氯化二氯代四苯基卟啉磷合二氯甲烷的晶体结构

郭金梁 孙 丰 李 勇

东 长 雄

(清华大学化学系, 北京 100084) (爱媛大学教养部, 松山市 790, 日本)

关键词: 卟啉, X-射线衍射, 晶体结构

氯化二氯代四苯基卟啉磷 (Dichloro (5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato)-phosphorus (V) chloride, $[\text{PCl}_2\text{TPP}]\text{Cl}$) 是典型的非金属卟啉配合物. 据文献报导^[1] 该配合物能够与噻吩类化合物反应, 所得单体经电解氧化, 可生成具有导电性的聚合物. 因此, 测定 $[\text{PCl}_2\text{TPP}]\text{Cl}$ 的分子结构有着十分重要的意义.

1 标题化合物的制备及单晶生长

标题化合物按文献^[2] 合成. 用于 X-射线衍射的单晶样品是将标题化合物的二氯甲烷/正庚烷混合溶液静置数周后得到的. 单晶为紫色, 用于 X-射线衍射测定的晶粒尺寸为 $0.38\text{mm} \times 0.38\text{mm} \times 0.28\text{mm}$. 元素分析结果 (质量分数) 是 C: 64.32; H: 3.26; N: 6.54; Cl: 21.46, 化学式为 $[\text{PCl}_2\text{TPP}]\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. 该化学式中各元素的理论计算值是 C: 64.71; H: 3.59; N: 6.71; Cl: 21.27; P: 3.72.

2 X-射线衍射数据的收集与晶体结构的测定

晶体结构的测定是在 Rigaku AFC5R 型四圆衍射仪上进行的. 用石墨单色器 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 采用 $\omega-2\theta$ 扫描方式, 扫描速度为 $16^\circ/\text{min}$ (in ω), $2\theta \leq 123.0^\circ$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 41.42\text{cm}^{-1}$. 晶胞常数是由 2θ 在 54° 至 55° 间的 25 个衍射点计算出来的. 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$. 晶胞参数: $a = 10.701(2)\text{\AA}$, $b = 24.843(3)\text{\AA}$, $c = 14.785(1)\text{\AA}$, $\beta = 94.251(9)^\circ$, $V = 3919.5(8)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.415\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($D_{\text{obs}} = 1.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). 所收集的衍射点共 6615 个, 其中可观测衍射点为 4096 个 ($I \gg 3\sigma(I)$). 衍射强度经 LP 因子校正及吸收校正. 结构用直接法解出. 非氢原子坐标及各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正. 氢原子位置用理论计算的方法确定 ($\text{C}-\text{H} 0.95\text{\AA}$). 考虑氢原子的坐标和各向同性热参数 ($B(\text{H}) = 1.2B_{\text{eq}}(\text{C})$) 以后再进行修正. 最终得偏离因子为 $R = 0.054$, $R_w = 0.060$. 全部计算是在 VAXstation 3200 计算机上用 TEXSAN 程序进行的. 晶体结构中各原子的坐标参数及等当热参数见表 1.

图 1 是标题化合物的分子结构图, 并附有原子编号. 其中 $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ 在一直线上, $\text{P}-\text{Cl}$ 平均距离为 $2.151\text{\AA}$. 卟啉环中的四个氮原子近似共面, 实际处于近似 S_4 对称位置. 卟啉环平面已发生严重扭曲, 但保持非晶体学 S_4 对称性. 四个氮原子平均平面与四个吡咯环平面间的二面角为 $31.3^\circ-33.0^\circ$ (平均 32.1°). 五价磷原子位于四个氮原子的平均平面上.

1994-04-16 收到初稿, 1994-05-31 收到修改稿. 联系人: 郭金梁.

