

配合物的合成及晶体结构

李祥高 刘静芝* 金松春 林永华 刘国智**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

LaCl_3 和 LiCl 在 THF 中于室温反应, 以己烷为沉淀剂, 在 -78°C 得到晶体, 经色谱、元素分析及 X-射线晶体结构测定, 得到了组成为 $(\text{LaCl})(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4 [\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ 的配合物。在约 -80°C 收集该配合物晶体的衍射强度数据, 计算结果表明属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 其晶胞常数 $a = 10.542(4)\text{\AA}$, $b = 32.236(14)\text{\AA}$, $c = 11.182(6)\text{\AA}$; $\beta = 113.50(3)^\circ$, 最后 R 值为 0.0477。四个氯桥键构成了分子的基本骨架, 表明桥键在小配体轻稀土双金属配合物结构中具有稳定作用。

关键词: 氯化镧-氯化锂配合物 氯桥键 晶体结构

无水氯化稀土在四氢呋喃中的溶解度很小, 给稀土有机配合物的合成带来了不便, 但是在氯化锂存在下, 无水氯化稀土的溶解度会大大增加, 因此 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{LiCl}$ -四氢呋喃溶液已成为制备稀土-锂双金属有机化合物极有用的原料^[1,2] 所以研究该溶液性质及氯化稀土与氯化锂在该溶液中的配位行为是很有意义的。

1979 的 Rossmanith^[3] 报道了氯化铈和氯化锂在四氢呋喃中能生成配合物, 并在热苯溶液中分离出组成为 $\text{NdCl}_3 \cdot 2.5\text{LiCl} \cdot 1.3\text{THF}$ 的紫色固体。沈琪等^[4] 合成出重稀土配合物 $(\text{YbCl}_2)(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2 \cdot \text{Li}(\text{THF})_2$, 并进行了晶体结构分析, 但是小体积的配体难以稳定大原子半径的轻稀土元素, 并由于氯化锂的存在使培养晶体比较困难, 所以从该体系中分离出轻稀土配合物晶体的报道很少。我们已经报道了 $(\text{LaCl}) \cdot \text{DME} \cdot (\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{La} \cdot \text{DME})\text{Li}(\text{THF})_2$ ^[5] 的合成和晶体结构, 本文将讨论 $(\text{LaCl})(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4 \cdot [\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ 的合成和晶体结构分析情况。

实 验

实验在无水无氧的氮气氛下进行。无水氯化镧由真空加热脱水制备^[6]; 四氢呋喃、己烷经 NaOH 和金属钠干燥后蒸馏; 无水氯化锂在使用前减压烘干处理。镧用 EDTA 配位滴定法测定; 氯用 Volhard 容量法测定; 锂用 S-P 1900 型 (英国) 原子光谱吸收仪测定; 四氢呋喃用 100 型气相层析仪 (上海) 测定。晶体衍射强度数据在 Nicolet XRD R3 型四圆衍射仪上低温

本文于1988年8月1日收到。

* 通讯联系人。

** 现在南京化工学院。

收集, 结构解析在 Eclipse S / 140 型计算机上完成。

1. (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄[Li(THF)₂]₂ 的合成 称取 5.48g(22.3mmol)无水氯化镧和 2.15g(50.7mmol)无水氯化锂于反应瓶中, 注入 40ml 四氢呋喃, 室温搅拌 24 小时, 离心分离得淡黄色溶液, 其组成为 La³⁺=0.47mol/l, La:Cl=1:5.2, 取该溶液 5.0ml 滴加已烷至微浑浊, 再回滴少量四氢呋喃使溶液变清, 缓慢降温至-78℃, 24 小时后得淡黄色粒状结晶, 在-78℃用四氢呋喃洗涤两次, 减压除去吸附的四氢呋喃后, 收率为 56.8%。

2. 晶体结构测定 由于该配合物热稳定性差而采取低温保护技术, 在约-80℃收集单晶的衍射强度数据, 使用 MoKα 辐射在 3°<2θ<46° 范围内收集到 4673 个独立数据, 其中可观察反射为 3175 条(I₀>3σ(I₀)), 在数据收集过程中晶体未发现有衰减。对强度数据进行 PL 因子校正, 未做吸收校正。

