

含茂基、烷氧基及氯离子 混合配镧系金属有机化合物的合成及表征

吴忠志 徐 正* 吴红英**

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

(中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

周昔庚

(安徽师范大学有机化学研究所, 芜湖 241000)

本文通过二茂基镧系金属氯化物 Cp_2LnCl ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$)与烷基醇 ROH ($\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)在四氢呋喃中反应, 合成了四个新的含三种不同配位基的镧系金属有机化合物; 元素分析、红外光谱及质谱分析表明这些化合物可能具有三聚体结构, 即: $[\text{CpLn}(\text{OR})\text{Cl}]_3$.

关键词: 镧系金属有机化合物 环戊二烯基 烷氧基 氯化物
混合配位化合物 合成 表征

近年来, 多核过渡金属有机化合物的固态化学及物理性质(如导电、磁性及非线性光学性质等)的研究十分活跃⁽¹⁾; 然而, 镧系金属多核有机化合物在这方面的研究工作很少有报道⁽²⁾。如何合成多核镧系金属有机化合物, 以便进一步研究它们的各种物理及化学性质, 是具有重要意义的课题。本文通过二茂基镧系金属氯化物与烷基醇反应, 合成了四个新的含三种不同配位基(即: 茂基、烷氧基及氯离子)的镧系金属有机化合物。由于新化合物中含有烷氧基及氯离子桥联基团, 而三价镧系金属离子具有高度配位不饱和性; 所以, 它们可望具有桥联多核结构。元素分析、红外光谱及质谱鉴定表明新化合物可能为三聚体结构。

实 验 部 分

一. 试剂

正丙醇: 化学纯试剂, 经无水 MgSO_4 干燥后, 在氩气保护下重蒸。

丙烯醇: 分析纯试剂, 经无水 CaCl_2 干燥后, 在氩气保护下重蒸。

四氢呋喃: 分析纯试剂, 经无水 CaCl_2 干燥后, 使用前经金属钠与二苯甲酮回流至蓝紫色, 氩气保护下蒸馏, 立即使用。

正己烷: 分析纯试剂, 经 LiAlH_4 回流, 氩气保护下重蒸。

本文于1992年7月2日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 内蒙古师范大学化学系。

二茂基氯化镨(或镱): 以 Dy_2O_3 (或 Yb_2O_3) (上海跃龙化工厂生产, 纯度 99.9%) 为原料, 按文献^[3]方法制成无水三氯化物; 然后, 再按文献^[4]方法由无水三氯化物与茂钠在四氢呋喃中反应, 真空升华制得。

二. 仪器与测试

镨和镱的含量用 EDTA 配位滴定法测定。样品分解点在封闭充氩气的毛细管中测定, 以化合物变色点为标准, 温度计未经校正。碳、氢含量用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪测定。氯含量用燃烧法测定^[5]。红外光谱用 Perkin-Elmer 983G 型红外光谱仪测试, 样品用石蜡油和氟油糊制样, CsI 为盐窗, 波数范围 $4000\text{--}200\text{cm}^{-1}$ 。质谱在 Shimadzu QP-1000A 型质谱仪测试, EI 离子源, 离子源温度为 250°C , 样品汽化温度范围为 $50\text{--}350^\circ\text{C}$; 氩气保护下, 直接进样。

三. 化合物的合成

实验采用 Schlenk 操作技术, 在干燥的氩气 (经硅胶, 5A 分子筛, Ag 分子筛及 Na-K 合金纯化) 保护下进行。

将 1.2mmol Cp_2LnCl ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$) 溶于 40ml 四氢呋喃中, 搅拌下滴加入等摩尔的正丙醇或丙烯醇。室温下, 搅拌反应 24 小时后, 将反应液减压浓缩至 5ml 左右, 加入 30ml 正己烷, 有沉淀析出, 离心分离, 用 20ml 正己烷洗涤沉淀两次; 减压干燥, 得粉状固体。化合物的产率及物理性质列于表 1。

结 果 与 讨 论

一. 化合物的元素分析及物理性质

元素分析结果(表 1)符合组成 $\text{CpLn}(\text{OR})\text{Cl}$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$; $\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。化合物都无熔点, 在 240°C 以上, 相继变色分解。化合物对空气及水份十分敏感。在空气中(温度 22°C , 相对湿度 65%)暴露 5 分钟后, 则发生分解, 同时表征 Cp-Ln 键的红外吸收峰消失; 遇水立即分解析出氢氧化物沉淀。化合物易溶于四氢呋喃和二甲亚砜, 微溶于正戊烷和正己烷, 不溶苯、甲苯和二甲苯。

