

水合1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基吡 唑酮-5(HPMTFP)与铕(Ⅲ)配合 物的晶体结构

郑培菊 王博义 吴建华 章惠农 张慧 张华麟

(复旦大学分析测试中心 上海) (复旦大学化学系 上海)

[Eu(PMTFP)₃·(H₂O)₂]·H₂O的单晶用ENRAF-NONIUS CAD4型四圆衍射仪收集衍射数据进行结构分析。最终偏离因子 $R=0.046$ 。晶体属空间群 $P2_1/a$ 。晶胞参数 $a=16.055(2)$, $b=16.016(3)$, $c=17.752(5)$ Å, $\beta=106.41(2)^\circ$, $Z=4$ 。结构分析证实, Eu与配体的六个氧以及二个水分子中的氧形成八配位的稍畸变三角十二面体结构。氢键是连接配位分子形成晶体的主要键力, [Nd(PMTFP)₃·(H₂O)₂]·H₂O单晶的晶胞参数与之相近, 有类似的分子与晶体结构。

关键词: 铕 β-二酮 晶体结构

β-二酮类杂环化合物, 尤其是4-酰基吡唑酮类化合物, 如HPMBP(1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5), HPMAP(1-苯基-3-甲基-4-乙酰基吡唑酮-5)和HPMTFP等作为镧系、锆系, II_A~IV_A、I_B、II_B等几十种金属离子的优良螯合萃取剂, 可用于将金属离子萃取分离或富集, 提高无机分析的选择性和灵敏度^[1-3]。为充分利用我国丰富的稀土元素矿产资源, 我们合成了铕、钕与HPMTFP的螯合物, 并在溶液中培养出相应的单晶。对[Eu(PMTFP)₃·(H₂O)₂]·H₂O与[Nd(PMTFP)₃·(H₂O)₂]·H₂O进行结构测定, 为进一步研究应用该类配合物提供了结构基础。

衍射分析与结构解析

标题配合物为透明柱状晶体, 经切割后晶粒大小为 $0.3\times0.3\times0.2\text{mm}^3$ 。单晶石ENRAF-NONIUS CAD4型四圆衍射仪上确定结晶学数据和收集强度数据。用MoK α 射线收集 $0^\circ\leq 2\theta\leq 46^\circ$ 的衍射强度数据, 收集有6648个独立反射点, 其中 $I>3\sigma(I)$ 的可

