

镧系金属有机配合物 $\text{Gd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_3$

的晶体和分子结构

胡宁海 龚立新 金钟声 陈文启

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

关键词: 金属有机 钆 2,4-二甲基戊二烯 晶体结构

2,4-二甲基戊二烯基的金属配合物在一些性质上可与相应的环戊二烯配合物相比拟。已报道了许多 d 过渡金属^[1,2] 以及碱金属钾的配合物的晶体结构。对于镧系金属, 仅 Ernst 等^[3] 得到了 2,4-二甲基戊二烯钆的配合物并测定了晶体结构, 其晶格中含有无序的乙醚溶剂分子。本文报道了不含溶剂分子的 $\text{Gd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_3$ 配合物在低温下的晶体结构。

实 验

一. 单晶的制备

取 2,4-二甲基戊二烯钾(0.005mol)的四氢呋喃溶液^[4], 在 -78°C 下加入无水氯化希土(0.005mol)的四氢呋喃悬浮液中, 加完后逐渐将溶液升至室温, 反应八小时后离心除去固体物, 在清液中加入汽油, 冷冻结晶。晶体易碎裂, 对空气极敏感。

二. 晶体结构测定

在干燥, 低温氮气保护下挑选晶体。用 R3m/E 型四圆衍射仪, LT-1 低温装置, MoK_α 辐射测定晶胞参数并收集强度数据。实验温度约 -80°C 。可能由于晶体裂缝或孪晶的缘故致使指标化失败。后将衍射点分为强弱两组, 对 12 个强点进行指标化获得成功。在此基础上收集衍射强度数据。在 $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ 范围内共收集衍射点 3334 个, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的独立可观测衍射 2414 个, 强度数据经 LP 因子校正。

结构用重原子法解出并用最小二乘法进行修正, 最后按照理论模型加入氢原子, $R=0.068$, $R_w=0.065$ 。计算工作使用 SHELXTL 程序系统。晶体学参数列于表 1。非氢原子坐标和等效温度因子列于表 2。

表 1 晶体学参数

Table 1 Crystal Data

Gd(2,4-C ₇ H ₁₁) ₃	M.W. 442.7
triclinic crystal system	space group <i>P</i> 1
$a = 12.541(3) \text{ \AA}$	$b = 12.853(3) \text{ \AA}$
$c = 8.432(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 91.44(2)^\circ$
$\beta = 108.61(2)^\circ$	$\gamma = 117.97(2)^\circ$
$V = 1112.5 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
$D_c = 1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 30.7 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}_\alpha)$

表 2 非氢原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 2 Coordinates($\times 10^4$) and Equivalent Temperature Factors($\text{\AA}^2 \times 10^3$) of Non-Hydrogen Atoms

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Gd	1518(1)	3226(1)	1979(1)	24(1)
C(11)	479(11)	1575(10)	-959(14)	34(5)
C(12)	-352(11)	2005(9)	-1348(14)	37(5)
C(13)	-1027(10)	2143(10)	-352(13)	32(5)
C(14)	-1183(11)	1717(10)	1142(15)	40(5)
C(15)	-548(11)	1187(9)	2149(14)	35(5)
C(16)	-525(13)	2492(11)	-2979(14)	42(6)
C(17)	-2121(11)	1895(12)	1722(18)	45(6)
C(21)	1597(11)	4958(9)	153(14)	31(5)
C(22)	2689(10)	5600(9)	1494(14)	33(5)
C(23)	2883(10)	5654(9)	3271(13)	29(5)
C(24)	1981(11)	5243(10)	4090(14)	34(5)
C(25)	625(11)	4494(10)	3311(14)	37(5)
C(26)	3955(10)	6312(10)	1183(14)	34(5)
C(27)	2554(12)	5619(11)	5998(14)	41(5)
C(31)	3983(12)	3864(11)	2135(18)	43(6)
C(32)	3417(11)	2604(10)	1968(14)	36(5)
C(33)	2712(11)	1880(10)	2939(15)	41(5)
C(34)	2579(11)	2189(10)	4443(14)	35(5)
C(35)	2935(11)	3305(10)	5250(13)	38(5)
C(36)	3461(12)	1925(11)	540(17)	43(6)
C(37)	1838(12)	1096(11)	5185(17)	41(6)

结果与讨论

键长、键角分别列于表3、表4。配合物分子由 $\text{Gd}(\text{III})$ 离子与三个 $(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})^-$ 负离子通过 π 键配位而成, 具有非常近似的 C_{3h} 对称性, 如图1所示。

