第 30 卷 第 12 期　　物 理 学 报　　Vol. 30, No. 12
1981 年 12 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Dec., 1981

苯甲酰基全氟丙烯基亚甲基三苯基胂晶体结构测定

郑启泰　郑朝德　沈福苓　柏秀玲　钟福民
(中 国 科 学 院)

1981 年 3 月 2 日收到

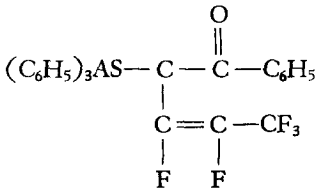
提　　要

苯甲酰基全氟丙烯基亚甲基三苯基胂 (Ylid-VI) 晶体无色透明. 空间群为 C_{2h}^5-$P2_1/a$. 属单斜晶系。晶胞参数 $a = 10.365(8)$ Å, $b = 29.106(4)$ Å, $c = 8.630(8)$ Å, $\beta = 107.20(28)°$, 晶胞内含有四个分子. 用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据, 独立衍射点为 4966 个. 应用重原子法测定了 Ylid-VI 的晶体结构,以准对角矩阵最小二乘法修正结构参数, $R = 0.067$.

Ylid-VI 分子结构表明: 在砷原子与亚甲基上的碳原子之间存在着电荷转移现象。

一、实　　验

苯甲酰基全氟丙烯基亚甲基三苯基胂 (Ylid-VI) 为 Ylid 系列的有机胂化合物之一, 由无水苯溶液获得无色透明片状结晶. X 射线衍射分析所用单晶样品由中国科学院有机化学研究所提供,已知其化学式为



应用迴摆及 Weissenberg 照相法测定了 Ylid-VI 单晶对称性,衍射对称型为 $2/m$, 系统消光规律为: $0k0$ 型衍射, $k = 2n + 1$; $h0l$ 型衍射, $h = 2n + 1$ 均呈消光, 由此确定其空间群为 C_{2h}^5-$P2_1/a$, 晶胞参数为 $a = 10.365(8)$ Å, $b = 29.106(4)$ Å, $c = 8.630(8)$ Å, $\beta = 107.20(28)°$, 晶胞体积 $V = 2487.0$ Å^3, 晶胞内的分子数 $z = 4$. 计算晶体密度 $D_x = 1.480 g \cdot cm^{-3}$. 以 PW-1100 四圆衍射仪收集强度数据, 采用 CuK_α 辐射与石墨单色器 ($\theta_M = 13.3°$), 选取 $I \geqslant 3\sigma(I)$ 为可观察点标准, 独立衍射点 4966 个, 其中可观察点为 3275 个. 最大衍射指标分布为 $h_{max} = 12$, $k_{max} = 34$, $l_{max} = 10$.

为了还原衍射强度数据, 首先校正了 LP 因子, 然后用 Wilson 统计法求得平均温度系数 $B = 2.895$ Å^2, 比例因子 $K = 0.4045$, 由此得到归一化结构振幅 $|E|$ 值,其中 $|E|_{max} = 2.71$. 按奇偶组统计的 $\langle E^2 \rangle$ 值接近理论计算值

	eee	$ee0$	$e0e$	$e00$	$0ee$	$0e0$	$00e$	000
$\langle E^2 \rangle$	0.92	0.91	1.03	1.01	0.99	1.02	1.02	1.03

这一结果说明重原子(砷)应处于晶胞中的一般位置上，否则将因赝对称性引起的赝消光规律的存在[1]，导致八个奇偶组中 $\langle E^2 \rangle$ 值的明显偏离.

二、结构测定

欲测定含有重原子的晶体结构，通常多用 Patterson 法或重原子法。Ylid-VI 分子中含有重原子砷，而且砷原子与其余轻原子的分布符合使用重原子法的条件(即 $Z_Q^2 \approx \sum_P Z_P^2$，Z 为相应的原子序数，$Q$，$P$ 分别表示重、轻原子). 我们首先计算了三维 Patterson 图，分析 Patterson-Harker 峰得到重原子砷的位置为 (0.3125, 0.1090, 0.1090)，这一结果与上述 $\langle E^2 \rangle$ 统计值按奇偶组的分布是一致的，这就为重原子法的使用提供了稳固的基础.

