

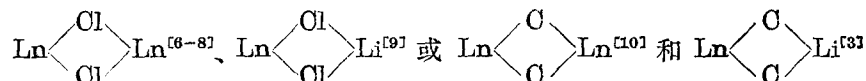
稀土-锂双金属配合物的研究

——(LaCl)DME(μ_2 -Cl) $_5$ (μ_3 -Cl)(La·DME)Li(THF) $_2$ 的合成及其晶体结构

李祥高 刘静芝* 胡宁海 金钟声 刘国智**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

在稀土有机化学中, $[\text{Cp}_2\text{LnCl}]_2$ ^[1] 和 $[\text{Cp}_2\text{LnCl}_2\text{LiL}_2]$ ^[2] [Cp 为取代或未取代的环戊二烯基, Ln 为稀土离子(III), L 为 Lewis 碱] 型化合物是重要的中间物。对含锂烷基^[3]、芳基^[4] 或烯丙基^[5] 稀土化合物的研究也有着重要的意义。这类分子中含有



型桥键结构。由于这类化合物难于结晶及其不稳定性, 故很难进行系统的研究。

Rossmannith^[11] 首先发现了 $\text{NdCl}_3\text{-LiCl-THF}$ 溶液的存在。李毅^[12] 用这一溶液很方便地合成了几个轻稀土-锂双金属有机化合物。但是, 在稀土配位化学中, 对氯化稀土-氯化锂配合物的研究还很少, 对 $\text{LnCl}_3\text{-LiCl-THF}$ 溶液的认识也有待深化。本文合成了组成为 $(\text{LaCl})\text{DME}(\mu_2\text{-Cl})_5(\mu_3\text{-Cl})(\text{La}\cdot\text{DME})\text{Li}(\text{THF})_2$ 的新型桥式链状配合物, 并测定了晶体结构。这种类型的稀土双金属配合物尚未见报道。

实 验

锂由英国产 S-P1900 型原子吸收光谱仪测定。碳、氢用鹤壁市产 TQ-1 型元素分析仪测定。晶体的衍射强度数据在 Nicolet R3m/E 四圆衍射仪上收集, 全部计算工作在 Eclipse S/140 型计算机上完成。镧用 EDTA 配位滴定法测定, 氯用 Volhard 容量法测定。

THF(四氢呋喃)、DME(乙二醇二甲醚)和己烷均先以 NaOH 干燥, 然后在有二苯甲酮存在下用金属钠回流呈紫红色后蒸出。所有实验操作均在无水无氧的氮气氛下进行。

无水 LaCl_3 的制备 将 La_2O_3 与浓盐酸反应, 结晶成 $\text{LaCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 减压(10^{-2} Torr)下缓慢升温 90—95°C 脱水至 $\text{LaCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, 再升温至 150—160°C 脱水 3 h, 得到无水 LaCl_3 。用 TG 跟踪脱水效果, 产率 95%。

(LaCl)DME(μ_2 -Cl) $_5$ (μ_3 -Cl)(La·DME)Li(THF) $_2$ 的合成 将 3.95 g (16.1 mmol) 无水氯化镧和 2.06 g (48.6 mmol) 无水氯化锂置于反应瓶中, 加入 40 mL THF, 室温搅拌 24 h, 离心分离得到淡黄色溶液。溶液中 $\text{La}^{3+} = 0.3886 \text{ M}$, $\text{La}:\text{Cl} = 1:5.9$ 。取该溶液 5 mL, 逐滴加入己烷 5 mL, 静置, 分去上层清液, 下层油状物减压抽干后再用 5 mL THF 溶解, 用己烷和 DME 作沉淀配合剂, 于 -10°C 长时间放置得到淡黄色粒状晶体, 产率约 20%, 无熔点, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_7\text{O}_6\text{La}_2\text{Li}$ (计算值: C, 22.39; H, 4.20; Cl, 28.98; La, 32.42; Li, 0.80。实测值: C,

22.11; H, 3.92; Cl, 28.91; La, 31.78; Li, 0.76).

