应用化学 1989; 6(6):67—70 · 研究简报
Chinese Journal of Applied Chemistry

Y-Al双金属稀土配合物的合成和晶体结构

金鹰泰* 林永华 金松春 胡 刚 李振祥 张喜田

（中国科学院长春应用化学研究所稀土物理化学实验室）

关键词 双金属稀土配合物 钇配合物 晶体结构 钇的价态 簇配合物

稀土化合物和烷基铝反应的研究，不仅对揭示*f*轨道的本质[1]且对阐明稀土配位催化聚合烯烃的催化剂结构[2]都有重要意义。Greco等[3]曾报道$C_8H_8Ce(\mu\text{-}O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_2Al(C_2H_5)_2$配合物，但尚未见晶体结构数据。

本文介绍了一种新的Y-Al双金属配合物的合成和培养晶体的方法。用四圆衍射仪确定了它的晶体结构，并用^1H NMR、ESCA等方法研究了配合物中钇的价态。

配合物的合成是在－78℃和氩气保护下向50mL$(CF_3CO_2)_2YCl$-THF溶液（按文献[4]方法合成，浓度为6.07×10^{-5}mol/mL）慢慢加入1.21×10^{-3}mol的$AlEt_3$，室温下静置反应18—20小时。然后在室温下浓缩至开始出现晶体，再于0℃使晶体成长。晶体按文献[5]分出后在氩气保护下按文献[6]方法装入特制的毛细管中，用Nicolet R3/M四圆衍射仪低温收集强度数据，使用Mok_α射线，$3°\leqslant2\theta\leqslant45°$，收集3576个衍射点，其中$I>3\sigma(I)$的1926个，参加最后修正的有1790个。数据经过LP校正，但未做吸收因子校正。

结果与讨论

（一）配合物的性质

配合物为无色透明晶体，分解温度238℃，在甲苯、苯、已烷中不溶解；对水汽较敏感，水解时释放出乙烷。配合物的金属元素分析值为（%）：Y:13.72(14.17)；Al:3.99(4.30)，括号内为按$(CF_3CO_2)_3YAl(C_2H_5)_2\cdot2THF$的计算值。IR谱上在1950，1210～1150，850～730cm^{-1}处有吸收峰，表明有$(CF_3CO_2)^-$存在[4]。

（二）晶体结构

晶体属单斜晶系，晶胞参数$a=10.173$Å，$b=18.713$Å，$c=14.704$Å，$\beta=102.318°$，$V=2734.43$Å^3，$Z=2$，空间群为$P2_1/n$，$R=0.070$，$R_w=0.064$。其他数据列于表1、2。

结构分析表明，晶体由Y-Al双金属配合物的二聚分子组成：$[(CF_3CO_2)_3YAl(C_2H_5)_2\cdot2THF]_2$，如图1。金属原子间以氧桥键相连，Y与周围的八个氧配位：其中两个氧属THF，Y-O=2.432Å；另六个由$(CF_3CO_2)^-$提供，Y—O=2.323Å。而Al为四配位，其中两个为Al—C=1.998Å，另两个由$(CF_3CO_2)^-$提供，Al—O=1.840Å。这些数据中Y-O(THF)接近于$Cp_3Y(THF)$中的Y－O=2.451Å[7]。值得注意的是围绕C_1的$O_{2a}—C_1—C_2$，$O_1—C_1—C_2$和$O_{2a}—C_1—O_1$三个角之和只有320.7°，羧基基团明显发生扭曲[8]，使Y和C_{1a}之间

的距离接近成键范围.

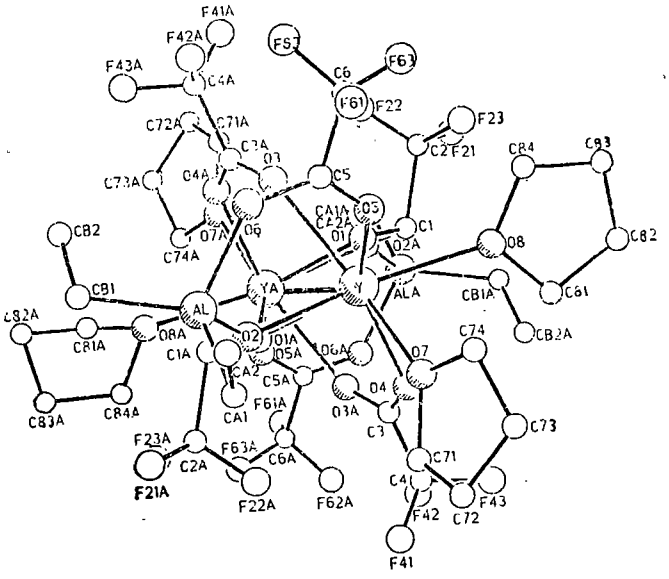


图1 $[(CF_3CO_2)_3YAl(C_2H_5)_2\cdot 2THF]_2$的分子结构

（三）价态分析

从晶体结构考查，配合物中的Y似乎为二价态．为此作进一步的探讨．表3列出了三种三价态Y化合物的ESCA分析结果．可以看出，几个Y^{3+}化合物（包括具有相似配位体的$(CF_3CO_2)_3Y$在内）中Y_{3d}的结合能均高于Y-Al双金属配合物中的Y_{3d}结合能．

