

三核四氢稀土金属有机化合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})]$ 的合成及晶体结构

姚英明^① 宋社平^② 沈 琪^{①*} 扈晶余^② 林永华^②

(^① 苏州大学化学化工系, 苏州 215006; ^② 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; * 联系人, E-mail: qshen@suda.edu.cn)

摘要 $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-Cl})]_2$ (Bu^tCp = 叔丁基环戊二烯基)与叔丁基锂(Bu^tLi)在四氢呋喃(THF)中按 1 : 1 的摩尔比于 -78°C 反应, 分离得到了经 β -氢消除反应形成的三核四氢稀土金属有机化合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})]$ (**1**). 晶体结构测定表明配合物 **1** 具有离子对结构, 阴离子部分由 3 个 $(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}$ 单元组成, 呈三角形排列, 三角形的三边通过 3 个氢桥连接起来. 另外有一个氢位于三角形内, 以 $\mu_3\text{-H}$ 方式和 3 个 Er^{3+} 离子配位, 每个 Er^{3+} 离子的配位数为 9.

关键词 钪 稀土金属有机氢化物 β -氢消除 晶体结构

含 M-H 键的配合物是许多金属有机催化和化学计量反应的活性中间体. 稀土金属有机氢化物由于其特殊的反应活性, 它在稀土金属有机化学中一直占据着重要位置^[1~3]. 合成稀土金属有机氢化物的方法主要有 3 种: 茂基稀土金属烷基化合物的氢解^[4]; 茂基稀土金属氯化物与 NaH 或者金属钠反应^[5,6]; 茂基稀土金属烷基化合物的 β -氢消除反应^[7]. 其中第 3 种方法具有特别重要的意义, 因为 β -氢消除反应是过渡金属有机化学中的最常见、最重要的一种分解反应, 因此含有 β -氢的过渡金属烷基化合物一般不易合成; 而在一定条件下, 含有 β -氢的稀土金属有机烷基化合物可以稳定存在, 这就为研究过渡金属有机化合物的 β -氢消除反应机理提供了一种理想的模型化合物.

Evans 等曾经对茂基稀土金属烷基化合物的 β -氢消除反应进行了较详细的研究. 发现纯的 $\text{Cp}_2\text{ErBu}^t(\text{THF})$ 在甲苯中发生 β -氢消除反应所得主要产物是 $[\text{Cp}_2\text{Er}(\mu\text{-H})(\text{THF})]_2$, 但当有 LiCl 存在时, 分离得到的产物经结构鉴定为 $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}_2\text{Er})_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-H})]$ ^[7]. 当茂基稀土金属氯化物或者氢化物与叔丁基锂反应时, 分离得到的产物经 IR 和 ^1H NMR 表征, 推测其可能的结构为 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-H}))_3(\mu_3\text{-H})\}]$, 但缺乏结构数据的证实^[8]. 我们通过 $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-Cl})]_2$ (Bu^tCp = 叔丁基环戊二烯基)与叔丁基锂(Bu^tLi) 在四氢呋喃中按 1 : 1 的摩尔比于 -78°C 反应, 分离得到了三核四氢稀土金属化合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})]$, 并经过 X 射线结构分析进行了鉴定.

1 实验

(i) 原料. $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-Cl})]_2$ 按文献报道的方法制备^[9]. 叔丁基锂的戊烷溶液从 Aldrich 公司购买, 直接使用. 溶剂四氢呋喃(THF)、乙醚和甲苯经无水 CaCl_2 干燥, 使用前经二苯甲酮-钠回流至蓝紫色蒸出.

