

乙二醇二甲醚三苯基氧化膦三氯合铬 $\text{Cr}[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OPPh}_3)\text{Cl}_3]$ 的合成和晶体结构

林长增 黄锦顺 卢嘉锡

(福建物质结构研究所结构化学开放研究实验室, 福州 350002)

标题配合物由 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和 PPh_3 在 50ml 乙二醇二甲醚中回流 5 小时后过滤, 在滤液中加 S_2Cl_2 , 静置后得配合物单晶。晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1$, 单胞参数 $a=9.062(3)\text{\AA}$, $b=11.088(3)\text{\AA}$, $c=12.153(3)\text{\AA}$, $\beta=97.93(1)^\circ$, $V=1209.4(1.8)\text{\AA}^3$, $Z=2$ 。

晶体结构是采用 Patterson 法和差 Fourier 合成解出, 经全矩阵最小 2 乘法修正, 最后偏离因子 $R=0.046$, $R_w=0.054$, 结构中 Cr 各与三个氧和三个氯原子键联, $\text{Cr}-\text{O}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ 平均距离为 $2.091\text{\AA}$, $\text{Cr}-\text{O}(\text{OPPh}_3)$ 距离为 $2.000\text{\AA}$, $\text{Cr}-\text{Cl}$ (平均)距离为 $2.274\text{\AA}$ 。它们形成了八面体配位构型。

关键词: 铬的配合物 八面体配合物 三苯基氧化膦

金属羰基化合物 $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo 和 W) 在一定反应条件下, 如热解或光解, 能断裂 CO 形成配位不饱和的中间体 $\text{M}(\text{CO})_{6-x}$, 为了尽可能生成稳定的惰性气体壳型电子构型的配合物, 以满足 EAN 规则, $\text{M}(\text{CO})_{6-x}$ 需要新的配体来取代已断裂的 CO, 即形成 $\text{M}(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x$ 。 $\text{M}(\text{CO})_6$ 中断裂 CO 的数目与反应条件有关, 同时要满足合理的电子结构和立体几何结构。 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中取代 CO 的反应, 我们分别合成了取代二个、三个 CO 的配合物^[1-3]。本文报告 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中的六个 CO 被三种不同的配体所取代形成了基本上保持 Cr 八面体配位构型的配合物。

实 验 部 分

一、 $\text{Cr}[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OPPh}_3)\text{Cl}_3]$ 的合成

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (5.0g, 0.23mmol) 加上三苯基膦 (0.526g, 0.2mmol) 在 50ml 的乙二醇二甲醚中, 氮气氛围下加热回流 5 小时。冷却过滤后得到黄绿色透明溶液, 再加 1.3ml S_2Cl_2 室温反应 4.5 小时, 得紫红色的标题化合物。

二、结晶学数据

将一紫红色小晶体装入 Lindemann 玻璃毛细管中并充满氩气。在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 射线, 采用 $\omega-2\theta$ 扫描方式收集了 2334 个衍射点。数据经 LP 因子和 PSI 经验吸收校正得 1772 个 $I>3\sigma(I)$ 的独立衍射点。晶体属单斜晶系, 单胞参数 $a=9.062(3)\text{\AA}$, $b=11.088(3)\text{\AA}$, $c=12.153(3)\text{\AA}$, $\beta=97.93(1)^\circ$, $V=1209.4(1.8)\text{\AA}^3$, 根据 $f_w=526.77$ 和

$Z=2$ 计算密度 $D_{\text{calc}} = 1.447 \text{ g/cm}^3$, 结构测定结果确定空间群为 $P2_1$.

三、结构测定和修正

采用 Enraf-Nonius 公司提供的 SDP 程序进行结构计算。先由 Patterson 函数图中解出 Cr 的位置参数, 然后经差 Fourier 合成找出其余所有非氢原子坐标, 氢原子的位置参数是从氢原子的理想几何位置计算得到的, 经几轮非氢原子的位置参数和各向异性热振动参数的全矩阵最小二乘修正, 结果偏离因子 $R=0.046$, $R_w=0.054$. ($R=\Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$, $R_w=[\omega||F_o|-|F_c||^2/\Sigma\omega|F_o|^2]^{1/2}$, $\omega=\frac{1}{\sigma^2(F_o)}$). 最后的差值 Fourier 合成的最高残余峰为 $0.39\text{e}/\text{\AA}^3$, 说明没有出现异常的结构特征。原子的位置和热振动参数列于表 1, 键长键角值列于表 2。

