

§ 研究简报 §
§ §

$(C_8H_8)Sm(C_8H_8)Na(THF)_3$ 的晶体结构

金玗洙 金钟声 卫革成 陈文启*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

张 引

(吉林省教育学院, 长春 130022)

关键词: 环辛四烯基 钐 稀土有机配合物 晶体结构

$(C_8H_8)Sm(C_8H_8)Na(THF)_3$ 的晶体属单斜晶系, $P2_1$ 空间群. 晶胞参数为 $a=12.140(3)$, $b=13.794(3)$, $c=8.944(3)\text{\AA}$, $\beta=111.68(3)^\circ$, $V=1391.8(7)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $\mu=21.93\text{cm}^{-1}$, $D_c=1.43\text{g/cm}^3$, $F(000)=610$, $Mr=598.0$. 结构经 Patterson 函数和 Fourier 技术解出并经最小二乘修正, 最终的偏离因子 R 为 0.046. 配合物具有双层夹心结构, 其中 Sm^{3+} 和 Na^+ 通过 η^8 -环辛四烯基连接.

引 言

1969 年 Haycs 和 Thomas 首次合成了环辛四烯基稀土配合物^[1]. 此后合成了许多种环辛四烯基稀土配合物, 其中 $[K(\text{diglyme})][Ce(C_8H_8)_2]$ ^[2], $[Nd(C_8H_8)(THF)_2][Nd(C_8H_8)_2]$ ^[3], $[(C_8H_8)LnCl(THF)_2]_2$ ($Ln=Ce, Pr$ 和 Nd)^[4], $[K(\text{glyme})]_2[Yb(C_8H_8)_2]$ ^[5], $[K(\text{diglyme})][Yb(C_8H_8)_2]$ ^[6] 和 $(C_8H_8)Er(C_8H_8)K(C_8H_8)Er(C_8H_8)K(THF)_4$ ^[7] 等均已测定了晶体结构. 我们为了进一步研究这类配合物的结构特征, 测定了标题配合物的单晶结构.

实 验

此配合物对空气和水汽极为敏感. 所有操作均在干燥的氮气保护下进行.

一. 晶体的制备

$[Cp'_2SmCl(THF)]_2$ ^[6] (Cp' 二环戊烷基环戊二烯基)与金属钠在 50°C 下在 THF 中反应 48 小时. 离心分出清液, 将环辛四烯 ($Sm:C_8H_8=2:1$) 加入上述清液, 搅拌反应 10 小时. 加入适量正己烷, 冷冻得到单晶.

二. 晶体结构测定

在 N_2 气保护下, 将尺寸为 $0.36\times 0.26\times 0.42\text{mm}$ 的红褐色晶体装入毛细管中密封.

室温下, 在 R3m/E 型四圆衍射仪上, 用经石墨单色化的 MoK_α ($\lambda=0.71069\text{\AA}$) 辐射测定

本文于1992年7月17日收到.

* 通讯联系人.

晶胞参数并收集强度数据。采用 ω 扫描方式, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描宽度为 1.5° 。在 $3-50^\circ$ 范围内共收集 2689 个反射点, 每隔 70 个反射点为一个监测点周期测定 2 个标准参考反射, 在数据收集过程中 2 个标准参考反射强度未见明显变化。所有数据经 L-P 因子校正, 并经经验吸收校正。

通过 Patterson 函数法确定重原子 Sm 的坐标, 然后从差值付里叶峰表中导出所有非氢原子。所有氢原子按理论模型加入。除 C(12), C(13)到 C(34)外的所有非氢原子进行各向异性温度因子修正。 $I > 1.5\sigma(I)$ 的 2131 个独立可观测衍射参加最小二乘修正, 最终偏离因子为 $R = 0.046$, $R_w = 0.039$ 。

