

$\text{Ln}(\eta^6\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$, ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Er}$)的合成

及 Pr 配合物的晶体结构

刘乾才^a 沈琪^{b*} 林永华^a 张越^b(^a 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)(^b 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

LnCl_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Er}$) 与 AlCl_3 在二甲苯中反应, 合成了 $\eta^6\text{-}(m\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_3$ 这两个新配合物并对其进行元素分析、红外光谱和质谱的表征。测定了 Pr 配合物的晶体结构。该配合物具有扭曲的五角双锥几何构型。二甲苯和一个氯原子处于两个顶点, Pr 配合物属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 晶胞参数为 $a=9.870(3)\text{ \AA}$, $b=16.794(8)\text{ \AA}$, $c=16.025(7)\text{ \AA}$, $\beta=94.40(3)^\circ$, $V=2648.51\text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。平均 Pr-C 为 $2.95(2)\text{ \AA}$ 。

二甲苯 配合物 芳烃

关键词: 中性芳烃希土化合物 错 钬 晶体结构

中性芳烃希土化合物是一类含中性芳烃与希土金属直接配位的配合物, 这类配合物的合成、结构报道不多。已报道的绝大部分希土有机配合物都含有阴离子配体, 如 C_6H_5^- 、 C_6Me_5^- 、 C_6H_3^- 、 C_6H_7^- 、 C_6H_8^- 等。1981 年 Cotton 首次通过 $\text{SmCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 在 Al 粉存在下与 C_6Me_6 的反应合成了这类配合物 $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Sm}(\text{AlCl}_4)_3$ [1,2]。以后, 沈琪等用相似的方法合成了含苯、甲苯、二甲苯的 Sm 的同系物 [3-5]。最近沈琪等又采用直接合成方法, 即没有 Al 粉存在下, 使 LnCl_3 与 AlCl_3 在芳烃溶剂中与 C_6Me_6 反应, 成功地合成了含不同中心金属的中性六甲苯希土配合物 $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ [6])。为了进一步证明这种方法的普适性, 我们又尝试了以直接合成法合成含二甲苯的希土配合物, 并成功地合成了 $\eta^6\text{-}(m\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_3$, $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Er}$, 测定了 Pr 配合物的晶体结构。本文将报道这一结果。

1 实验部分

所有操作都在氩气保护下进行, 无水 LnCl_3 按文献方法制备 [7], 无水 AlCl_3 经升华得到, 二甲苯经金属钠回流蒸出。希土和氯的分析分别采用配位滴定及 Volhart 法。红外光谱在 Bio-Rad FTS-7 红外光谱仪上用 KBr 压片测定, 质谱在 VG Guatro MS 质谱仪上 EI 法测定。

1.1 $\text{Pr}(m\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{AlCl}_4)_3$ 的合成

1.1.1 在含有 PrCl_3 (0.50 g, 2.0 mmol) 和 AlCl_3 (0.81 g, 6.0 mmol) 的反应瓶中加入 50 ml 二甲苯, 混合物在 80°C 搅拌反应直到溶液的颜色变成黄棕色, 然后在室温搅拌过夜。离心分

收稿日期: 1997-04-10。 收修改稿日期: 1997-12-10。

国家自然科学基金、江苏省自然科学基金、中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学开放实验室资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 刘乾才, 男, 29 岁, 博士后, 研究方向: 金属有机化学。

去不溶物,溶液经浓缩于 -5°C 冷冻结晶。几天后析出黄绿色晶体,分离得 0.81 g (收率 53.6%),熔点 122°C (分解)。元素分析:Pr, 18.66% (18.71); Cl, 56.66% (56.45); (括号内为理论值)。质谱: m/z $677(<1\%, \text{M}^+-2\text{Cl})$, $642(<1\%, \text{M}^+-3\text{Cl})$, $362(10\%, 3\text{AlCl}_4^+-\text{Cl})$, $231(86\%, 2\text{AlCl}_4^+-\text{Cl})$, $105(100\%, \text{C}_6\text{H}_7^+)$ 。IR(cm^{-1}): $3063(\text{s})$, $1618(\text{s})$, $1480(\text{m})$, $1383(\text{m})$, $771(\text{m})$, $691(\text{s})$ 。