此外，在^1H NMR谱上未发现有关Y—H的化学位移；用GC分析水解气体产物也未测到氢的存在．配合物对异戊二烯和苯乙烯均不呈现聚合活性．用SAS规律[9]计算得SAS=0.784，表明这一配合物的配位饱和程度是合理的（文献[3]报道的配合物也是从Ce^{4+}化合物和$AlEt_3$反应得到Ce^{3+}配合物）．鉴于以上结果，这一配合物中Y可能以二价形式存在．

值得提出的是Y—Y距离只有3.63Å（表2），比其共价半径之和仅大0.38Å，而与典型的原子簇化合物中Mc-Me之间距离相似，如$Mn_3(Co)_{14}$中实测的Mn-Mn距离与两个Mn共价半径之和的差值为0.555Å[10]，文献[11]中12种Gd_mC_nX。化合物的平均差值为0.415Å．这一结果表明，本文报道双金属配合物中Y—Y之间有可能成键形成一种新型的原子簇配合物．

表1 非氢原子座标和等效温度因子（×10⁴）

	x	*y*	*z*	*u*
Y	40(1)	5298(1)	6179(1)	45(1)
Al	220(5)	3631(2)	7691(3)	71(2)
O(1)	-816(7)	5585(4)	4686(5)	51(3)
O(2)	750(8)	4159(4)	6791(5)	54(3)
O(3)	-1932(7)	4583(4)	5666(5)	59(3)
O(4)	1893(7)	5805(4)	5770(5)	53(3)
O(5)	-1208(8)	5224(4)	7348(5)	64(4)
O(6)	-1369(9)	4082(5)	7795(6)	72(4)
O(7)	1598(8)	5625(4)	7640(5)	64(4)
O(8)	-529(9)	6520(4)	6425(6)	70(4)
C(81)	429(15)	7127(7)	6365(12)	94(8)
C(82)	-439(19)	7776(8)	6315(17)	153(12)
C(83)	-1743(22)	7592(9)	6521(16)	167(13)

（续表 1）

C(84)	−1750(15)	6777(7)	6689(11)	90(8)
C(71)	3062(15)	5539(8)	7796(11)	96(8)
C(72)	3587(14)	5762(9)	8820(11)	98(8)
C(73)	2491(18)	6165(9)	9082(12)	118(9)
C(74)	1171(17)	5941(9)	8453(10)	97(8)
F(21)	−2807(9)	6794(5)	3139(6)	127(5)
F(22)	−3327(7)	5783(5)	3592(6)	107(4)
F(23)	−2863(8)	6629(5)	4564(6)	112(4)
C(2)	2515(13)	6313(7)	3843(9)	73(6)
C(1)	−1024(11)	6128(6)	4054(8)	51(5)
C(3)	2406(11)	5727(6)	5070(9)	50(5)
C(4)	3769(15)	6062(10)	5116(11)	96(8)
F(41)	4708(9)	5752(7)	5684(10)	214(8)
F(42)	4141(10)	6130(7)	4364(7)	173(7)
F(43)	3842(12)	6710(7)	5448(10)	188(8)
C(5)	−1740(12)	4729(8)	7707(8)	56(5)
C(6)	−3026(14)	4873(8)	7998(12)	100(8)
F(61)	−2845(12)	4843(9)	8884(7)	225(9)
F(62)	−3940(12)	4436(7)	7795(11)	200(9)
F(63)	−3489(12)	5476(6)	7813(11)	210(9)
Ca(1)	1480(17)	3761(8)	8931(9)	105(8)
Ca(2)	816(23)	3661(14)	9729(12)	183(13)
Cb(1)	−200(17)	2616(8)	7348(12)	107(8)
Cb(2)	−1324(19)	2512(10)	6491(13)	139(10)