(ii) 合成. 取配合物 $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-Cl})]_2$ (1.85 g, 4.16 mmol) 溶于 40 mL THF 中, 在 -78°C 下加入叔丁基锂的戊烷溶液 2.7 mL (4.17 mmol). 在 -78°C 下反应 2 h, 然后自然升至室温反应过夜. 彻底除去 THF, 加入适量的甲苯萃取产物, 离心除去 LiCl. 除去清液中的甲苯, 然后加入甲苯再萃取产物. 所得清液浓缩后出现大量粉末, 滴加乙醚及数滴 THF 至粉末刚好溶解. 在 -10°C 的冰箱中冷冻结晶, 数天后得到粉红色块状晶体, 收率 38.7% (0.82 g). 元素分析结果(括号内为 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})]$ 的计算值): C 54.83% (55.07%), H 7.64% (7.53%), Er 32.43% (32.86%). 红外光谱(KBr 压片, cm^{-1}): 3101(m), 3072(m), 2957(s), 2896(s), 1682(m), 1670(m), 1485(m), 1460(s), 1360(s), 1309(m), 1197(s), 1154(s), 1044(s), 886(s), 819(s).

(iii) 分析. 稀土离子含量用 EDTA 络合滴定法测定; 碳和氢的元素分析用直接燃烧法在意大利 CARIO-ERBA 公司生产的 EA1110 型自动元素分析仪上测定; 氯离子含量采用佛尔哈德法测定; 红外光谱用 KBr 压片, 在美国 Nicolet 公司生产的 Magna-550 型红外光谱仪上测定.

(iv) 晶体结构测定. 配合物 **1** 的晶体结构在美国 Nicolet R3M/E 四圆衍射仪上测定, 大小约 0.28

mm × 0.42 mm × 0.52 mm 的粉红色单晶在氩气保护下封入经脱水脱氧处理的薄壁玻璃毛细管中, 使用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm), ω -2 θ 扫描方式收集衍射数据. 强度数据进行 L 因子和经验吸收校正, 结构由 SHELXTL 程序解出. 采用重原子法由 Patterson 函数导出中心金属铒的原子坐标, 经 Fourier 变换找到其他非氢原子坐标. 所有非氢原子经各向异性修正. 与金属铒相连的氢原子通过差值 Fourier 合成得到, 参与修正, 其他氢原子通过理论加氢得到, 未经修正. 晶体学数据见表 1.

2 结果与讨论

配合物[(Bu^tCp)₂Er(μ -Cl)]₂与叔丁基锂在 THF 中

反应, 产物经甲苯反复处理除去 LiCl 后, 冷冻结晶得到粉红色块状晶体 1. 配合物 1 经元素分析不含氯, 但有锂存在, 元素分析的结果与由 [Li(THF)₄]-[(Bu^tCp)₂Er(μ -H)]₃(μ_3 -H)] 计算的理论值吻合. 配合物 1 的红外光谱中在 1360 cm⁻¹ 附近出现叔丁基的特征吸收峰, 1044, 2896 cm⁻¹ 附近出现环戊二烯基的特征吸收峰, 1044, 886 cm⁻¹ 出现配位 THF 的特征吸收峰, 1309, 1197, 1154, 1279 cm⁻¹ 为配合物中 Er-H 键的振动吸收峰^[7,8]. 配合物 1 的元素分析和红外光谱的结果都与 [Li(THF)₄][(Bu^tCp)₂Er(μ -H)]₃(μ_3 -H)] 吻合, 这表明配合物 [(Bu^tCp)₂Er(μ -Cl)]₂ 与叔丁基锂反应, 生成的产物原位发生 β -H 消除反应, 生成最终产物 1,

表 1 配合物 1 的晶体学数据

分子式	C ₇₀ H ₁₁₄ O ₄ Er ₃ Li	<i>F</i> (000)	3092
分子量	1526.78	<i>D</i> _c (Mg · m ⁻³)	1.42
颜色, 晶形	粉红色, 棱柱形	μ (Mo K α)/mm ⁻¹	3.67
晶体尺寸/mm	0.28×0.42×0.52	θ 范围/(°)	1.5 ~ 25.0
晶系	单斜	温度/K	293(2)
空间群	Cc	测定衍射数据	6466
<i>a</i> /nm	1.8503(5)	独立衍射数据	6288
<i>b</i> /nm	2.2239(6)	可观察衍射数据 (<i>I</i> > 3.0 σ (<i>I</i>))	4557
<i>c</i> /nm	1.7850(8)	畸变数据	452
β /(°)	103.55(1)	<i>R</i>	0.034
<i>V</i> /nm ³	7.1407(1)	<i>R</i> _w	0.031
<i>Z</i>	4		