1.1.2 $\text{Er}(m\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{AlCl}_4)_3$ 的合成

ErCl_3 (0.48 g , 1.75 mmol)和 AlCl_3 (0.72 g , 5.4 mmol)在 40 mol 二甲苯中于 80°C 搅拌反应直到溶液颜色变成深黄色。其他操作同上,得 0.8 g 红色晶体(收率 58.3%),熔点 $123\text{--}124^\circ\text{C}$ (分解)。元素分析:Er, 21.22% (21.45); Cl, 54.93 , (54.55)。IR(cm^{-1}): $3064(\text{w})$, $1617(\text{s})$, $1481(\text{s})$, $1384(\text{s})$, $778(\text{w})$, $694(\text{w})$ 。质谱: m/z $501(<1\%, \text{M}^+-\text{AlCl}_3\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-Cl})$, $363(36\%, 3\text{AlCl}_4^+-\text{Cl})$, $231(100\%, 2\text{AlCl}_4^+-\text{Cl})$, $132(90\%, \text{AlCl}_3^+)$, $91(100\%, \text{C}_7\text{H}_7^+)$ 。

1.2 晶体结构的测定

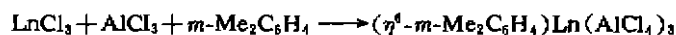
在氩气保护下将大小为 $0.32\times 0.40\times 0.45\text{ mm}$ 的晶体封在毛细管中,在 Nicolet R3m/1 四圆衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 于室温收集衍射强度数据,采用 $\omega/2\theta$ 扫描方式在 $3^\circ\leq 2\theta\leq 50^\circ$ 范围内共收集 5259 个衍射数据。数据经 LP 因子校正,未作吸收校正,得到 2243 个 $I>3\sigma(I)$ 的独立衍射数据。结构采用 SHELXTL 程序计算,先用 Patterson 法定出重原子位置,再用 Fourier 合成法找出其余非氢原子坐标,然后经几轮的非氢原子位置坐标参数和各向异性热振动参数的块矩阵最小二乘的修正,得偏离因子 $R=0.0644$ ($R=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma|F_o|$), $R_w=0.0544$ ($R_w=[\Sigma W|F_o|-|F_c|/\Sigma W(F_o)^2]^{1/2}$), $W=[\sigma^2|F_o|+g|F_o|^2]^{-1}$ 。

2 结果和讨论

Cotton 最早采用 LnCl_3 和 AlCl_3 在 Al 粉存在下与芳烃反应,合成了在中性芳烃中配位能力最强的六甲苯希土配合物^[1,2]。我们采用相同的方法合成了含不同芳烃及不同中心金属的这类配合物^[3-5]。但是在该反应中,金属的价态在反应前后没有发生变化,因此铝粉的加入应该不是必需的。为此,我们尝试了直接合成法,即 LnCl_3 与 AlCl_3 在芳烃溶剂中与六甲苯直接反应(见式1),成功地得到了含六甲苯的配合物^[6]。



六甲苯是芳烃中配位能力较强的配体,为了进一步扩大直接法在合成含甲基取代较少的中性芳烃希土配合物的应用范围,我们研究了 LnCl_3 和 AlCl_3 在二甲苯中的反应。当反应在 80°C 进行 24 小时后,分离得到了理想的配合物。