我们按砷原子的坐标计算加权 Fourier 图，由图中得到除砷原子外的三十二个轻原子位置，经一轮 Fourier 综合获得全部三十六个轻原子坐标，结合已知化学式信息及键长、键角初值判别了 Ylid-VI 分子骨架中的原子种类，相应 $R = 0.220$. 图 1 所示为 Ylid-VI 的分子结构.

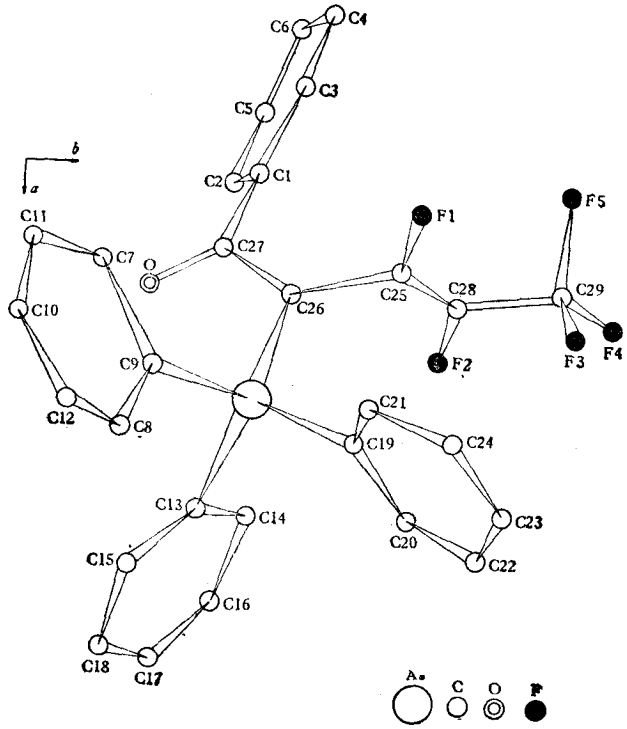


图 1

三、结构参数修正

为修正 Ylid-VI 分子的结构参数，应用 XTL 程序系统中的准对角矩阵最小二乘法．选择 $R = 0.220$ 时的结构参数(原子坐标参数，平均温度系数，占有率与比例因子)作为修正的初值．取 $(\sin\theta/\lambda) \leqslant 0.45$ 的 1623 个衍射点为修正参数的起始迭代范围．首先对诸原子的坐标参数与比例因子进行两轮修正，$R = 0.103$；然后修正诸原子的坐标参数，温度系数与比例因子，相应 $R = 0.085$；继之修正坐标参数，各向异性温度系数与比例因子，计算相应的差值 Fourier 图，结合已知晶体化学知识，获得全部氢原子电子密度峰值(图 2)；最后取 3275 个衍射点修正全部结构参数，$R = 0.067$.

表 1 所列为修正后的结构参数值．由这些结构参数值分别计算了 Ylid-VI 分子内成键诸原子间的键长与键角值(表 2 和表 3).