表 2　键长（Å）与键角（°）

Y-O(1)	2.247(7)	Y-O(2)	2.366(8)
Y-O(3)	2.395(7)	Y-O(4)	2.303(8)
Y-O(5)	2.348(9)	Y-O(7)	2.459(7)
Y-O(8)	2.405(8)	Y-Ya	3.627(3)
Y-O(1a)	2.324(8)	Y-C(1a)	2.895(12)
Al-O(2)	1.821(9)	Al-O(6)	1.859(11)
Al-Ca(1)	2.008(14)	Al-Cb(1)	1.988(16)
O(1)-C(1)	1.362(13)	O(1)-Ya	2.324(8)
O(2)-C(1a)	1.435(15)	O(3)-C(3a)	1.232(14)
O(4)-C(3)	1.257(16)	O(5)-C(5)	1.245(17)
O(6)-C(5)	1.266(18)	O(7)-C(71)	1.466(17)
O(7)-C(74)	1.479(18)	O(8)-C(81)	1.512(16)
O(6)-C(84)	1.460(18)	C(81)-C(82)	1.493(21)
C(82)-C(83)	1.464(31)	C(83)-C(84)	1.544(21)
C(71)-C(72)	1.544(21)	C(72)-C(73)	1.464(25)
C(73)-C(74)	1.519(23)	F(21)-C(2)	1.356(16)
F(22)-C(2)	1.292(15)	F(23)-C(2)	1.327(17)
C(2)-C(1)	1.522(17)	C(1)-Ya	2.895(12)
C(1)-O(2a)	1.435(15)	C(3)-C(4)	1.510(20)
C(3)-O(3a)	1.232(14)	C(4)-F(41)	1.268(19)
C(4)-F(42)	1.249(21)	C(4)-F(43)	1.303(22)
C(5)-C(6)	1.485(21)	C(6)-F(61)	1.278(20)
C(6)-F(62)	1.226(19)	C(6)-F(63)	1.232(19)
Ca(1)-Ca(2)	1.486(27)	Cb(1)-Cb(2)	1.524(23)
O(2)-Y-O(3)	77.5(3)	O(1)-Y-(3)	72.6(3)
O(3)-Y-O(5)	69.5(3)	O(1)-Y-O(4)	79.3(3)
O(5)-Y-O(7)	74.0(3)	O(2)-Y-O(5)	80.6(3)
O(4)-Y-O(8)	83.3(3)	O(2)-Y-O(7)	78.7(3)
O(7)-Y-O(8)	76.3(3)	O(4)-Y-O(7)	73.4(3)

（续表 2）

O(2)-Y-Ya	91.7(2)	O(1)-Y-O(8)	82.2(3)
O(4)-Y-Ya	74.3(2)	O(5)-Y-O(8)	76.2(3)
O(2)-Al-O(6)	102.2(4)	Ca(1)-Al-Cb(1)	114.0(7)
O(6)-Al-Ca(1)	105.5(6)	O(1)-C(1)-O(2a)	106.4(9)
O(1)-C(1)-C(2)	108.2(10)	O(4)-C(3)-C(4)	116.8(11)
C(2)-C(1)-O(2a)	106.1(9)	O(4)-C(3)-O(3a)	114.8(12)
C(4)-C(3)-O(3a)	118.4(11)	O(5)-C(5)-C(6)	118.5(13)
O(5)-C(5)-O(6)	127.4(12)	O(6)-C(5)-C(6)	113.9(12)

表 3 ESCA分析结果

化合物名称	Y_{3d}结合能,eV
Y-Al双金属配合物	158.5
$(CF_3CO_2)_3Y$	159.6
Y_2O_3	159.3
YCl_3	160.2

本工作系国家自然科学基金资助项目．本文内容曾在第25届国际配位化学会议（南京，1987年）上宣读．

参 考 文 献

1 王佛松，沙人玉，金鹰泰等．中国科学，1979；12:1181
2 金鹰泰，李兴民，孙玉芳．科学通报，1985；6:435
3 Greco A, Bertolin G, Cesca S, Inorg Chem Acta, 1977; 21:245
4 金鹰泰，李兴民，孙玉芳．高分子通讯，1984；5:351
5 金鹰泰，李兴民，孙玉芳．高分子通讯，1984；5:358
6 李兴民，孙玉芳，金鹰泰．有机化学，1984；6:491
7 Roger R D, Atwood T L, Emad L, et al. *J Organomet Chem*, 1981; 216:383
8 Dawans F, Durand J P, Teyssis P, *J Polym Sci*, B10, 1972; 7:483
9 Li Xingfu, *ph D Thesis, Univ Manchester*, 1982
10 徐光宪．高等学校化学学报，1982；3:114
11 Simon A. *Inorg Chem Acta*, 1987; 140:57

（收稿：1988年12月30日，修改稿：1989年6月7日）

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF BIMETALLIC YTTRIUM COMPLEX

Jin Yingtai*, Lin Yonghua, Jin Songchun, Hu Gang,
Li Zhenxiang and Zhang Xitian

(The Laboratory of Chemistry and Physics of Rare Earth, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

The synthesis and growth of crystal of a new bimetallic yttrium complex are presented in this paper. The crystal structure of the complex, $[(CF_3CO_2)_3YAl(C_2H_5)_2 \cdot 2THF]_2$, was determined by a four circle diffractometer. The crystals belong to monoclinic system with space group $P2_1/n$, $a = 10.173$ Å, $b = 18.713$ Å, $c = 14.704$ Å, $\beta = 102.318°$, $V = 2734.43$ Å. Least square refinement has led to a final R of 0.070, $R_w = 0.064$. The Y—O(CF_3CO_2)(THF) average distance 2.323(2.451) Å. The Al—O(CF_3CO_2) and Al—C (C_2H_5) distances average 1.840, 1.998 Å respectively. The valence state of the yttrium is discussed based on the data of ^{1}H-NMR and ESCA results. The Y-Y bond length indicated that the complex likely belongs to a cluster compound.

Key word: Bimetallic rare earth complex　Yttrium complex　Crystal structure　Valence state of yttrium　Cluster complex