晶体结构的测定 在约 -100°C 收集晶体衍射强度数据. 使用 $\text{Mo } K\alpha$ 辐射, 设一个参考反射, 以 ω 扫描方式在 $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 62^{\circ}$ 范围内收集到 10342 条反射数据, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的反射为 7331 条. 对衍射强度数据作了 Lp 因子校正, 未做吸收校正.

结构计算使用 SHELXTL 程序. 重原子 La 的位置用 Patterson 法解出, 非氢原子的坐标由 Fourier 合成得到. 用最小二乘法对非氢原子的结构参数精修后, 在差值 Fourier 图上找到全部氢原子. 最后 R 因子为 0.0303, R_w 为 0.0314.

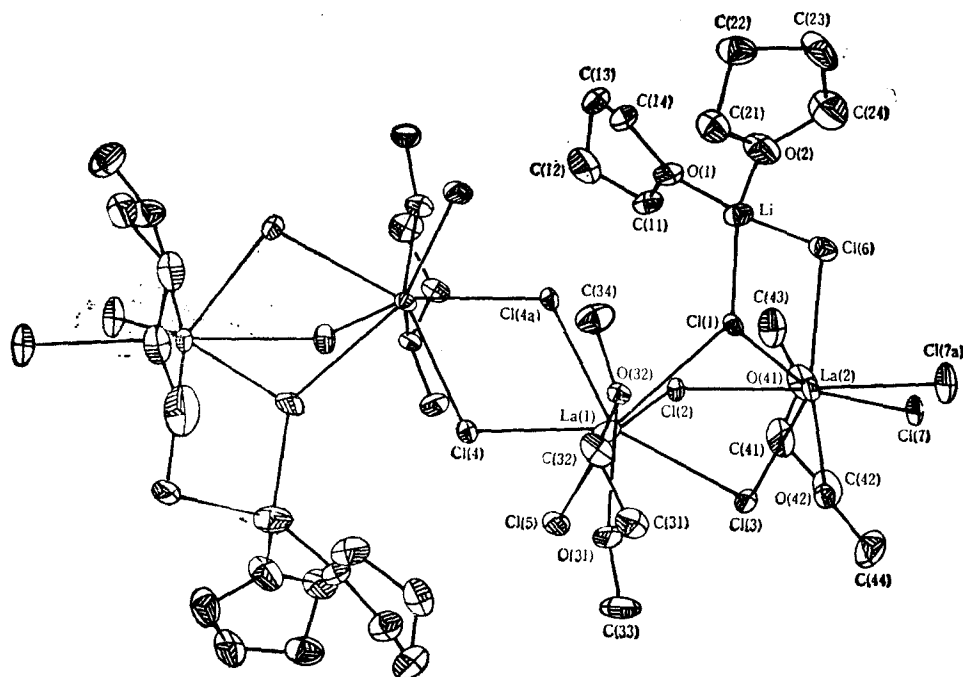


图1 $(\text{LaCl})\text{DME}(\mu_2\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})(\text{La}\cdot\text{DME})\text{Li}(\text{THF})_2$ 的分子结构单元

结果与讨论

该配合物遇水、醇分解, 在 THF 气氛中室温稳定. 该配合物属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 其晶胞参数 $a=11.123(3)$, $b=16.564$, $c=8.653(3)\text{\AA}$; $\alpha=95.16(3)$, $\beta=95.63(3)$, $\gamma=74.71(2)^{\circ}$; $V=1.5270\text{ nm}^3$, $D_c=1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $z=2$, $F(000)=832$. 从图 1 可见, Cl(1)、Cl(2) 和 Cl(3) 构成 La(1) 和 La(2) 间的两个 μ_2 - 和一个 μ_3 - 氯桥键, Cl(1) 和 Cl(6) 构成了 La(2) 与 Li 间的一个 μ_2 - 和一个 μ_3 - 氯桥键, 而 La(1) 上的 Cl(4) 和 La(2) 上的 Cl(7) 则分别与另一相同结构单元上的 La 构成氯桥键, Cl(5) 和 La(1) 形成孤立的 La—Cl 键. 所以该配合物中 La^{3+} 之间通过交替的三重 μ_2 -、 μ_3 - 氯桥和两重 μ_2 - 氯桥键相联结, 单位结构两端的 La^{3+} 与一个 Li^+ 通过氯桥键相连, 分子呈一链状结构. 每个 La 原子还与一分子 DME 配位成键. 镧的配位数为 8, 锂为 4. La(1)、La(2) 与 8 个配位原子的空间构型都为四方反棱柱.

