

钆、铽、铒、镱的乙酰丙酮三水络合物的晶体结构和分子结构

申 成 樊玉国 刘国发 王宇天 吕品喆

(吉林大学理论化学研究所)

报导了用 X 射线衍射法测定的钆、铽、铒、镱的四种乙酰丙酮三水络合物的晶体结构。确定了它们的晶体学参数与原子在晶胞中的分数坐标。讨论了晶体结构与分子结构的特征。

稀土金属离子与乙酰丙酮络合,可形成一水、二水和三水络合物。其中三水络合物的晶体结构研究,迄今仅见到 Y、Nd、Eu、Ho 金属离子的络合物有文献报导^[1-4]。

我们测定了钆、铽、铒、镱的乙酰丙酮三水络合物 $M-L [Gd(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O, Tb(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O, Er(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O, Tm(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O]$ 的晶体结构,对其空间构型和成键情况作了讨论,为研究稀土金属有机络合物的结构与性能的关系,提供了必要的实验依据。

实 验

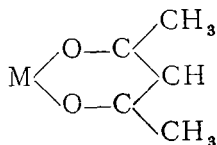
络合物 $M-L$ 用文献^[5]的方法合成,得到粉末样品,其单晶由 60% 乙醇水溶液重结晶制得。晶体的 X 射线衍射数据是在 Nicolet XRD R3 系列四圆衍射仪上收集的。 $Cu K\alpha$ 辐射($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$),石墨单色器, $\theta/2\theta$ 方式变速扫描, $0^\circ < 2\theta < 100^\circ$, 设两条参考反射,每 46 个反射为一个监测周期,得到可观测反射数为: $Gd-L$, 1666 个; $Tb-L$, 1581 个; $Er-L$, 1839 个; $Tm-L$, 1697 个。晶体学参数见表 1。

表 1 晶 体 学 参 数

参 数	Gd-L	Tb-L	Er-L	Tm-L
晶 系	单 斜	单 斜	单 斜	单 斜
空 间 群	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a(\text{\AA})$	11.253(4)	11.228(2)	11.223(2)	11.210(4)
$b(\text{\AA})$	21.934(9)	21.882(9)	21.798(6)	21.758(9)
$c(\text{\AA})$	8.337(2)	8.342(2)	8.343(2)	8.357(3)
$\beta(\text{度})$	100.24(2)	100.36(2)	100.57(2)	100.67(3)
$V(\text{\AA}^3)$	2021.65	2016.21	2006.35	2003.16
$F(000)$	1000	1004	1016	1020
Z	4	4	4	4

结构的测定

X 光衍射数据经 LP 校正以及经验吸收校正。使用 SHELXTL 程序系统, 先由 Patterson 函数法导出稀土金属原子坐标, 后经 Fourier 函数计算, 得到全部非氢原子位置, 确定了晶体的初始结构模型, 经块矩阵最小二乘法修正, 转入各向异性温度因子后, 以乙酰丙酮环



的模型按理论投入所有碳原子周围的氢原子坐标, 最后的一致性因子 ($R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$) 依次为: $R(\text{Gd}-\text{L}) = 0.0988$, $R(\text{Tb}-\text{L}) = 0.0851$, $R(\text{Er}-\text{L}) = 0.0589$, $R(\text{Tm}-\text{L}) = 0.0838$.