采用在铝粉存在下的反应,所得的产率一般较低,并伴有油状物生成,直接法通常可以较高产率得到产物。

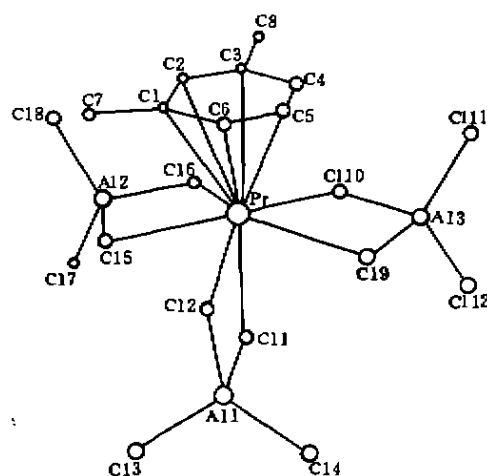
配合物的红外光谱显示配体的特征振动吸收。其中苯环的 C=C 骨架振动在 1618 、 1480 cm^{-1} (Pr 配合物)和 1617 、 1481 cm^{-1} (Er 配合物);面外振动在 841 、 771 和 778 cm^{-1} 附近。由于配合物在质谱测定条件下不稳定,这两个配合物都不显示分子离子峰。但从质谱图中可以看到它们的碎片峰。

这些配合物对空气和水汽十分敏感。在芳烃溶剂中显示一定的溶解度。

测定了 Pr 配合物的晶体结构。晶体有关数据列于表 1。原子坐标见表 2。选择性键长键角列于表 3。配合物的晶体结构如图 1 所示。

表 1 $\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$ 的晶体数据Table 1 Crystal Data for $\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$

formula	$\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$
M. W.	753.4
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
cell constants	
a , (Å)	9.870(3)
b , (Å)	16.794(8)
c , (Å)	16.025(7)
β , (°)	94.40(3)
V , (Å) ³	2648.51(2)
Z	4
D_c , (g/cm ³)	1.890
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, (cm ⁻¹)	31.52
$F(000)$	1440

图 1 $\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$ 的晶体结构Fig. 1 Crystal structure of $\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$ 表 2 $\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$ 的原子坐标和热振动参数Table 2 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Isotropic Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) with Estimated Standard Deviations for $\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$

atom	x	y	z	U_{eq}^*
Pr	1428(1)	6643(1)	6999(1)	45(1)
Cl(1)	2540(6)	5998(3)	5565(3)	64(2)
Cl(2)	4283(4)	6429(3)	7369(3)	56(2)
Cl(3)	5429(6)	4834(3)	6200(4)	86(3)
Cl(4)	5840(6)	6825(4)	5513(4)	86(3)
Cl(5)	1785(5)	5016(3)	7517(4)	66(2)
Cl(6)	-912(5)	5693(3)	6451(4)	79(2)
Cl(7)	-127(7)	3654(4)	6278(4)	101(3)
Cl(8)	-1410(7)	4405(4)	8118(4)	117(3)
Cl(9)	2791(5)	8050(3)	6413(4)	66(2)
Cl(10)	-309(5)	7474(3)	5775(3)	69(2)
Cl(11)	162(6)	9474(3)	6227(4)	83(3)
Cl(12)	1486(8)	8662(4)	4432(4)	113(3)
Al(1)	4562(6)	5991(4)	6107(4)	54(2)
Al(2)	-253(7)	4601(4)	7091(4)	70(3)
Al(3)	1034(6)	8508(4)	5661(4)	59(2)
C(1)	1215(23)	6601(14)	8848(11)	91(10)
C(2)	-138(18)	6619(12)	8514(11)	62(7)
C(3)	-665(19)	7231(11)	8069(13)	65(9)
C(4)	121(25)	7885(13)	7906(11)	96(11)
C(5)	1444(27)	7880(15)	8272(11)	112(13)
C(6)	1978(26)	7323(16)	8697(13)	92(12)
C(7)	1736(26)	5936(16)	9422(14)	146(16)
C(8)	-2079(25)	7314(20)	7751(16)	146(17)

* equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

表 3 Pr(C₆H₄Me₂)(AlCl₄)₃ 的选择性键长(Å)键角(°)
Table 3 Selected Bond Lengths (Å) and Angles(°) for Pr(C₆H₄Me₂)(AlCl₄)₃