所有计算在 Eclipse S / 140 微机上进行。所有非氢原子坐标和温度因子列于表 1。部分键长和键角分别列于表 2 和表 3。

表 1 非氢原子坐标和热振动参数

Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Isotropic Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)				
atom	x	y	z	Ueq
Sm	1082(1)	2341	5579(1)	54(1)
Na	-2044(3)	2368(13)	6837(4)	80(2)
O(1)	-2435(14)	1363(14)	8517(23)	155(10)
O(2)	-2561(13)	3789(13)	8021(23)	118(7)
O(3)	-3901(7)	2490(16)	4979(11)	105(5)
C(11)	-1815(16)	536(11)	9463(22)	86(9)
C(12)	-2690(18)	-135(15)	9747(26)	172(8)
C(13)	-3449(16)	673(13)	9970(20)	139(11)
C(14)	-3396(13)	1567(13)	9096(22)	147(11)
C(21)	-1804(20)	3983(22)	9610(24)	186(18)
C(22)	-2537(10)	4600(9)	10270(15)	81(6)
C(23)	-3803(12)	4498(19)	9041(19)	182(12)
C(24)	-3757(10)	4218(11)	7532(16)	97(7)
C(31)	-4338(24)	3480(17)	4470(26)	210(12)
C(32)	-4934(27)	3295(17)	2771(26)	294(16)
C(33)	-5269(19)	2149(15)	2321(21)	162(8)
C(34)	-4733(22)	1826(16)	3944(25)	181(10)
C(41)	-781(13)	3543(11)	5178(16)	80(10)
C(42)	-101(12)	3584(9)	6798(17)	96(9)
C(43)	402(9)	2906(7)	7992(14)	85(6)
C(44)	485(11)	1894(9)	8130(11)	129(11)
C(45)	-24(11)	1164(10)	6984(14)	115(9)
C(46)	-719(16)	1095(13)	5351(19)	167(20)
C(47)	-1205(12)	1771(8)	4149(15)	168(11)
C(48)	-1208(6)	2778(8)	4147(9)	68(7)
C(51)	2058(12)	3570(9)	4101(15)	123(9)
C(52)	2805(11)	3575(8)	5765(18)	97(9)
C(53)	3353(11)	2876(9)	6891(16)	108(8)
C(54)	3331(10)	1909(9)	7342(14)	121(10)
C(55)	2969(11)	1188(10)	6148(15)	131(9)
C(56)	2308(11)	1153(9)	4485(15)	93(8)
C(57)	1754(26)	1766(19)	3169(22)	126(13)
C(58)	1617(24)	2788(14)	3035(24)	102(12)

表 2 部分键长(Å)

Table 2 Selected Bond Lengths(Å)			
Sm—C(ring 4) ^a	av. 2.703	Sm—C(ring 5)	av. 2.667
Sm—Cent(1) ^b	2.006	Sm—Cent(2)	1.942
C—C(ring 4)	av. 1.388	C—C(ring 5)	av. 1.405
Na—C(ring 4)	av. 2.954	Na—O(1)	2.220(24)
Na—O(2)	2.419(24)	Na—O(3)	2.259(8)

a. Ring 4 and ring 5 indicate C(41) to C(48) and C(51) to C(58), respectively.

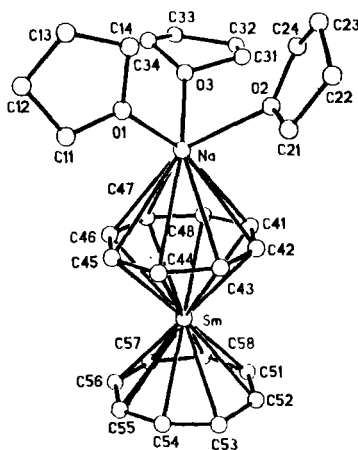
b. Cent(1) and Cent(2) are the centroids of ring 4 and ring 5.

表 3 部分键角(°)

Table 3 Selected Bond Angles(°)			
C—C—C(ring 4)	av. 135.0	C—C—C(ring 5)	av. 134.3
Cent(1)—Sm—Cent(2)	179.0	Sm—Cent(1)—Na	176.7
Cent(1)—Na—O(1)	127.2	Cent(1)—Na—O(2)	121.8
Cent(1)—Na—O(3)	121.3	O(1)—Na—O(2)	93.1(7)
O(1)—Na—O(3)	98.0(6)	O(2)—Na—O(3)	84.9(7)