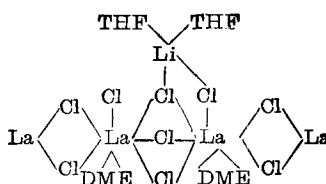


表1 (LaCl)DME(μ_2 -Cl)₅(μ_3 -Cl)(La·DME)Li(THF)₂ 中的非氢原子
坐标 ($\times 10^4$) 和各向同性热参数 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

原子	x	y	z	U	原子	x	y	z	U
La(1)	986(1)	1092(1)	164(1)	14(1)	C(21)	-4114(4)	2753(3)	2760(5)	34(1)
La(2)	-51(1)	3646(1)	-1068(1)	16(1)	C(22)	-5376(4)	3120(3)	3361(5)	38(1)
Cl(1)	-905(1)	2672(1)	1092(1)	19(1)	C(23)	-5466(6)	4053(3)	3509(7)	61(2)
Cl(2)	29(1)	2035(1)	-2537(1)	21(1)	C(24)	-4684(5)	4163(3)	2233(7)	52(2)
Cl(3)	2014(1)	2507(1)	444(1)	24(1)	O(31)	2913(2)	743(2)	2212(3)	22(1)
Cl(4)	1278(1)	-642(1)	848(1)	21(1)	O(32)	544(2)	1130(2)	3067(3)	20(1)
Cl(5)	2706(1)	261(1)	-1876(1)	26(1)	C(31)	2691(4)	979(2)	3818(4)	29(1)
Cl(6)	-2677(1)	4139(1)	-1365(1)	28(1)	C(32)	1543(3)	734(2)	4151(4)	26(1)
Cl(7)	404(1)	4601(1)	1739(1)	28(1)	C(33)	4150(4)	758(3)	1892(5)	32(1)
Li	-2981(7)	3046(4)	-45(8)	33(2)	C(34)	-624(4)	992(3)	3429(4)	27(1)
O(1)	-3845(3)	2392(2)	-1458(3)	31(1)	O(41)	-400(3)	3764(2)	-4108(3)	30(1)
C(11)	-3479(4)	2146(3)	-3032(5)	34(1)	O(42)	1855(3)	3706(2)	-2505(3)	32(1)
C(12)	-4162(4)	1481(3)	-3647(5)	37(1)	C(41)	710(5)	3443(2)	-4886(4)	33(1)
C(13)	-5298(4)	1699(3)	-2721(5)	38(1)	C(42)	1673(4)	3879(3)	-4111(5)	43(2)
O(14)	-4740(4)	1943(3)	-1131(5)	36(1)	C(43)	-1459(5)	3591(3)	-5024(5)	42(2)
O(2)	-3982(3)	3351(2)	1729(4)	40(1)	C(44)	2794(4)	4074(3)	-1673(6)	46(2)

表2 (LaCl)DME(μ_2 -Cl)₅(μ_3 -Cl)(La·DME)·Li(THF)₂ 中的主要键长 (\AA)

