

η^6 -芳烃希土有机配合物的合成、结构及性能研究

I. $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3$ 的合成及晶体结构

范宝臣 沈琪* 林永华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

经过铝粉加热活化的 AlCl_3 与 SmCl_2 在苯中反应, 得到了 $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 单晶。其晶体属于三斜晶系, $P1$ 空间群, 晶胞参数 $a=9.456(2)\text{\AA}$, $b=9.765(3)\text{\AA}$, $c=16.776(4)\text{\AA}$, $\alpha=96.00(2)^\circ$, $\beta=93.76(2)^\circ$, $\gamma=111.66(2)^\circ$, $V=1422.55\text{\AA}^3$, $Z=2$ 。晶体结构是采用 Patterson 和 Fourier 合成法解出的, 所有非氢原子的坐标及各向异性热振动参数经块矩阵最小二乘法修正, 最后偏离因子 $R=0.031$, $R_w=0.035$ 。分子结构中, 中心离子 $\text{Sm}(\text{III})$ 与六个 Cl 原子及一个苯环上的六个 C 原子成键。 $\text{Sm}-\text{C}$ 键平均距离 2.92\AA , $\text{Sm}-\text{Cl}$ 平均距离 2.83\AA 。与希土相连的六个 Cl 原子, 其中之五构成平面五边形, 整个分子呈大致的五角双锥形。

关键词: 镧系元素 η^6 -芳烃配合物 晶体结构

过渡金属的 η^6 -芳烃配合物是一类很重要的金属有机配合物, 对它们的合成, 结构及催化反应性能的研究已经比较成熟。但是, 对 f 元素, 特别是希土元素的此类配合物的研究, 直到近年才有报道⁽¹⁻³⁾。1986年, Cotton 等合成并鉴定了第 1 个 η^6 -芳烃希土有机配合物 $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{AlCl}_4)_3$ ⁽⁴⁾。这一结果说明, 希土元素在一定条件下, 可以和中性芳烃衍生物形成含 π 键的稳定配合物。系统地研究 η^6 中性芳烃希土有机配合物的合成、结构和反应性能, 对于丰富希土有机化学的内容, 探讨希土元素的成键机制, 以及开拓希土均相催化性能, 都具有重要意义。

实 验 部 分

一. $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 的合成

所有操作均在氮气保护下进行。无水 SmCl_2 按文献[5]的方法制备。无水 AlCl_3 经升华精制。苯用 CaH_2 回流干燥。红外光谱在 FTS-20B 型红外光谱仪上用 KBr 压片法测定。水解色谱在 Perkin-Elmer 910 型气相色谱仪上测定, 色谱条件: 采用 OV-17 玻璃填充柱 ($2\text{m} \times 3\text{mm}$), 柱温: 25°C , 载气 (N_2), 流速: $40\text{ml}/\text{min}$ 。

首先将 $0.4\text{g}(3\text{mmol})\text{AlCl}_3$ 与过量的铝粉于 $130^\circ\text{C}-140^\circ\text{C}$ 加热活化 40 分钟, 然后加入 $0.26\text{g}(1\text{mmol})\text{SmCl}_2$ 和 30ml 苯。控制温度在 80°C 左右反应, 直至溶液变为血红色。离心弃去不溶物, 将清液在真空下适当浓缩, 于室温下放置数日, 析出晶体。分离到黄色晶体 $0.56\text{g}(32\%)$ 。

元素分析: $\text{Sm}\% = 18.42(18.49)$, $\text{Cl}\% = 51.95(52.38)$, $\text{Al}\% = 10.1(9.96)$ (括号内为理论)

本文于1988年5月23日收到。

国家自然科学基金资助项目。

通讯联系人

值)。水解色谱实验证明配合物中有苯。其红外光谱主要吸收峰 (cm^{-1}): 3070(w), 1920(m), 1610(s), 1470(s), 1440(s), 1020(s), 880(m)。

二. 结构测定和修正

将一块状单晶 ($0.2 \times 0.3 \times 0.2 \text{mm}$) 在氩气保护下封入 Lindemann 玻璃制成的薄壁毛细管中。在 Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 于室温收集衍射强度数据。采用 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $3^\circ < 2\theta < 56^\circ$ 范围内共收集了 7375 个衍射数据。数据经 LP 因子校正和经验吸收校正, 得到 5008 个 $I > 3\sigma(I)$ 的独立衍射数据。