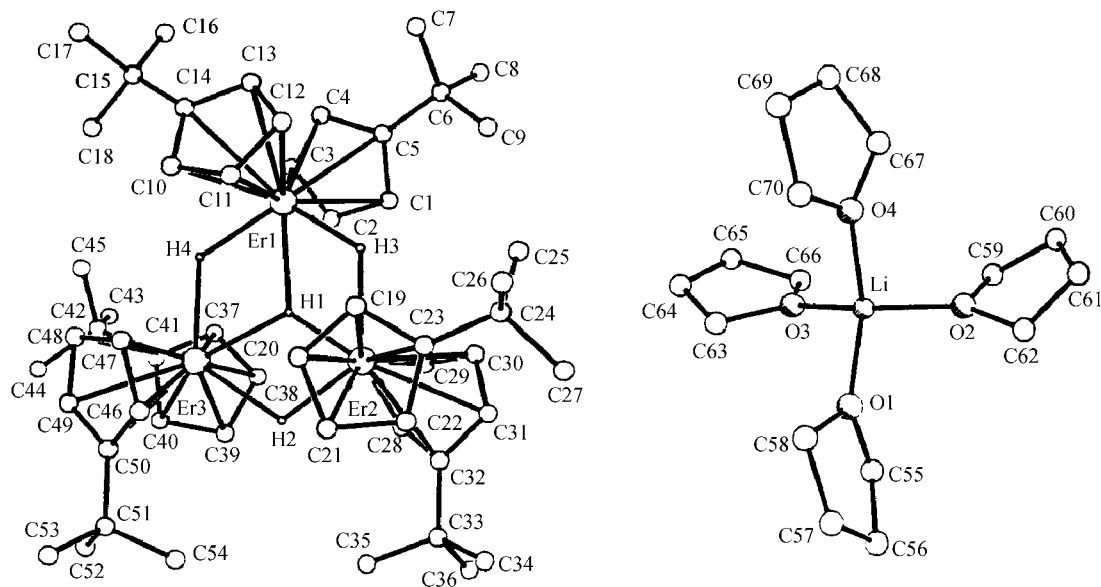
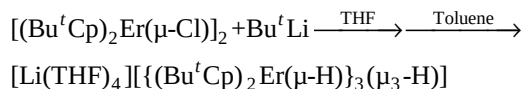


图 1 配合物 [Li(THF)₄][(Bu^tCp)₂Er(μ -H)]₃(μ_3 -H)] 的晶体结构图

其反应方程式如下:



配合物 **1** 经过 X 射线晶体结构测定, 图 1 是配合物 **1** 分子结构图, 图 2 是配合物 **1** 中阴离子部分的结构简图, 主要键长和键角列于表 2.

配合物 **1** 是第一个经结构鉴定的三核四氢稀土金属配合物. 从图 1 可以看出, 与配合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}_2\text{Er})_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-H})]$ 的分子结构类似, 配合物 **1** 也具有阴阳离子对结构, 其主要区别是配合物 **1** 中一个氢离子代替前一个分子中的氯离子与 Er(1)和 Er(2)连接. 在配合物 **1** 中, 阴离子部分由 3 个 $(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}$

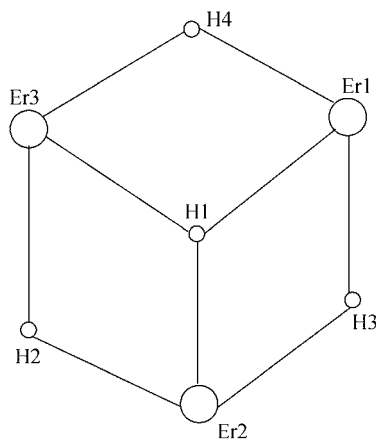


图 2 配合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{Er}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})]$ 中阴离子部分的结构简图