表　1

原子名	占有率	X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	B(SD) Å²
AS	1.00	0.30999(12)	0.10835(4)	0.10943(16)	2.915(33)
O	(1.11)	0.16518(75)	0.05910(26)	−0.17648(97)	4.217(383)
F1	1.00	0.05205(85)	0.19119(30)	0.04055(111)	6.184(242)
F2	1.00	0.25370(84)	0.20225(29)	−0.21641(109)	6.227(237)
F3	1.00	0.21467(95)	0.27935(33)	0.02820(123)	7.781(270)
F4	1.00	0.02336(89)	0.27230(31)	−0.13797(114)	7.386(259)
F5	1.00	0.18767(98)	0.28491(34)	−0.22514(127)	8.655(279)
C1	1.00	0.00985(86)	0.11263(32)	−0.33535(109)	2.738(300)
C2	1.00	0.02851(98)	0.10317(37)	−0.48505(129)	3.680(351)
C3	1.00	−0.11017(99)	0.13489(35)	−0.33036(128)	3.515(338)
C4	1.00	−0.20671(105)	0.14580(36)	−0.47662(136)	3.942(373)
C5	1.00	−0.06784(113)	0.11436(40)	−0.62976(144)	4.604(385)
C6	1.00	−0.18619(112)	0.13709(39)	−0.62192(144)	4.436(388)
C7	1.00	0.14370(94)	0.03825(33)	0.18859(122)	3.310(331)
C8	1.00	0.35494(102)	0.05428(36)	0.39893(132)	3.856(358)
C9	1.00	0.26851(86)	0.06177(30)	0.24549(111)	2.751(320)
C10	1.00	0.20250(112)	−0.00287(38)	0.44528(140)	4.455(390)
C11	1.00	0.11334(100)	0.00573(35)	0.29223(129)	3.848(368)
C12	1.00	0.32381(114)	0.02133(40)	0.49739(147)	4.822(393)
C13	1.00	0.45720(77)	0.08818(27)	0.02904(99)	2.268(296)
C14	1.00	0.47087(94)	0.10897(36)	−0.10903(120)	3.846(348)
C15	1.00	0.54503(94)	0.05472(33)	0.11349(121)	3.611(343)
C16	1.00	0.57993(115)	0.09624(39)	−0.16293(148)	5.142(412)
C17	1.00	0.67056(115)	0.06247(40)	−0.07900(149)	5.274(418)
C18	1.00	0.65430(105)	0.04222(37)	0.05558(136)	4.608(401)
C19	1.00	0.37480(79)	0.15945(28)	0.24930(103)	2.732(312)
C20	1.00	0.47236(86)	0.18797(30)	0.21498(110)	3.216(325)
C21	1.00	0.31549(105)	0.17215(37)	0.36723(135)	4.635(387)
C22	1.00	0.50986(93)	0.22929(32)	0.30439(120)	3.788(358)
C23	1.00	0.45174(102)	0.24160(35)	0.42237(129)	4.485(383)
C24	1.00	0.35355(114)	0.21263(40)	0.45572(150)	5.581(422)

表 1(续)

原子名	占有率	X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	B(SD) Å²
C25	1.00	0.13244(76)	0.17823(27)	−0.05454(98)	2.692(306)
C26	(1.11)	0.16103(79)	0.12986(28)	−0.05711(102)	3.650(504)
C27	(0.98)	0.11727(72)	0.09857(25)	−0.18471(93)	2.362(492)
C28	1.00	0.17337(85)	0.21189(29)	−0.12347(113)	3.457(321)
C29	1.00	0.15119(99)	0.26195(35)	−0.11344(13)	4.671(375)
H1	1.00	0.12500	0.09100	0.52000	3.49
H2	1.00	−0.11800	0.15400	−0.24000	3.11
H3	1.00	0.20700	0.34500	0.54000	3.84
H4	1.00	0.43500	0.39800	0.26700	4.31
H5	1.00	0.24700	0.35400	0.26400	4.23
H6	1.00	0.08500	0.04200	0.08000	2.84
H7	1.00	0.45300	0.04800	0.38000	3.50
H8	1.00	0.17000	−0.01700	0.52500	4.19
H9	1.00	0.08500	−0.02500	0.22200	3.72
H10	1.00	0.39600	0.00700	0.58000	4.37
H11	1.00	0.40000	0.12500	0.81000	3.52
H12	1.00	0.53200	0.04000	0.208700	3.28
H13	1.00	0.12400	0.37900	0.77700	4.57
H14	1.00	0.24200	0.44700	0.87500	4.76
H15	1.00	0.21800	0.48000	0.11300	4.49
H16	1.00	0.51000	0.18200	0.11500	2.87
H17	1.00	0.26800	0.15000	0.41000	4.28
H18	1.00	0.61000	0.24000	0.33300	3.72
H19	1.00	0.45900	0.27300	0.45800	4.09
H20	1.00	0.30500	0.22300	0.53100	4.96