表 1 非氢原子分数坐标及热振动参数

Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters of Non-Hydrogen Atoms

atom	x	y	z	U
Sm	0.5294(1)	0.0947(1)	0.2519(1)	0.038(1)
Cl(1)	0.8508(1)	0.2567(1)	0.2511(1)	0.059(1)
Cl(2)	0.6077(1)	0.0833(2)	0.0927(1)	0.061(1)
Cl(3)	0.3634(1)	0.1313(1)	0.7449(1)	0.051(1)
Cl(4)	0.6663(1)	0.1230(1)	0.4199(1)	0.056(1)
Cl(5)	0.7224(1)	0.1179(1)	0.8559(1)	0.058(1)
Cl(6)	0.6954(1)	0.0949(1)	0.6601(1)	0.054(1)
Cl a	0.9460(2)	0.3665(2)	0.0608(1)	0.103(1)
Cl b	0.9474(2)	0.0252(2)	0.1095(1)	0.097(1)
Cl c	-0.0261(2)	0.0075(2)	0.3901(1)	0.085(1)
Cl d	0.3754(2)	0.2357(2)	0.5522(1)	0.093(1)
Cl e	-0.0537(1)	-0.3035(2)	0.2260(1)	0.078(1)
Cl f	0.7557(2)	0.4423(2)	0.7637(1)	0.079(1)
Al(1)	0.8553(2)	0.1185(2)	0.1234(1)	0.054(1)
Al(2)	0.2635(2)	0.0644(2)	0.6181(1)	0.054(1)
Al(3)	0.8198(2)	0.2600(2)	0.7646(1)	0.053(1)
C(1)	0.5103(7)	0.3609(6)	0.3433(4)	0.080(3)
C(2)	0.3659(6)	0.2626(6)	0.3298(4)	0.070(3)
C(3)	0.2926(6)	0.2167(6)	0.2532(4)	0.069(2)
C(4)	0.3651(8)	0.2655(7)	0.1884(4)	0.088(3)
C(5)	0.5215(10)	0.3672(7)	0.1997(5)	0.105(4)
C(6)	0.5942(8)	0.4126(6)	0.2786(6)	0.099(4)
C(a1)	0.4543(10)	0.3616(7)	0.9588(4)	0.110(4)
C(a2)	0.3471(8)	0.4115(8)	0.9822(4)	0.106(4)
C(a3)	0.6063(9)	0.4486(9)	0.9458(4)	0.117(5)
C(b1)	0.0079(17)	0.3932(11)	0.5424(8)	0.135(6)
C(b2)	-0.0886(14)	0.4628(16)	0.5591(6)	0.144(6)
C(b3)	0.0979(11)	0.4314(13)	0.4859(9)	0.124(5)

晶体属三斜晶系, $P1$ 空间群, 单胞参数: $a=9.456(2)\text{\AA}$, $b=9.765(2)\text{\AA}$, $c=16.776(4)\text{\AA}$, $\alpha=96.00(2)^\circ$, $\beta=93.76(2)^\circ$, $\gamma=111.66(2)^\circ$, $V=1422.55\text{\AA}^3$, $Z=2$ 。

采用 SHELXTL 程序系统进行计算。首先用 Patterson 法定出重原子位置, 然后用 Fourier 合成法定出其余的所有非氢原子坐标, 再经几轮的非氢原子位置参数和各向异性热振动参数的块矩阵最小二乘法修正, 最后偏离因子 $R=0.031$, $R_w=0.035$ 。

表 2 主要键长(Å)
Table 2 Bond Lengths (Å)

atom	atom	dist	atom	atom	dist
Sm	C(1)	2.927(6)	Al(1)	Cl b	2.080(3)
Sm	C(2)	2.910(7)	Al(2)	Cl(3)	2.200(2)
Sm	C(3)	2.898(7)	Al(2)	Cl(4)	2.182(2)
Sm	C(4)	2.895(8)	Al(2)	Cl c	2.081(2)
Sm	C(5)	2.910(8)	Al(2)	Cl d	2.091(2)
Sm	C(6)	2.912(2)	C(1)	C(2)	1.372(7)
Sm	Cl(1)	2.865(1)	C(2)	C(3)	1.366(8)
Sm	Cl(2)	2.817(1)	C(3)	C(4)	1.359(9)
Sm	Cl(3)	2.772(1)	C(4)	C(5)	1.433(10)
Sm	Cl(4)	2.811(1)	C(5)	C(6)	1.399(12)
Sm	Cl(5)	2.845(1)	C(6)	C(1)	1.390(11)
Sm	Cl(6)	2.865(1)	Al(3)	Cl(5)	2.191(2)
Al(1)	Cl(1)	2.184(2)	Al(3)	Cl(6)	2.191(2)
Al(1)	Cl(2)	2.185(2)	Al(3)	Cl e	2.085(2)
Al(1)	Cl a	2.064(2)	Al(3)	Cl f	2.082(2)