表 2 配合物 **1** 中选择的键长和键角

键长/nm			
Er(1)-C(1)	0.2725(11)	Er(1)-C(2)	0.2600(12)
Er(1)-C(3)	0.2582(12)	Er(1)-C(4)	0.2655(11)
Er(1)-C(5)	0.2758(11)	Er(1)-C(10)	0.2751(11)
Er(1)-C(11)	0.2660(12)	Er(1)-C(12)	0.2631(11)
Er(1)-C(13)	0.2688(12)	Er(1)-C(14)	0.2772(11)
Er(1)-H(1)	0.2242(55)	Er(1)-H(3)	0.2060(85)
Er(1)-H(4)	0.2103(51)	Er(2)-C(19)	0.2763(11)
Er(2)-C(20)	0.2537(12)	Er(2)-C(21)	0.2666(13)
Er(2)-C(22)	0.2777(13)	Er(2)-C(23)	0.2634(12)
Er(2)-C(28)	0.2697(12)	Er(2)-C(29)	0.2615(13)
Er(2)-C(30)	0.2627(12)	Er(2)-C(31)	0.2723(13)
Er(2)-C(32)	0.2765(12)	Er(2)-H(1)	0.1936(60)
Er(2)-H(2)	0.2091(55)	Er(2)-H(3)	0.2216(79)
Er(3)-C(37)	0.2688(13)	Er(3)-C(38)	0.2533(12)
Er(3)-C(39)	0.2576(11)	Er(3)-C(40)	0.2683(12)
Er(3)-C(41)	0.2757(12)	Er(3)-C(46)	0.2777(10)
Er(3)-C(47)	0.2660(11)	Er(3)-C(48)	0.2611(13)
Er(3)-C(49)	0.2662(11)	Er(3)-C(50)	0.2765(10)
Er(3)-H(1)	0.2238(52)	Er(3)-H(2)	0.2284(66)
Er(3)-H(4)	0.2136(55)	Li(1)-O(1)	0.1874(23)
Li(1)-O(2)	0.1919(27)	Li(1)-O(3)	0.1980(28)
Li(1)-O(4)	0.1946(23)		
键角/(°)			
H(1)-Er(1)-H(4)	64.1(22)	H(3)-Er(1)-H(4)	119.9(25)
H(1)-Er(2)-H(2)	64.8(23)	H(1)-Er(2)-H(3)	58.0(25)
H(2)-Er(2)-H(3)	122.8(27)	H(1)-Er(3)-H(2)	57.1(20)
H(1)-Er(3)-H(4)	63.7(21)	H(2)-Er(3)-H(4)	120.8(20)
Er(1)-H(1)-Er(3)	111.0(26)	Er(1)-H(1)-Er(2)	125.3(24)
Er(2)-H(2)-Er(3)	114.4(26)	Er(2)-H(1)-Er(3)	123.4(26)
Er(1)-H(4)-Er(3)	121.2(28)	Er(1)-H(3)-Er(2)	120.5(33)

单元组成,呈三角形排列,三角形的三边通过3个氢桥连接起来.另外有一个氢位于三角形内,以 μ_3 -H方式和3个 Er^{3+} 离子配位.每个 Er^{3+} 离子与两个叔丁基环戊二烯基和3个氢离子配位,其配位数为9.如果把环戊二烯基的中心当作一个配位点,3个氢原子和两个环中心形成了一个扭曲的三角双锥几何构型,其中H(1), H(3)和H(4)构成赤道平面,两个环中心分别占据两个顶点.