本文于1986年7月25日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

表1 原子坐标温度因子及相应的标准偏差

Table 1 Atomic Coordinates, Thermal Parameters and their Standard Deviations

atom	x	y	z	Beg.
Eu	0.90359(4)	0.05796(4)	0.22862(3)	3.19(1)
F(1)	1.0905(6)	0.2882(6)	0.1028(5)	8.0(3)
F(2)	0.9789(7)	0.2719(5)	0.0061(4)	7.4(3)
F(3)	0.9673(7)	0.3173(5)	0.1152(5)	10.2(3)
F(4)	0.9245(7)	0.2405(5)	0.2423(5)	8.1(2)
F(5)	0.9800(6)	-0.2608(5)	0.3643(6)	7.7(3)
F(6)	0.8432(5)	-0.2574(5)	0.3172(5)	6.7(2)
F(7)	0.6709(6)	-0.0946(6)	0.2841(7)	11.3(3)
F(8)	0.5647(7)	-0.0155(8)	0.2377(8)	12.6(4)
F(9)	0.6344(7)	-0.0057(7)	0.3540(6)	12.3(3)
O(1)	1.0001(5)	-0.0004(5)	0.1658(4)	4.2(2)
O(2)	0.9503(5)	0.1674(5)	0.1533(4)	4.6(2)
O(3)	0.9037(5)	0.0516(5)	0.3614(4)	4.2(2)
O(4)	0.9218(5)	0.0843(5)	0.2692(4)	4.2(2)
O(5)	0.8219(5)	-0.1754(5)	0.2342(4)	4.0(2)
O(6)	0.7603(5)	0.0123(5)	0.2362(4)	4.2(2)
O(7)	0.8114(6)	0.0253(7)	0.0943(4)	6.1(2)
O(8)	1.0365(5)	0.1129(5)	0.3122(4)	4.5(2)
O(9)	0.0313(8)	0.5809(7)	0.4933(9)	11.6(4)
N(1)	1.0929(6)	0.0216(6)	0.0885(5)	3.9(2)
N(2)	1.1296(6)	-0.0229(7)	0.0389(5)	4.4(2)
N(3)	0.8880(6)	0.0038(6)	0.4793(5)	3.5(2)
N(4)	0.8902(6)	0.0723(6)	0.5177(5)	4.2(2)
N(5)	0.7241(6)	-0.2654(6)	0.2655(5)	3.9(2)
N(6)	0.6482(6)	0.2601(7)	0.2891(6)	4.5(2)
C(1)	1.0417(7)	0.0259(7)	0.1197(6)	3.6(3)
C(2)	1.0455(7)	0.1081(8)	0.0881(6)	3.7(3)
C(3)	1.1023(8)	0.0987(9)	0.0387(6)	4.3(3)
C(4)	1.1321(9)	0.162(1)	0.0090(8)	6.2(4)
C(5)	0.9996(8)	0.1736(8)	0.1104(6)	4.0(3)
C(6)	1.0076(9)	0.2642(9)	0.0833(7)	5.4(3)
C(7)	1.1224(8)	-0.1042(8)	0.1095(6)	4.1(3)
C(8)	1.0848(9)	-0.1543(9)	0.1542(7)	5.1(3)
C(9)	1.117(1)	-0.2352(9)	0.1714(7)	5.7(4)
C(10)	1.186(1)	-0.263(1)	0.1512(9)	6.8(4)
C(11)	1.222(1)	-0.214(1)	0.105(1)	8.1(5)
C(12)	1.191(1)	-0.133(1)	0.0846(9)	6.8(4)
C(13)	0.9012(7)	-0.0075(7)	0.4081(6)	3.4(2)

续表 1

atom	x	y	z	Beg.
C(14)	0.9076(7)	-0.0950(7)	0.3977(6)	3.5(3)
C(15)	0.9007(8)	-0.1290(8)	0.4707(7)	4.4(3)
C(16)	0.911(1)	-0.2199(9)	0.4986(7)	5.8(4)
C(17)	0.9155(7)	-0.1276(7)	0.3270(7)	3.7(3)
C(18)	0.9158(9)	-0.2228(8)	0.3124(7)	5.0(3)
C(19)	0.8665(7)	0.0765(8)	0.5125(6)	4.0(3)
C(20)	0.8617(9)	0.074(1)	0.5901(7)	5.5(3)
C(21)	0.837(1)	0.118(1)	0.6217(8)	7.1(4)
C(22)	0.818(1)	0.221(1)	0.5805(9)	6.6(4)
C(23)	0.825(1)	0.222(1)	0.5039(9)	6.6(4)
C(24)	0.8483(9)	0.1510(9)	0.4713(7)	5.2(3)
C(25)	0.7533(7)	0.1879(7)	0.2546(6)	3.3(2)
C(26)	0.6922(7)	0.1306(7)	0.2711(6)	3.3(2)
C(27)	0.6286(7)	0.1815(8)	0.2916(6)	4.0(3)
C(28)	0.5486(9)	0.1600(9)	0.3130(8)	5.8(3)
C(29)	0.7028(7)	0.0437(8)	0.2617(6)	3.8(3)
C(30)	0.6434(9)	-0.0183(9)	0.2847(9)	6.8(4)
C(31)	0.7608(8)	0.3450(8)	0.2555(8)	4.5(3)
C(32)	0.8063(9)	0.3563(9)	0.2008(8)	5.6(4)
C(33)	0.837(1)	0.434(1)	0.1925(9)	7.0(4)
C(34)	0.828(1)	0.498(1)	0.234(1)	8.1(5)
C(35)	0.785(1)	0.489(1)	0.288(1)	10.0(6)
C(36)	0.752(1)	0.112(1)	0.301(1)	7.9(4)