非氢原子坐标、原子间键长、键角见表2、3和4。络合物分子的原子排列见图1。全部计算工作均是在Eclipse S/250 计算机上完成的。

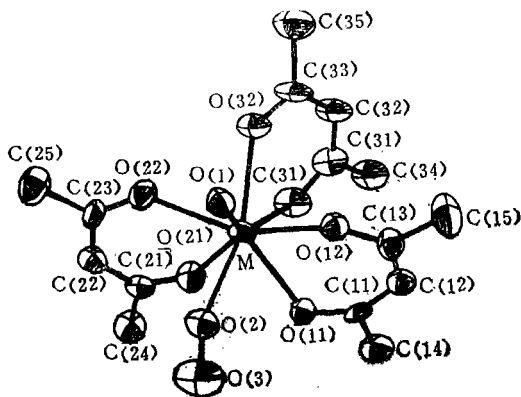


图1 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分子结构在 (001) 面上的投影

结构的描述和讨论

晶体结构的测定结果表明, 钆、铽、镱、铈的乙酰丙酮三水络合物是同构的。在这四种络合物分子中, 每一个中心稀土金属离子是八配位的, 它与八个氧原子成配位键, 这八个氧原子分属于三个乙酰丙酮和二个配位水。余下的一个未成配位键的水分子 $\text{O}(3)$ 与一个配位水 $\text{O}(2)$ 以氢键相联。以 $\text{Er}-\text{L}$ 为例, $\text{O}(2)-\text{O}(3)$ 键长为 2.807 \AA 。同时, 这个 $\text{O}(3)$ 又与另一个络合物分子中的非配位水 $\text{O}(3)'$ 以中心对称的关系以氢键相联, 距离为 2.797 \AA 。而这个非配位水 $\text{O}(3)'$ 又与另一个配位水 $\text{O}(2)'$ 以氢键相联, 形成 $\text{M}-\text{O}(2)-\text{O}(3)-\text{O}(3)'-\text{O}(2)'\text{---M}'$ 链的分子对。分子对里的所有原子间是中心对称的。 $\text{O}(3)-\text{O}(3)'$ 之间的氢键由于中心对称的约束, 氢原子的位置是无序的。

各个乙酰丙酮环基本上处在一个平面上, 其内角和平均是 710.9° , 与平面性要求的 720° 可相比较。但每个环都以二个氧原子的连线为折痕稍有折起。 $\text{O}(31)-\text{O}(32)$ 环折起偏向着 $\text{O}(11)-\text{O}(12)$ 环, 偏离开 $\text{O}(21)-\text{O}(22)$ 环; 而 $\text{O}(11)-\text{O}(12)$ 环折起偏离开配位水 $\text{O}(1)-\text{O}(2)$; $\text{O}(21)-\text{O}(22)$ 环折起偏向着配位水 $\text{O}(1)-\text{O}(2)$ 。

由中心稀土金属离子周围的八个配位氧原子形成的多面体是扭曲的四方棱柱。以 $\text{Er}-\text{L}$ 为例 (图2), 二个四方顶面分别为 $\text{O}(1)-\text{O}(2)-\text{O}(11)-\text{O}(12)$ 面和 $\text{O}(22)-\text{O}(21)-\text{O}(31)-\text{O}(32)$ 面。这种扭曲符合配位体斥力能最小化和原子密堆积的原则,

表2 非氢原子坐标 ($\times 10^4$)