La(1)—Cl(1)	2.994(1)	La(1)—Cl(2)	2.921(1)
La(1)—Cl(3)	2.911(1)	La(1)—Cl(4)	2.912(1)
La(1)—Cl(5)	2.741(1)	La(1)—O(31)	2.618(2)
La(1)—O(32)	2.599(2)	La(1)—Cl(4a)	2.846(1)
La(2)—Cl(1)	2.950(1)	La(2)—Cl(2)	2.850(1)
La(2)—Cl(3)	2.908(1)	La(2)—Cl(6)	2.811(1)
La(2)—Cl(7)	2.855(1)	La(2)—O(41)	2.638(2)
La(2)—O(42)	2.589(3)	La(2)—Cl(7a)	2.929(1)
Cl(1)—Li	2.365(7)	Cl(4)—La(1a)	2.846(1)
Cl(6)—Li	2.338(8)	Cl(7)—La(2a)	2.929(1)
Li—O(1)	1.916(8)	Li—O(2)	1.937(8)
O(1)—C(11)	1.452(5)	O(1)—C(14)	1.451(6)
C(11)—C(12)	1.526(7)	C(12)—C(13)	1.508(7)
C(13)—C(14)	1.518(6)	O(2)—C(21)	1.436(6)
O(2)—C(24)	1.421(5)	C(21)—C(22)	1.498(6)
C(22)—C(23)	1.516(7)	O(23)—C(24)	1.523(9)
O(31)—C(31)	1.437(4)	O(31)—C(33)	1.437(5)
O(32)—C(32)	1.437(4)	O(32)—C(34)	1.445(5)
C(31)—C(32)	1.498(6)	O(41)—C(41)	1.419(5)
O(41)—C(43)	1.433(6)	O(43)—C(42)	1.428(5)
O(42)—C(44)	1.446(6)	C(41)—C(42)	1.515(7)

计算表明,端氯原子至稀土原子距离为 2.741 \AA , μ_2 -氯原子至稀土原子的距离为 $2.811-2.921 \text{ \AA}$, μ_3 -氯原子至稀土原子的距离为 $2.950-2.994 \text{ \AA}$, 这里 μ_2 -氯至稀土原子距离受空间位阻及对位效应等影响,有着比较大的分布范围. 应该指出的是 Cl(1) 提供电子对, 同时与 La(1)、La(2) 和 Li 形成一个 μ_3 -氯桥键, 使得 La—Cl 键长大大增加 (2.972 \AA). La—O 平均键长为 2.611 \AA , Li—O 平均键长为 1.927 \AA . 表 1 给出了非氢原子的坐标参数和各向同性热参数, 各成键原子间的键长和主要键角分别列入表 2 和表 3. 显然, THF 上氧与金属原子配位表现出有较大的位阻, 特别是高配位时更是如此, 因此这里稀土原子是与一个 DME 分子上的两个氧原子配位, 而不是与两个 THF 分子配位.

表 3 主要键角值($^\circ$)

La(1)—Cl(1)—La(2)	92.2(1)	La(1)—Cl(2)—La(2)	95.9(1)
La(1)—Cl(3)—La(2)	94.8(1)	La(1)—Cl(4)—La(1a)	108.6(1)
La(2)—Cl(7)—La(2a)	109.4(1)	La(2)—Cl(1)—Li	92.2(2)
La(2)—Cl(6)—Li	96.4(2)	O(1)—Li—O(2)	104.8(4)
O(31)—La(1)—O(32)	62.4(1)	O(41)—La(2)—O(42)	62.9(1)

三重氯桥键中 La(1)—Cl—La(2) 的平均键角 (94.3°) 明显地小于双重氯桥键中 La(1)—Cl—La(1a) 的平均键角 (109.0°). 另外, La(1) 和 La(2) 与 DME 中的两个氧原子构成的键角几乎是相等的.

表 4 给出了分子中构成的氯桥平面间的几何关系. 在本结构中构成双重 μ_2 -氯桥的 La(1)La(1a)Cl(4)Cl(4a) 及 La(2)Cl(7)Cl(7a)La(2a) 均各自严格地处于一个平面内, 而构成镧与锂之间的氯桥四个原子则否.

