

四核镨过氧根配位化合物 $[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$ 的晶体和分子结构*

杨光第

(吉林大学理论化学研究所, 长春)

林应章 吴瑾光 徐光宪

(北京大学化学系)

本文用X—射线衍射法测定了 $[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$ 的晶体和分子结构。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a = 11.184(4)$, $b = 13.030(5)$, $c = 10.615(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.28(3)^\circ$, $\beta = 90.16(3)^\circ$, $\gamma = 102.81(3)^\circ$; $Z = 1$ 。从三维Patterson函数分析结果确定独立的Pr和Cl原子座标, 其余的全部非氢原子座标由若干轮Fourier和差Fourier合成中得到, 最后的 R 因子为0.082。分子呈 C_1 点群对称性, 其对称中心与晶体对称中心重合。四个中央Pr离子的氧化态为+3价, 它们由氯桥和过氧根的“氧帽”联结在一起, 构成含过氧帽的四核镨混合配位化合物。镨原子处于两种不同的化学环境, 其配位数分别为8和9。

关键词: 四核镨配合物 过氧根配位体结构

由于含过氧根(O_2^{2-})和超氧根(O_2^-)的过渡金属配合物在生物过程及若干催化反应中的重要作用, 长期以来这类化合物一直受到人们的极大重视。该研究领域涉及到配合物的形成、几何构型、电子结构、热力学、动力学、反应性质、催化和生物活性等广泛课题^[1]。但是, 镧系元素的类似配合物的研究, 尚未引起人们的足够重视^[2]。我们在合成多核镧系元素桥联化合物, 进而研究它们成键规律的过程中, 合成了四核镨含过氧根配合物 $[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$ 。晶体结构分析确定了分子的化学组成, 揭示了各类原子间成键方式及中央金属离子的配位特征, 为这一类化合物的其他性质的研究提供了必要的数据。

本文于1987年1月7日收到。

* 高等学校科学基金资助课题。

实验工作

一、晶体的培养和封装

采用另文中所报道的方法合成化合物并培养单晶。晶体呈浅绿色，在空气和氮气中均不能稳定存在，而且一离开母液立即风化变质。因而，利用氟油保护晶体，将生长较完美的单晶体连同氟油封装在薄壁毛细管玻璃中。

二、衍射数据的收集及修正

挑选尺度约为 $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$ 已封于毛细管中的晶体，安装在美国Nicolet XRD公司生产的R3四圆衍射仪上收集衍射数据。所用辐射源为经石墨晶体单色器单色化的 $\text{Mo } K_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)。首先从25个强反射的最小二乘拟合结果确定其晶胞参数为： $a = 11.484(4)$ ， $b = 13.030(5)$ ， $c = 10.645(3) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 97.28(3)$ ， $\beta = 90.16(3)$ ， $\gamma = 102.84(3)^{\circ}$ ， $V = 1539.8 \text{ \AA}^3$ 。数据收集以 $\theta - 2\theta$ 方式变速扫描，在 $3 < 2\theta < 50$ 范围内测量反射总数为5417，其中3738个独立可观测反射用于结构修正。全部反射数据经过LP因子和经验吸收校正。

三、结构的测定

晶体结构空间群为 $P\bar{1}$ ，每个晶胞内含有一个分子。首先从三维Patterson函数的分析中得到每个独立区内所含的两个Pr以及四个Cl原子的座标，将其代入后进行若干轮差Fourier以及Fourier合成，发现全部碳和氧原子的位置。结构修正用块矩阵最小二乘程序，从各向同性温度因子过渡到全部非氢原子各向异性修正，最后收敛到 $R = 0.082$ 。全部计算工作在Eclipse S/250小型电子计算机上进行，程序系统为SHELXTL。