表 3 主要键角(°)
Table 3 Bond Angles (deg.)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
Cl(1)	Sm	Cl(2)	69.8(1)	Cl(3)	Sm	C(3)	153.7(1)
Cl(1)	Sm	Cl(3)	79.6(1)	Cl(3)	Sm	C(4)	157.7(1)
Cl(1)	Sm	Cl(4)	73.4(1)	Cl(3)	Sm	C(5)	154.2(1)
Cl(1)	Sm	Cl(5)	136.6(1)	Cl(3)	Sm	C(6)	148.4(1)
Cl(1)	Sm	Cl(6)	144.0(1)	Cl(4)	Sm	Cl(5)	137.6(1)
Cl(1)	Sm	C(1)	88.0(1)	Cl(4)	Sm	Cl(6)	72.2(1)
Cl(1)	Sm	C(2)	115.1(1)	Cl(4)	Sm	C(1)	22.2(1)
Cl(1)	Sm	C(3)	126.7(1)	Cl(4)	Sm	C(2)	83.3(1)
Cl(1)	Sm	C(4)	108.6(1)	Cl(4)	Sm	C(3)	110.0(1)
Cl(1)	Sm	C(5)	80.5(2)	Cl(4)	Sm	C(4)	128.6(1)
Cl(1)	Sm	C(6)	70.6(1)	Cl(4)	Sm	C(5)	115.8(1)
Cl(2)	Sm	Cl(3)	83.1(1)	Cl(4)	Sm	C(6)	88.0(2)
Cl(2)	Sm	Cl(4)	139.1(1)	Cl(5)	Sm	Cl(6)	68.9(1)
Cl(2)	Sm	Cl(5)	68.9(1)	Cl(5)	Sm	C(1)	125.7(1)
Cl(2)	Sm	Cl(6)	136.8(1)	Cl(5)	Sm	C(2)	100.6(1)
Cl(2)	Sm	C(1)	122.5(1)	Cl(5)	Sm	C(3)	77.6(1)
Cl(2)	Sm	C(2)	128.4(1)	Cl(5)	Sm	C(4)	77.0(1)
Cl(2)	Sm	C(3)	105.8(1)	Cl(5)	Sm	C(5)	100.8(1)
Cl(2)	Sm	C(4)	80.6(1)	Cl(5)	Sm	C(6)	126.2(2)
Cl(2)	Sm	C(5)	74.8(2)	Cl(1)	Al(1)	Cl(2)	96.2(1)
Cl(2)	Sm	C(6)	95.8(2)	Cl(3)	Al(2)	Cl(4)	99.2(1)
Cl(3)	Sm	Cl(4)	73.4(1)	Cl(5)	Al(3)	Cl(6)	96.0(1)
Cl(3)	Sm	Cl(5)	73.4(1)	Cl a	Al(1)	Cl b	116.0(1)
Cl(3)	Sm	Cl(6)	83.1(1)	Cl c	Al(2)	Cl d	116.7(1)
Cl(3)	Sm	C(1)	145.5(1)	Cl e	Al(3)	Cl f	116.9(1)
Cl(3)	Sm	C(2)	147.7(1)				

非氢原子的位置参数和热振动参数列于表 1, 主要键长、键角分别列于表 2 和表 3。

结果与讨论

一. $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 的合成

当 SmCl_3 加入反应体系后, 反应一段时间, 体系出现血红色, 这表明有 $\text{Sm}(\text{II})$ 生成。但迄今为止, 我们只分离到三价钐的配合物 $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 。虽然从表面上看反应并不需要还原过程, 但没有 Al 粉的存在, 不能生成上述配合物。