表 1 化合物的元素分析数据及其物理性质

Table 1 Elemental Analysis Data and Physical Properties of Compounds

compound *	colour	yield(%)	T_D **	elemental analysis (%)***			
				C	H	Ln	Cl
$[\text{CpDy}(\text{OR})\text{Cl}]_3$	white	52	262	29.21 (29.83)	3.67 (3.75)	50.62 (50.45)	11.34 (11.00)
$[\text{CpDy}(\text{OR}')\text{Cl}]_3$	white	46	245	29.55 (30.01)	3.23 (3.15)	51.24 (50.76)	11.42 (11.17)
$[\text{CpYb}(\text{OR})\text{Cl}]_3$	yellow	57	282	28.65 (28.88)	3.78 (3.64)	52.33 (52.03)	11.05 (10.66)
$[\text{CpYb}(\text{OR}')\text{Cl}]_3$	yellow	55	263	28.54 (29.06)	3.24 (3.05)	52.66 (52.33)	11.12 (10.72)

* $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

** T_D = decomposition temperature

*** calculated values are given in parentheses.

二. 红外光谱分析

化合物的红外光谱数据列于表 2。红外光谱表明化合物都在 250, 780, 1010, 1440 和 3100cm^{-1} 左右出现 $\eta^5\text{-Cp}$ 基的特征吸收峰⁽⁶⁾。烷基特征吸收峰 $\nu(\text{C-H})$ 出现在 2960, 2935 和 2870cm^{-1} 附近, 在 1380cm^{-1} 附近出现甲基及亚甲基的特征吸收峰⁽⁷⁾。烯丙基中的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 伸缩振动吸收峰被 Cp 基的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 吸收峰所掩盖, 不能分辨。Ln-O 和 Ln-Cl 键的伸缩振动吸收峰分别在 450 和 380cm^{-1} 左右^(8,9)。

表 2 化合物的红外光谱数据(cm^{-1})

Table 2 Infrared Spectra Data of Compounds

compound	main absorptions (cm^{-1})
$[\text{CpDy}(\text{OR})\text{Cl}]_3$	3089m, 2965s, 2934s, 2873s, 1442s, 1379s, 1118s, 1016s, 780s, 483m, 392s, 236s, 222s, 216s, 204s
$[\text{CpDy}(\text{OR}')\text{Cl}]_3$	3091m, 2963s, 2932s, 2872s, 1443s, 1365s, 1119m, 1014s, 781s, 535m, 452s, 375m, 238s, 223s, 211s, 201s
$[\text{CpYb}(\text{OR})\text{Cl}]_3$	3091m, 2962s, 2934s, 2874s, 1455s, 1384s, 1162s, 1014s, 784s, 513m, 432m, 236s, 222s, 207s, 201s
$[\text{CpYb}(\text{OR}')\text{Cl}]_3$	3095m, 2962s, 2935s, 2873s, 1642m, 1452m, 1415s, 1377s, 1117m, 1013s, 782s, 431m, 385m, 236s, 219s, 212s, 207s, 202s

三. 质谱分析

化合物的电子轰击质谱数据列于表 3。由于化合物无熔点, 难汽化; 所以, 化合物的离子峰强度较弱。化合物的质谱图上出现了三聚体的分子离子峰或其碎片离子峰, 并且每组碎片峰中的离子峰相对强度基本符合镧系元素的自然同位素丰度⁽¹⁰⁾。综上分析结果, 我们认为本文所合成的化合物可能是通过烷氧基或氯离子桥联的三聚体, 即, $[\text{CpLn}(\text{OR})\text{Cl}]_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$; $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。