表 1 $\text{Cr}[(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_3]$ 的
非氢原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Thermal
Parameters of Non-Hydrogen Atoms
Table of Positional Parameters and
Their Estimated Standard Deviations

atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Cr	0.7138(1)	0.362	0.87824(9)	3.28(2)
Cl1	0.5477(2)	0.2555(2)	0.7604(2)	5.39(5)
Cl2	0.7255(2)	0.2239(2)	1.0187(2)	5.18(5)
Cl3	0.9195(2)	0.2685(3)	0.8130(2)	6.02(6)
P1	0.6363(2)	0.5757(2)	0.6783(2)	3.69(4)
O1	0.7033(5)	0.5028(5)	0.7746(4)	4.4(1)
O2	0.5459(5)	0.4474(4)	0.9514(4)	3.4(1)
O3	0.8368(5)	0.4796(5)	0.9899(4)	3.9(1)
O1	0.4083(8)	0.3898(8)	0.9674(7)	5.4(2)
O2	0.6067(9)	0.5134(8)	1.0496(6)	4.6(2)
O3	0.7451(9)	0.5729(8)	1.0242(7)	4.9(2)
O4	0.9825(9)	0.526(1)	0.9724(7)	6.4(2)
CB1	0.6799(8)	0.7293(8)	0.7086(5)	4.0(2)
CB2	0.8249(9)	0.7596(9)	0.7536(7)	5.2(2)
CB3	0.865(1)	0.871(1)	0.7835(7)	6.6(2)
CB4	0.761(1)	0.9642(9)	0.7652(7)	7.1(2)
CB5	0.616(1)	0.9378(8)	0.7220(7)	5.8(2)
CB6	0.5743(9)	0.8213(8)	0.6937(6)	4.9(2)
CB7	0.4371(7)	0.5618(8)	0.6487(6)	4.7(2)

表 2 键长(Å)和主要的键角(°)

Table 2 Bond Lengths and Selected Bond Angles

Table of Bond Distances in Angstroms		
atom 1	atom 2	distance
Cr	Cl ₁	2.263(2)
Cr	Cl ₂	2.285(2)
Cr	Cl ₃	2.275(3)
Cr	O1	2.000(5)
Cr	O2	2.092(5)
Cr	O3	2.089(5)
P	O1	1.481(5)
P	CB1	1.776(9)
P	CB7	1.797(7)
P	CB13	1.799(8)
O ₂	C1	1.438(9)
O ₂	C2	1.442(9)
O ₃	C3	1.42(2)
O ₃	C4	1.46(2)
C ₂	C3	1.49(1)

Numbers in parentheses are estimated standard
deviations in the least significant digits

结果与讨论

标题化合物分子构型如图 1 所示, 分子由乙二醇二甲醚中的二个氧原子和三苯基氧化膦中的氧原子及三个氯原子围绕 Cr 原子形成稍畸变的八面体结构。

该配合物的合成反应中加入的配体是三苯基膦, 然而配位到 Cr 原子上却是三苯基氧化膦, 从三苯基膦反应为三苯基氧化膦需要催化氧化, 即用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{O})$ 作为催化剂^[4]。由此可以设想, 我们进行的反应中可能产生了可以催化氧化三苯基膦的催化剂, 或许是 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和 PPh_3 形成 $\text{Cr}(\text{CO})_{6-x}(\text{PPh}_3)_x(\text{O})$ 中间体具有催化氧化三苯基膦, 结果三苯基氧化膦又取代了 PPh_3 而形成了较稳定的配合物, 这一工作我们将进一步探讨。

表 3 键角(°)

Table 3 Table of Bond Angles in Degrees

atom 1	atom 2	atom 3	angle
Cl1	Cr	Cl2	94.63(8)
Cl1	Cr	Cl3	95.59(9)
Cl1	Cr	O1	92.3(2)
Cl1	Cr	O2	92.6(1)
Cl1	Cr	O3	170.3(2)
Cl2	Cr	Cl3	93.67(9)
Cl2	Cr	O1	170.8(2)
Cl2	Cr	O2	87.0(1)
Cl2	Cr	O3	88.1(2)
Cl3	Cr	O1	91.8(2)
Cl3	Cr	O2	171.7(1)
Cl3	Cr	O3	93.5(2)
O1	Cr	O2	86.7(2)
O1	Cr	O3	84.1(2)
O2	Cr	O3	78.2(2)
O1	P	CB1	107.7(3)
O1	P	CB7	113.7(4)

atom 1	atom 2	atom 3	angle
O1	P1	CB13	111.8(4)
CB1	P1	CB7	108.2(4)
CB1	P1	CB13	107.5(5)
CB7	P1	CB13	107.7(3)
C1	O2	C2	110.7(6)
C3	O3	C4	111.2(7)
O2	O2	C3	106.9(6)
O3	O3	C2	106.3(7)
P1	CB1	CB2	119.0(7)
P1	CB1	CB6	123.2(6)
P	CB7	CB8	119.5(6)
P	CB7	CB12	121.7(8)
CB7	CB12	CB11	118(2)
P	CB13	CB14	120.4(7)
P	CB13	CB18	119.7(9)