表 4 (LaCl)DME(μ_2 -Cl) $_5$ (μ_3 -Cl)(La·DME)Li·(THF) $_2$ 中氯桥平面间的几何关系

平 面	平面方程及其组成原子	平面法线间的夹角($^\circ$)					
		1	2	3	4	5	6
1	$-4.008x + 2.433y + 7.822z = 0.0000$ La(1) La(1a) Cl(4) Cl(4a) 0.00* 0.00* 0.00* 0.00*						
2	$7.468x + 5.696y + 5.522z = 1.4488$ La(1) La(2) Cl(1)	63.3					
3	$10.812x + 3.085y - 2.701z = 1.3583$ La(1) La(2) Cl(2)	124.7	61.4				
4	$-4.451x + 1.968y + 7.822z = -0.0955$ La(1) La(2) Cl(3)	2.6	65.8	127.1			
5	$-0.653x + 11.952y + 5.131z = 3.8124$ La(2) Li Cl(1)	37.8	56.2	104.8	39.6		
6	$0.763x + 8.320y + 7.061z = 2.2749$ La(2) Li Cl(6)	28.9	41.0	99.3	31.4	21.0	
7	$10.603x - 0.324y - 1.067z = 0.0000$ La(2) La(2a) Cl(7) Cl(7a)	120.9	59.3	13.6	123.1	110.0	99.9

* 原子偏离平面的偏差. ** x, y, z 为原子坐标.

轻稀土的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{LnCl}_2$ 和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LnCl}$ 型化合物由于配位不饱和性而难于合成,因此常选择大配体来稳定化合物.文献[12]利用 LnCl-LiCl-THF 溶液很方便地合成了 $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2(\mu\text{-Cl})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ln}\cdot\text{THF}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$)等化合物.本工作表明在该原料液中

首先生成了 $\text{Ln} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{Li}$ 和 $\text{Ln} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{Ln}$ 桥键,这种键在进行与有机配体的交换反应时起到了稳定作用.

参 考 文 献

- [1] Maginn, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 672.
- [2] Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Rogers, R. D.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R.; Lappert, M. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 140.
- [3] Schumann, H.; Müller, J.; Bruncks, N.; Lauke, H.; Pickardt, J.; Schwarz, H.; Eckart, K., *Organometal.*, **1984**, *3*, 69.
- [4] Hart, F. A.; Massey, A. G.; Saran, M. S., *J. Organometal. Chem.*, **1970**, *21*, 147.
- [5] Mazzei, A., "Organometallics of the f-Elements", ed. by Marks, T. J., Fischer, R. D., Dordrecht, Holland, **1979**, p. 379.
- [6] Baker E. C.; Brown, L. D.; Raymond, K. N., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1376.
- [7] Lappert, M. F.; Singh, A.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1190.
- [8] 金钟声,刘永盛,陈文启,中国科学(B 辑), **1987**, 1.
- [9] Wayda, A. L.; Evans, W. J., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2190.
- [10] Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Wayda, A. L.; Evans, W. J., *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4115.
- [11] Rossmannith, K., *Monatshefte für Chemie*, **1973**, *10*, 1019.
- [12] 李 毅, 硕士论文,中国科学院长春应用化学研究所,长春, **1986**.

Study of Bimetallic Complexes of Rare Earth-Lithium

Synthesis and Crystal Structure of the (LaCl)DME(μ_2 -Cl)₅(μ_3 -Cl)(La·DME)Li(THF)₂

Li Xiang-Gao Liu Jing-Zhi* Hu Ning-Hai Jin Zhong-Sheng Liu Guo-Zhi

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

Abstract

The reaction between LaCl₃ and LiCl in THF at room temperature, with hexane as precipitant and glycol dimethyl ether as complexing agent, has been studied. A complex with the composition of (LaCl)DME(μ_2 -Cl)₅(μ_3 -Cl)(La·DME)Li(THF)₂ has been synthesized, its structure was studied by single crystal X-ray diffraction technique. The diffraction intensities were collected at about -100°C. The complex belongs to the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=11.123(3)$, $b=16.564(5)$, $c=8.653(3)$ Å; $\alpha=95.16(3)$, $\beta=95.63(3)$, $\gamma=74.71(2)^\circ$; $Z=2$. The final R value is 0.0303. The molecule presumes to have a chain conformation in which the La³⁺ ions are linked by μ_2 - and μ_3 -bridged chlorine atoms alternatively. The average bond lengths of La—Cl in μ_3 -chloro-bridge bond and μ_2 -chloro-bridge bond are 2.972 and 2.886 Å respectively. The average bond lengths of La—O and Li—O are 2.611 and 1.927 Å respectively.