观察反射点为4483个。衍射强度经PL校正和Wilson统计还原为绝对强度并进行了经验吸收曲线校正。

晶体属单斜晶系，空间群为 $P2_1/a$ ，晶胞参数 $a = 16.055(2)$ ， $b = 16.016(3)$ ， $c = 17.752(5)$ Å， $\beta = 106.41(2)^\circ$ ， $Z = 4$ ， $V = 4370.9$ Å³， $D_c = 1.542$ g·cm⁻³， $\mu = 21.39$ cm⁻¹。

在结构解析时，先用Patterson函数法得出Eu位置，再用差值Fourier合成法得到全部非氢原子的位置及部分氢原子的位置。另外一部分氢原子位置则由理论加氢得到，分子结构如图2所示。全矩阵最小二乘法精修非氢原子的坐标，比例因子，各向异性温度因子以及氢原子的各向同性温度因子，最终偏离因子 $R = 0.046$ 。

结构解析采用ENRAF-NONIUS SDP程序系统，全部计算工作在PDP11/44型机上完成。

最后修正得到的全部非氢原子的坐标，等效热参数及相应的标准偏差列于表1。配合物的键长值列于表2，分子选择键角值列于表3，平面方程列于表4，氢键数据列于表5，图1为Eu的配位图。

$[\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 亦属单斜晶系,空间群为 $P2_1/a$,晶胞参数 $a = 16.129(2)$, $b = 15.992(3)$, $c = 17.804(4) \text{ \AA}$, $\beta = 106.92(2)^\circ$, $V = 4393.6 \text{ \AA}^3$,与 $[\text{Eu}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 非常接近,故具有相似结构。

表2 键长值及相应的标准偏差

Table 2 Bond Lengths and their Standard Deviations

bond	length(Å)	bond	length(Å)
Eu—O(1)	2.339(3)	N(6)—C(27)	1.301(7)
Eu—O(2)	2.448(4)	C(1)—C(2)	1.431(7)
Eu—O(3)	2.358(3)	C(2)—C(3)	1.437(7)
Eu—O(4)	2.391(3)	C(2)—C(5)	1.407(8)
Eu—O(5)	2.311(3)	C(3)—C(4)	1.498(8)
Eu—O(6)	2.454(4)	C(5)—C(6)	1.535(8)
Eu—O(7)	2.479(4)	C(7)—C(8)	1.380(8)
Eu—O(8)	2.395(4)	C(7)—C(12)	1.380(8)
F(1)—C(6)	1.319(8)	C(8)—C(9)	1.395(10)
F(2)—C(6)	1.316(8)	C(9)—C(10)	1.343(10)
F(3)—C(6)	1.300(8)	C(10)—C(11)	1.372(11)
F(4)—C(18)	1.322(9)	C(11)—C(12)	1.386(10)
F(5)—C(18)	1.321(7)	C(13)—C(14)	1.421(7)
F(6)—C(18)	1.314(7)	C(14)—C(15)	1.440(7)
F(7)—C(30)	1.300(8)	C(14)—C(17)	1.399(7)
F(8)—C(30)	1.304(10)	C(15)—C(16)	1.532(8)
F(9)—C(30)	1.295(9)	C(17)—C(18)	1.547(8)
O(1)—C(1)	1.262(6)	C(19)—C(20)	1.402(7)
O(2)—C(5)	1.247(6)	C(19)—C(24)	1.386(8)
O(3)—C(13)	1.267(6)	C(20)—C(21)	1.416(10)
O(4)—C(17)	1.261(6)	C(21)—C(22)	1.362(10)
O(5)—C(25)	1.269(6)	C(22)—C(23)	1.396(9)
O(6)—C(29)	1.243(6)	C(23)—C(24)	1.373(9)
N(1)—C(2)	1.387(6)	C(25)—C(26)	1.433(7)
N(1)—C(1)	1.349(6)	C(26)—C(27)	1.431(7)
N(1)—C(7)	1.419(7)	C(26)—C(29)	1.419(8)
N(2)—C(3)	1.291(7)	C(27)—C(28)	1.479(8)
N(3)—C(4)	1.393(6)	C(29)—C(30)	1.511(9)
N(3)—C(13)	1.352(6)	C(31)—C(32)	1.359(8)
N(3)—C(19)	1.392(7)	C(31)—C(36)	1.371(9)
N(4)—C(15)	1.274(7)	C(32)—C(33)	1.375(10)
N(5)—C(6)	1.398(6)	C(33)—C(34)	1.299(11)
N(5)—C(25)	1.360(6)	C(34)—C(35)	1.349(12)
N(5)—C(31)	1.436(7)	C(35)—C(36)	1.384(11)