图1 $\text{Gd}(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})_3$ 分子的结构

Fig.1 Molecular structure of $\text{Gd}(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})_3$

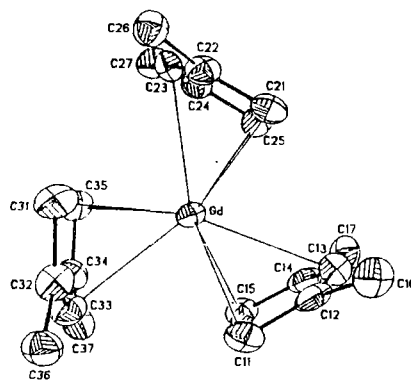


表3 键长(Å)

Table 3 Bond Lengths (Å)

Gd—C(11)	2.724(11)	Gd—C(21)	2.721(12)	Gd—C(31)	2.757(15)
Gd—C(12)	2.821(9)	Gd—C(22)	2.807(11)	Gd—C(32)	2.847(16)
Gd—C(13)	2.771(10)	Gd—C(23)	2.736(10)	Gd—C(33)	2.759(16)
Gd—C(14)	2.824(12)	Gd—C(24)	2.815(13)	Gd—C(34)	2.810(13)
Gd—C(15)	2.737(10)	Gd—C(25)	2.756(16)	Gd—C(35)	2.732(10)
C(11)—C(12)	1.354(22)	C(21)—C(22)	1.320(12)	C(31)—C(32)	1.412(17)
C(12)—C(13)	1.428(21)	C(22)—C(23)	1.433(16)	C(32)—C(33)	1.430(18)
C(13)—C(14)	1.420(18)	C(23)—C(24)	1.411(19)	C(33)—C(34)	1.402(20)
C(14)—C(15)	1.388(19)	C(24)—C(25)	1.404(15)	C(34)—C(35)	1.370(19)
C(12)—C(16)	1.520(17)	C(22)—C(26)	1.530(17)	C(32)—C(36)	1.500(22)
C(14)—C(17)	1.514(24)	C(24)—C(27)	1.495(15)	C(34)—C(37)	1.556(18)

表4 键角(°)

Table 4 Bond Angles(°)

C(11)—C(12)—C(13)	128.1(11)	C(21)—C(22)—C(23)	128.2(11)	C(31)—C(32)—C(33)	126.9(14)
C(11)—C(12)—C(16)	116.8(13)	C(21)—C(22)—C(26)	118.1(11)	C(31)—C(32)—C(36)	117.3(12)
C(13)—C(12)—C(16)	114.9(13)	C(23)—C(22)—C(26)	113.5(8)	C(33)—C(32)—C(36)	115.6(11)
C(12)—C(13)—C(14)	130.8(14)	C(22)—C(23)—C(24)	131.0(9)	C(32)—C(33)—C(34)	131.6(11)
C(13)—C(14)—C(15)	127.4(15)	C(23)—C(24)—C(25)	127.0(10)	C(33)—C(34)—C(35)	128.3(11)
C(13)—C(14)—C(17)	116.0(13)	C(23)—C(24)—C(27)	115.6(9)	C(33)—C(34)—C(37)	114.4(11)
C(15)—C(14)—C(17)	116.6(12)	C(25)—C(24)—C(27)	117.3(12)	C(35)—C(34)—C(37)	117.1(12)

$(2,4-C_7H_{11})^-$ 负离子呈平面 U 型构型。C-C 键可分为两组, 外键 C(1)-C(2)和 C(4)-C(5), 1.375 Å, 内键 C(2)-C(3)和 C(3)-C(4), 1.421 Å。两组键长之差 0.046 Å 介于 $Fe(2,4-C_7H_{11})_2$ (0.01 Å)^[2] 和 $(2,4-C_7H_{11})K \cdot TMEDA$ (0.06 Å) 之间, 但更接近后者, 反映了金属和碳之间共价作用较弱。

表 5 配体的最小二乘平面及夹角

Table 5 Least-Squares Planes of Ligands and Their Torsion Angles

plane	equation, atoms* and deviation of atoms(Å)	torsion angles(°)
1	$3.542x+7.456y+2.051z=1.1307$ C(11)* C(12)* C(13)* C(14)* C(15)* C(16) C(17) Gd 0.012 -0.034 0.040 -0.025 0.006 -0.065 -0.097 2.204	
2	$-6.776x+12.804y-0.156z=5.2824$ C(21)* C(22)* C(23)* C(24)* C(25)* C(26) C(27) Gd 0.018 0.043 -0.047 0.025 -0.004 0.102 0.089 -2.211	59.2
3	$10.132x-5.319y+2.487z=2.5246$ C(31)* C(32)* C(33)* C(34)* C(35)* C(36) C(37) Gd -0.015 0.040 -0.048 0.028 -0.005 0.091 0.043 -2.212	59.9, 61.0

* Those atoms which are marked by asterisks are used to define a given plane.