结构计算采用 SHEL XTL 程序, 从 Patterson 函数先导出重原子 La 的坐标参数, 投入 La 后, 由 Fourier 函数先后导出全部非氢原子。对全部非氢原子经串级块矩阵修正至收敛, 继而转入各向异性温度因子修正, 最终得到 R=0.0477, R_w=0.0513, 其结晶学参数见表 1。

表 1 晶体的结构学数据

Table 1 Crystallography Data of the Crystal

chemical formula	Li ₂ LaCl ₅ (THF) ₆	β(°)	113.50(3)
Fw	762.03	V(Å ³)	3484.97
crystal system	monoclinic	F(000)	1552
space group	P2 ₁ /c	D _g (gcm ⁻³)	1.45
a(Å)	10.542(4)	Z	4
b(Å)	32.236(14)	R	0.0477
c(Å)	11.182(6)	R _w	0.0513

结 果 与 讨 论

实验中发现, 随着 LiCl 摩尔数增大, LnCl₃ 和 LiCl 的反应加快, 但从溶液中分离出晶体则更为困难。本文合成的配合物是在-78℃分离得到的, 去除溶剂后分析表明配合物是以 [(LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄[Li(THF)₂]₂] · 5THF 的形式存在的, 所以当温度稍上升, 晶体即刻熔化。若从-78℃减压下(约 10⁻²torr)缓慢升温至-45—-35℃, 则可得到题列分子组成的配合物, 该配合物易潮解, 室温熔化。

组成分析 热重分析表明该配合物在 120℃失去所有 THF; 用乙醚萃取其水解产物, 经气相色谱分析表明产物中含有 THF; 该配合物的元素分析结果(%):La, 17.99; Li, 1.97; Cl, 22.85。(计算值: La, 18.23; Li, 1.82; Cl, 23.26)。

晶体结构 该配合物属单斜晶系, P2₁/c 空间群, 其分子构型如图 1 所示。从图中可见到 Cl(1)和 Cl(2), Cl(3)和 Cl(4)分别构成了 La 与 Li(1)和 Li(2)之间的四个 μ₂-氯桥键, 镧离子的配位数为 7; 这样小的配位数在轻稀土配合物中是很少见的, 这也是其热稳定性差的原因之一。四个氯桥键构成了分子的基本骨架, 氯桥键是稀土双金属配合物中常见的键结构之一。

分子在晶胞中的堆积如图 2 所示。

氯桥键中平均键长为: La-Cl, 2.845 Å; Li-Cl, 2.349 Å; 孤立 La-Cl 键长为 2.751 Å, 均在成键范围内, La³⁺与 Li⁺之间距离为 3.742 Å。表 2 列出了非氢原子的坐标参数和等当热参数; 诸原子间的主要键长和键角值列于表 3 和表 4 中。

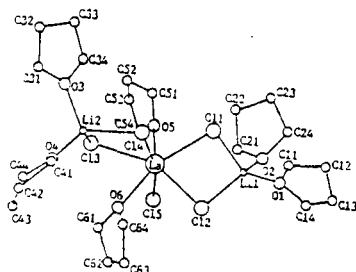


图 1 (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂ 的分子构型

Fig.1 Molecular structure of (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂

镧与锂两种金属离子构成配位多面体构型: 围绕 La 的配位原子 Cl(1)、Cl(2)、Cl(3)、Cl(4)、Cl(5)、O(5)和 O(6)构成畸变的五角双锥配位多面体, 其中 O(5)和 O(6)为锥顶, 五个 Cl 形成五边形, 平均 Cl-La-Cl 键角为 84.14°。围绕 Li(1)和 Li(2)的配位原子分别为 Cl(1)、Cl(2)、O(1)、O(2)和 Cl(3)、Cl(4)、O(3)、O(4), 均接近四面体。

与大配体或重稀土这类配合物相比, (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂ 是不够稳定的。(η^5 -C₅H₅)La(THF)·(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂⁽²⁾ 也含有相同的 μ₂-氯桥键, 从结构式可见, 当 (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂ 中 La³⁺上的端氯和一个 THF 分子被环戊二烯基取代后即成为后者, 晶体的对称性提高了, 从单斜变为正交晶系。(YbCl₂)(THF)₂(μ-Cl)₂Li(THF)₂⁽⁴⁾ 中少了两个 μ₂-氯桥键, 但其稳定性还很好, 这一点符合镧系收缩理论。

