

$\text{Li}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{YCl}_2(\text{THF})_2$ 的晶体 和分子结构*

陈民勤 吴 光

(复旦大学分析测试中心)

庄善明 黄祖恩 邱文杰 吴文玲

(复旦大学化学系)

配合物 $\text{Li}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{YCl}_2(\text{THF})_2$, $M = 526.10$, 结构已由X射线衍射法测定, 空间群 C_{2h}/C , $a = 21.333(5)$, $b = 10.371(10)$, $c = 22.559(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.87(1)^\circ$, $V = 4990.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\mu(\text{Cu } K_\alpha) = 75.378 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 2160$, $R = 0.073$.

关键词: 钇 配合物 晶体结构

标题化合物是由无水三氯化钇与 α -萘基锂在四氢呋喃溶剂中反应后所得的产物之一。解得的原子坐标及键长、键角值列于表1, 表2。分子结构由 $\text{YCl}_2(\text{THF})_2$ 和 $\text{Li}(\text{THF})_2$ 通过其中的氯桥 $\text{Y}-\text{Cl}(1)-\text{Li}$, $\text{Y}-\text{Cl}(4)-\text{Li}$ 结合在一起, 这种“氯桥”在一些钇的配合物中是存在的^[1,2,8], 分子结构见图1。钇的立体化学接近八面体配位, 相邻原子间的键角平均为 90.5° , 四个氯离子位在赤道带上, 与中心的钇同处在一个平面上, 平均 $\text{Y}-\text{Cl}$ 键长 $2.625 \text{ \AA}$ 。与 Y^{3+} 配位的二个四氢呋喃分子位在赤道平面的上、下二侧, 平均 $\text{Y}-\text{O}$ 距离 $2.302 \text{ \AA}$, $\text{O}(1)$, $\text{O}(6)$, 与 Y , $\text{Cl}(1)$, $\text{Cl}(3)$ 处在同一个平面上, 它与通过 Y , $\text{Cl}(1)$, $\text{Cl}(2)$, $\text{Cl}(3)$, $\text{Cl}(4)$, Li 原子所处的赤道平面成 88.5° 。

Li 与氯离子 $\text{Cl}(1)$, $\text{Cl}(4)$ 距离为 $2.437(13)$, $2.24(2) \text{ \AA}$, 与配位的四氢呋喃中的氧的距离为 $\text{Li}-\text{O}(11) 1.97(2) \text{ \AA}$, $\text{Li}-\text{O}(16) 1.94 \text{ \AA}$, Li 与四个配位原子间的平均键角为 109.2° , 说明它们接近四面体配位, 类似于 $(\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4)_2\text{YCl}_2 \cdot \text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ^[8]。

本化合物是一种不十分稳定的溶剂化化合物, 溶剂分子四氢呋喃在结构中通过 O 与 Y 或 Li 相配位, 除了配位原子氧外, 其他原子存在一定程度的无序分布。

所用的晶体大小 $0.1 \times 0.15 \times 0.4 \text{ mm}$, 呈无色片状, 封于毛细管中, 晶体学数据是在CAD-4衍射仪上收集, 晶胞参数由25条反射的测量角度数值计算获得, Cu 靶, $\text{W-2}\theta$ 扫描, θ 范围 0 至 60° , 数据经罗仑兹、极化及吸收因子校正后, 其中 $I \geq 3\sigma$ 的反射1518条用于结构解析和修正。

本文于1986年1月10日收到。

* 中国科学院科学基金资助课题。

钇原子位置由帕特逊法解得, 经差值电子云密度合成法发展, 氢原子按几何学计算确定位置, 不参加修正但包括在最后结构因子的计算中, 采用单位权重因子, 并进行消光校正, 结构收敛在 $R=0.073$, 最后差值电子云密度图上显示没有高于 $0.7\text{e}/\text{\AA}^3$ 的峰存在。