表 1 原子坐标参数及等当热参数

Table 1 Fractional atomic coordinations and B_{eq}

atom	x	y	z	B_{eq}
Cl(1)	0.0168(1)	0.11702(5)	0.88262(8)	3.64(6)
Cl(2)	0.3533(1)	0.04388(5)	0.79808(8)	3.52(6)
Cl(3)	0.0277(1)	0.17256(6)	0.3605(1)	5.80(8)
Cl(4)	0.7612(3)	0.0444(1)	0.4044(2)	12.3(2)
Cl(5)	0.6390(3)	0.1311(1)	0.2963(2)	10.8(2)
P	0.1854(1)	0.08040(5)	0.84072(8)	2.86(5)
N(1)	0.2540(4)	0.1464(2)	0.8323(2)	3.2(2)
N(2)	0.1240(4)	0.0843(2)	0.7230(2)	3.0(2)
N(3)	0.1131(4)	0.0149(2)	0.8501(2)	3.0(2)
N(4)	0.2490(4)	0.0759(2)	0.9580(2)	3.1(2)
C(1)	0.2665(5)	0.1850(2)	0.9008(3)	3.3(2)
C(2)	0.3032(5)	0.2347(2)	0.8605(4)	4.2(3)
C(3)	0.3267(5)	0.2241(2)	0.7743(4)	4.2(3)
C(4)	0.2920(5)	0.1700(2)	0.7543(3)	3.4(2)
C(5)	0.2724(5)	0.1488(2)	0.6676(3)	3.4(2)
C(6)	0.1810(5)	0.1100(2)	0.6527(3)	3.2(2)
C(7)	0.1102(5)	0.0986(2)	0.5701(3)	3.8(2)
C(8)	0.0084(5)	0.0704(2)	0.5892(3)	3.8(2)
C(9)	0.0167(4)	0.0591(2)	0.6839(3)	3.1(2)
C(10)	-0.0523(5)	0.0219(2)	0.7278(3)	3.2(2)
C(11)	0.0005(4)	-0.0026(2)	0.8060(3)	3.1(2)
C(12)	-0.0291(5)	-0.0533(2)	0.8418(4)	4.1(3)
C(13)	0.0674(5)	-0.0689(2)	0.9009(4)	4.0(3)
C(14)	0.1546(5)	-0.0264(2)	0.9080(3)	3.2(2)
C(15)	0.2548(4)	-0.0223(2)	0.9741(3)	3.0(2)
C(16)	0.2937(5)	0.0290(2)	1.0014(3)	3.3(2)
C(17)	0.3585(5)	0.0436(2)	1.0849(4)	4.2(3)
C(18)	0.3443(5)	0.0976(2)	1.0963(3)	4.2(3)
C(19)	0.2786(5)	0.1186(2)	1.0161(3)	3.4(2)
C(20)	0.2711(5)	0.1727(2)	0.9922(3)	3.4(2)
C(21)	0.3409(5)	0.1728(2)	0.5935(3)	3.5(2)
C(22)	0.4686(6)	0.1672(2)	0.5949(4)	5.1(3)
C(23)	0.5362(6)	0.1889(3)	0.5282(5)	6.2(4)
C(24)	0.4772(7)	0.2178(3)	0.4603(4)	6.1(4)
C(25)	0.3512(7)	0.2240(3)	0.4576(4)	6.8(4)
C(26)	0.2809(6)	0.2013(3)	0.5229(4)	5.5(3)
C(27)	-0.1724(5)	0.0026(2)	0.6829(3)	3.3(2)
C(28)	-0.2692(5)	0.0396(2)	0.6635(4)	4.4(3)
C(29)	-0.3854(6)	0.0224(3)	0.6255(4)	6.1(4)
C(30)	-0.4055(6)	-0.0302(3)	0.6064(5)	6.4(4)
C(31)	-0.3109(7)	-0.0673(3)	0.6233(4)	5.7(3)
C(32)	-0.1964(5)	-0.0514(2)	0.6611(4)	4.4(3)

Cont.

