

稀土取代苯基化合物的合成

黄祖恩 吴新和

(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 稀土 取代苯基化合物 合成

1970年 Hart 等^[1]利用苯基锂的乙醚溶液与稀土氯化物的四氢呋喃悬浮液反应, 首次合成了稀土苯基化合物(C_6H_5)₃Ln(Ln=Sc, Y), LiLn(C_6H_5)₄(Ln=La, Pr), 但没有得到满意的碳氢分析数据, 碳的实测值仅为计算值的三分之二左右。其他稀土苯基化合物的合成也有报道^[2]。为了进一步探索稀土芳基化合物的合成方法, 稀土和芳基之间成键的可能性, 我们使用邻甲氧基苯基锂和对甲基苯基锂与稀土氯化物反应, 试图合成新的稀土取代苯基化合物。为此, 我们改用苯作溶剂, 合成了六个未见报道的稀土取代苯基化合物, ($2-CH_3OC_6H_4$)₃Ln(Ln=Ce(I), Pr(II), Nd(III)), ($2CH_3OC_6H_4$)₂GdCl(IV), ($4-CH_3-C_6H_4$)₃Sm(V)和($4-CH_3C_6H_4$)₂NdCl(VI)。

实 验

所有反应和操作均在纯化的氮气氛下进行, 使用 Schlenk 型标准磨口玻璃仪器。

1. 溶剂和试剂 无水乙醚(A.R.), 四氢呋喃(A.R.), 己烷(A.R.)均在钠-二苯酮存在下回流, 用前蒸出; 苯(A.R.)在锂铝氢存在下回流, 用前蒸出。邻溴甲苯(C.P.上海试剂三厂), 邻溴苯甲醚(T.S.进口分装), 蒸馏后使用。

2. 分析和测试 稀土含量用 EDTA 配位滴定法测定, 碳氢含量用经典微量碳氢分析法测定, 氯含量用氯化银重量法测定。红外光谱用 Nicolet-FT-IR5DX 红外光谱仪测定, 质谱用 Finnigan 4510 型色谱质谱联用仪测定, 摩尔电导用 DDS-11 型电导仪测定。

3. 化合物的合成 无水稀土氯化物按文献[3]制备。取代苯基锂按文献[4]制备后, 用苯提取取代苯基锂。4mmole 稀土氯化物用 10ml 四氢呋喃浸泡后, 蒸出四氢呋喃, 于常温下加入 12mmole 或 8mmole 取代苯基锂的苯溶液, 搅拌 8 小时, 离心弃去沉淀, 母液浓缩后, 加入 30ml 苯, 再离心弃去沉淀, 母液浓缩至 10ml, 加入 20ml 己烷, 析出沉淀, 过滤, 真空干燥 1 小时。产物封存于充氮的样品管内。其元素分析和某些物理性质如下。

本文于1988年7月6日收到。

本文为国家自然科学基金资助的课题。

化合物的元素分析及物理性质

Elemental Analysis and Some Physical Properties of the Compounds

compound	color	decomp. temp.* (°C)	yield (%)	elemental analysis (%)**			
				Ln	C	H	Cl
I	grey	> 270	66	30.27(30.36)	47.59(54.65)	4.62(4.59)	
II	brown	> 270	60	30.66(30.48)	47.96(54.56)	4.65(4.58)	
III	brown	> 280	60	31.03(30.98)	51.53(54.17)	4.54(4.55)	
IV	pale yellow	> 260	54	38.73(38.64)	37.01(41.31)	3.57(3.47)	8.50(8.70)
V	dark brown	> 260	62	35.31(35.49)	53.96(59.51)	4.81(5.00)	
VI	dark brown	> 260	63	39.75(39.85)	40.10(46.46)	3.83(3.90)	9.43(9.79)

* Thermal decomposition temperature were determined in sealed nitrogen filled capillaries and were uncorrected.

** The values in parentheses are those calculated. The content of carbon is 87 to 95 per cent of that calculated.

结果与讨论

在元素分析数据中, 碳的实测值明显低于计算值, 这可能是由于在分析过程中, 生成的稀土金属碳化物, 致使燃烧不完全所造成的。

I-VI均是粉末状固体, 对空气极敏感, 暴露于空气中立即自燃, 它们易溶于四氢呋喃, 微溶于苯, 甲苯, 不溶于乙醚, 己烷。它们对 Gilman 显色试验均呈阳性, 在 25°C 测定了 I-VI 的四氢呋喃溶液 (10^{-4} - 10^{-3} mol·l⁻¹) 的摩尔电导, 其值在 0.12 - 0.55 S·cm²mol⁻¹, 表明它们在四氢呋喃中是难以离解的。