表 3 选择键角值及相应的标准偏差

Table 3 Selected Bond Angle Values and their Standard Deviations

bond angle	deg.	bond angle	deg.
N(2)—N(1)—C(1)	112.9(5)	C(2)—C(5)—C(5)	121.2(5)
N(2)—N(1)—C(7)	118.4(5)	F(1)—C(6)—F(5)	105.7(5)
C(1)—N(1)—C(7)	127.9(5)	F(1)—C(6)—F(6)	106.5(6)
N(1)—N(2)—C(3)	106.3(5)	F(1)—C(6)—C(6)	110.7(6)
O(1)—C(1)—N(1)	125.4(5)	F(2)—F(6)—F(6)	108.9(6)
O(1)—C(1)—C(2)	129.7(5)	F(2)—C(6)—C(5)	112.0(6)
N(1)—C(1)—C(2)	104.9(5)	F(3)—C(6)—C(5)	112.7(5)
C(1)—C(2)—C(3)	104.3(5)	N(1)—C(7)—C(8)	121.9(5)
C(1)—C(2)—C(5)	119.3(5)	N(1)—C(7)—C(12)	117.5(6)
C(3)—C(2)—C(5)	136.4(5)	C(8)—C(7)—C(12)	120.6(6)
N(2)—C(3)—C(5)	111.7(5)	C(7)—C(8)—C(9)	120.0(6)
N(2)—C(3)—C(5)	118.7(5)	C(8)—C(9)—C(10)	119.6(7)
C(2)—C(3)—C(6)	129.6(6)	C(9)—C(10)—C(11)	120.3(7)
O(2)—C(5)—C(5)	126.0(5)	C(10)—C(11)—C(12)	121.3(7)
O(2)—C(5)—C(5)	112.7(5)	C(7)—C(12)—C(11)	118.1(7)

表 4 平面方程数据 (最小二乘平面; $Ax + By + Cz - D = 0$)Table 4 Least-Squares Plane ($Ax + By + Cz - D = 0$)

plane	A	B	C	D	distance (Å)	
					atom in plane	other atom
1	-0.5880	-0.2158	-0.7795	-11.1542	C(1) -0.006	C(6) -0.132
					C(2) -0.000	C(7) -0.212
					C(3) 0.006	
					C(4) -0.001	
					C(5) -0.023	
					O(1) -0.001	
					O(2) 0.020	
					N(1) -0.004	
					N(2) 0.008	
2	-0.5806	-0.2155	-0.7851	-11.0521	C(1) 0.001	Eu 0.038
					C(2) 0.012	
					C(5) -0.019	
					O(1) -0.006	
					O(2) 0.012	