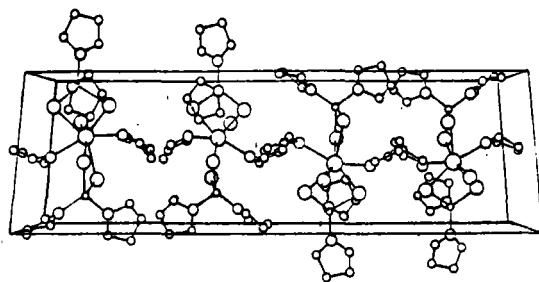


图 2 (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂ 分子在晶胞中的堆积

Fig.2 Space arrangement of molecule (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄(Li(THF)₂)₂ in unit cell

表2 (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄ [Li(THF)₂]₂ 中非氢原子坐标($\times 10^4$)和等当热参数($\times 10^3$)Table 2 Coordinate of Non-Hydrogen Atom($\times 10^4$) and Equivalent Thermal Parameter ($\times 10^3$) of(LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄ [Li(THF)₂]₂

	x	y	z	U
La	4135(1)	1202(1)	1904(1)	27(1) *
Cl(1)	2185(2)	1724(1)	-20(2)	41(1) *
Cl(2)	2286(2)	531(1)	130(2)	45(1) *
Li(1)	995(15)	1148(5)	-1237(15)	45(6) *
O(1)	-947(6)	1169(2)	-1647(6)	52(3) *
C(11)	-1649(11)	1528(3)	-1373(10)	61(5) *
C(12)	-3000(10)	1550(3)	-2605(10)	58(4) *
C(13)	-3371(9)	1090(3)	-2881(9)	48(4) *
C(14)	-1929(10)	888(3)	-2576(11)	63(5) *
O(2)	1153(7)	1152(2)	-2925(6)	51(3) *
C(21)	2549(12)	1101(4)	-2909(10)	79(6) *
C(22)	2988(11)	1525(5)	-3159(11)	84(6) *
C(23)	1668(14)	1757(5)	-3861(17)	120(9) *
C(24)	525(11)	1487(4)	-3781(10)	63(5) *
Cl(3)	6850(2)	1363(1)	3834(2)	40(1) *
Cl(4)	5730(2)	1279(1)	364(2)	43(1) *
Li(2)	7835(17)	1243(5)	2292(17)	57(7) *
O(3)	8961(7)	1721(2)	2341(0)	62(3) *
C(31)	10267(10)	1739(3)	2244(11)	59(5) *
C(32)	10546(15)	2200(4)	2159(19)	115(10) *
C(33)	9250(14)	2391(5)	1725(21)	143(12) *
C(34)	8366(15)	2127(4)	2233(21)	136(12) *
O(4)	8900(6)	755(2)	2406(6)	49(3) *
C(41)	9185(11)	572(4)	1329(10)	63(5) *
C(42)	10140(10)	205(3)	1902(10)	53(4) *
C(43)	9990(12)	115(4)	3204(11)	71(6) *
C(44)	9696(11)	551(4)	3636(10)	64(5) *
Cl(5)	3154(2)	959(1)	3745(2)	42(1) *
O(5)	4031(6)	1895(2)	2992(5)	37(2) *
C(51)	4558(11)	2244(3)	2515(9)	55(4) *
C(52)	5536(15)	2460(4)	3745(11)	87(6) *
C(53)	4938(17)	2388(4)	4722(12)	91(7) *
C(54)	4270(10)	1949(3)	4371(8)	45(4) *
O(6)	5425(6)	510(2)	2484(5)	44(3) *
C(61)	5799(12)	296(3)	3732(9)	60(5) *
C(62)	5323(27)	-120(4)	3414(13)	181(15) *
C(63)	4989(21)	-189(4)	1891(12)	119(9) *
C(64)	5500(11)	208(3)	1509(9)	48(4) *

表 3 $(\text{LaCl})(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{Li}(\text{THF})_2)_2$ 中主要键长(Å)Table 3 Main Bond Length in $(\text{LaCl})(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{Li}(\text{THF})_2)_2$ (Å)