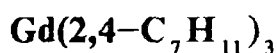
从表 5 的最小二乘平面数据可以发现, 1,5 位置和 3 位置上的碳原子朝向 Gd 偏离平面平均为 0.010, 0.045 Å, 而 2,4 位置上的碳背向 Gd 偏离平面 0.033 Å。Gd-C(1), C(5), Gd-C(3)和 Gd-C(2), C(4)平均键长分别为 2.738, 2.755 和 2.821 Å, 后者长于前两者。与 $(C_5H_5)_3Gd \cdot THF$ ^[7] 中的 Gd-C 键长 2.74 Å 相比较, 本结构中 Gd-C 平均 2.774 Å 较之为长, 而 Gd-C(1), C(3), C(5)平均 2.774 Å 则与之相近。上述事实说明, 虽然形式上配体是五齿整合的, 但 1,3,5 位置上显然有较多的负电荷。为清楚起见, 图 1 中仅表示了 Gd(III)与这些碳原子的键合。这九个碳原子形成稍歪扭的三帽三方棱柱配位多面体。

Gd(III)至三个平面质心的距离平均为 2.319 Å, 比 Nd 配合物的 2.375 Å 短 0.056 Å, 与九配位 Nd(III)(1.303 Å)和 Gd(III)(1.247 Å)的离子半径^[9]之差吻合得很好, 显示了金属-配体之间的相互作用具有离子键的特征。然而, 两个配合物的金属-碳键长之差为 0.038 Å, 比离子半径之差小一些, 其原因似应归咎于配体的空间效应。我们发现, Gd 配合物中, Gd-C(1), C(5)键最短, 而 Nd 配合物中 Nd-C(3)最短。另外, Gd 配合物配体中 2,4 位置的内角 127.7° 和 C(1)···C(5)距离 3.23 Å, 大于 Nd 配合物的相应值 125.1° 和 3.13 Å。可以认为这些现象都是为了减小由于稀土离子半径收缩而引起的配体间的排斥作用, 也说明了 2,4-C₇H₁₁ 配体能够通过调节自身的大小以达到最佳配位状态。

参 考 文 献

- [1] Campana, C.F. et al., *Inorg. Chem.*, **23**, 2732 (1984).
- [2] Wilson, D.R., Ernst, R.D., Cymbaluk, T.H., *Organometallics*, **2**, 1220 (1983).
- [3] Ernst, R.D., Cymbaluk, T.H., *Organometallics*, **1**, 708 (1982).
- [4] Yasuda, H., Ohnuma, Y., Tamauchi, M., Tani, H., Nakamura, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2036 (1979).
- [5] Rogers, R.D., Bynum, R.V., Atwood, J.L., *J. Organometal. Chem.*, **192**, 65 (1980).
- [6] Shannon, R.D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF ORGANOLANTHANIDE COMPLEX



Hu Ninghai Gong Lixin Jin Zhongsheng Chen Wenqi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

The extremely air-sensitive complex $\text{Gd}(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})_3$ has been prepared and its crystal structure has been determined at low temperature (-80°C). The crystal belongs to triclinic space group $P1$ with unit cell parameters $a = 12.541(3)$, $b = 12.853(3)$, $c = 8.432(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.44(2)^\circ$, $\beta = 108.61(2)^\circ$, $\gamma = 117.97(2)^\circ$ and $Z = 2$. The final R value is 0.068. The $\text{Gd}(\text{III})$ ion is coordinated by three 2,4-dimethylpentadienyl with average $\text{Gd-C}(1), \text{C}(5), \text{Gd-C}(3)$ and $\text{Gd-C}(2), \text{C}(4)$ bond distances of 2.738, 2.755 and 2.821 $\text{\AA}$, respectively. These distances indicate predominately ionic bonding. The 2,4-dimethylpentadienyl ligands have planar U conformation with the carbon atoms in the 1,3,5-positions bent in a direction toward the $\text{Gd}(\text{III})$ ion and the carbons in the 2,4-positions bent in a direction away from the $\text{Gd}(\text{III})$ ion, which shows negative charge localized somewhat more at 1,3,5-positions.

Keywords: organometallic gadolinium 2,4-dimethylpentadiene crystal structure