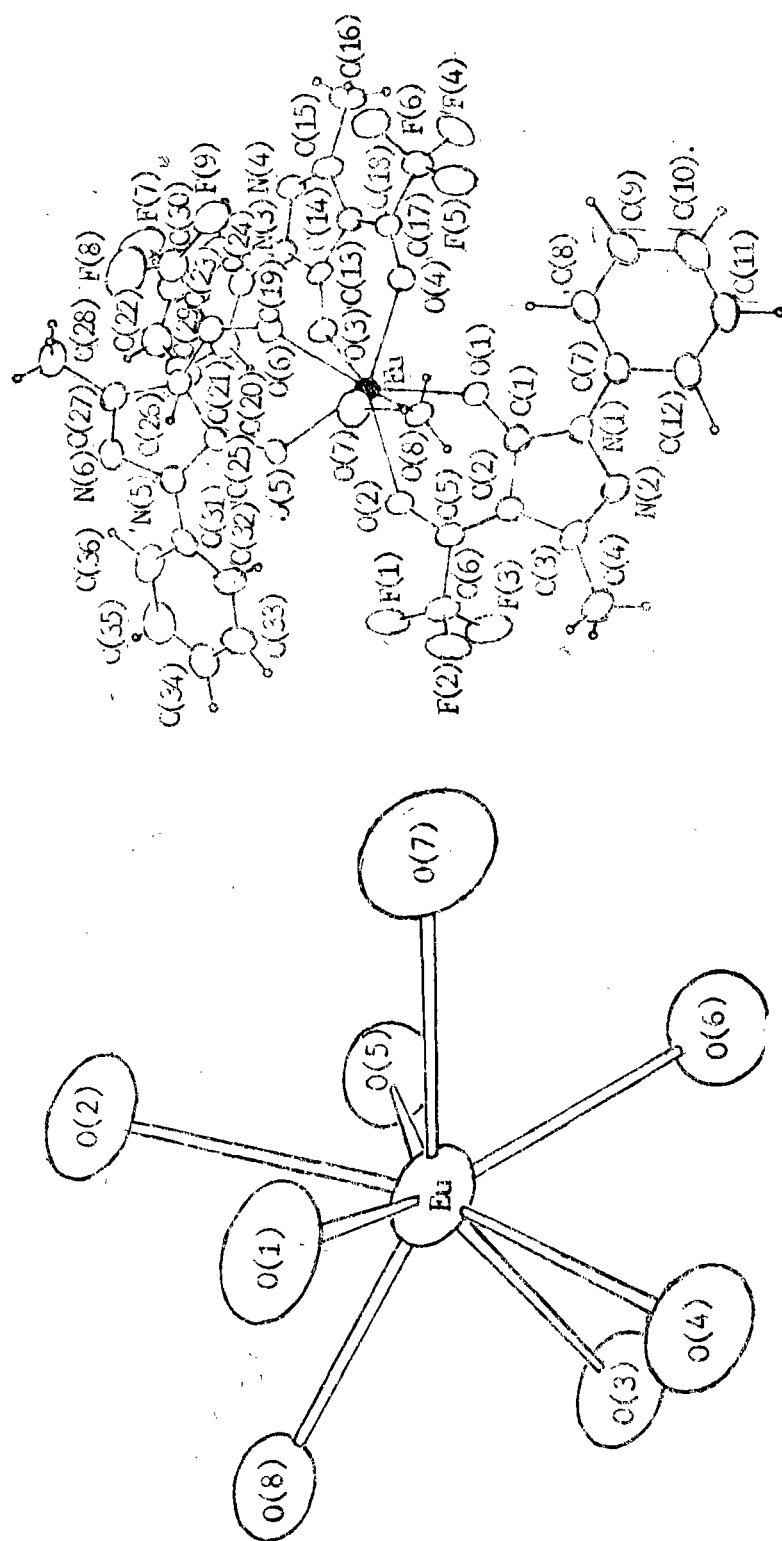
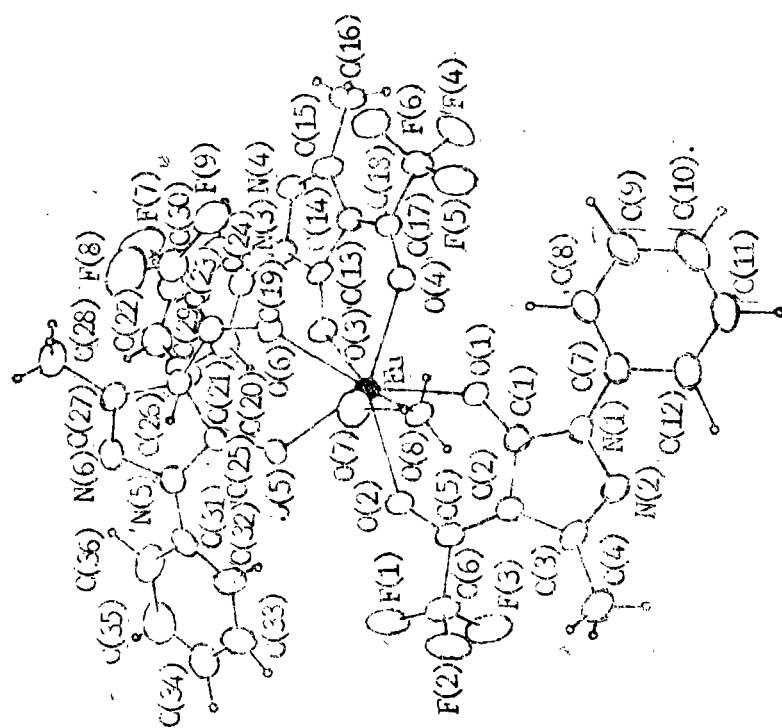


