray Crystallography" Vol. IV. The International Union of Crystallography by The Kynoch Press Birmingham, England. (1974), 99—101.
[6] 林永华、莫志深、邢彦, *化学学报*, **34**(1976), 176.
[7] 林永华、刘书珍、胡宁海、周清廉, *物理学报*, **30**(1981), 709.

CRYSTAL STRUCTURE OF DIMETHYL SULPHOXIDE
COMPLEX OF EUROPIUM

LIN YONG-HUA HU NING-HAI LIU SHU-ZHEN ZHOU QING-LIAN

WU SHI-XUE WANG MING-YI SHI EN-DONG

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystal of dimethyl sulfoxide complex of europium $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ belongs to the monoclinic system. The space group is $C_{2/c}-C_{2h}^6$. The crystal parameters are $a = 14.806$ (9) Å, $b = 10.948$ (3) Å, $c = 15.335$ (4) Å and $\beta = 108.07$ (7)°. Four molecules are contained in a unit cell, $z = 4$. The diffraction data have been collected by using PW-1100 four-circle diffractometer, the total number of independent diffractions amounts to 2270. The structure was solved by heavy-atom method, and structure parameters have been refined by means of full-matrix and block-diagonal least square method, $R = 0.069$. The europium ion in this structure is found to be coordinated by ten oxygen atoms. The distances between the europium and the coordinating oxygens are $\text{Eu}-\text{O}_{\text{DMSO}} = 2.38$ Å, $\text{Eu}-\text{O}_{\text{NO}_3} = 2.61$ Å.