结果与讨论

晶体结构分析的结果确定了分子的化学组成为 $[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$ 。晶体结构中只含有对称中心。分子对称性为 C_i ，其对称中心与晶体结构中的一个对称中心重合。晶胞划分为两个不对称单元，每个不对称单元含有半个分子。表1、表2和表3分别列出部分独立原子的座标参数，主要化学键长及键角。图1为分子结构俯视图，为了清楚地显示分子结构的主要特征，分子中的八个配位四氢呋喃分别以它们的氧原子位置代表。基于相同原因，图中没有画出两个不参与配位的中性四氢呋喃分子和全部氢原子。

$[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$ 为一种较新颖的四核希土配位化合物，四个正3价的Pr金属离子呈中心对称分布，它们相互间以 $\mu-2$ 氯桥和由两个过氧根(O_2^{2-})提供的四个“氧帽”连结起来，四个Pr离子处于两种不同的配位环境，其中两个Pr为九配位，配体为桥键氯原子、氧帽和四氢呋喃。另外两个Pr离子呈八配位，其配体除桥键氯原子，氧帽和四氢呋喃外，还包括非桥键氯原子和水分子。因为两种配位多面体均由不同种类的配体组成，它们的化学成分，成键特征不同，体积大小差别也很大，因此这两种配位多面体都与规则多面体偏离较大。

分子中所含两个过氧根(O_2^{2-})基团的O-O键长为 $1.523 \text{ \AA}$ ，与游离过氧化氢的O-O

键长 ($1.47 \text{ \AA}$) 相近⁽³⁾。此外每个氧原子与三个 Pr 离子键合, 形成氧帽合配位方式。三个 Pr-O 键长接近相等, 其平均值为 $2.409 \text{ \AA}$ 。

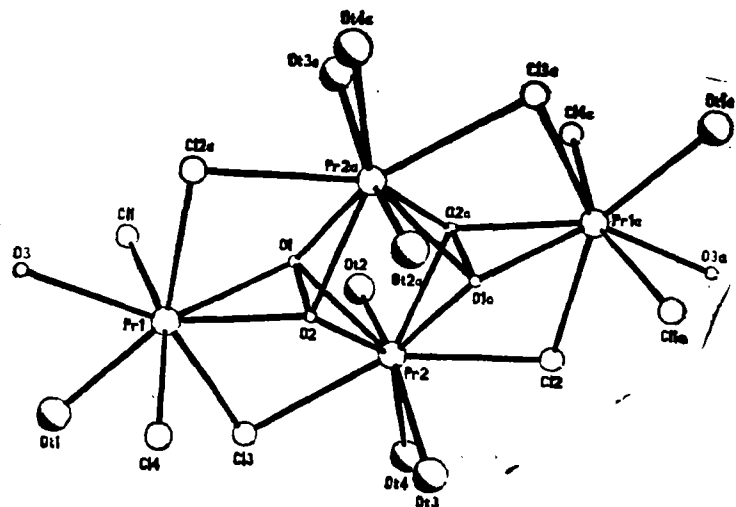


图 1 $\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of $\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$
Ot = THF, O3 = H_2O

表 1 非氢原子座标($\times 10^4$)和等效温度因子($U \times 10^3 \text{ \AA}^2$)

Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates($\times 10^4$) and Thermal Parameters
 $U_{eq.} (\times 10^3 \text{ \AA}^2)$

atom	X	Y	Z	$U_{eq.}$
Pr1	777(1)	2651(1)	966(1)	60
Pr2	1351(1)	5220(1)	-937(1)	57
Cl1	-285(4)	1247(3)	-1130(4)	79
Cl2	1444(4)	7150(3)	-2007(5)	78
Cl3	2622(4)	3601(3)	-586(5)	78
Cl4	2059(6)	3524(4)	3147(5)	104
Ot1	2240(10)	1463(8)	811(11)	86
Ot2	547(10)	4160(8)	-2940(10)	85
Ot3	2859(10)	6352(8)	627(10)	83
Ot4	3140(10)	5509(9)	-2350(11)	96
Ot5	1833(13)	9637(12)	6343(14)	158
O1	-67(8)	3782(6)	-233(8)	54
O2	611(8)	4437(6)	939(8)	57
O3	20(9)	1064(8)	2054(9)	53

