

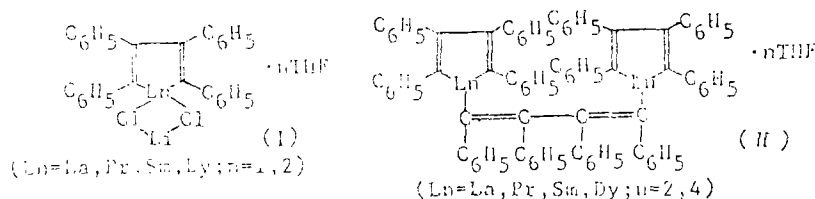
研究简报

镧系金属杂-2,3,4,5-四苯基环戊二烯环状化合物的合成及其表征

李光明 陈文启*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

二苯乙炔和金属锂在乙醚中反应得到 1,4-二锂四苯基丁二烯, 再与无水氧化希土反应得到了两种镧系金属杂-2, 3, 4, 5-四苯基环戊二烯环状化合物。通过元素分析、红外光谱、核磁共振谱、热失重及电子能谱的分析, 对所合成的化合物进行了表征; 并对化合物的水解产物作了红外光谱、质谱和核磁共振谱分析, 确认下列两种化合物的存在:



关键词: 四苯基丁二烯 镧系金属环状化合物

引言

四苯基丁二烯基过渡金属环状化合物的合成在七十年代已有较多报导^[1,2], 1976年 Atwood 等采用光化学合成法得到了四苯基丁二烯基钛五元环状化合物的单晶并测定了单晶结构^[3], 证实了在这类化合物中金属碳 σ 键存在; 四苯基丁二烯基镧系金属化合物的合成只报导了钆和钕^[4], 为研究这类镧系金属碳 σ 键化合物的成键特点, 我们合成了两种新的镧系金属杂-2, 3, 4, 5-四苯基环戊二烯环状化合物。

实验

一. 试剂

希土氧化物, 99.9%, 上海跃龙化工厂产品; 二苯乙炔, 化学纯, 苏联进口。无水氯化希土按文献^[5]方法合成; $LnCl_3 \cdot nTHF$ 按文献^[6]方法合成。

二. 仪器及分析方法

希土含量用 EDTA 法测定; 氮含量是用硝酸银法测定; 碳氢含量采用燃烧法于 TQ-1 型

本文于1988年7月23日收到。

希土化学与物理开放实验室资助项目

* 通讯联系人

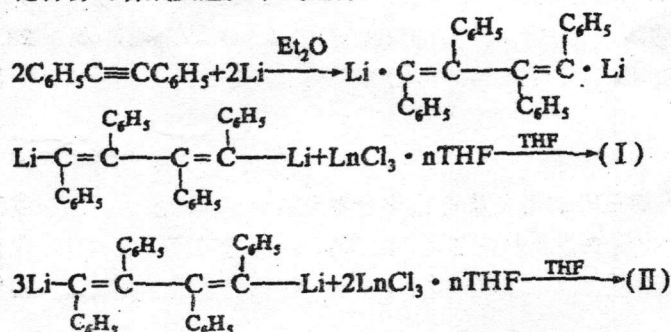
碳氢分析仪上测得; IR 在 FTS-20 型 Fourier 变换红外光谱仪上测定; NMR 于 JEOL 公司生产的 FX-100 型色质联用仪上直接进样测得; TG 于程序升温在氮气下, 在 Perkin-Elmer TGSZ 型分析仪上测得; 电子能谱在英国 VG 公司 ESCALAB-MK_{II}X 光电子能谱仪上用 ALK_K(1486.6 eV) 靶, 分析室真空度为 1×10^{-9} torr, 双面胶纸粘附进样, 常温测试, 以 GS (284.6 eV) 为标准校正峰位。

