

①751-755

第6期
1999年11月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 6
Nov., 1999

[C₅H₄C(CH₃)(C₃H₇)CH₂CH=CH₂]NdMg₂(μ₃-OH)
(μ₃-Cl)(μ₂-Cl)₃(THF)₄Cl 的合成和晶体结构分析

林进 王昭煜*

(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

王宏根

(南开大学中心实验室, 天津 300071)

0614.33

用X-射线衍射法测定了[C₅H₄C(CH₃)(C₃H₇)CH₂CH=CH₂]NdMg₂(μ₃-OH)(μ₃-Cl)(μ₂-Cl)₃(THF)₄Cl的晶体结构。它属三斜晶系,空间群为P $\bar{1}$, a=12.698(3), b=13.616(3), c=13.712(3) Å, α=68.91(3), β=84.34(3), γ=63.07(3)°, V=1966(1) Å³, M_r=849.74, D_x=1.412 g·cm⁻³, μ=1.7297 mm⁻¹, F(000)=840, Z=2, R=0.073, wR=0.086(I≥3σ(I))。分子中Nd(III)原子的配位数为八,形成一个严重扭曲的八面体结构。两个Mg原子的配位情况相似,它们的配位数都是六,构成两个扭曲的八面体。这三个八面体通过三个共用平面联接。

关键词: 烯基环戊二烯基 稀土有机配合物 晶体结构 分析
分类号: O627

稀土

配合物

众所周知,稀土有机配合物最显著的特征是对空气和湿气十分敏感。稀土有机配合物的水解现象是常见的,一般发生在制备、分离和用X-射线表征配合物结构等操作过程中,并且通常认为水解产物是氢氧化物。但有关稀土有机配合物的部分水解产物的晶体结构报道不多^[1~3]。部分水解的条件是低温和溶剂中存在着极少量的水。作者在培养烯基环戊二烯基稀土二氯化物的晶体时得到了部分水解的配合物[C₅H₄C(CH₃)(C₃H₇)CH₂CH=CH₂]NdMg₂(μ₃-OH)(μ₃-Cl)(μ₂-Cl)₃(THF)₄Cl的晶体。本文报道该配合物的晶体结构。

1 实验

1.1 单晶的制备

在室温搅拌下,1-甲基-1-丙基-3-丁烯基环戊二烯基氯化镁与等摩尔的无水NdCl₃在THF中反应12h,离心沉降,溶液浓缩后加入适量正己烷则有固体沉淀,固体在THF和正己烷混合液中重结晶得浅蓝色透明晶体,产率32%。元素分析结果(C₂₉H₅₂Cl₅Mg₂O₅Nd): C 40.86, H 6.07;计算值: C 40.95, H 6.12。

1.2 X-射线衍射测定

收稿日期:1999-01-03。 收修改稿日期:1999-03-19。

河北省自然科学基金资助课题(No 295108)。

* 通讯联系人。

第一作者:林进,男,34岁,讲师,研究方向:稀土金属有机化合物的合成、结构及反应性质。

取 0.20 mm × 0.40 mm × 0.40 mm 的单晶,于装有石墨单色器的 ENRAF-NONIUS CAD4 四圆衍射仪上,用 MoK α 辐射($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)和 $\omega/2\theta$ 扫描方式在 $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内收集 6104 个独立衍射点,将其中 4751 个可观察数据($I \geq 3\sigma(I)$)用于结构修正,所得数据经 LP 因子和 DIFABS 吸收校正, $T_{\min}=0.897$, $T_{\max}=1.109$ 。结构由直接法(Siemens SHELXTL-PC)解出,从 E 图确定了 Nd 原子的坐标,随后用数轮差值 Fourier 合成陆续确定了其余非氢原子的坐标。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法结构修正,最终结果为 $R=0.073$, $wR=0.086$, $w=1/(\sigma^2(F)+0.0001F^2)$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.444$, $S=1.66$ 。最后一轮差值电子密度图上最高峰为 1.66 e/\AA^3 (距 Nd(1)0.95 \AA)。全部计算均用 SHELEX-PC 程序系统在 Pentium MMX/166 计算机上进行。

