三(1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5)二水合镱(Ⅲ)的晶体结构

齐玉兰 王奇光 杨汝栋

(兰州大学化学系,兰州 730000)

本文合成了 $Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$，并用X-射线单晶衍射法测定了晶体和分子的结构。配合物的晶体为单斜晶系，空间群为 $P2_1/n$，$a=24.498(3)$Å，$b=14.735(3)$Å，$c=14.888(5)$Å，$\beta=101.14(2)$Å，$V=5285.1$Å^3；$Z=4$。三个PMBP及两个水分子提供八个氧与镱配位形成四方反棱柱配位多面体。

关键词: 配合物 镧系 4-酰代吡唑酮

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5(简作HPMBP)与希土元素的配合物在分离、分析中已被广泛应用，但有关这些配合物结构的研究尚不多见，有关配合物的组成，文献报导也不一致[1-3]。我们研究 Ln^{3+}-HPMBP-α-亚硝基-β-萘酚(简作NN′)的三元配合物时[4]，发现当将 $Ln(PMBP)_3(NN')$ 在95%的乙醇溶液中多次重结晶，则中性配体(NN′)可以被水取代而得到相应的水合物，配合物的颜色由原来的紫黑色变为淡黄色。

本文研究了 $Yb(PMBP)_3\cdot 2H_2O$ 的晶体和分子结构。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

Yb_2O_3 99.9%(上海跃龙化工厂)，HPMBP分析纯(上海师范大学五七化工厂)，NN′化学纯(上海新中化学厂)，1106元素分析仪(意大利)，PCT-2型精密差热天平(北京光学仪器厂)，CAD4单晶衍射仪。

二. 配合物的合成及单晶培育

按文献[4]的方法合成 $Yb(PMBP)_3\cdot(NN')$，将所得紫黑色晶体溶于95%的乙醇中，经多次重结晶，直至生成的晶体由紫黑色变成淡黄色，将该晶体再溶于95%的乙醇中，所得透明溶液小心地自然蒸发约一月后析出棱柱形淡黄色单晶。元素分析结构与 $Yb(PMBP)_3\cdot 2H_2O$ 相符，测得值(%)：C59.36，H4.02，N8.05，Yb16.70。计算值(%)：C58.85，H4.01，N8.08，Yb16.63。热谱分析表明，配合物在119～155℃失去两分子水，320℃后配合物氧化分解。在336℃，459℃，497℃，528℃出现放热峰并伴随失重，最终产物为 Yb_2O_3。

三. 配合物的结构测定

选取0.5×0.3×0.3mm的晶体(粒)顶于测角头上，在CAD4单晶衍射仪上使用经石墨单色器的 Cu$K\alpha$ 幅射($\lambda=1.5417$Å)，先寻取25个峰，求得取向矩阵和晶胞常数。收集衍射谱的实验条件是 θ 范围$<65°$，可观察点标准为 $I>3.06(I)$，最大的HKL指标分别为28，17，17。每一小时做两个强度监测，每300个点进行两个方向监测，收到独立衍射点数目为9624个，

本文于1988年6月16日收到。

其中强度大于 3.0σ 的有 6778 个，由衍射点的消光规律唯一地确定该晶体的空间群为 $P2_1/n$.

将收集到的数据经还原和各种校正并舍弃 402 个系统消光点后写入 REFL·FOA 文件中的反射点数为 6376 个，Wilson 统计给出的整体温度因子 $B=3.832$,标度因子 $K=0.48$.

由直接法和 Patterson 函数平行导出重原子坐标参数，经四轮 Fourier 合成后得到全部非氢原子的位置，显示出 Yb 原子周围三个 PMBP 集团和两个水分子的配位分布状态．经三轮对角矩阵最小二乘修正后得 $R=||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|=0.094$，$R\omega=0.074$．重原子 Yb 和配位的八个氧为各向异性，其余所有原子为各向同性的温度因子.