八个氯原子中的四个以 μ -2桥形式与Pr键合,另外四个在端基上。桥键氯原子的存在使整个分子处于更稳定的状态。但Pr-Cl(桥键)的平均键长约比Pr-Cl(端基)大0.1Å,说明桥键较弱。这一配位化学中的普遍现象在探讨希土化合物的催化特性时已经引起人们的重视^[4]。另外值得提出的是分子中Pr-Cl-P₂键角只有91°,比常见的双核配合物中的相应键角小15°^[5]。

分子中的八个四氢呋喃以它们的氧原子与Pr离子结合,平均Pr-O距离为2.496Å,与十配位的金属有机化合物(η^5 -C₅H₅)₃PrTHF中的Pr-O距离(2.56Å)很接近^[6]。晶体结构中尚含有两个不参与配位的中性四氢呋喃分子。

表2 主要化学键键长

Table 2 Selected Chemical Bond Lengths and Standard Deviations

bond	bond length(Å)	bond	bond length(Å)
Pr1—Cl1	2.788(4)	Pr2—Cl3	2.879(5)
Pr1—Cl2a	2.836(5)	Pr2—Ot2	2.446(10)
Pr1—Cl3	2.850(5)	Pr2—Ot3	2.484(10)
Pr1—Cl4	2.723(6)	Pr2—Ot4	2.538(12)
Pr1—Ot1	2.517(12)	Pr2—O1	2.395(8)
Pr1—O1	2.418(10)	Pr2—O2	2.427(9)
Pr1—O2	2.380(9)	Pr2—Cl2	2.870(5)
Pr1—O3	2.487(10)	Pr2—O1a	2.422(10)
		Pr2—O2a	2.394(10)

note: The atoms adding suffix a are the corresponding equivalent atoms.