2 结果与讨论

晶体的原子坐标及等效各向同性热参数、主要的键长、键角列于表 1、2、3 中,分子结构图见图 1。

表 1 晶体的原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	$U(\text{eq})$	atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Nd(1)	1195(1)	3516(1)	3140(1)	42(1)	C(15)	395(7)	3148(8)	1556(7)	70(1)
Mg(1)	3491(3)	3604(3)	4265(3)	45(1)	O(21)	3531(6)	3478(6)	5787(5)	59(1)
Mg(2)	1695(3)	5887(3)	2470(3)	44(1)	C(22)	3708(9)	4242(9)	6173(8)	106(1)
Cl(1)	-458(3)	3963(2)	4507(3)	70(1)	C(23)	3602(9)	3924(9)	7233(8)	107(1)
Cl(2)	-3302(2)	3811(3)	2304(2)	54(1)	C(24)	3031(10)	3191(10)	7445(9)	124(1)
Cl(3)	3309(3)	1647(3)	4681(3)	65(1)	C(25)	2916(9)	2973(9)	6558(8)	101(1)
Cl(4)	3362(2)	5511(2)	3449(2)	54(1)	O(31)	761(5)	7469(6)	2662(6)	62(1)
Cl(5)	291(3)	5781(3)	1649(2)	65(1)	C(32)	1119(8)	8030(8)	3160(9)	86(1)
O(1)	1574(4)	4664(5)	3807(4)	38(1)	C(33)	93(9)	8992(9)	3275(10)	117(1)
C(1)	2548(8)	1944(8)	1115(7)	65(1)	C(34)	-875(9)	8843(9)	3057(10)	119(1)
C(2)	3714(8)	1246(9)	1765(9)	79(1)	C(35)	-484(8)	7930(9)	2691(9)	96(1)
C(3)	4856(9)	805(10)	1257(10)	104(1)	O(41)	2394(6)	6688(7)	1023(5)	70(1)
C(4)	5870(10)	407(10)	1741(10)	123(1)	C(42)	2548(8)	6374(9)	688(8)	95(1)
C(5)	2302(9)	1331(9)	486(8)	84(1)	C(43)	3497(10)	6471(11)	-348(9)	159(1)
C(6)	2273(10)	196(9)	1121(9)	106(1)	C(44)	2341(9)	7351(10)	-764(9)	124(1)
C(7)	3113(11)	-824(11)	1117(11)	142(1)	C(45)	1679(9)	7322(10)	87(8)	136(1)
C(8)	2489(9)	3100(9)	298(8)	81(1)	O(51)	5302(5)	2576(6)	4392(6)	66(1)
C(11)	1554(7)	2209(8)	1854(7)	60(1)	C(52)	5943(9)	1396(9)	4510(11)	142(1)
C(12)	1536(7)	1465(7)	2876(7)	61(1)	C(53)	7064(9)	1210(10)	4170(1)	154(1)
C(13)	380(7)	1954(8)	3224(8)	82(1)	C(54)	7268(9)	2002(10)	4473(10)	138(1)
C(14)	-297(7)	2967(8)	2410(7)	82(1)	C(55)	6183(9)	2744(10)	4706(10)	153(1)

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j$$

表 2 晶体的主要键长
 Table 2 Selected Bond Lengths (Å)

bond	dist.	bond	dist.	bond	dist.
Nd(1)-Cl(1)	2.679(3)	Nd(1)-C(14)	2.710(12)	Mg(2)-Cl(2)	2.653(5)
Nd(1)-Cl(2)	2.945(3)	Nd(1)-C(15)	2.771(12)	Mg(2)-Cl(4)	2.481(5)
Nd(1)-Cl(3)	2.789(3)	Mg(1)-Cl(2)	2.624(5)	C(1)-C(11)	1.533(12)
Nd(1)-Cl(5)	2.780(3)	Mg(1)-Cl(4)	2.532(5)	C(1)-C(2)	1.505(13)
Nd(1)-O(1)	2.442(8)	Mg(1)-Cl(3)	2.529(6)	C(2)-C(3)	1.503(14)
Nd(1)-Cn	2.483	Mg(1)-O(1)	2.017(5)	C(3)-C(4)	1.292(17)
Nd(1)-C(11)	2.802(11)	Mg(1)-O(21)	2.036(8)	Mg(2)-O(1)	2.041(6)
Nd(1)-C(12)	2.778(11)	Mg(1)-O(51)	2.065(6)	Mg(2)-O(31)	2.075(8)
Nd(1)-C(13)	2.721(13)	Mg(2)-Cl(5)	2.506(6)	Mg(2)-O(41)	2.085(8)