结 果 与 讨 论

结构分析结果表明，配合物为单斜晶系，其空间群为 $P2_1/n$，晶胞参数为 $a=24.498(3)$ Å，$b=14.735(3)$Å，$c=14.888(5)$Å；$\beta=101.14(2)$Å，$V=5285.1$Å^3，$Z=4$，$D_{calc}=1.477$g/cm^3，$\mu_{(CuKa)}=38.1$cm^{-1}．配合物的分子结构及晶体结构如图 1 和图 2.

配合物分子中的非氢原子参数列于表 1，部分键长和键角及配位多面体中原子间的距离分别列于表 2、3 及 4 中.

由图 1 可知，在 $Yb(PMBP)_3\cdot 2H_2O$ 分子中每个 Yb^{3+}离子周围有八个氧原子配位，其中六个氧由三个 PMBP 的 β-二酮基提供，另外两个氧原子（O_4 和 O_5)则由两个水分子提供，Yb^{3+}的配位为八．从 Yb^{3+}到羰基氧的平均距离为 2.31Å，而从 Yb^{3+}到配位水的平均距离为 2.36Å，平均 Yb-O 键长为 2.32Å，这与 Yb^{3+}(r=0.985Å)及 O(r=1.35Å)二者有效离子半径之和(2.335Å)十分接近．含 Yb 的三个螯环骨架基本上为一平面，平均环内角和为 711.5°，与平面要求的 720° 相近．每个环均沿连接两个氧原子（O_{1A}-O_{2A}，O_{1B}-O_{2B}，O_{1C}-O_{2C})的连接线略有折迭，平均折迭角度为 20.6°.

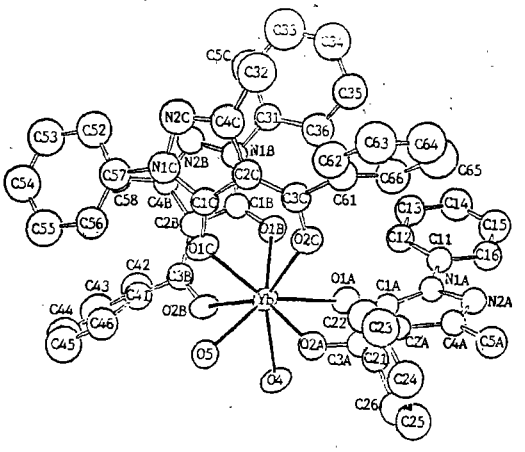

图 1　$Yb(PMBP)\cdot(H_2O)_2$ 的分子结构图

Fig.1　Molecular structure of $Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$