晶体 原子	Gd-L			Tb-L			Er-L			Tm-L		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
M	2305(1)	297(1)	3814(2)	2309(1)	296(1)	3815(2)	2315(1)	294(1)	3822(1)	2320(1)	294(1)	3827(1)
O(1)	1243(16)	232(8)	6149(19)	1194(13)	324(8)	6140(17)	1254(8)	306(6)	6108(11)	1250(12)	317(7)	6099(17)
O(2)	3636(15)	-86(8)	6221(21)	3645(13)	-79(8)	6194(17)	3637(8)	-65(5)	6147(10)	3645(13)	-72(7)	6146(18)
O(3)	3786(18)	130(12)	-509(25)	3761(15)	139(9)	9508(20)	3770(9)	123(6)	9504(12)	1249(16)	5113(9)	5482(20)
O(11)	4211(15)	801(8)	3696(22)	4212(14)	789(7)	3682(19)	4196(8)	786(4)	3714(10)	4217(12)	797(8)	3724(16)
O(12)	2155(16)	1251(9)	4776(24)	2205(15)	1266(8)	4762(21)	2178(8)	1273(4)	4746(11)	2132(15)	1252(8)	4721(18)
O(21)	3417(17)	-437(8)	2698(23)	3441(14)	-427(7)	2696(19)	3449(8)	-413(5)	2695(11)	3419(13)	-420(5)	2741(17)
O(22)	1368(14)	-654(7)	3888(24)	1347(12)	-655(6)	3856(19)	1329(8)	-654(4)	3857(11)	1356(11)	-610(6)	3981(17)
O(31)	2246(19)	706(13)	1195(23)	2235(15)	718(10)	1228(18)	2262(9)	711(5)	1258(11)	2246(14)	701(8)	1290(17)
O(32)	251(17)	523(9)	2676(23)	235(13)	529(8)	2655(21)	271(8)	517(5)	2708(11)	279(12)	509(7)	2727(18)
C(11)	4363(23)	1361(11)	3434(33)	4394(19)	1347(11)	3431(27)	4399(10)	1340(6)	3423(14)	4351(20)	1360(9)	3363(23)
C(12)	3704(26)	1842(15)	3747(35)	3721(20)	1838(12)	3742(29)	3677(12)	1836(7)	3744(17)	3693(19)	1836(11)	3783(26)
C(13)	2651(31)	1801(13)	4495(37)	2692(27)	1787(11)	4498(30)	2669(13)	1787(6)	4473(16)	2660(22)	1793(10)	4495(27)
C(14)	5461(28)	1476(15)	2559(42)	5543(21)	1505(17)	2622(36)	5484(13)	1478(9)	2625(21)	5455(20)	1488(13)	2585(33)
C(15)	2098(41)	2372(15)	4982(60)	2140(32)	2356(13)	4962(51)	2077(18)	2351(7)	4997(26)	2058(29)	2361(11)	5004(43)
C(21)	3540(22)	-1004(12)	2781(31)	3550(19)	-992(11)	2794(23)	3560(11)	-991(7)	2771(15)	3597(16)	-950(10)	2789(20)
C(22)	2736(22)	-1382(12)	3346(36)	2777(20)	-1401(11)	3339(30)	2744(12)	-1382(7)	3334(17)	2740(22)	-1377(11)	3312(28)
C(23)	1652(25)	-1235(11)	3826(34)	1695(30)	-1218(10)	3812(31)	1661(13)	-1201(7)	3781(17)	1616(24)	-1194(11)	3735(28)
C(24)	4650(29)	-1290(13)	2255(44)	4672(23)	-1288(14)	2258(37)	4653(14)	-1255(8)	2201(20)	4676(21)	-1235(12)	2223(29)
C(25)	822(33)	-1696(16)	4255(46)	825(29)	-1709(12)	4227(38)	848(15)	-1680(8)	4269(22)	767(29)	-1658(13)	4291(36)
C(31)	1545(31)	1148(14)	445(36)	1574(22)	1154(13)	513(31)	1540(14)	1143(8)	527(17)	1617(22)	1125(12)	539(29)
C(32)	324(27)	1262(18)	676(43)	356(23)	1290(14)	660(34)	339(13)	1269(8)	711(19)	418(23)	1262(13)	722(27)
C(33)	-236(28)	924(17)	1674(38)	-253(23)	909(15)	1596(35)	-212(12)	911(8)	1695(17)	-210(20)	912(12)	1752(33)
C(34)	2066(32)	1514(18)	-778(48)	2111(30)	1524(15)	-704(36)	2127(17)	1528(10)	-709(22)	2128(28)	1530(17)	-687(34)
C(35)	-1641(26)	990(18)	1400(44)	-1612(25)	991(20)	1447(42)	-1570(15)	1006(10)	1535(24)	-1550(22)	1004(16)	1531(31)

表8 原子间键长(Å)