Pr-C(1) 2.987(17)	Al(1)-Cl(1) 2.205(8)
Pr-C(2) 2.977(19)	Al(1)-Cl(2) 2.211(8)
Pr-C(3) 2.954(20)	Al(1)-Cl(3) 2.086(8)
Pr-C(4) 2.901(22)	Al(1)-Cl(4) 2.095(9)
Pr-C(5) 2.911(22)	Al(2)-Cl(5) 2.188(8)
Pr-C(6) 2.962(21)	Al(2)-Cl(6) 2.177(9)
Pr-Cl(1) 2.837(5)	Pr-Cl(2) 2.858(5)
Pr-Cl(6) 2.888(5)	Pr-Cl(9) 2.910(5)
Al(3)-Cl(12) 2.070(9)	Al(3)-Cl(11) 2.076(8)
Al(3)-Cl(10) 2.201(8)	Al(3)-Cl(9) 2.174(8)
Al(2)-Cl(8) 2.099(10)	Al(2)-Cl(7) 2.06
Pr-Cl(5) 2.870(5)	Pr-Cl(10) 2.866(5)
Cl(5)-Pr-Cl(6) 68.9(1)	
Cl(1)-Pr-Cl(2) 71.6(1)	
Cl(6)-Pr-Cl(10) 68.8(2)	
Cl(5)-Pr-Cl(9) 144.8(2)	
Cl(9)-Pr-Cl(10) 69.6(1)	

该配合物具有扭曲的五角双锥几何构型,二甲苯和一个氯原子处于五角双锥的两个顶点,其结构与铝粉存在下 SmCl₃ 和 AlCl₃ 于二甲苯中反应得到的 Sm(Me₂C₆H₄)(AlCl₄)₃ 的结构相似^[3]。二甲苯以 η^6 的形式与中心金属配位。Pr-C(环)的平均距离为 2.95(2) Å,如果考虑 Sm 和 Pr 的离子半径各为 1.132 和 1.179 Å^[8],则此值与同系物 Sm 的 Sm-C(环)2.90(4) Å,2.88(2) Å 相当。

参 考 文 献

- [1] Cotton, F. A.; Schwotzer, W. J. *Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6210.
- [2] Cotton, F. A.; Schwotzer, W. *Organometallics*, 1987, 6, 1275.
- [3] Fan, B.; Shen, Q.; Lin, Y. *J. Organomet. Chem.*, 1987, 377, 51.
- [4] 范宝臣、沈 琪、林永华,有机化学,1989,9,414.
- [5] Fan, B.; Shen, Q.; Lin, Y. *J. Organomet. Chem.*, 1989, 378, 61.
- [6] Liang, H.; Shen, Q.; Lin, Y. *J. Organomet. Chem.*, 1994, 474, 113.
- [7] Taylor, M. D.; Carter, C. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, 24, 387.
- [8] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 1976, 32, 75.

SYNTHESIS OF $\text{Ln}(\eta^6\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)(\text{AlCl}_4)_3$, ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Er}$) AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF Pr COMPLEX

Liu Qiancai^a Shen Qi^b Lin Yonghua^a Zhang yue^b

(a. *Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*)

(b. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006*)

Reaction of LnCl_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Er}$) with AlCl_3 in *m*-xylene gave rise to the corresponding new complexes $\eta^6\text{-(}m\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{)Ln(AlCl}_4\text{)}_3$ which were characterized by elemental analysis, IR spectra, MS. The determination of X-ray diffraction for Pr complex indicates the complex has a distorted pentagonal bipyramid geometry with *m*-xylene in one of apical positions. The complex crystallized in monoclinic space group $P2_1/n$ with unit cell dimensions $a=9.870(3)\text{ \AA}$, $b=16.794(8)\text{ \AA}$, $c=16.025(7)\text{ \AA}$, $\beta=94.40(3)^\circ$, $V=2648.51\text{ \AA}^3$, $Z=4$. The average distance of Pr-C is $2.95(2)\text{ \AA}$.

Keywords: neutral π -arene complex of lanthanide praseodymium erbium crystal structure