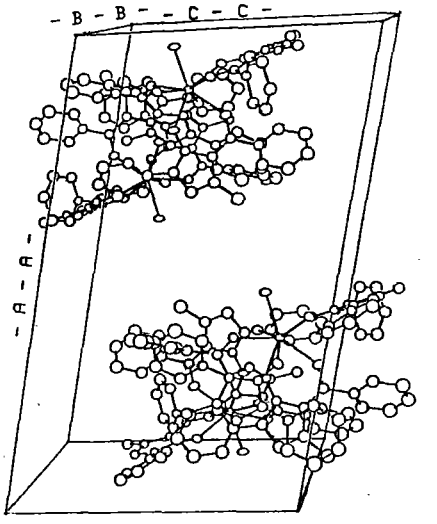

图 2　晶胞中分子的排布

Fig.2　Arrangement of molecules in the unit cell

表 1 原子参数

Table 1 Atomic Parameters and Estimated Standard Deviations

atom	x	y	z	B(Å^2)
Yb	0.63723(2)	0.02599(3)	0.83913(3)	3.017(8)
O1A	0.5872(3)	−0.0449(4)	0.9306(4)	3.5(1)
O1C	0.7240(3)	0.0472(5)	0.8115(5)	4.3(2)
O1B	0.6729(3)	−0.1163(4)	0.8588(5)	4.2(2)
O2B	0.6282(3)	−0.0377(5)	0.6908(4)	4.0(1)
O2A	0.6080(3)	0.1445(4)	0.9249(5)	3.8(1)
O2C	0.6956(3)	0.0380(5)	0.9824(5)	4.5(2)
O4	0.5425(2)	0.0426(5)	0.7658(5)	4.3(2)
O5	0.6354(3)	0.1566(5)	0.7492(5)	4.1(1)
N1B	0.7479(3)	−0.2060(6)	0.8387(5)	3.8(2)
N1A	0.5614(3)	−0.0762(5)	1.0693(5)	3.2(1)
N1C	0.8180(4)	0.0188(7)	0.8310(6)	5.1(2)
N2B	0.7717(3)	−0.2368(6)	0.7664(6)	4.0(2)
N2C	0.8640(4)	0.0018(7)	0.9016(7)	6.1(2)
N2A	0.5502(3)	−0.0290(6)	1.1468(5)	3.5(1)
C1A	0.5761(3)	−0.0179(6)	1.0069(6)	2.9(2)
C1B	0.7018(4)	−0.1538(7)	0.8074(6)	3.4(2)
C1C	0.7707(4)	0.0343(7)	0.8619(6)	3.8(2)
C2C	0.7858(4)	0.0299(8)	0.9591(7)	4.4(2)
C2B	0.6958(4)	−0.1510(7)	0.7120(7)	3.6(2)
C2A	0.5761(4)	0.0698(6)	1.0442(6)	2.9(2)
C3A	0.5958(4)	0.1468(6)	1.0025(6)	3.3(2)
C3C	0.7471(4)	0.0396(7)	1.0139(7)	4.2(2)
C3B	0.6549(4)	−0.0956(7)	0.6559(7)	3.8(2)

表 2 部分键长

Table 2 Bond Lengths(Å)

bond	lengths	bond	lengths	bond	lengths
Yb–O1A	2.258(7)	C1A–C2A	1.407(13)	C25–C26	1.41(2)
Yb–O1C	2.265(7)	C1B–C2B	1.400(14)	C31–C32	1.42(2)
Yb–O1B	2.269(6)	C1C–C2C	1.423(14)	C31–C36	1.40(2)
Yb–O2B	2.369(6)	C2C–C3C	1.37(2)	C32–C33	1.44(2)
Yb–O2A	2.355(7)	C2C–C4C	1.43(2)	C33–C34	1.33(3)
Yb–O2C	2.333(6)	C2B–C3B	1.428(13)	C34–C35	1.39(2)
Yb–O4	2.377(6)	C2B–C4B	1.441(14)	C35–C36	1.39(2)
Yb–O5	2.340(7)	C2A–C3A	1.421(13)	C41–C42	1.41(2)
O1A–C1A	1.281(11)	C2A–C4A	1.427(13)	C41–C46	1.39(2)
O1C–C1C	1.255(10)	C3A–C21	1.510(13)	C42–C43	1.47(2)
O1B–C1B	1.266(13)	C3C–C61	1.545(15)	C43–C44	1.34(2)
O2B–C3B	1.249(13)	C3B–C41	1.483(15)	C44–C45	1.35(2)
O2A–C3A	1.250(12)	C4B–C5B	1.50(2)	C45–C46	1.44(2)
O2C–C3C	1.258(11)	C4C–C5C	1.52(2)	C51–C52	1.43(2)
N1B–N2B	1.395(12)	C4A–C5A	1.519(15)	C51–C56	1.38(2)
N1B–C1B	1.371(12)	C11–C12	1.39(2)	C52–C53	1.43(2)
N1B–C31	1.429(12)	C11–C16	1.40(2)	C53–C54	1.35(2)
N1A–N2A	1.419(11)	C12–C13	1.40(2)	C54–C55	1.42(2)
N1A–C1A	1.364(12)	C13–C14	1.39(2)	C55–C56	1.43(2)
N1A–C11	1.416(12)	C14–C15	1.40(2)	C61–C62	1.38(2)
N1C–N2C	1.405(13)	C15–C16	1.41(2)	C61–C66	1.38(2)
N1C–C1C	1.346(14)	C21–C22	1.427(14)	C62–C63	1.41(2)
N1C–C51	1.437(15)	C21–C26	1.36(2)	C63–C64	1.33(2)
C2B–C4B	1.317(12)	C22–C23	1.43(2)	C64–C65	1.36(2)
N2C–C4C	1.33(2)	C23–C24	1.38(2)	C65–C66	1.48(2)
N2A–C4A	1.323(12)	C24–C25	1.41(2)		

$Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$ 的配位多面体构型可用 Hoard 及 Silverton [5] 关于选择配位多面体的方法来判定。已知八配位配合物最可能的两种配位多面体是三角十二面体的四方反棱柱。Hoard 等 [5] 用金属–配位原子键 M–A,M–B 分别于 4 轴的夹角–$\theta_A\theta_B$ 及配位多面体的边长 (a、b、m、g) 来表征三角十二面体。用三角面的边长 (l) 和四方面的边长 (s) 之比 (l/s) 及金属配位原子键与 8 轴间的夹角 (θ) 来表征四方反棱柱，并绘制了最合适的配位多面体参数 (见表 5)。对 $Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$ 按上述方法求得有关数据如表 5。

由表 5 可以看出，各参数与四方反棱柱多面体的最适合值几乎一致。因此 $Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$ 的配位多面体应是四方反棱柱 (图 3)。

图 3 中第一个四方平面中的 O_{2b}，O_5，O_{1c} 及 O_{2c} 距离最好的最小二乘平面的偏差不超过 0.003Å，第二个四方平面中的 O_{1A}，O_4，O_{2B} 及 O_{1B} 的偏差不超过 0.029Å，这两个平面间的二面角为 0.88°，基本上平行。其平面方程式为:

$$-0.5163x-0.8055y-0.2907z+1.19574=0 \quad (1);$$

$$-0.5194x-0.8088y-0.2759z+9.3204=0 \quad (2);$$

表 3　部分键角

Table 3　Bond Angles(Degree)

bond angles	degree	bond angles	degree
O1A–Yb–O1C	144.3(2)	O1B–Yb–O2A	140.0(2)
O1A–Yb–O1B	74.7(2)	O1B–Yb–O2C	78.4(2)
O1A–Yb–O2B	114.5(2)	O1B–Yb–O4	118.1(2)
O1A–Yb–O2A	76.0(2)	O1B–Yb–O5	142.9(3)
O1A–Yb–O2C	78.0(2)	O2B–Yb–O2A	144.6(2)
O1A–Yb–O4	74.3(2)	O2B–Yb–O2C	144.3(2)
O1A–Yb–O5	140.6(2)	O2B–Yb–O4	72.9(2)
O1C–Yb–O1B	78.4(3)	O2B–Yb–O5	78.7(2)
O1C–Yb–O2B	78.9(2)	O2A–Yb–O2C	69.2(2)
O1C–Yb–O2A	113.0(2)	O2A–Yb–O4	78.5(2)
O1C–Yb–O2C	74.0(3)	O2A–Yb–O5	74.1(2)
O1C–Yb–O4	140.3(3)	O2C–Yb–O4	141.5(3)
O1C–Yb–O5	72.4(2)	O2C–Yb–O5	113.7(2)
O1B–Yb–O2B	73.6(2)	O4–Yb–O5	75.2(2)
O1A–Yb–O2A	76.0(2)	O1B–Yb–O2B	73.6(2)
O1C–Yb–O2C	74.0(3)	O1A–C1A–C2A	130.6(8)
O1B–C1B–C2B	129.6(9)	O1C–C1C–C2C	130.0(1)
O2A–C3A–C2A	123.0(9)	O2B–C3B–C2B	120.8(9)
O2C–C3C–C2C	122.3(9)	C1A–C2A–C3A	122.4(9)
C1B–C2B–C3B	122.3(9)	C1C–C2C–C3C	121.7(9)
Yb–O1A–C1A	128.6(8)	Yb–O1B–C1B	124.9(8)
Yb–O1C–C1C	130.5(8)	Yb–O2A–C3A	132.4(8)
Yb–O2B–C3B	134.2(6)	Yb–O2C–C3C	137.6(7)