图1 Eu的配位图

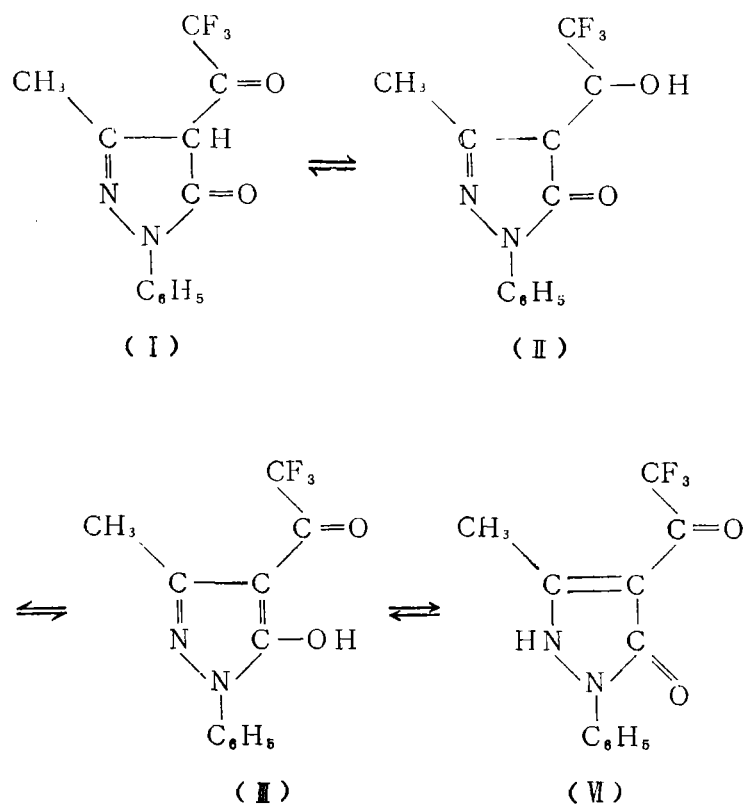
Fig. 1 Coordination figure of Eu

图2 $[\text{Eu}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 分子结构图Fig. 2 Molecular structure of $\text{Eu}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