三. 合成

1. 1, 4-二锂四苯基丁二烯的合成: 按文献[7]合成。2. (I)和(II)的合成: 于 50ml 火烤后冷却充氮的反应瓶中加入 1.86g (I) 或 2.79g (II) 1, 4-二锂四苯基丁二烯(5 或 7.5mmol)和 20ml 新蒸的四氢呋喃, 再与 20ml $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{THF}$ (5 mmol) 四氢呋喃溶液混合, 室温振荡反应 2 小时后, 离心除去沉淀物, 将上层液减压除去溶剂, 向反应瓶中加入 20ml 苯萃取, 再次离心除去不溶物, 于萃取液中加入 10ml 加氢汽油, 混合振荡后离心沉降, 将沉淀物真空抽干得粉状产物 (I) 和 (II), 收率为 40-70% (I) 或 30-60% (II)。

结果及讨论

化合物的合成反应如下式进行:



1. 元素分析

表 1 列出了化合物中希土、氯、氢及锂含量分析值与计算值基本相符, 表中没有列出化

表 1 化合物的元素分析

Table 1 Elementary Analysis Values of Compounds

compound	found (calcd.), %			
	Ln	Cl	H	Li
$\text{LiLa}[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{THF}$	19.97 (19.36)	10.12 (9.89)	4.96 (5.02)	1.04 (0.97)
$\text{LiPr}[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{THF}$	21.29 (21.27)	10.63 (10.95)	3.95 (4.33)	1.17 (1.07)
$\text{LiSm}[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{THF}$	20.92 (20.63)	9.24 (9.73)	4.86 (4.94)	1.21 (0.95)
$\text{LiDy}[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{THF}$	24.81 (24.29)	10.18 (10.60)	4.19 (4.58)	1.04 (0.97)
$[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{La}_2 \cdot 4\text{THF}$	16.22 (16.98)	—	5.69 (5.62)	—
$[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{Pr}_2 \cdot 4\text{THF}$	17.82 (17.19)	—	5.58 (5.67)	—
$[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{Sm}_2 \cdot 2\text{THF}$	19.36 (19.86)	—	4.89 (5.02)	—
$[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{Dy}_2 \cdot 2\text{THF}$	21.44 (21.12)	—	5.10 (4.94)	—

合物中碳含量的分析值, 这主要是因为化合物中碳含量的分析值只有理论值的三分之二左

右,这是由于样品在燃烧管中生成希土碳化物难于燃烧完全所致^[4,5]。

2. 红外光谱分析

以 $\text{LiSm}[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 为例化合物(I)的红外光谱吸收峰出现在 450(w), 460(w), 470(w), 530(w), 695(s), 760(s), 910(m), 1030(m), 1045(m), 1070(m), 1440(m), 1490(s), 1600(s), 1750(w), 1810(w), 1880(w), 1950(w), 2870(w), 2980(w), 3010(w), 3060(w), 3080(w) cm^{-1} 处;其中 3010, 1490, 695 cm^{-1} 处出现的三个吸收峰为苯环的特征吸收峰;1750, 1810, 1880, 1950 cm^{-1} 处出现的锯齿形吸收峰为单取代苯的特征吸收峰;1600 cm^{-1} 处出现了丁二烯骨架振动的特征吸收峰;1070 和 470 cm^{-1} 处出现了四氢呋喃和希土-氟键的特征吸收峰^[4], 450, 460 和 530 cm^{-1} 处出现了希土-碳键的特征吸收峰^[6];以化合物 $[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{Pr}_2 \cdot 4\text{THF}$ 为例,化合物(II)的红外光谱主要吸收峰与(I)的基本一致,只是在 470 cm^{-1} 处的吸收峰消失,表明化合物分子不再含希土-氟键。

3. 核磁共振分析

以 $\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$ 为溶剂,在化合物 $\text{LiLa}[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 的 ^1HMR 谱中, δ : 7.08~7.43 ppm 之间出现了苯环上质子共振吸收峰, δ : 1.90, 3.74 ppm 处出现了四氢呋喃分子上质子共振峰;在 $\text{LiLa}[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 的 ^{13}C NMR 谱中, δ : 127.36, 127.65, 128.63, 129.51, 130.18, 131.07, 132.53, 132.85, 138.38, 141.50, 143.54 ppm 处出现了苯环上和丁二烯骨架上碳的共振吸收峰。