表3 化合物的质谱数据

Table 3 MS Data of Compounds

[CpDy(OR)Cl] ₃			[CpDy(OR')Cl] ₃			[CpYb(OR)Cl] ₃			[CpYb(OR')Cl] ₃		
m/e	fragment	int. (%)	m/e	fragment	int. (%)	m/e	fragment	int. (%)	m/e	fragment	int. (%)
969	[CpDy(OR)Cl] ₃ ⁺	2.3	936	[Cp ₂ Dy ₃ Cl ₃ (OR') OCH ₂] ₃ ⁺	4.4	742	[CpYb ₃ Cl ₃ O ₃] ₃ ⁺	2.1	784	[CpYb ₃ Cl ₃ (OCH ₂) ₃] ₃ ⁺	1.5
968		2.1	935		4.2	740		5.8			
967		2.0	934		4.0	739		3.2			
966		1.5	933		2.1	738		3.5			
965		0.2	932		0.3	737		1.2			
964		0.1				736		0.2			
787	[Cp ₂ Dy ₃ Cl ₃ (OCH ₂) ₂] ₃ ⁺	4.7	817	[Cp ₂ Dy ₃ Cl ₃ (OCH ₂) ₃] ₃ ⁺	5.1	66	[HCp] ⁺	25.3	770	[CpYb ₃ Cl ₃ O(OCH ₂) ₂] ₃ ⁺	1.2
786		4.5	816		4.3				768		4.5
785		3.6	815		4.6	65	[Cp] ⁺	12.4	767		3.3
784		2.1	814		2.3				766		2.1
783		0.5	813		0.5	59	[OR] ⁺	16.7	765		1.3
782		0.1	812		0.2	43	[R] ⁺	100.0	764		0.2
775	[Cp ₂ Dy ₃ Cl ₃ O ₃] ₃ ⁺	3.6	803	[Cp ₂ Dy ₃ Cl ₃ O (OCH ₂) ₃] ₃ ⁺	3.2				756	[CpYb ₃ Cl ₃ O ₂ (OCH ₂) ₃] ₃ ⁺	3.2
774		3.0	802		3.1				754		6.7
773		3.3	801		3.2				753		2.8
772		1.6	800		1.8				752		1.5
771		0.3	799		0.5				751		0.6
770		0.1	798		0.2				750		0.1
65	[Cp] ⁺	32.1	789	[Cp ₂ Dy ₃ Cl ₃ O ₂ (OCH ₂) ₃] ₃ ⁺	3.7				66	[HCp] ⁺	25.7
			788		2.6				65	[Cp] ⁺	16.5
59	[OR] ⁺	15.3	786		3.1				58	[HOR] ⁺	13.5
			785		1.3				57	[OR'] ⁺	12.3
43	[R] ⁺	100.0	784		0.3				41	[R'] ⁺	100.0
			783		0.1						
			65	[Cp] ⁺	17.5						
			57	[OR] ⁺	13.6						
			41	[R] ⁺	100.0						

参 考 文 献

- (1) Green, M. L. H., Qin, J., O'Hare, D., *J. Organomet. Chem.*, **358**, 375(1988).
(2) Zhongzhi Wu, Zheng Xu, Xiaozeng You, Huaqing Wang, Xigeng Zhou, *Polyhedron*, (1993).
(3) Taylor, T. D., Carpenter, C. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 387(1962).
(4) Maginn, R. E., Manastyrskyi, S., Dubeck, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 672(1963).
(5) 陈耀祖, 有机分析, 高等教育出版社, 160 页(1981).
(6) Qian, C., Ye, C., Lu, H., Zhou, J., Ge, Y., Tsutsui, M., *J. Organomet. Chem.*, **247**, 161(1983).
(7) Nakamshi, K., Solomon, P. H. 著, 王绪明译, 红外光谱分析100例, 科学出版社(1984).
(8) Zhongzhi Wu, Zhongwen Ye, *Polyhedron*, **10**, 27(1991).
(9) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley Sons, Inc., New York, p.152, (1986).
(10) Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed., CRC press, Inc., Boca Raton, Florida (1985-86).

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
MIXED LIGAND ORGANOLANTHANIDE COMPOUNDS
INVOLVING CYCLOPENTADIENYL,
ALKOXIDE AND CHLORIDE ANION LIGANDS**

Wu Zhongzhi Xu Zheng Wu Hongying

(Coordination Chemistry Institute, Nan jing University, Nan jing 210008)

(Structural Laboratory of Analytical Center,

University of Science and Technology of China, He fei 230026)

Zhou Xigeng

(Institute of Organic Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

By reaction of Cp_2LnCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) with ROH ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) in THF (tetrahydrofuran) at room temperature, four new mixed ligand organolanthanide compounds involving three different ligands (namely, cyclopentadienyl, alkoxide and chloride anion) have been synthesized. All the compounds were characterized by elemental analysis, infrared and mass spectra, indicating that they are possibly trimeric. Their general formula is $[\text{CpLn}(\text{OR})\text{Cl}]_3$.

Keywords: organolanthanide compound cyclopentadienyl alkoxide chloride
 mixed ligand compound synthesis characterization