配合物1中Er(1)-Er(3), Er(2)-Er(3)的距离分别是0.3693和0.3679 nm,与配合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}_2\text{Er})_3-(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-H})]$ 中相应的距离接近(分别为0.3692和0.3684 nm).而Er(1)-Er(2)的距离(0.3714 nm)明显比上述配合物中相应的距离短(0.3926 nm).这主要是由于在配合物1中Er(1)和Er(2)是通过两个半径很小的氢离子连接的,而在配合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}_2\text{Er})_3-(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-H})]$ 中对应的两个铈离子分别是通过一个氢离子和一个半径较大的氯离子连接的,这增加了两个铈离子之间的距离.从Er-H键的键长可以看出,Er(1), Er(2), Er(3), H(2), H(3)和H(4)组成一个不等边的六边形, H(1)处于六边形中的一般位置,如图2所示. Er-H键的键长在0.1936至0.2242 nm之间,平均的Er-H键的键长为0.2145 nm,这明显比配合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}_2\text{Er})_3-(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-H})]$ 中平均的Er-H键的键长短(0.228 nm).在阳离子中,锂离子与4个四氢呋喃中的氧原子配位,形成一个扭曲的四面体构型,这与配合物 $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}_2\text{Er})_3-(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-H})]$ 中阳离子的几何构型类似.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号:20272040).

参 考 文 献

- Cui D M, Tardif O, Hou Z M. Tetranuclear rare earth metal polyhydrido complexes composed of “ $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{LnH}_2$ ” units. Unique reactivities towards unsaturated C-C, C-N, and C-O bonds. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(5): 1312~1313[DOI]
- Tardif O, Nishiura M, Hou Z M. Isolation and structural characterization of a polyhydrido lanthanide cluster complex consisting of “ $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{LnH}_2$ ” units. *Organometallics*, 2003, 22(6): 1171~1173[DOI]
- Booij M, Deelman B J, Duchateau R, et al. C-H activation of arenes and substituted arenes by the yttrium hydride $(\text{Cp}^*_2\text{YH})_2$: competition between Cp^* ligand metalation, arene metalation, and H/D exchange. Molecular structure of $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)\text{YCp}^*$ and $\text{Cp}^*_2\text{Y}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)$. *Organometallics*, 1993, 12(9): 3531~3540
- Evans W J, Meadows J H, Wayda A L, et al. Organolanthanide hydride chemistry. Synthesis and crystallographic characterization of dimeric organolanthanide and organoyttrium hydride complexes. *J Am Chem Soc*, 1982, 104(7): 2008~2014
- Schumann H, Cente W J, Hahn E. Metallorganische Verbindungen der lanthanide: syntheses und molekulstruktur einiger cyclopentadieny; lutetium hydride. *J Organomet Chem*, 1986, 299(1): 67~84[DOI]
- Qian C T, Deng D L, Ni C Z, et al. Studies on organolanthanide complexes. Preparation of dimeric dicyclopentadienyl lutetium hydride by reduction of dicyclopentadienyl lutetium chloride with sodium hydride, its X-ray crystal structure and reactivity. *Inorg Chim Acta*, 1988, 146(1): 129~133[DOI]
- Evans W J, Meadows J H, Wayda A L, et al. Organolanthanide hydride chemistry. Synthesis and X-ray crystallographic characterization of a trimetallic organolanthanide polyhydride complexes. *J Am Chem Soc*, 1982, 104(7): 2015~2017
- Evans W J, Meadows J H, Hanusa T P. Organolanthanide hydride chemistry. Direct synthesis and ^1H NMR spectral analysis of the trimetallic yttrium and yttrium-zirconium tetrahydride complexes $\{[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YH}]_3\text{H}\}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}$ and $\{[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YH}]_2[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrH}]\text{H}\}$. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(16): 4454~4460
- Song S P, Shen Q, Jin S C, et al. Syntheses and X-ray structures of bis(t-butylcyclopentadienyl) lanthanide chloride complexes and $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{LnCl}]_2$ (Ln = Pr, Gd, Er). *Polyhedron*, 1992, 11(22): 2857~2861[DOI]

(2004-05-08 收稿, 2004-07-06 收修改稿)