La-Cl(1)	2.849(2)	La-Cl(2)	2.827(2)
La-Li(1)	3.746(13)	La-Cl(3)	2.858(2)
La-Cl(4)	2.847(3)	La-Li(2)	3.738(18)
La-Cl(5)	2.751(3)	La-O(5)	2.555(6)
La-O(6)	2.545(6)	Cl(1)-Li(1)	2.339(14)
Cl(2)-Li(1)	2.294(14)	Li(1)-O(1)	1.907(17)
Li(1)-O(2)	1.956(19)	C(13)-C(14)	1.555(14)
Cl(3)-Li(2)	2.364(21)	Cl(4)-Li(2)	2.400(14)
Li(2)-O(3)	1.922(19)	Li(2)-O(4)	1.897(19)

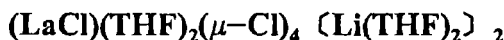
表 4 $(\text{LaCl})(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{Li}(\text{THF})_2)_2$ 中主要键角Table 4 Main Bond Angle in $(\text{LaCl})(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{Li}(\text{THF})_2)_2$

Cl(1)-La-Cl(2)	76.3(1)	Cl(1)-La-Cl(4)	85.0(1)
Li(1)-La-Cl(4)	87.1(3)	Cl(3)-La-Cl(4)	77.8(1)
Cl(2)-La-Cl(5)	89.0(1)	Cl(3)-La-Cl(5)	92.6(1)
Cl(1)-La-O(5)	72.2(1)	Cl(3)-La-O(5)	72.7(1)
Cl(5)-La-O(5)	78.0(2)	Cl(2)-La-O(6)	76.3(1)
Cl(3)-La-O(6)	72.2(1)	Cl(4)-La-O(6)	81.2(2)
Li(2)-La-O(6)	65.0(3)	Cl(5)-La-O(6)	83.3(2)
Cl(1)-Li(1)-Cl(2)	98.3(5)	Cl(1)-Li(1)-O(1)	112.7(8)
Cl(2)-Li(1)-O(1)	118.7(8)	Cl(2)-Li(1)-O(2)	113.1(8)
O(1)-Li(1)-O(2)	105.1(7)	Cl(3)-Li(2)-Cl(4)	97.6(7)
Cl(3)-Li(2)-O(3)	106.9(8)	Cl(4)-Li(2)-O(3)	109.0(8)
Cl(3)-Li(2)-O(4)	120.1(9)	Cl(4)-Li(2)-O(4)	114.1(8)
O(3)-Li(2)-O(4)	108.3(9)	Cl(1)-Li(1)-O(2)	108.9(8)

参 考 文 献

- (1) 李毅, 硕士论文, 中国科学院长春应用化学研究所 (1986).
- (2) 李毅, 许肖龙、刘国智, 有机化学, 8, 43 (1988).
- (3) Rossmann, K., *Monatsheshefte für Chemie*, 110, 1019 (1979).
- (4) Shen Qi, Lin Yonghua, Jin Songchun, Sun Yimin, Book of Abstracts, in XXV International Conference on Coordination Chemistry, Nanjing, China (1987).
- (5) 李祥高、刘静芝、刘国智, 首届全国化学类研究生学术报告会论文摘要集, 北京 (1987).
- (6) 李祥高, 硕士论文, 中国科学院长春应用化学研究所 (1988).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF



Li Xianggao Liu Jingzhi Jin Songchun Lin Yonghua Liu Guozhi

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

The reaction between LaCl₃ and LiCl in THF at room temperature, with hexane as precipitant, has been studied. A crystal was isolated from the solution at -78°C. The crystal was characterized as a complex with the composition of (LaCl)(THF)₂(μ-Cl)₄ [Li(THF)₂]₂ by gas chromatography, elemental analysis and X-ray diffraction of the single crystal. The diffraction intensities were collected at about -80°C. The complex belongs to monoclinic space group *P*2₁/c with *a* = 10.542(4) Å, *b* = 32.236(14) Å, *c* = 11.182(6) Å, β = 113.50° (3). The final *R* value is 0.0477. The basic molecular skeleton of the complex is made of four chloro-bridge bonds, which show the stabilizing function of the bridge bond in structure of bimetallic complexes of light rare earth elements with the small ligands.

Keywords: lanthanum chloride-lithium chloride complex crystal structure
chloro-bridge bond