atom	x	y	z	B _{eq}
C(33)	0.3050(5)	-0.0728(2)	1.0161(3)	3.3(2)
C(34)	0.3404(6)	-0.1129(2)	0.9588(4)	5.0(3)
C(35)	0.3852(7)	-0.1613(3)	0.9935(5)	6.5(4)
C(36)	0.3952(6)	-0.1705(3)	1.0850(5)	5.8(4)
C(37)	0.3607(6)	-0.1306(3)	1.1420(4)	5.5(3)
C(38)	0.3143(5)	-0.0820(2)	1.1089(3)	4.3(3)
C(39)	0.2889(5)	0.2128(2)	1.0668(3)	3.7(2)
C(40)	0.2159(6)	0.2085(2)	1.1400(4)	4.8(3)
C(41)	0.2310(7)	0.2432(3)	1.2129(4)	6.1(4)
C(42)	0.3218(7)	0.2830(3)	1.2134(4)	5.9(4)
C(43)	0.3943(6)	0.2883(2)	1.1416(4)	5.3(3)
C(44)	0.3785(5)	0.2539(2)	1.0674(4)	4.2(3)
C(45)	0.7673(8)	0.0885(5)	0.3178(6)	10.9(6)
H(1)	0.3098	0.2688	0.8896	5.1
H(2)	0.3606	0.2488	0.7334	5.0
H(3)	0.1312	0.1091	0.5113	4.5
H(4)	-0.0581	0.0598	0.5467	4.6
H(5)	-0.1038	-0.0731	0.8271	4.9
H(6)	0.0747	-0.1024	0.9318	4.8
H(7)	0.4038	0.0199	1.1257	5.0
H(8)	0.3729	0.1178	1.1484	5.0
H(9)	0.5115	0.1479	0.6433	6.2
H(10)	0.6242	0.1834	0.5298	7.5
H(11)	0.5238	0.2336	0.4150	7.3
H(12)	0.3101	0.2444	0.4097	8.1
H(13)	0.1924	0.2054	0.5192	6.7
H(14)	-0.2551	0.0767	0.6759	5.3
H(15)	-0.4508	0.0478	0.6131	7.3
H(16)	-0.4853	-0.0417	0.5812	7.7
H(17)	-0.3253	-0.1041	0.6086	6.9
H(18)	-0.1316	-0.0772	0.6726	5.3
H(19)	0.3337	-0.1072	0.8951	6.0
H(20)	0.4097	-0.1885	0.9534	7.8
H(21)	0.4254	-0.2040	1.1086	6.9
H(22)	0.3689	-0.1364	1.2056	6.6
H(23)	0.2890	-0.0551	1.1494	5.2
H(24)	0.1540	0.1811	1.1400	5.7
H(25)	0.1796	0.2398	1.2623	7.4
H(26)	0.3338	0.3066	1.2638	7.0
H(27)	0.4561	0.3158	1.1423	6.4
H(28)	0.4284	0.2582	1.0174	5.0
H(29)	0.7768	0.0683	0.2643	13.1
H(30)	0.8390	0.1105	0.3304	13.1

与金属卟啉配合物相比, 磷离子半径远小于金属离子, 实测 P-N 距离在 1.804Å 至 1.819Å 之

间, 平均为 $1.813\text{\AA}$, 明显短于保持卟啉环平面性的键长阈值 $1.96\text{\AA}$ ^[8]. 卟啉环的孔径明显缩小, 导致卟啉环发生扭转.

图 1 标题化合物的分子结构图

Fig.1 The molecular structure of the title compound

图 2 标题化合物分子的空间堆积图

Fig.2 The molecular packing of the title compound

图 2 是标题化合物的分子空间堆积图. 氯离子位于 C(2), C(3) 和 C(45) 中间, 与这三个碳原子上的氢原子的间距分别为 2.81 , 3.17 和 $2.55\text{\AA}$. 后者的距离表明, 氯离子与二氯甲烷中的氢原子间可能形成了氢键.

参 考 文 献

- 1 Segawa H, Nakayama N, Shimizu T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**: 784
- 2 Marrese C A, Carrano C J. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**:1858
- 3 (a) Hoard J L. *Science*, **1971**, **174**:1295
(b) Mangani S, Meyer E F Jr, Cullen D L, et al. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**:400

Crystal Structure of Dichloro-(5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato) phosphorus (V) Chloride Dichloromethane Solvate

Guo Jinliang Sun Feng Li Yong

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Azuma Nagao

(Faculty of General Education, Ehime University, Matsuyama 790, Japan)

Abstract The molecular and crystal structure of dichloro (5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato) phosphorus (V) chloride dichloromethane solvate has been determined by X-ray diffraction analysis. The crystallographic data are listed as follows. Monoclinic system, Space group $P2_1/n$, $a=10.701(2)\text{\AA}$, $b=24.843(3)\text{\AA}$, $c=14.785(1)\text{\AA}$, $\beta=94.251(9)^\circ$, $V=3919.5(8)\text{\AA}^3$ $Z=4$, $D_{\text{calc}}=1.415\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Keywords: Phosphorus porphyrin, X-ray diffraction, Crystal structure