晶 体 键 长	Gd-L	Tb-L	Er-L	Tm-L
M-O(1)	2.46(2)	2.49(2)	2.43(1)	2.43(2)
M-O(2)	2.43(2)	2.40(1)	2.35(1)	2.35(1)
M-O(11)	2.43(2)	2.41(2)	2.39(1)	2.41(2)
M-O(12)	2.26(2)	2.27(2)	2.28(1)	2.24(2)
M-O(21)	2.33(2)	2.32(2)	2.31(1)	2.27(1)
M-O(22)	2.34(2)	2.34(2)	2.35(1)	2.26(1)
M-O(31)	2.35(2)	2.33(2)	2.32(1)	2.28(2)
M-O(32)	2.39(2)	2.41(2)	2.36(1)	2.35(1)
O(11)-C(11)	1.27(3)	1.26(3)	1.26(2)	1.28(3)
O(12)-C(13)	1.37(4)	1.30(3)	1.28(2)	1.35(3)
O(21)-C(21)	1.25(3)	1.25(3)	1.27(2)	1.17(3)
O(22)-C(23)	1.32(3)	1.30(3)	1.26(2)	1.33(3)
O(31)-C(31)	1.33(4)	1.29(3)	1.32(2)	1.24(3)
O(32)-C(33)	1.27(4)	1.27(3)	1.26(2)	1.25(3)
C(11)-C(12)	1.34(4)	1.37(3)	1.41(2)	1.36(3)
C(11)-C(14)	1.56(5)	1.60(4)	1.52(2)	1.53(4)
C(12)-C(13)	1.44(5)	1.42(4)	1.39(2)	1.40(4)
C(13)-C(15)	1.49(5)	1.47(4)	1.49(2)	1.51(4)
C(21)-C(22)	1.37(4)	1.38(3)	1.40(2)	1.46(3)
C(21)-C(24)	1.53(4)	1.55(4)	1.51(2)	1.51(3)
C(22)-C(23)	1.37(4)	1.40(4)	1.39(2)	1.43(4)
C(23)-C(25)	1.46(5)	1.53(4)	1.49(2)	1.49(4)
C(31)-C(32)	1.44(5)	1.43(4)	1.36(2)	1.40(4)
C(31)-C(34)	1.50(5)	1.51(4)	1.57(3)	1.57(4)
C(32)-C(33)	1.35(5)	1.40(4)	1.39(2)	1.43(4)
C(33)-C(35)	1.56(4)	1.52(4)	1.52(2)	1.49(3)
C-H	0.96	0.96	0.96	0.96
O(2)-O(3)	2.74	2.79	2.81	2.83
O(3)-O(3)'	2.77	2.82	2.79	2.81

有利于晶体结构的稳定。

在乙酰丙酮环上的二个氧原子与三个碳原子之间的 C—O 键和 C—C 键键长都介于单键与双键键长之间, 没有明显的共价单键和双键之分, 表明有共轭效应的产生, 亦有利于晶体结构的稳定。

在这四种络合物中, Gd、Tb、Er、Tm 原子和它周围的配位体的平均键长依次为, 2.37 Å、2.37 Å、2.35 Å、2.32 Å, 这和镧系收缩理论预期的结果是一致的。

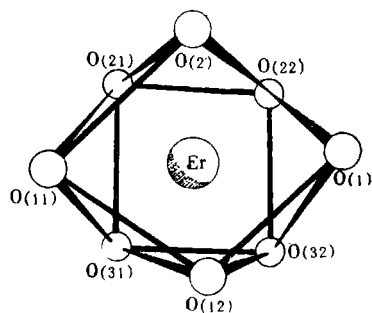


图2 稀土金属离子的八个配位氧原子形成的多面体

表4 原子间键角(度)