表 2

原子 I—原子 II	键长(SD)(Å)	原子 I—原子 II	键长(SD)(Å)	原子 I—原子 II	键长(SD)(Å)
C1—C2	1.389(14)	C11—H9	1.072(10)	C22—H18	1.041(10)
C1—C3	1.414(14)	C12—H10	0.962(12)	C23—C24	1.415(16)
C2—C5	1.387(16)	C13—C14	1.381(13)	C23—H19	0.960(10)
C2—H1	1.050(11)	C14—C16	1.394(16)	C24—H20	0.980(12)
C3—C4	1.396(15)	C14—H11	0.970(11)	C25—C26	1.440(11)
C3—H2	0.981(10)	C15—C13	1.384(13)	C26—C27	1.397(12)
C4—C6	1.356(16)	C15—C18	1.414(15)	C27—C1	1.497(12)
C4—H3	0.984(11)	C15—H12	0.971(10)	C27—0	1.245(11)
C5—C6	1.413(17)	C16—C17	1.404(17)	C28—C25	1.282(12)
C5—H4	0.969(12)	C16—H13	1.066(12)	C28—C29	1.482(13)
C6—H5	1.055(12)	C17—C18	1.357(17)	AS—C9	1.924(9)
C7—C11	1.401(14)	C17—H14	0.978(12)	AS—C13	1.944(8)
C7—H6	0.961(10)	C18—H15	0.952(11)	AS—C19	1.908(8)
C8—C9	1.379(14)	C19—C20	1.406(12)	AS—C26	1.878(12)
C8—C12	1.381(16)	C20—C22	1.420(13)	F1—C25	1.384(12)
C8—H7	1.091(11)	C20—H16	1.061(9)	F2—C28	1.345(13)
C9—C7	1.417(14)	C21—C19	1.386(14)	F3—C29	1.307(15)
C10—C11	1.392(16)	C21—C24	1.396(15)	F4—C29	1.313(14)
C10—C12	1.395(17)	C21—H17	0.950(11)	F5—C29	1.317(15)
C10—H8	0.945(12)	C22—C23	1.375(15)		