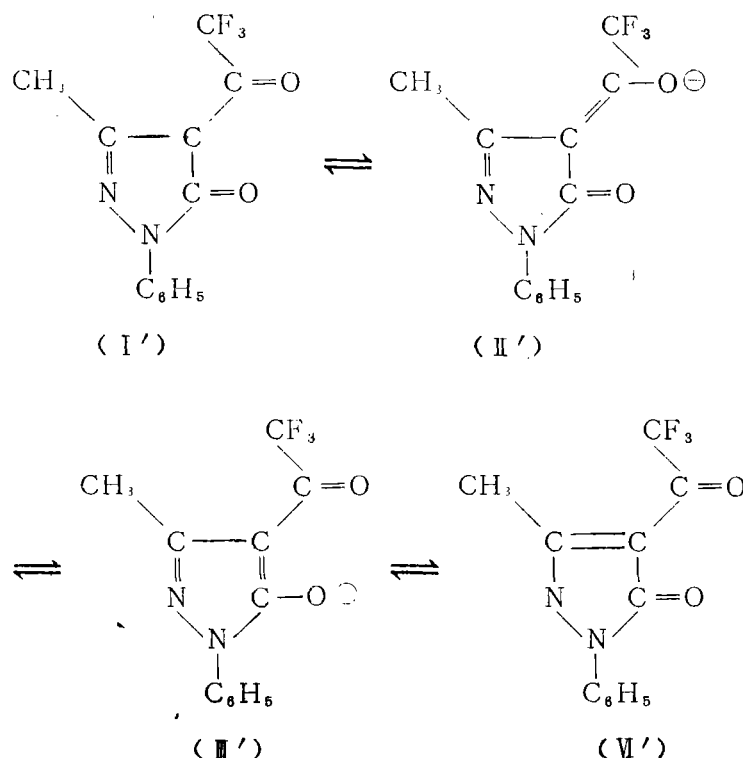
结构的描述和讨论

从图 1、表 2 可明显看出, Eu 与周围的 $O_{(1)} \sim O_{(8)}$ 形成八配位的畸变三角十二面体而言, 八个氧原子根据配位情况不同可分成二类^[4]。其中 $O_{(1)}$ 、 $O_{(2)}$ 、 $O_{(3)}$ 、 $O_{(6)}$ 属 A 类顶点。 $O_{(4)}$ 、 $O_{(5)}$ 、 $O_{(7)}$ 、 $O_{(8)}$ 属 B 类顶点。A、B 二类顶点不同之处在于: A 类顶点分别与三个 B 类顶点及另一个 A 类顶点相连。而 B 类顶点则分别与三个 A 类顶点及另二个 B 类顶点相连。因此八个配位氧原子不是完全等性的。在本结构中, 同属 A 类或 B 类顶点的氧原子与 Eu 的键长亦不尽相同。其中三个羧基的氧原子 $O_{(2)}$ 、 $O_{(4)}$ 、 $O_{(6)}$ 与 Eu 的距离大于另三个羧基的氧原子 $O_{(1)}$ 、 $O_{(3)}$ 、 $O_{(5)}$ 与 Eu 的距离。二个水分子的氧原子 $O_{(7)}$ 、 $O_{(8)}$ 情况又与它们不同。所以失去了三角十二面体所具有的 D_{2d} 的对称性。该三角十二面体的边长多数介于 $2.7 \sim 3.2 \text{ \AA}$ 之间, 其中四条 [$O_{(4)} - O_{(7)}$ 、 $O_{(4)} - O_{(8)}$ 、 $O_{(5)} - O_{(7)}$ 、 $O_{(5)} - O_{(8)}$] 边长较长, 在 $3.4 \sim 3.7 \text{ \AA}$ 之间。

我们知道, 螯合剂分子 HPMTFP 存在一系列共振体:



同样, PMTFP⁻也相应存在一系列共振体。



在这些共振体中, $O_{(1)}$ 、 $O_{(3)}$ 、 $O_{(5)}$ 所带负电荷比 $O_{(2)}$ 、 $O_{(4)}$ 、 $O_{(6)}$ 要多。与 Eu^{3+} 的配位更强些, 键长就相应更短些。这就是羰基的氧与 Eu 配位具有不等性的原因。