反应过程中 Cr(O)被氧化成 Cr(III), 根据 EAN 规则该化合物为 15e, 这从配合物的磁化率测定证实了标题化合物为顺磁性, $\mu_{\text{eff}} = 3.46 \text{ B.M.}$ (因样品量少, 结果稍偏低.)

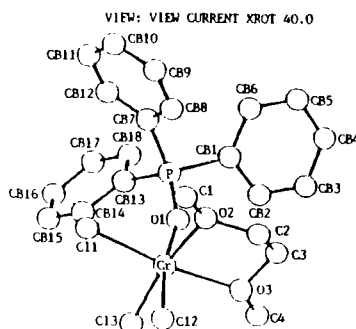


图 1 $\text{Cr}[(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_3]$ 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of $\text{Cr}[(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_3]$

表 4 原子坐标和标准偏差

Table 4 Table of Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations (Cont.)

atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
CB8	0.3553(9)	0.574(1)	0.7303(8)	6.4(2)
CB9	0.2038(9)	0.559(1)	0.712(1)	8.4(3)
CB10	0.136(1)	0.529(1)	0.616(1)	13.7(4)
CB11	0.218(1)	0.515(2)	0.535(1)	28.0(6)
CB12	0.371(1)	0.539(2)	0.549(1)	23.0(6)
CB13	0.7128(7)	0.537(1)	0.5539(6)	6.0(3)
CB14	0.7543(9)	0.422(1)	0.5358(7)	7.8(3)
CB15	0.812(1)	0.394(2)	0.4427(8)	11.4(4)
CB16	0.828(1)	0.477(2)	0.3695(8)	14.7(5)
CB17	0.788(1)	0.593(2)	0.3802(9)	16.6(6)
CB18	0.727(1)	0.623(1)	0.4777(7)	10.9(3)

致谢: 文中的磁化率测定得到福建物构所洪茂椿、林后松二同志的帮助, 特致谢意。

参 考 文 献

- (1) 黄锦顺、蔡钦荣、王曼芳、何美云, 结构化学, 4(1), 66 (1985).
- (2) 杨小广、黄锦顺、黄金陵, 结构化学, 4(1), 52 (1985).
- (3) 杨小广、黄锦顺、黄金陵, 结构化学, 4(1), 60 (1985).
- (4) Halpern, J., Pickard, A. L., *Inorg. Chem.*, 9(12), 2798 (1970).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TRICHLORO-TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE-ETHYLENE GLYCOL DIMETHYLETHER CHROMIUM, $\text{Cr}[(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_3]$

Lin Changzheng Huang Jinshun Lu Jiaxi

(*Fujian Institute of Research on the Structure of
Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002*)

The chromium complex $\text{Cr}[(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Cl}_3]$ was prepared by the reaction of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ with PPh_3 in 50ml $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ under reflux, after 5 hrs, the precipitate was filtered off, then a solution of S_2Cl_2 was added to a stirred filtrate. On standing, crystal of the title complex were obtained.

The X-ray crystal and molecular structure of the chromium complex has been determined from diffractometer data. Crystallographic data are as follows: monoclinic; space group $P2_1$, with $a=9.062(3)\text{\AA}$, $b=11.088(3)\text{\AA}$, $c=12.153(3)\text{\AA}$, $\beta=97.93(1)^\circ$, $V=1209.4(1.8)\text{\AA}^3$, $Z=2$.

The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined by full matrix least-square techniques for 1772 reflections with $I>3(I)$, $R=0.046$, $R_w=0.054$.

The molecule consists of the Cr atom bonded to three oxygen atoms and three chlorine atoms. The mean $\text{Cr}-\text{O}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ and $\text{Cr}-\text{O}(\text{OPPh}_3)$ distances are $2.091\text{\AA}$ and $2.000\text{\AA}$, respectively. The mean $\text{Cr}-\text{Cl}$ distance is $2.274\text{\AA}$. The coordination polyhedron can be described as a octahedron.

Keywords: chromium complex octahedral complex triphenylphosphine oxide