表1 原子的坐标参数及其标准偏差

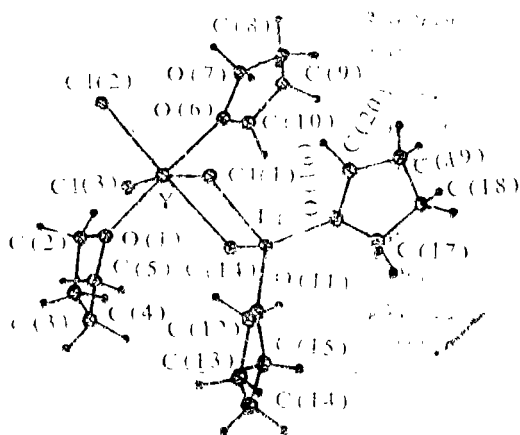
Table 1 Atomic Coordinates with Their Standard Deviations in Parentheses

atom	x/a	y/b	z/c
Y	0.13099(8)	0.1109(2)	0.36207(8)
Cl(1)	0.0456(2)	0.2986(6)	0.3570(2)
Cl(2)	0.0426(2)	-0.0567(6)	0.3618(2)
Cl(3)	0.2251(2)	-0.0474(6)	0.3742(2)
Cl(4)	0.2109(2)	0.3087(6)	0.3613(3)
Li	0.132(2)	0.452(5)	0.358(2)
O(1)	0.1267(5)	0.120(2)	0.4635(5)
C(2)	0.071(1)	0.136(4)	0.4969(9)
C(3)	0.084(1)	0.220(3)	0.546(1)
C(4)	0.152(1)	0.231(4)	0.547(1)
C(5)	0.175(1)	0.138(3)	0.503(1)
O(6)	0.1379(5)	0.108(2)	0.2600(5)
C(7)	0.0875(9)	0.107(2)	0.2171(8)
C(8)	0.113(1)	0.126(4)	0.1604(9)
C(9)	0.178(1)	0.119(3)	0.1658(9)
C(10)	0.1953(9)	0.108(3)	0.226(1)
O(11)	0.1254(6)	0.565(2)	0.4274(6)
C(12)	0.072(1)	0.611(3)	0.452(1)
C(13)	0.094(1)	0.675(5)	0.504(1)
C(14)	0.153(1)	0.693(3)	0.508(1)
C(15)	0.178(1)	0.625(3)	0.456(1)
O(16)	0.1233(9)	0.550(1)	0.2850(7)
C(17)	0.119(1)	0.673(3)	0.279(1)
C(18)	0.105(2)	0.699(3)	0.219(1)
C(19)	0.101(2)	0.577(4)	0.189(1)
C(20)	0.116(2)	0.494(3)	0.231(1)