表3 部分化学键键角

Table 3 Selected Bond Angles with Standard Deviations in Parenthesis

bond angle	degree	bond angle	degree
Cl1—Pr1—Cl2a	93.5(1)	Cl1—Pr1—Ot1	82.3(3)
Cl1—Pr1—Cl3	89.9(1)	Cl1—Pr1—O1	77.6(2)
Cl1—Pr1—Cl4	163.3(2)	Cl1—Pr1—O2	114.5(2)
Cl1—Pr1—O3	81.5(2)	Cl4—Pr1—O2	82.0(2)
Cl3—Pr1—Ot1	74.7(3)	Cl4—Pr1—O3	86.6(3)
Cl3—Pr1—O1	73.4(2)	O1—Pr1—O2	37.0(3)
Cl3—Pr1—O2	73.1(2)	O1—Pr1—O3	137.0(3)
Cl3—Pr1—O3	143.9(3)	O2—Pr1—O3	142.0(3)
Ot1—Pr1—O1	142.1(3)	Cl2—Pr2—O13	144.9(1)
Ot1—Pr1—O2	143.4(3)	Cl2—Pr2—Ot2	90.9(3)
Ot1—Pr1—O3	69.4(4)	Cl2—Pr2—Ot3	84.5(3)
Cl2a—Pr1—Cl3	143.2(1)	Cl2—Pr2—Ot4	71.9(3)
Cl2a—Pr1—Cl4	94.1(2)	Cl2—Pr2—O1a	71.0(2)
Cl2a—Pr1—Ot1	142.0(3)	Cl2—Pr2—O1	140.5(3)
Cl2a—Pr1—O1	71.6(2)	Cl2—Pr2—O2a	71.4(2)
Cl2a—Pr1—O3	72.2(2)	O12—Pr2—O2	138.6(2)
Cl3—Pr1—Cl4	72.6(3)	Cl3—Pr2—Ot2	87.6(3)
Cl4—Pr1—Ot1	92.8(2)	Cl3—Pr2—Ot3	84.1(3)
Cl4—Pr1—O1	82.6(3)	Cl3—Pr2—Ot4	73.6(3)
Cl3—Pr2—O2	119.0(2)	Cl3—Pr2—O1	73.2(3)
Cl3—Pr2—O2	71.9(3)	Ot3—Pr2—O2a	117.7(3)
Cl3—Pr2—O1a	139.1(2)	Ot4—Pr2—O1	139.1(4)
Ot2—Pr2—O2a	142.3(2)	Ot4—Pr2—O2	142.7(4)
Ot2—Pr2—Ot3	158.3(4)	Ot4—Pr2—O1a	140.0(3)
Ot2—Pr2—Ot4	77.5(4)	Ot4—Pr2—O2a	136.4(4)
Ot2—Pr2—O1	77.9(3)	Pr1—Cl3—Pr2	90.3(1)
Ot2—Pr2—O2	114.5(3)	Pr1—Cl2a—Pr2a	91.5(1)
O1—Pr2—O1a	117.2(4)	Pr1—O1—O2	70.1(5)
O1—Pr2—O2	80.4(3)	Pr1—O1—Pr2	115.1(4)
O1—Pr2—O2a	80.7(3)	Pr1—O1—Pr2a	115.2(4)
O1—Pr2—O2	36.8(3)	O2—O1—Pr2	72.8(4)
O1—Pr2—O2a	69.4(3)	O2—O1—Pr2a	70.5(5)
O2—Pr2—O1a	68.4(3)	Pr2—O2—Pr2a	99.3(3)
O2—Pr2—O2a	80.8(4)	O1—O2—Pr1	72.9(5)
O1—Pr2—O2a	36.9(3)	Pr2—O2—Pr2a	99.2(4)
Ot3—Pr2—Ot4	81.0(4)	Pr1—O2—Pr2	115.3(4)
Ot3—Pr2—O1	118.3(3)	Pr1—O2—Pr2a	117.8(3)
Ot3—Pr2—O2	81.9(3)	O1—O2—Pr2	70.4(5)
Ot3—Pr2—O1a	81.3(3)	O1—O2—Pr2a	72.6(5)

参 考 文 献

- [1] Boca, R., *Coord.Chem.Rev.*, 50, 1(1983).
 [2] Bradley, D.C., Ghotra, J.S., Hart, F.A., Hursthouse, M.B., and Raithby, P.R., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 40(1971).
 [3] Giguere, P.A., Schomaker, V., *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 2025(1943).
 [4] 金钟声, 王生龙, 王佛松, 申成, 杨光第, 樊玉国, 高等学校化学学报, 8, 736(1985).
 [5] Habenschuss, A. and Spedding, F.H., *Cryst.Struct.Comm.*, 7, 535(1978).
 [6] 樊玉国, 吕品喆, 金钟声, 陈文启, 中国科学, B(5), 387(1981).

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF A NEW TETRANUCLEAR Pr COMPLEX $[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$

Yang Guangdi

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

Lin Yingzhang Wu Jinguang Xu Guangxian

(*Department of Chemistry, Beijing University, Beijing*)

The crystal structure of a novel tetranuclear Pr complex $[\text{Pr}_4(\text{O}_2)_2\text{Cl}_8(\text{THF})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF}$ was determined by the single crystal X-ray diffraction method. The crystal is triclinic with unit cell dimensions as follows: $a = 11.484(4)$, $b = 13.030(5)$, $c = 10.645(3)$, $\alpha = 97.28(3)^\circ$, $\beta = 90.16(3)^\circ$, $\gamma = 102.84(3)^\circ$, $Z = 1$, space group $P1$. The parameters of Pr and Cl atoms were solved by the heavy-atom method. It is refined to an R Value of 0.082. The Central core of the compound is $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$, containing four μ_2 -Cl atoms and two doubly tridentate capping peroxo groups. There is no-bonding between Pr atoms. The coordination numbers of Pr(1) and Pr(2) are 8 and 9 respectively.

Keywords tetranuclear Pr complex peroxo group ligand structure