

稀土烯丙基化合物的研究

VIII. 镧、铈、钕、镨和铕的 2-甲基烯丙基化合物的合成

庄善明 吴文玲 黄 昱

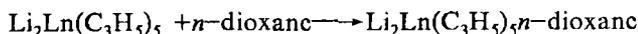
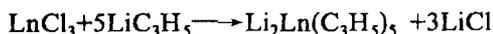
(复旦大学化学系, 上海 200433)

用无水稀土氯化物与 2-甲基烯丙基氯化镁及四甲基乙二胺, 0℃下, 在四氢呋喃中反应, 加乙醚后可得到五个含 2-甲基烯丙基的重稀土元素的化合物。经元素分析、红外光谱和质谱分析的鉴定, 确定该化合物的组成为 $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_3\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ 。

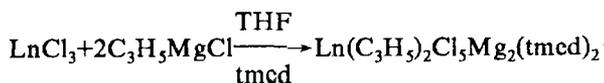
关键词: 稀土元素 烯丙基 2-甲基烯丙基

引 言

近年来, 我们课题组已连续发表了含烯丙基系列的稀土金属有机化合物的研究论文, 例如在 1985 年^[1], 1986 年^[2], 1987 年^[3]先后用烯丙基锂合成了 π -烯丙基稀土化合物 $\text{Li}_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot n\text{-dioxane}$



其中 $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 和 Y 。1987 年^[4], 报道了用四甲基乙二胺作沉淀剂, 合成了 $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$, ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)。同年^[5], 测定了第一个含烯丙基的稀土金属有机化合物的晶体结构—铈的烯丙基化合物 $[\text{Li}(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dioxane})_3][\text{Ce}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ 的结构。1991 年^[6], 合成了含氯化镁的轻稀土烯丙基化合物 $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_3\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Sm)



($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

并测定了 $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_3\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ 的晶体结构。本文是报道五个新型的取代烯丙基的重稀土元素化合物 $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_3\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$, ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ 和 Lu) 的合成。它们是采用无水稀土氯化物的四氢呋喃悬浮液与 2-甲基烯丙基格氏试剂 $\text{C}_4\text{H}_7\text{MgCl}$ 反应, 加四甲基乙二胺, 经浓缩处理后, 再加入乙醚, 可析出晶状产物。经元素分析, 红外光谱和质谱分析的鉴定, 确定了化合物的组成。

实 验

所有实验均在无水无氧的氮气中进行, 采用 Schlenk 型仪器。试剂都经严格脱氧脱水处理, 四甲基乙二胺经氢氧化钾回流蒸出, 收集 122℃ 馏份。2-甲基烯丙基氯化物用前重蒸, 分子筛

本文于1991年4月29日收到。

本文系国家教委自然科学基金资助课题。

干燥, 收集 71–72℃ 馏份, 无水希土氯化物按文献方法制备, 其他溶剂都经脱氧脱水处理。化合物中镁和希土元素含量用配位滴定法测定, 氯含量采用重量法测定, 氮含量测定用 Kjeldahl 法, 碳、氢元素用经典微量碳氢分析法测定。红外光谱用 Nicolet FT-IR-5DX 仪测定, 采用溴化钾压片法, 质谱分析用 Finnigan 4510 型质谱质联用仪测定。

2-甲基烯丙基氯化镁的合成

1.8 克镁片和 80ml 乙醚, 搅拌下缓慢滴入 7.5 克的 2-甲基烯丙基氯与 15ml 乙醚的混合液, 待反应引发后将反应器移置水浴中进行, 滴加完毕后再继续搅拌 1 小时。过滤后将溶液减压浓缩, 蒸去乙醚, 然后配成 2-甲基烯丙基氯化镁的四氢呋喃溶液, 用标准盐酸溶液滴定其浓度, 待用。

$\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_5\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ 的合成

将 12mmol 和 2-甲基烯丙基氯化镁四氢呋喃溶液, 0℃ 下, 逐滴加到含有 6mmol 的无水希土氯化物的四氢呋喃悬浮液中, 滴完后反应液在室温下继续搅拌 1 小时。然后过滤, 在滤液中滴加数毫升四甲基乙二胺, 在反应液浓缩后, 加入一定量的乙醚, 置于冰箱中放置, 可析出晶状沉淀。将沉淀过滤, 用少量四氢呋喃洗涤晶体, 真空中抽干, 即得产物。

结果与讨论

化合物的组成及某些物理性质

由元素分析结果表明, 化合物具有组成为 $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_5\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$, 现将分析结果和某些物理性质列于表 1。

所有化合物都是晶状粉末, 它们对空气和湿气相当敏感, 暴露空气立即冒烟分解, 在氮气中可长期保存, 化合物易溶于四氢呋喃, 在乙醚中可有一定的溶解, 微溶于苯、己烷、戊烷等溶剂。

表 1 化合物的元素分析及某些物理性质

Table 1 Elemental Analyses and Some Physical Properties of the Compounds

compound	color	decomp. temp. (°C)	elemental analyses (%)					
			Ln	Mg	Cl	N	C	H
1 (Dy)	pale	190	22.01	6.66	24.29	7.60	32.80	6.33
	yellow		(22.40)	(6.65)	(24.26)	(7.67)	(32.84)	(6.34)
2 (Ho)	yellow	190	22.13	6.64	23.91	7.62	32.54	6.28
			(22.50)	(6.63)	(24.18)	(7.64)	(32.77)	(6.32)
3 (Er)	orange	195	23.05	6.77	24.01	7.60	32.51	6.09
	yellow		(22.74)	(6.61)	(24.10)	(7.62)	(32.63)	(6.30)
4 (Yb)	orange	195	23.54	6.47	23.81	7.41	32.50	6.13
			(23.35)	(6.55)	(23.92)	(7.56)	(32.41)	(6.26)
5 (Lu)	yellow	195	23.50	6.38	23.58	7.49	32.32	6.22
			(23.54)	(6.54)	(23.85)	(7.54)	(32.29)	(6.24)

The values in parentheses are those calculated.