Cn=centroid of cyclopentadienyl ring

表 3 晶体的主要键角
 Table 3 Selected Bond angles (°)

angle	(°)	angle	(°)	angle	(°)
Cl(1)-Nd(1)-Cl(2)	144.3(1)	Cl(5)-Nd(1)-O(1)	73.4(1)	Cl(2)-Mg(2)-O(1)	74.4(2)
Cl(1)-Nd(1)-Cl(3)	94.6(1)	Cl(1)-Nd(1)-Cn	102.9	Cl(4)-Mg(2)-O(1)	84.2(2)
Cl(2)-Nd(1)-Cl(3)	74.6(1)	Cl(2)-Nd(1)-Cn	112.7	Cl(5)-Mg(2)-O(1)	86.5(3)
Cl(1)-Nd(1)-Cl(5)	97.3(1)	Cl(3)-Nd(1)-Cn	105.7	Cl(2)-Mg(1)-Cl(4)	83.3(1)
Cl(2)-Nd(1)-Cl(5)	75.4(1)	Cl(5)-Nd(1)-Cn	105.5	Cl(2)-Mg(1)-Cl(3)	84.8(2)
Cl(3)-Nd(1)-Cl(5)	143.0(1)	O(1)-Nd(1)-Cn	176.5	Cl(3)-Mg(1)-Cl(4)	166.6(2)
Cl(1)-Nd(1)-O(1)	80.5(1)	Cl(2)-Mg(2)-Cl(5)	85.5(2)	Cl(2)-Mg(1)-O(1)	75.5(2)
Cl(2)-Nd(1)-O(1)	63.9(1)	Cl(4)-Mg(2)-Cl(5)	167.3(2)	Cl(3)-Mg(1)-O(1)	87.5(3)
Cl(3)-Nd(1)-O(1)	74.2(1)	Cl(2)-Mg(2)-Cl(4)	83.7(1)	Cl(4)-Mg(1)-O(1)	83.4(2)

Cn=centroid of cyclopentadienyl ring

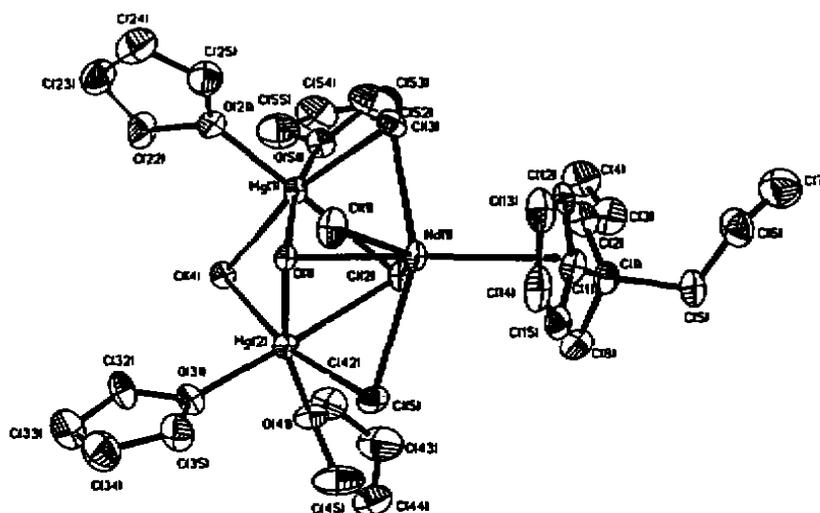


图 1 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]\text{NdMg}_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{THF})_4\text{Cl}$ 的分子结构
 Fig. 1 Molecular structure of $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]\text{NdMg}_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{THF})_4\text{Cl}$

取代戊环的配位是以 η^5 形成成键的,分子中 Nd 原子分别和两个 $\mu_2\text{-Cl}$ 原子、一个 $\mu_3\text{-Cl}$ 原子、一个 $\mu_3\text{-O}$ 原子、一个端氯(*t*-Cl)原子及一茂环配位,配位数为八,是一个严重扭曲的八面体