二. 结构描述与讨论

$\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [I] 的分子结构如图 1 所示, 其单胞内分子的堆积情况如图 2 所示。从图 1 可以看到, 分子中中心离子 $\text{Sm}(\text{III})$ 与苯环上的六个 C 原子和六个 Cl 原子成键。与希土成键的六个 Cl 原子中, 有五个处于同一平面内, 构成大致的平面五边形, 使整个分子呈大致的五角双锥形。第六个与希土成键的 Cl 原子处于双锥的一个顶点, 另一个顶点由苯环占据。由于苯环与赤道平面上 Cl 原子的作用, 使中心离子突出平面, 偏向苯环一方。与 $\text{Sm}(\eta^6\text{-(CH}_3)_6\text{C}_6)(\text{AlCl}_4)_3$ [II] 比较, 由于苯比六甲基苯体积小得多, 所以 [I] 中苯环与赤道平面的作用远小于 [II] 中六甲基苯与赤道平面的作用。因而, 在 [I] 中, 中心离子 $\text{Sm}(\text{III})$ 偏离赤道平面仅为 0.50 Å, 而在 [II] 中, 中心离子 $\text{Sm}(\text{III})$ 偏离赤道平面则达 0.63 Å。此外, 单从空间效应看, [II] 中 Sm-C 键的键长应比 [I] 中 Sm-C 键键长长。但结构分析表明, [II] 中 Sm-C 键平均键长 (2.89 Å) 比 [I] 中 Sm-C 键平均键长 (2.92 Å) 还要短 0.03 Å。这是由于苯环上斥电子基团的存在, 大大增强了中心离子与六甲基苯环的作用。并且这种增强作用, 大于空间因素造成的反方向的影响。

当 $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3$ 的分子结构确定后, 仍有六个峰值与 C 相近的原子坐标无法成形, 偏离因子经数轮精修只能降到 $R=0.076$, $R_w=0.079$ 。根据元素分析结果, 将此六原子投为 C 后, R 值可降至 0.031。因此, 我们断定是游离的苯分子随机地夹在晶胞中, 统计平均每个单胞中夹带两个苯分了。

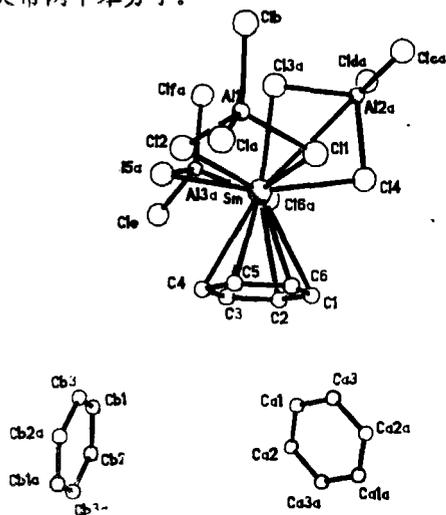


图 1 $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3$ 分子结构图

Fig.1 Molecular structure of $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3$

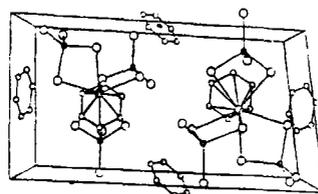


图 2 单胞分子堆积图

Fig.2 Molecular packing of $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in unit cell

参 考 文 献

- [1] Cesari, M., Pedretti, U., *Inorg. Acta*, **5**, 439(1971).
- [2] Cotton, F.A., Schwotzer, W., *Organometallics*, **4**, 942(1985).
- [3] Campbell, G.C., Cotton, F.A., *Organometallics*, **5**, 274(1986).
- [4] Cotton, F.A., Schwotzer, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4657(1986).
- [5] Hart, F.A., Massey, A.G., Saran, M.S., *J. Organomet. Chem.*, **21**, 147(1970).
- [6] Cotton, F.A., Schwotzer, W., *Organometallics*, **6**, 1275(1987).

STUDY ON THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHEMISTRY OF η^6 -ARENE ORGANOLANTHANOID COMPOUNDS

I. SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURE OF $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3$

Fan Baochen Shen Qi* Lin Yonghua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

A new organolanthanoid compound with η^6 -arene ligand, $\text{Sm}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ has been prepared by the reaction of activated AlCl_3 , aluminum powder and SmCl_3 in benzene and its structure has been established by X-ray crystallography. Crystal data: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=9.456(2)\text{\AA}$, $b=9.765(3)\text{\AA}$, $c=16.776(4)\text{\AA}$, $\alpha=96.00(2)^\circ$, $\beta=93.76(2)^\circ$, $\gamma=111.66(2)^\circ$, $V=1422.55\text{\AA}^3$, $Z=2$. The structure was solved by Rant method and block matrix least-square techniques followed by Fourier synthesis for 5008 reflections with $I > 3\sigma(I)$, $R=0.031$, $R_w=0.053$. The central metal atom Sm(III) bonds to six chlorine atoms and six carbon atoms in the benzene ring. The average Sm-C distance and Sm-Cl distance are 2.92\AA and 2.83\AA , respectively. The coordination polyhedron is a distorted pentagonal bipyramid with a chlorine atom on an apical position and the benzene ring on the other apical position.

Keywords: lanthanoid η^6 -arene complex crystal structure