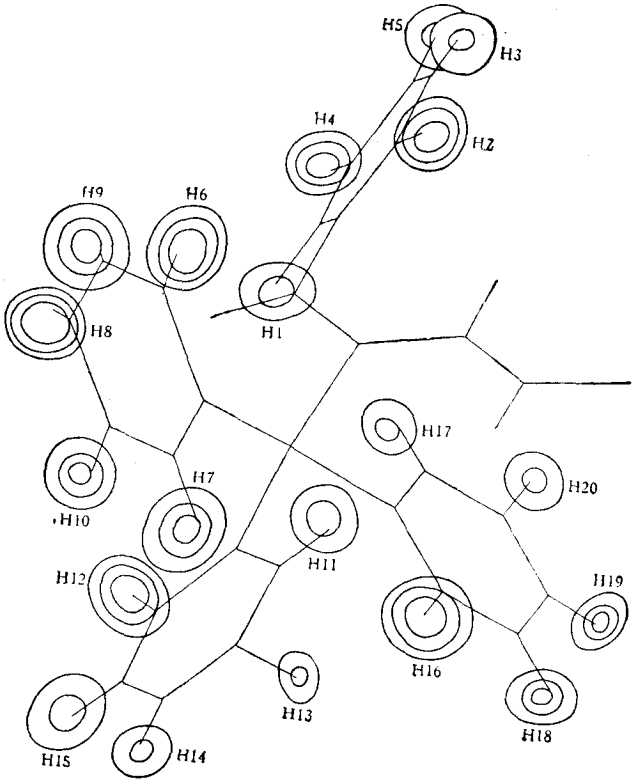


图　2

表　3

原子 I—原子 II—原子 III	键角 (SD)(°)	原子 I—原子 II—原子 III	键角 (SD)(°)	原子 I—原子 II—原子 III	键角 (SD)(°)
C2—C1—C3	119.00(89)	C9—C7—H6	122.20(96)	C15—C13—AS	118.64(145)
C2—C1—C27	118.75(82)	C11—C7—H6	120.18(98)	C13—C14—C16	118.17(94)
C3—C1—C27	122.25(82)	C9—C8—C12	119.79(100)	C13—C14—H11	125.66(98)
C1—C2—C5	121.96(99)	C9—C8—H7	104.59(89)	C16—C14—H11	113.78(99)
C1—C2—H1	114.92(94)	C12—C8—H7	111.91(98)	C13—C15—C18	117.75(90)
C5—C2—H1	122.67(103)	C7—C9—C8	121.57(89)	C13—C15—H12	121.44(94)
C1—C3—C4	118.58(94)	C7—C9—AS	118.14(143)	C18—C15—H12	120.80(98)
C1—C3—H2	124.37(99)	C8—C9—AS	118.89(145)	C14—C16—C17	119.93(107)
C4—C3—H2	112.60(98)	C11—C10—C12	119.81(106)	C14—C16—H13	119.29(107)
C3—C4—C6	121.80(104)	C11—C10—H8	119.30(112)	C17—C16—H13	113.98(108)
C3—C4—H3	111.68(101)	C12—C10—H8	117.82(113)	C16—C17—C18	120.81(111)
C6—C4—H3	125.70(111)	C7—C11—C10	121.05(98)	C16—C17—H14	117.36(115)
C2—C5—C6	118.09(106)	C7—C11—H9	106.18(90)	C18—C17—H14	121.73(117)
C2—C5—H4	122.05(114)	C10—C11—H9	112.36(96)	C15—C18—C17	120.41(103)
C6—C5—H4	118.74(114)	C8—C12—C10	120.31(108)	C15—C18—H15	119.70(106)
C4—C6—C5	120.51(108)	C8—C12—H10	118.98(114)	C17—C18—H15	119.88(112)
C4—C6—H5	125.29(112)	C10—C12—H10	116.69(114)	C20—C19—C21	120.01(84)
C5—C6—H5	114.20(106)	C14—C13—C15	122.92(84)	C20—C19—AS	117.42(140)
C9—C7—C11	117.38(90)	C14—C13—AS	117.33(144)	C21—C19—AS	122.33(184)

续 表 3

原子 I—原子 II—原子 III	键角 (SD)(°)	原子 I—原子 II—原子 III	键角 (SD)(°)	原子 I-原子 II-原子 III	键角(SD)(°)
C19—C20—C22	118.95(82)	C21—C24—H20	120.35(115)	C29—C28—F2	111.95(82)
C19—C20—H16	122.33(83)	C23—C24—H20	119.52(113)	C28—C29—F3	113.06(92)
C22—C20—H16	118.25(83)	C26—C25—C28	129.95(81)	C28—C29—F4	112.50(90)
C19—C21—C24	120.79(100)	C26—C25—F1	116.01(75)	C28—C29—F5	111.90(92)
C19—C21—H17	119.87(104)	C26—C25—F1	114.00(80)	F3—C29—F4	105.46(95)
C24—C21—H17	117.10(108)	C25—C26—C27	128.97(75)	F3—C29—F5	108.30(98)
C20—C22—C23	120.91(91)	C25—C26—AS	115.44(133)	F4—C29—F5	105.08(95)
C20—C22—H18	118.42(89)	C27—C26—AS	113.40(136)	C9—AS—C13	110.45(82)
C23—C22—H18	117.77(91)	C26—C27—0	121.69(76)	C9—AS—C19	105.51(82)
C22—C23—C24	119.63(99)	C1—C27—0	118.91(75)	C9—AS—C26	114.53(82)
C22—C23—H19	118.36(102)	C1—C27—C26	119.40(71)	C13—AS—C19	107.34(82)
C24—C23—H19	119.67(105)	C25—C28—C29	130.26(87)	C13—AS—C26	112.19(81)
C21—C24—C23	119.70(106)	C25—C28—F2	117.74(85)	C19—AS—C26	106.24(82)

