

研究简报

镧、铈、钐的茚基苯甲酸化合物的合成

何世辉 尹子言 蔡瑞芳 卫景德

(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 镧系化合物 镧·铈·钐 苯甲酸 茚 合成

1968年, Tautsui 和 Gysling⁽¹⁾首次合成了镧系的三茚基化合物, 其化学组成为 $(C_9H_7)_3LnC_6H_5O$, $Ln = La, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb$. Maginn 等⁽²⁾最早发现二茂镧系的羧酸化合物在空气中具有较高的稳定性, 并认为这类化合物可能是二聚结构. 对于羧酸配合物的红外光谱与配位行为的研究也有许多报道⁽³⁾. Deacon 等⁽⁴⁾对 $(C_9H_7)_2YbOCOC_6H_5$ 进行了单晶结构的测定, 证实为二聚体. 有关镧系茚基羧酸化合物的合成工作, 文献中尚未见报道. 本文报道了三个新的镧系茚基羧酸化合物的合成, 经元素分析, 电导测定, 质谱和红外光谱鉴定, 确定其组成为: $(C_9H_7)_2LnOCOC_6H_5$, $Ln = Pr, Nd, Sm$.

本实验所有的化学反应和操作均在纯化的氮气中进行, 采用 Schlenk 型标准磨口的玻璃仪器, 溶剂均经脱氧脱水处理. 用 EDTA 测定稀土含量, 用经典微量碳氢分析法测定碳氢含量, 分解温度是将样品封于充氮的毛细管内测定的. 电导采用 DDS-11 型电导仪测定, 质谱采用 Finigan 4510 型色谱质谱联用仪测定, 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定.

结果与讨论

一、化合物的合成

我们以无水镧系三氯化物四氢呋喃悬浮液与茚钠四氢呋喃溶液 (摩尔比 1:3) 反应后得到的固体, 溶解于苯中, 搅拌下滴加计算量的苯甲酸苯溶液 (摩尔比 1:1), 进一步反应而得到产物 $(C_9H_7)_2LnOCOC_6H_5$, $Ln = Pr, Nd, Sm$. 三个产物均溶于苯, 四氢呋喃, 不溶于戊烷, 己烷和乙醚. 对空气和水仍然是敏感的, 但在空气中比相应的茚基化合物稳定. 在充惰气的封管中, 室温下能长期保存, 加热至 180℃ 以上时变色分解, 其元素分析和物理性质见表 1.

表 1 化合物的元素分析和某些物理性质

Table 1 Elemental Analysis and Some Physical Properties of Compounds

compound	colour	dec. temp.	molar conductivity ($\Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$)	Ln%	C%	H%
				found (calcd.)	found (calcd.)	found (calcd.)
$(C_9H_7)_2PrOCOC_6H_5$	yellow	> 180℃	0.12	28.49 (28.62)	60.94 (60.99)	3.91 (3.89)
$(C_9H_7)_2NdOCOC_6H_5$	light green	> 190℃	0.16	28.97 (29.10)	61.10 (60.58)	3.84 (3.86)
$(C_9H_7)_2SmOCOC_6H_5$	orange red	> 214℃	0.13	29.94 (29.97)	59.96 (59.84)	3.78 (3.82)

本文于1989年7月12日收到.
国家自然科学基金资助项目.

从上表结果看, 实测值和计算值相符, 从而确定三个化合物的组成, 三个化合物的摩尔电导值均很小, 可以认为这些化合物在四氢呋喃中离解度较小。

二、质谱和红外光谱 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)

对产物进行质谱鉴定, 未能得出化合物的分子离子峰, 但均出现茛苳和苯甲酸的特征离子峰, (C_9H_7^+ m/e 115; $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ m/e 105)。

在氮气氛下采用 KBr 压片, 测定了产物的红外光谱, 对苯甲酸钠的红外光谱也进行了测定, 主要红外吸收峰值 (单位为 cm^{-1}) 如下:

$(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{PrOCOC}_6\text{H}_5$	3063m, 2907w, 1593s, 1543vs, 1492m, 1457w, 1445w, 1412vs, 1305m, 1226w, 1205w, 1177w, 1122w, 1069m, 1024m, 1003w, 942w, 914w, 849m, 767s, 718s, 689m, 550w, 419w.
$(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{NdOCOC}_6\text{H}_5$	3065m, 3061w, 2918w, 1595s, 1543vs, 1492m, 1457w, 1446m, 1415vs, 1312w, 1205w, 1175w, 1069m, 1025m, 943w, 915w, 855m, 767s, 717s, 688m, 551w, 419w.
$(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{SmOCOC}_6\text{H}_5$	3062m, 2918w, 1594s, 1546vs, 1493m, 1457w, 1446w, 1418vs, 1306w, 1226w, 1205w, 1177w, 1069m, 1025m, 1003w, 942w, 915w, 852m, 767s, 717s, 688m, 551w.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	3070w, 3026w, 1622w, 1596s, 1553vs, 1417vs, 1308w, 1068m, 1029m, 1007w, 920w, 846m, 819m, 712s, 683m, 524m.

表 2 化合物及苯甲酸钠的羧基伸展振动频率

Table 2 Stretching Vibrational Frequencies for Carboxylate

Groups in Compounds and Sodium Benzoate

compound	$\nu_{\text{as,COO}^-}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s,COO}^-}$ (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	ref.
			$\nu_{\text{as,COO}^-} - \nu_{\text{s,COO}^-}$	
$(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{PrOCOC}_6\text{H}_5$	1543	1412	131	this paper
$(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{NdOCOC}_6\text{H}_5$	1543	1415	128	this paper
$(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{SmOCOC}_6\text{H}_5$	1546	1418	128	this paper
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	1553	1417	136	this paper
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	1552	1413	139	[5]

从化合物的红外光谱数据中, 均出现茛苳基及羧基的特征吸收峰, 但在 1700 cm^{-1} 附近, 没有出现羰基吸收峰。根据 Deacon 等⁽³⁾的报道, 在羧酸配合物中, 单配位形式的 Δ 值 ($\Delta = \nu_{\text{as,COO}^-} - \nu_{\text{s,COO}^-}$) 比游离羧酸高, 而二配位或桥式配位形式中的 Δ 值, 比游离羧酸低。从表 2 中看出, 三个化合物的红外光谱, 均与后一情况一致。表明化合物中羧基很可能属于二配位或桥式配位结构。可以认为, 三个化合物与文献⁽⁴⁾报道的 $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{YbOCOC}_6\text{H}_5$ 具有类似的结构。化合物在空气中较它们对应的三茛苳基镧系化合物稳定的事实, 可能是它们具有桥式二聚结构所致。

参 考 文 献

- (1) Tsutsui, M., Gysling, H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6880(1968); *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3175(1969).
- (2) Maginn, R.E., Manastyrskyj, S., Dubeck, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 672(1963).
- (3) Deacon, G. B., *Aust. J. Chem.*, **20**, 459(1967).
- 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 第 235 页 (1986) .
- (4) Deacon, G. B., Fallon, G. D., Mackinnon, P.I., Newnham, R.H., Pain, G.N., Tuong, T. D., Wilkinson, D.L., *J. Organometal. Chem.*, **277**, C21(1984).
- (5) Green, J.H.S., Kynaston, W., Lindsay, A.S., *Spectrochimica Acta*, **17**, 486(1961).

SYNTHESIS OF DIINDENYL Pr, Nd, Sm, BENZOATE COMPOUNDS

He Shihui Yin Ziyan Cai Ruifang Wei Jingde

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Three new diindenyllanthanide benzoate compounds have been synthesized for the first time by the reaction of the corresponding triindenyllanthanides with equivalent of benzoic acid in benzene. The general formula of them is $(C_9H_7)_2 LnOCOC_6H_5$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$). These compounds were identified by elemental analysis, molar conductivity, mass spectra and infrared spectra.

Keywords: lanthanide series compound Pr Nd Sm
benzoic acid indene synthesis