采用 KBr 压片法测定了 I-VI 的红外光谱。其中 I, II, III, IV 的红外光谱都显示出 $2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}$ 的特征峰, 以 I 为例, 其主要吸收峰为 (cm⁻¹): 3066m, 3008m($\nu_{\text{C-H}}$), 2935m($\nu_{\text{OCH}_3}^{\text{as}}$); 2836m($\nu_{\text{OCH}_3}^{\text{s}}$); 1006s, 1578m, 1481s, 1438m($\nu_{\text{C-O}}$); 1465s($\delta_{\text{OCH}_3}^{\text{s}}$); 1241s($\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{as}}$); 1050m ($\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{s}}$), 1168m, 1028m, ($\beta_{\text{C-H}}$); 756s($\gamma_{\text{C-H}}$)。V、VI 都显示出 $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ 的特征峰, 以 V 为例, 其主要吸收峰为 (cm⁻¹): 3070m, 3025m($\nu_{\text{C-H}}$); 2918s ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$); 2861s($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$); 1606s, 1502s, 1485s($\nu_{\text{C-O}}$); 1169w, 1090w, 1022m($\beta_{\text{C-H}}$); 816m, 802m($\gamma_{\text{C-H}}$)。此外, IV 和 VI 的红外光谱分别在 481cm^{-1} 和 480cm^{-1} 有吸收峰出现, 这可能是由 Ln-Cl 伸缩振动引起的^[5]。

I-VI 经色质谱质联用仪鉴定 (40eV), 它们的质谱分别显示出组成离子峰和较大的碎片离子峰: m/e 461(0.02%) [I]⁺, m/e 462(0.01) [II]⁺, m/e 407(0.53) [IV]⁺, m/e 425(0.05) [V]⁺, m/e 358(0.13) [(2-CH₃OC₆H₄)₂Nd]⁺, m/e 300 (1.84) [(2-CH₃OC₆H₄)GdCl]⁺, m/e 272(0.15) [(4-CH₃C₆H₄)NdCl]⁺ 以及苯甲醚, 2,2'-二甲氧基联苯, 甲苯, 4,4'-二甲基联苯的特征离子峰。以 I 为例, m/e 108(100%)B, 93(43.00), 79(42.51), 78(68.27), 77(58.82), 65(69.44), 51(51.93) 为苯甲醚的特征离子峰; m/e 215(6.15%), 214(38.95), 199(4.54), 184(11.13), 168(5.32), 139(6.33), 128(8.17), 115(9.60) 为 2,2'-二甲氧基联苯的特征离子峰。又以 V 为例, m/e 93(4.36%), 92(37.58), 91(79.48), 65(12.50), 63(7.26), 51(7.32), 50(3.15) 为甲苯的特征离子峰; m/e 183(15.87%), 182(100)B, 181(41.25), 167(56.54), 166(22.31), 165(53.32), 152(19.59) 为 4,4'-二甲基联苯的特征离子峰, 从而说明

在 I-IV 中有 $2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}$ 存在, 在 V-VI 中有 $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ 存在.

II 的四氢呋喃溶液与氯化汞反应, 经苯提取得白色晶体, 熔点 $179\text{-}181^\circ\text{C}$, 文献值 $180\text{-}181^\circ\text{C}$ [6]. 其红外光谱主要吸收峰为 3066w , 3009w , 2927s , 2852m , 2836m , 1637m , 1619m , 1572m , 1556m , 1491w , 1466s , 1425s , 1403m , 1300w , 1272m , 1241vs , 1181s , 1159w , 1138w , 1090w , 1056m , 1022s , 784w , 756s , 722m , 556m cm^{-1} 与 $2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}$ 的特征吸收峰相符; 其质谱主要离子峰为 m/e $344(\text{M}^+7.52\%)$, $237(0.48)$, $108(2.95)$, $107(34.64)$, $93(2.55)$, $79(36.33)$, $78(11.00)$, $77(100)\text{B}$, $65(2.07)$, $51(17.79)$, 其中 m/e 344 为 $[2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{HgCl}]^+$, m/e 237 为 $[\text{HgCl}]^+$, m/e 108 为 $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5]^+$. 结果表明氯化汞发生了芳基化反应.

参考文献

- [1] Hart, F.A., Massy, A.G. and Saran, M.S., *J. Organomet. Chem.*, 21,147(1970).
- [2] 张玉明、陈文启, 科学通报, 31,1314(1986).
- [3] Papatheodoron, G.N., *J. Chem. Phys.*, 66,2893(1977).
- [4] Gilman, H., Zoellner, E.A. and Selby, W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 54,1957(1932), *J. Am. Chem. Soc.*, 55,1252(1933).
- [5] 陈文启、于广谦、包晓华、暴长斌, 化学学报, 43,79(1985).
- [6] Sipos, J.C., Sawatzky, H. and Wright, G.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 77,2759(1955).

SYNTHESIS OF RARE EARTH SUBSTITUTED PHENYL COMPOUNDS

Huang Zuen Wu Xinhe

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Six new rare earth substituted phenyl compounds, which are very sensitive to air and moisture, have been synthesized by the reaction of anhydrous lanthanide chloride with substituted phenyllithium in benzene solution. The compounds having the formula $(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{GdCl}$, $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sm}$ and $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NdCl}$ were characterized by elemental analysis, infrared spectra and mass spectra.

Keyword: rare earth substituted phenyl compound synthesis