四、结 语

在 Ylid-VI 分子中，砷原子与 C9，C13，C19，C26 四个碳原子成键，其相应键长分别为 1.924 Å，1.944 Å，1.908 Å，1.878 Å，亚甲基上的 C26 原子与砷原子间的键长明显偏短，而且在差值 Fourier 图中的 C26 原子周围也未曾出现氢原子的电子密度峰，我们曾经对 C26 原子的各向同性温度系数与占有率进行交替修正，当 C26 原子的温度系数取为分子的相应平均温度系数时，其占有率接近 1.11，这些结果表明亚甲基上的碳原子与砷原子间存在着电荷转移现象，这就导致砷原子上的部分电子转移到亚甲基 C26 上，由此产生 $As^{\oplus}$—$C^{\ominus}$ 的结合方式．这一事实也使得 C25—C26，C26—C27 间的碳—碳键长值介于单键-双键值之间．X 射线衍射分析结果确证了 Ylid-VI 的化学结构中的这一特点，为研究 Ylid 系列的有机合成机制提供了立体化学的依据．

此外，由图 1 可见，砷原子与相邻的四个碳原子组成一个变形的四面体结构，砷原子位于四面体中间，其相应键长、键角值如表 2 和表 3 所示．

联结 C25，C28，C29 的氟原子具有较高的温度系数，采用各向同性温度系数与占有率的交替修正方法，同样证实这些氟原子带有较强的负电性，相邻碳原子上的电子被拉向氟原子一侧．

联结在 C25，C28 上的两个氟原子，彼此呈反式构象。三个苯基彼此间的排列方式如图 1 所示．

林光大、窦士琦、伍伯牧同志协助收集了衍射强度数据，谨致谢意。

参 考 文 献

[1] 郑启泰，物理学报，**29** (1980)，533。

DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURE OF BENZOYL PERFLUORO-PROPENYL METHYLENE TRIPHENYLARSORANCE (YLID-VI)

ZHENG QI-TAI　ZHENG CHAO-DE　SHEN FU-LING
BAI XION-LING　ZHONG FU-MING
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

Benzoyl Perfluoro-propenyl Methylene Triphenglarsorance (Ylid-VI) crystal is colourless and transparent. The space group is C_{2h}^5-$P2_1/a$. The crystal belongs to monoclinic system. The parameters of unit cell are $a=10.365$ (8) Å, $b=29.106$ (4) Å, $c=8.630$ (8) Å, $\beta=107.20$ (28)°. There are four molecules in an unit cell ($z=4$). The intensity data were collected on PW-1100 four circle diffractometer, the total number diffraction amounts to 4966. The Ylid-VI crystal structure has been refined by means of block matrix least square method, $R=0.067$.

The molecular structure of Ylid-VI indicats that there occurs a eletronic transition between the arsenic atom and the carbon atom in the methene.

本刊 29 卷第 2 期"T_c-λ 曲线"一文勘误

页	行	原　文	改　正
277	倒 2 行 (4) 式	$\gamma=\frac{1}{\alpha}\frac{0.11}{1+CA^{0.5}\mu^{*1.5}}\times(\bar{\omega}_{1/2}/\omega_{\log})^{5.5}\frac{1}{A^{0.5}}$,	$\gamma=\frac{\alpha}{\delta}\frac{0.11}{1+CA^{0.5}\mu^{*1.5}}(\bar{\omega}_{1/2}/\omega_{\log})^{5.5}\times\frac{1}{A^{0.5}}$,
278	3 行	$\cdots, b=0.389(\bar{\omega}_6/\bar{\omega}_4)^{9.8}\times(\omega_{\log}/\bar{\omega}_{1/2})^3A_0^{1/0.875}$,	$\cdots, b=0.389(\bar{\omega}_6/\bar{\omega}_4)^{9.8}\times(\omega_{\log}/\bar{\omega}_{1/2})^3A_0^{-0.875}$,
279	图 2 上面那条曲线旁	T_c 公式 (10)	T_c 公式 (2)
279	图 2 下面那条曲线旁	T_c 公式 (2)	T_c 公式 (10)