由于 PMTFP⁻ 共振体的存在, 应该所有原子都能通过大 π 键共轭而在同一平面上, 但从平面方程看出: 只有 $C_{(1)}$ 、 $C_{(2)}$ 、 $C_{(3)}$ 、 $C_{(4)}$ 、 $C_{(5)}$ 、 $N_{(1)}$ 、 $N_{(2)}$ 、 $O_{(1)}$ 、 $O_{(2)}$ 在同一平面上。 $C_{(6)}$ 高出该平面而苯环又与吡唑环成一定的角度。这是因为 $C_{(6)}$ 上的 $-CF_3$ 与 $C_{(3)}$ 上的 $-CH_3$ 基团彼此相距较近, 为了减小这种空间位阻, $C_{(6)}$ 原子只能翘起一点而不在该共轭平面上。此外, 在 $C_{(2)}$ 与周围三个原子 $C_{(1)}$ 、 $C_{(3)}$ 、 $C_{(5)}$ 所形成的立体角中, $\angle C_{(3)}C_{(2)}C_{(5)} = 136^\circ$, 明显大于另二个交角, 也是为了减小其相应的空间位阻。至于苯环和吡唑环不共平面, 是由于吡唑环中羰基的 $O_{(1)}$ 原子和苯环上 $C_{(6)}$ 所连接的 $H_{(6)}$ 原子相距较近, 为了减小其空间位阻, 只能使苯环和吡唑环扭开成一定的交角。对另二个 PMTFP⁻ 亦存在类似情况。三个吡唑环与环苯的交角分别为 11.3° 、 13.1° 和 31.0° 。

从平面数据了解到只有一个 PMTFP⁻ 能和 Eu^{3+} 形成共面螯合环。另二个 PMTFP⁻ 由于空间位阻效应不能和 Eu^{3+} 较好的共平面。但这三个螯合环中二个氧与 Eu^{3+} 所形成的键角差异不大, 分别为 71.1° 、 71.8° 和 72.1° 。三个 PMTFP⁻ 相应的键长键角也较接近, 所以我们在表 3 中仅列出其中一个 PMTFP⁻ 的键角值。

此外, 与Eu配位的二个水分子分别和吡唑环上的N₍₂₎、N₍₄₎、N₍₆₎形成分子间氢键(见表5)。这些氢键是连接分子形成晶体的主要键力。除了配位水外, 还有水分子O₍₉₎作为溶剂分子, 填充在晶胞的空隙。所以分子式为 [Eu(PMTFP)₃·(H₂O)₂]·H₂O。

表5 氢键数据
Table 5 Hydrogen Bond Data

hydrogen bond	bond length(Å)			bond angle(deg.)
X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	X-H...Y
O(7)-H1[O(7)]...N(2')	2.892	1.032	1.997	113.5
O(8)-H1[O(8)]...N(6')	2.818	0.989	1.871	159.2
O(8)-H2[O(8)]...N(4')	2.986	1.027	2.009	158.1
O(9)-H1[O(9)]...O(9')	2.813	0.941	2.123	129.2

参 考 文 献

- [1] 章惠农、俞濛、张华麟, 复旦学报, 23(2), 205(1984)。
- [2] 彭春霖, 分析化学, 3, 240(1975)。
- [3] Okafor, E.C., *Polyhedron* 2, 309(1983)。
- [4] Cotton, F.A. and Wilkinson, G. 著, 关实之等译, 高等无机化学, 人民教育出版社, 58(1980)。

CRYSTAL STRUCTURE OF Eu(III)-1-PHENYL-3-METHYL-4-TRIFLUOROACETYL-PYRAZOL-5-ONE

Zheng Peiju Wang Boyi Wu Jianhua

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai)

Zhang Huinong Zhang Hui Zhang Hualin

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

The crystal structure of [Eu(PMTFP)₃·(H₂O)₂]·H₂O was determined on an ENPAP-NONIUS CAD4 diffractometer with X-ray intensity data collected in 0° ≤ 2θ ≤ 46°. The space group is *P*2₁/*a* with *a* = 16.055(2), *b* = 16.016(3), *c* = 17.752(5) Å, β = 106.41(2)°, *Z* = 4. The structure was solved by Patterson method and refined with full-matrix least squares procedure to *R* = 0.046. Each Eu(III) ion is coordinated by eight oxygen atoms forming a distorted dodecahedron. The crystal is stabilized through intermolecular hydrogen bonds.

Keywords europium β-diketone crystal structure