晶 体 键 角	Gd-L	Tb-L	Er-L	Tm-L
O(1)-M-O(2)	70.7(6)	72.1(5)	71.4(3)	72.0(5)
O(11)-M-O(12)	73.4(6)	72.6(6)	73.0(3)	74.2(6)
O(21)-M-O(22)	70.8(6)	71.9(5)	73.4(3)	74.2(5)
O(31)-M-O(32)	71.7(7)	71.0(6)	72.4(3)	72.2(5)
M-O(11)-C(11)	126.6(16)	127.7(14)	129.1(8)	126.0(13)
M-O(12)-C(13)	134.3(19)	135.2(17)	134.4(9)	134.1(15)
M-O(21)-C(21)	136.5(18)	134.7(15)	134.5(9)	139.6(14)
M-O(22)-C(23)	138.3(16)	134.5(17)	133.7(9)	134.6(15)
M-O(31)-C(31)	129.1(20)	130.0(16)	128.1(9)	130.3(16)
M-O(32)-C(33)	132.8(19)	133.3(16)	132.3(9)	132.2(15)
O(11)-C(11)-C(12)	129.4(27)	128.2(22)	124.7(12)	125.3(21)
O(12)-C(13)-C(12)	121.6(27)	123.1(23)	123.3(13)	122.5(21)
O(21)-C(21)-C(22)	123.2(25)	127.3(22)	124.2(13)	121.3(19)
O(22)-C(23)-C(22)	118.0(24)	124.1(25)	124.4(13)	122.4(22)
O(31)-C(31)-C(32)	124.1(30)	126.7(25)	127.6(15)	126.2(24)
O(32)-C(33)-C(32)	126.4(29)	125.9(23)	125.7(12)	124.0(21)
C(11)-C(12)-C(13)	124.1(28)	123.1(23)	125.0(13)	126.3(21)
C(21)-C(22)-C(23)	128.7(24)	122.5(22)	125.1(14)	123.8(21)
C(31)-C(32)-C(33)	123.1(31)	119.7(26)	121.8(15)	121.4(23)
O(11)-C(11)-C(14)	112.3(23)	116.5(22)	117.5(12)	114.6(19)
O(12)-C(13)-C(15)	119.6(32)	119.1(28)	116.4(14)	116.5(23)
O(21)-C(21)-C(24)	118.7(24)	118.1(21)	116.2(13)	122.4(20)
O(22)-C(23)-C(25)	119.3(27)	116.9(27)	116.7(13)	116.0(23)
O(31)-C(31)-C(34)	116.1(30)	116.3(24)	113.0(14)	119.4(23)
O(32)-C(33)-C(35)	117.8(24)	116.0(27)	117.0(14)	119.0(24)
C(14)-C(11)-C(12)	118.2(25)	115.3(23)	117.8(13)	119.6(20)
C(15)-C(13)-C(12)	118.8(30)	117.7(24)	120.3(14)	120.9(22)
C(24)-C(21)-C(22)	118.2(23)	114.6(21)	119.6(13)	116.2(20)
C(25)-C(23)-C(22)	122.7(25)	119.0(22)	118.8(13)	120.8(23)
C(34)-C(31)-C(32)	119.7(29)	116.9(24)	119.4(15)	114.2(22)
C(35)-C(33)-C(32)	115.4(29)	117.9(27)	117.3(14)	116.8(23)

参 考 文 献

- [1] J. A. Cunningham, *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 6, 499 (1967).
- [2] L. A. Aslanov, *et al.*, *Zh. Strukt. Khim.*, 8 (6), 1106 (1967).
- [3] L. A. Aslanov, *et al.*, *Zh. Strukt. Khim.*, 10 (2), 285 (1969).
- [4] A. I. Byrke, *et al.*, *Zh. Strukt. Khim.*, 9 (2), 331 (1968).
- [5] J. G. Stites, *et al.*, *J. A. C. S.*, 70, 3142 (1948).

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF GADOLINIUM, TERBIUM, ERBIUM AND THULIUM ACETYLACETONATE TRIHYDRATE

Shen Cheng, Fan Yuguo, Liu Guofa, Wang Yutian and Lu Pinzhe

(*The Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun*)

ABSTRACT

This paper deals with the crystal structures of Gadolinium, Terbium, Erbium and Thulium acetylacetonate trihydrate $M-L[Gd(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O, Tb(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O, Er(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O, Tm(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O]$ which have been determined by X-ray diffraction method. All of them are isomorphous, monoclinic, $p2_1/n$, space group and $z=4$, with dimensions Gd-L, $a=11.235(4)$, $b=21.934(9)$, $c=8.337(2)$ Å, $\beta=100.24(2)^\circ$; Tb-L, $a=11.228(3)$, $b=21.882(9)$, $c=8.342(2)$ Å, $\beta=100.36(2)^\circ$; Er-L, $a=11.223(2)$, $b=21.798(6)$, $c=8.343(2)$ Å, $\beta=100.57(2)^\circ$; Tm-L, $a=11.210(4)$, $b=21.758(9)$, $c=8.357(3)$ Å, $\beta=100.67(3)^\circ$. The structures were solved by Patterson and Fourier techniques and refined by block least-squares to conventional factors $R(Gd-L)=0.0988$, $R(Tb-L)=0.0851$, $R(Er-L)=0.0589$ and $R(Tm-L)=0.0838$ ($R=\sum|F_o-F_c|/\sum F_o$).

The results of the determinations of the crystal structures show that the rare earth metal ion in the four complex molecules is eight-coordinates, being bounded to three acetylacetonate rings and two water molecules. Third uncoordinated water links a coordinated water by hydrogen bond. This uncoordinated water also links to another uncoordinated water of another complex molecule by hydrogen bond, related by a center of symmetry. The molecules are thus connected in pairs. The coordination polyhedron about the rare earth metal ion is a distorted square antiprism.