IR 光谱分析

化合物 $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_5\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ 的红外光谱测定结果列于表 2。

表2 化合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data of the Compounds

Ln compound	IR / cm ⁻¹						
1 (Dy)	2968s	1472s	1287s	1125-1128s	1103s	987s	768-771s
2 (Ho)	2968s	1472s	1287s	1125-1128s	1103s	987s	768-771s
3 (Er)	2968s	1472s	1287s	1125-1128s	1103s	987s	768-771s
4 (Yb)	2968s	1472s	1287s	1125-1128s	1103s	987s	768-771s
5 (Lu)	2968s	1472s	1287s	1125-1128s	1103s	987s	768-771s

化合物均经红外光谱鉴定, 在主要吸收峰中, 频率为 2968, 1472, 1287 和 987cm⁻¹ 的是 2-甲基烯丙基的特征吸收峰, 其中 1548cm⁻¹ 为 ν_{C-C} , 2968cm⁻¹ 为 ν_{C-H} , 1247cm⁻¹ 为 γ_{CH_2} , 987cm⁻¹ 为 τ_{C-CH_2} , 而频率为 1287, 1125~1128, 1103 和 768~771cm⁻¹ 的是四甲基乙二胺的特征吸收峰, 与 tmed 的 Sadtler 标准红外吸收峰位相符。表明化合物中含有烯丙基的离域 π 键及 tmed 的基团。

MS 分析

化合物 Ln(C₄H₇)₂Cl₅Mg₂(tmed)₂ 的质谱分析结果列于表 3。

表3 化合物的质谱数据

Table 3 MS Data of the Compounds

Ln compound	MS, m / e / %		
1 (Dy)	55(25.20)	116(14.00)	256(3.00)
2 (Ho)	55(49.00)	116(12.57)	256(3.75)
3 (Er)	55(12.03)	116(10.70)	256(4.77)
4 (Yb)	55(28.64)	116(18.62)	256(22.20)
5 (Lu)	55(30.66)	116(24.30)	256(21.31)

质谱分析结果表明, 化合物中含有 2-甲基烯丙基基团, 四甲基乙二胺以及 Mg(tmed)₂⁺。m/e 为 55 的为 2-甲基烯丙基碎片, m/e 为 116 的是四甲基乙二胺, 而 m/e 为 256 的则是 Mg(tmed)₂⁺ 的碎片。

电导测定

表4 化合物在 THF 中的摩尔电导

Table 4 Molar Conductivities of the Compounds in THF

compound	specific conductivity, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	molar conductivity, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}$	concn. 10^{-3} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	temp., °C
1 (Dy)	1.50×10^{-6}	0.25	6.11	25
2 (Ho)	1.88×10^{-6}	0.26	7.20	25
3 (Er)	1.50×10^{-6}	0.24	6.44	25
4 (Yb)	1.70×10^{-6}	0.27	6.41	25
5 (Lu)	2.13×10^{-6}	0.30	6.14	25
a	1.30×10^{-4}	21.2	6.14	25
b	3.61×10^{-4}	58.3	6.20	25

a. [Li(tmed)₂][CH₂SiMe₃]₄, b. [Li(tmed)₂][Ce(C₃H₅)₄]

25°C 时, 用 DJS-1 型电导电极 (Pt), 在 DDS-11 型电导率仪上, 测量了化合物的四氢

咪喃溶液的电导, 所得到的摩尔电导值大大低于 J. L. Atwood⁽⁷⁾ 等测得的 $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 和吴文玲等⁽⁴⁾ 测得的 $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ 离子型化合物的摩尔电导值, 表明这类化合物在四氢咪喃中不易离解。现将化合物的电导测量数据和文献中有关化合物的值列于表 4。

从化合物的元素分析、红外光谱、质谱分析及电导测定结果表明, 化合物具有与我们在 1991 年⁽⁶⁾ 所测得的化合物 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Mg}(\text{tmed})(\mu_2\text{-Cl})\text{Mg}(\text{tmed})$ 有相似的组成, 只是在化合物中的 C_3H_5 改为 C_4H_7 , 其晶体结构估计也有相似性, 究竟如何则有待于测定结果。

参 考 文 献

- [1] 邱文杰等, 无机化学, **1**, 173(1985).
- [2] 黄祖恩等, 化学学报, **44**, 817(1986).
- [3] 邱文杰等, 复旦学报(自然科学版), **26**, 113(1987).
- [4] Wu, W.L. et al., XXV International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, China, 587, (1987).
- [5] Huang, Z. et al., *Inorganic Chimica Acta*, **139**, 203(1987).
- [6] Wu, W.L. et al., *Organometallics*, **10**, 98(1991).
- [7] Atwood, J.L., Hunter W.E. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 140(1978).

STUDIES ON RARE EARTH-ALLYL COMPOUNDS

VIII. THE SYNTHESIS OF METHALLYL COMPOUNDS OF Dy, Ho, Er, Yb AND Lu

Zhuang Shanming Wu Wenling Huang Gang

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Five new rare earth-methallyl lanthanide compounds $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_3\text{Mg}_2(\text{tmed})_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Lu), which are very sensitive to air and moisture, have been synthesized by the reaction of anhydrous LnCl_3 with methallylmagnesium chloride and tetramethylethylenediamine (tmed) in THF at 0°C . The compounds were characterized by elemental analyses, infrared spectra and mass spectra.

Keywords: rare earth element allyl methallyl