4. 热重分析

化合物 $\text{LiLa}[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 的热失重表明,化合物受热即有失重发生,当温度升至 118℃ 时,失重 20.02%,相当于化合物分子中失去两个四氢呋喃(计算值为 20.10%;化合物 $[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{La}_2 \cdot 4\text{THF}$, 当温度升至 121℃ 时,失重 17.50%,相当于分子中失去四个四氢呋喃(计算值为 17.65%)。

5. 电子能谱分析

表 2 列出了三种谱化合物中 $\text{Pr}3d_{5/2}$ 和 $\text{Cl}2p$ 的结合能,数据表明,随着氯化希土中氯原子被四苯基丁二烯取代后,希土离子的结合能随之降低,而氯的结合能变化不大,这是由于希土-氟键的键能高于希土-碳键,当希土周围的氯原子被碳原子代替后,希土离子周围电子的离域性增强,更容易失去,因此希土离子结合能降低。

表 2 镧化合物的结合能

Table 2 Binding Energy of Pr Compounds

Pr compound	binding energy (eV)	
	$\text{Pr}3d_{5/2}$	$\text{Cl} 2p$
PrCl_3	934.6	198.7
$\text{LiPr}[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$	934.5	198.6
$[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3\text{Pr}_2 \cdot 4\text{THF}$	933.8	—

6. 化合物水解产物分析

化合物水解产物的红外光谱与四苯基丁二烯的标准红外光谱图基本一致^[9], 水解产物的质谱图给出了四苯基丁二烯的分子离子峰 ($e/m=358$) 及其碎片峰 ($e/m=51$),

77.91, 167, 179, 203, 267); 水解产物 ^1H NMR 谱中 δ : 6.68~7.45 ppm 处出现了苯环上质子共振吸收谱带, 6.29 ppm 处出现了丁二烯两端碳上质子共振吸收峰; 在 ^{13}C NMR 谱中, δ : 126.57, 127.30, 127.74, 128.76, 129.44, 130.37, 131.64, 137.19, 139.73, 145.58 ppm 处示出了苯环上和丁二烯骨架上碳的共振吸收峰。

参 考 文 献

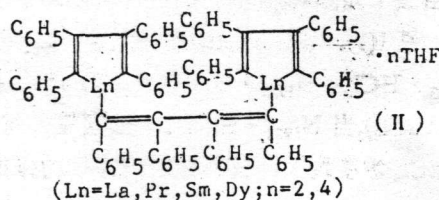
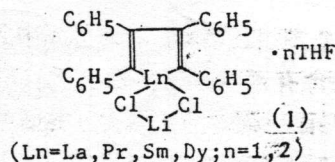
- (1) Leavitt, F.C., Mannel, T.A., Johnson, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3163 (1959).
- (2) Braye, E. H., Hubel, W., Carlier, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4406 (1961).
- (3) Atwood, J.L., Hunter, W.E., Alt, H., Rausch, M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2454 (1976).
- (4) 包晓华, 陈文启, 科学通报, **32**, 1311 (1987).
- (5) Hart, F. A., Massey, A.G., Saran, M. S., *J. Organomet. Chem.*, **21**, 147 (1970).
- (6) 金钟声, 刘永盛, 陈文启, 中国科学, B 辑, (1), 1 (1987).
- (7) Smith, L.I. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1184 (1941).
- (8) Dolgoplosk, B.A., Tingaova, E.I., Markevich, I.N., Soboleva, T.V., Chernenko, G.M., Sharaev, O.K., Yakovlev, V.A., *J. Organomet. Chem.*, **255**, 71 (1983).
- (9) The Sadtler Standard Spectra, **14**, 14255.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF *f*-ELEMENTS-2,3,4,5- TETRAPHENYL-CYCLOPENTADIENE COMPLEXES

Li Guangming Chen Wenqi**

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia sinica, Changchun 130022)

1,4-dilithiotetraphenylbutadiene was obtained by the reaction of diphenylacetylene with lithium in Et_2O and two kinds of *f*-elements-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadiene complexes were prepared by the further reaction of $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ with Li with LnCl_2 in THF. These complexes were identified by elements analyses, IR, NMR, thermal analyses and ESCA. The analyses of hydrolytic products were made by IR, MS and NMR. The structural formulae of the complexes are as follows:



Keywords: tetraphenylbutadiene *f*-element metallocycles