表 4　配位多面体中原子间的距离

Table 4　Dimension of Coordination Polyhedron

	dimension Å		
O1A–O1B	2.76	O1A–O1C	4.34
O1A–O2A	2.84	O1A–O2B	3.90
O1A–O2C	2.90	O1A–O4	2.81
O2A–O2B	4.52	O2A–O2C	2.67
O2A–O5	2.84	O1B–O2B	2.78
O1B–O2C	2.91	O1B–O4	3.99
O2B–O4	2.82	O2B–O5	2.99
O1C–O1B	2.87	O1C–O2C	2.76
O1C–O2A	3.86	O1C–O2B	2.99
O1C–O4	4.38	O1C–O5	2.72
O2C–O5	3.91	O2A–O4	3.01
O4–O5	2.88		

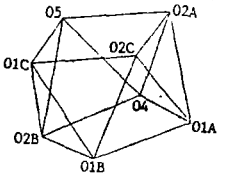

图 3　镱与八个配位氧形成的配位多面体

Fig.3　Polyhedron formed by the eight oxygens bonded to ytterbium

表 5　$Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$ 配位多面体的形状参数

Table 5　Average Polyhedron Shape Parameter for $Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$

dodecahedron			square antiprism		
parameter	determination value*	optimum value**	parameter	determination value*	optimum value**
a	1.27	1.17	l	1.258	1.258
m	1.18	1.17	s	1.193	1.190
g	1.23	1.24	l/s	1.054	1.057
b	1.48	1.48	θ	57.4°	57.3°
θ_A	39.3°	35.2°			
θ_B	71.2°	73.5°			
M–A/MB	1.01	1.03			

* regularized average value by Yb–O average bond lengths

** reference [5]

$Yb(PMBP)_3(H_2O)_2$ 中三个 PMBP 阴离子分别通过 O_{1A}–O_{2A}，O_{1B}–O_{2B} 及 O_{1C}–O_{2C} 与中心离子 Yb^{3+}螯合成环，两个水分子分别通过 O_4 和 O_5 与 Yb^{3+}配位。与具有同样配位多面体的

$La(acac)_3(H_2O)_2$[6] (acac–乙酰丙酮阴离子)及 $Ho(dpm)_3(4\text{-pic})_2$[7] (4–pic–4 皮考啉，dmp–2.2,6.6–四甲基庚烷–3.5–二酮阴离子)相比，前者的一个四方平面上有两个 acac 螯环，另一平面有一个螯环，余下的两个配位点由两分子水占据。后者中的两个四方平面分别各由一个 dpm 成环。第三个 dpm 则联接两个平面的配位点而成环，这一点与本文结果一致。但不同的是两个 4–pic 分子分别位于第三个 dpm 环的两侧，而本文中的两个 H_2O 分子都位于第三个 PMBP 环的同一侧。

参 考 文 献

[1] Ефимов,и.л., и др. *Ж.А.Х.*, **28**, 267(1973).

[2] 陈滇等,应用化学, **1**, 15(1984).

[3] Okafor, E.C., *Polyhedron*, **2**, 309(1983).

[4] Yulan Qi et al., XXV International Conference on Coordination Chemistry, p.589,(1987).

[5] Hoard, J.L., et al., *Inorg. Chem.*, **2**, 235(1963).

[6] Cunningham, J.A., et al. *Inorg. Chem.*, **6**, 499(1967).

[7] Phillips, Ⅱ, T., et al., *Inorg. Chem.*, **7**, 2295(1968).

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF YTTERBIUM 1–PHENYL–3–METHYL–4–BENZOYL–5–PYRAZOLONATE DIHYDRATE

Qi Yulan Wang Qiguang Yang Rudong

(*Departmant of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou* 730000)

In this paper, the title coordination compound was synthesized, the crystal and molecular structure have been determined by single crystal X–ray diffraction analysis. The crystal is monoclinic with space group $P2_1/n$. The unit cell parameters are: $a=24.498(3)$Å, $b=14.735(3)$Å, $c=14.888(5)$Å, $\beta=101.14(2)°$, $V=5285$Å^3, $Z=4$. Each Ytterbium ion is surrounded by eight oxygen atoms, contributed by three PMBP and two water molecules, arranged at the vertexes of a square antiprism.

Keywords: **coordination compound** **lanthanide** **4–acetyl pyrazolone**