表2 键长、键角及其标准偏差

Table 2 Bond Lengths and Angles with Their Standard Deviations in Parentheses

bond length(Å)		bond angle (degree)	
Y-Cl(1)	2.666(2)	Cl(1)-Y-Cl(2)	89.61(6)
Y-Cl(2)	2.564(2)	Cl(1)-Y-Cl(3)	171.63(7)
Y-Cl(3)	2.604(2)	Cl(1)-Y-Cl(4)	82.79(6)
Y-Cl(4)	2.668(2)	Cl(1)-Y-O(1)	88.5(2)
Y-O(1)	2.294(5)	Cl(1)-Y-O(6)	91.1(1)
Y-O(6)	2.310(4)	Cl(3)-Y-O(1)	88.0(1)
O(1)-C(2)	1.427(9)	Cl(3)-Y-O(6)	92.1(1)
O(1)-C(5)	1.352(9)	Y-Cl(1)-Li	87.6(5)
C(2)-O(1)	1.427(9)	Y-O(1)-C(2)	125.2(4)
C(2)-C(3)	1.424(13)	Y-O(1)-C(5)	127.8(5)
C(3)-C(4)	1.457(13)	O(1)-C(2)-C(3)	108.5(8)
C(4)-C(5)	1.468(14)	C(2)-C(3)-C(4)	104.4(9)
O(6)-C(7)	1.437(7)	C(3)-C(4)-C(5)	105.8(9)
O(6)-C(10)	1.451(8)	C(4)-C(5)-O(1)	106.1(8)
C(7)-C(8)	1.416(10)	C(2)-O(1)-C(5)	105.8(6)
C(8)-C(9)	1.392(11)	Cl(1)-Li-Cl(4)	97.8(7)
C(9)-C(10)	1.408(10)	Cl(1)-Li-O(11)	109.2(8)
O(11)-C(12)	1.365(10)	Cl(1)-Li-O(16)	105.8(7)
O(11)-C(15)	1.419(9)	Li-O(11)-C-(12)	127.8(8)
C(12)-C(13)	1.416(14)	Li-O(11)-C-(15)	123.6(7)
C(13)-C(14)	1.292(14)	C(12)-O(11)-C(15)	108.4(7)
C(14)-C(15)	1.486(13)	O(11)-C(12)-C(13)	104.3(8)
C(16)-C(17)	1.285(15)	C(12)-C(13)-C(14)	115.7(11)
O(16)-C(20)	1.351(13)	C(13)-C(14)-C(15)	103.2(10)
C(17)-C(18)	1.41(2)	C(14)-C(15)-O(11)	106.9(8)
C(18)-C(19)	1.44(2)	Cl(2)-Y-Cl(3)	97.95(7)
C(19)-C(20)	1.32(2)	Cl(2)-Y-Cl(4)	172.40(7)
Li-Cl(1)	2.437(13)	Cl(3)-Y-Cl(4)	89.65(7)
Li-Cl(4)	2.24(2)	Cl(2)-Y-O(1)	89.4(1)
Li-O(11)	1.97(2)	Cl(2)-Y-O(6)	92.8(1)
Li-O(16)	1.94(2)	Cl(4)-Y-O(1)	90.5(2)
		Cl(4)-Y-O(6)	87.2(2)
		Y-Cl(4)-Li	91.8(3)
		Y-O(6)-C(7)	127.8(4)
		Y-O(6)-C(10)	126.3(4)
		O(6)-C(7)-C(8)	108.8(6)
		C(7)-C(8)-C(9)	108.4(7)
		C(8)-C(9)-C(10)	109.2(7)
		C(9)-C(10)-O(6)	107.7(7)
		C(7)-O(6)-C(10)	105.9(5)
		Cl(4)-Li-O(11)	115.5(8)
		Cl(4)-Li-O(16)	116.0(10)
		O(11)-Li-O(16)	111.0(10)
		Li-O(16)-C(17)	128.1(12)
		Li-O(16)-C(20)	122.8(11)
		C(17)-O(16)-C(20)	109.0(11)
		C(16)-C(17)-C(18)	107.6(13)
		C(17)-C(18)-C(19)	107.3(14)
		C(18)-C(19)-C(20)	102.6(12)
		C(19)-C(20)-O(16)	113.3(14)

图1 $\text{Li}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{YCl}_2(\text{THF})_2$ 的分子结构图Fig. 1 Molecular structure of $\text{Li}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{YCl}_2(\text{THF})_2$

参 考 文 献

- [1] Lobkovsky, G.L. et al., *J. Organomet. Chem.*, 254, 167 (1983).
[2] Lobkovsky, G.L. et al., *J. Organomet. Chem.*, 235, 151 (1982).
[3] Atwood, I.L. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 140 (1978).

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF $\text{Li}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{YCl}_2(\text{THF})_2$

Chen Mingqing Wu Guang

(Center of Analyses and Measurements, Fudan University, Shanghai)

Zhuang Shanming Huang Zuen Qiu Wenjie Wu Wenling

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

The structure of title compound was determined by X-ray analysis. The compound crystallized in the monoclinic space group $C_{2/c}$, with $a = 21.333(5)$, $b = 10.371(10)$, $c = 22.559(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.87(1)^\circ$, $V = 4990.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\mu(\text{Cu } K_\alpha) = 75.378 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 2160$, $R = 0.073$.

Keywords yttrium complex crystal structure