结 果 与 讨 论

标题配合物的分子结构示于图 1。配合物为双核结构。Cent(1)—Sm—Cent(2)的角度为 179.0° ，这与 $[\text{K}(\text{glytme})]_2[\text{Yb}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ 的 177.0° 〔5〕， $[\text{K}(\text{diglyme})][\text{Yb}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ 的 179.9° 〔6〕和 $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{K}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{K}(\text{THF})_4$ 的 178.0° ， 177.9° 〔7〕相近。Sm—Cent(1)—Na 的角度为 176.7° 。

图 1 $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Na}(\text{THF})_3$ 的晶体结构Fig. 1 Crystal structure of $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Na}(\text{THF})_3$

环辛四烯平面性很好。两个平面之间的二面角为 0.8° ，互相平行。

Sm—C(环 4)和 Sm—C(环 5)的键长范围分别为 2.664(7)–2.729(19) Å 和 2.634(15)–2.691(27) Å。Sm—Cent(1)(2.006 Å)的距离比 Sm—Cent(2)(1.924 Å)的长，这是因为环 5 只与中心离子

Sm³⁺配位而环4同时与Sm³⁺和Na⁺配位。在[K(diglyme)][Ce(C₈H₈)₂]^[22]和[K(diglyme)][Yb(C₈H₈)₂]^[6]中也出现这种现象。

从Sm—C(环4)(2.703 Å)和Sm—C(环5)(2.667 Å)减去10配位的Sm³⁺的离子半径1.168 Å^[23]得到环辛四烯基配体的有效离子半径1.535 Å, 1.499 Å。这些值与从[K(diglyme)][Ce(C₈H₈)₂]^[22], [K(diglyme)][Yb(C₈H₈)₂]^[6]和[K(glyme)]₂[Yb(C₈H₈)₂]^[25]中得到的1.48—1.51 Å相近。

参 考 文 献

- [1] Hayes, R. G., Thomas, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6876(1969).
- [2] Hodgson, K. O., Raymond, K. N., *Inorg. Chem.*, **11**, 3030(1972).
- [3] Dekock, C. W., Ely, S. R., Hopkins, T. E., Brault, M. A., *Inorg. Chem.*, **17**, 625(1978).
- [4] (a) Hodgson, K. O., Raymond, K. N., *Inorg. Chem.*, **11**, 171(1972).
(b) 沈 琪、陈文启、金鹰泰、单成基, *Pure and Appl. Chem.*, **60**, 1251(1988).
(c) 夏巨松、金钟声、卫革成、陈文启, *结构化学*, **11**(2), 113(1992).
- [5] Kinsley, S. A., Streitwieser, A., Zalkin, A., *Organometallics*, **4**, 42(1985).
- [6] Boussie, T. R., Elsenberg, D. C., Rigsbee, J., Streitwieser, A., Zalkin, A., *Organometallics*, **10**, 1992(1991).
- [7] 夏巨松、金钟声、陈文启, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**, 1214(1991).
- [8] 金玑洙、金钟声、卫革成、陈文启, *Chinese Journal of Chemistry*, **10**(5), 405(1992).
- [9] Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751(1976).

CRYSTAL STRUCTURE OF (C₈H₈)Sm(C₈H₈)Na(THF)₃

Jin Jizhu Jin Zhongsheng Wei Gecheng Chen Wenqi

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

Zhang Yin

(Jilin Education College, Changchun 130022)

The crystal of (C₈H₈)Sm(C₈H₈)Na(THF)₃ belongs to monoclinic, space group *P*2₁ with *a* = 12.140(3), *b* = 13.794(3), *c* = 8.944(3) Å, β = 111.68(3)°, *V* = 1391.8(7) Å³, *Z* = 2; μ = 21.93 cm⁻¹, *D*_c = 1.43 g/cm³, *F*(000) = 610, *M*_r = 598.0. The structure was determined by Patterson and Fourier technique and the parameters were refined by least-squares. The final *R* is 0.046. The complex has the bislayer-sandwich structure and that the Sm³⁺ and Na⁺ ions are bridged by η⁸-cyclooctatetraenyl group.

Keywords: cyclooctatetraenyl samarium organolanthanide complex
crystal structure