结构。例如,键角 Cl(1)-Nd(1)-Cl(2)为 144.3°, Cl(3)-Nd(1)-Cl(5)为 143.0°, O(1)-Nd(1)-Cl(3)为 74.2°, Cl(2)-Nd(1)-Cl(5)为 75.4°, 说明该八面体的扭曲程度较大。Nd-Cn 的键长为 2.483 Å, 同含有类似取代基的叔丁基环戊二烯基稀土配合物比较, 其键长小于 Pr-Cn 的键长 (2.536 Å, 2.533 Å), 大于 Yb-Cn 的键长 (2.338 Å, 2.342 Å)^[4], 同镧系元素的收缩效应是一致的。环戊二烯基中的 C-C 键长变动范围是 1.377~1.425 Å。三个 Nd-Cl(桥氯)的键长分别为 2.945 Å (μ_3 -桥)、2.789 Å、2.780 Å (μ_2 -桥), 而非桥氯的 Nd-Cl 键为 2.679 Å, 呈现出 Nd- μ_3 Cl > Nd- μ_2 Cl > Nd-tCl 的倾向。Nd(1)-O(1)(桥氧)的键长为 2.442 Å, 比一般溶剂化的 Nd-O(THF) 键长 (2.513 Å) 稍短些, 因为该桥氧带有一负电荷, 增强了 Nd 和 O 之间的相互作用。同时该环戊二烯基配体具有较大的空间位阻, 使得该化合物的畸变八面体配位几何的赤道面几乎完全挤向 Nd-Cn 的对侧。但大于类似物的 Nd-O 的键长 (2.114 Å)^[5], 这是由于空间位阻效应不同的缘故。

取代基中烯丙基的双键 (C(3)=C(4)) 键长为 1.292 Å, 单键 (C(2)-C(3)) 键长为 1.503 Å, 它并没有与中心金属 Nd 配位成键, 说明当中心金属 Nd 有较大的拥挤度时, 为了缓和这种拥挤, 配体中的取代基只好向更大的空间延伸。

两个 Mg 原子的配位情况类似。它们都是分别和两个 THF 分子、两个 μ_2 -Cl 原子、一个 μ_3 -Cl 原子、一个 μ_3 -O 原子配位, 相应的键长、键角十分接近, 配位数都是六, 构成两个有些扭曲的八面体结构, 但是比 Nd 的八面体扭曲程度小, 这可由有关的键角数据得知。

化合物中 Nd(1)与 Mg(1)、Mg(2)以及 Mg(1)与 Mg(2)的间距分别为 3.498 Å、3.517 Å、3.098 Å, 大大超过了它们相互间的离子半径之和, 该配合物的骨架由 NdMg₂ 通过三个 μ_2 -Cl 原子、 μ_3 -Cl 原子以及一个 μ_3 -O 原子构成。三个八面体是通过三个共用平面 (O(1), Cl(2), Cl(3))、(O(1), Cl(2), Cl(5)) 和 (O(1), Cl(2), Cl(4)) 联接在一起的, 这在晶体学中是不多见的。该晶体的对称性较低, 其稳定性也较低。

参 考 文 献

- [1] Evans W. J., Hozber M. A., Bott G. H. et al *Inorg. Chem.*, 1988, 27(11), 1990.
- [2] Schumann H., Loebel J. Pickardt J. et al *Organometallics*, 1991, 10(1), 215.
- [3] Deng D., Jiang Y., Qiang C. et al *J. Organomet. Chem.*, 1994, 470, 99.
- [4] Shen Q., Qi M., Guan J. et al *J. Organomet. Chem.*, 1991, 406, 352.
- [5] Schumann H., Glanz M., Hemling H. et al *J. Organomet. Chem.*, 1993, 462, 155.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]\text{NdMg}_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{THF})_4\text{Cl}$

LIN Jin WANG Zhao-Yu

(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

WANG Hong-Gen

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin 300071)

The crystal and molecular structure of $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]\text{NdMg}_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{THF})_4\text{Cl}$ are reported. It is triclinic. The crystallographic data are as follows: space group $P\bar{1}$, $a=12.698(2)$, $b=13.616(3)$, $c=13.712(3)$ Å, $\alpha=68.91(3)$, $\beta=84.34(3)$, $\gamma=63.07(3)^\circ$, $V=1966(1)$ Å³, $M_r=849.74$, $D_x=1.412$ g · cm⁻³, $\mu=1.7297$ mm⁻¹, $F(000)=840$, $Z=2$, $R=0.073$, $wR=0.086$ ($i \geq 3\sigma(I)$). In this molecule the coordination number of Nd(Ⅱ) atom is 8 and the coordination geometry of Nd(Ⅱ) is a seriously distorted octahedron. The coordinations of Mg(1) and Mg(2) are similar, their coordination numbers are all 6 and their coordination geometries are all distorted octahedra. The three octahedra are linked up by three coplanes.

Keywords: alkenyl cyclopentadienyl organolanthanide complexes crystal structure analysis