

含茂基、烷氧基及乙酰氧基混合配位 镧系金属有机化合物的合成及表征

吴忠志 徐正* 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

周锡庚

(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 ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) 与等摩尔的 NaOAc ($\text{Ac}=\text{CH}_3\text{CO}$) 及烷基醇 HOR ($\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 在四氢呋喃溶剂中混合一步反应, 合成了六种新的含三种不同配位基的镧系金属有机化合物。化合物的元素分析结果符合通式 $\text{CpLn}(\text{OR})(\text{OAc})$, 红外光谱显示了 $\eta^5\text{-Cp}$ 、OR 及 OAc 基团的特征吸收峰, 质谱显示了化合物的三聚碎片离子峰。基于元素分析、红外光谱及质谱数据, 建议化合物可能为三聚体结构, 即: $[\text{CpLn}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$ 。

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

过渡金属有机化合物的性质(如:光、电、磁等方面)的研究, 近年来十分活跃⁽¹⁾; 而多核镧系金属有机化合物的合成及有关这方面的性质研究却很少有报道^(2,3)。本文通过二茂基镧系金属氯化物与醋酸钠及烷基醇在四氢呋喃中混合一步反应, 合成了六个新的含三种不同配位基的镧系金属有机化合物。由于在新化合物中引入了烷氧基及乙酰氧基两种桥联基团, 同时镧系金属离子又具有高度配位不饱和性, 所以, 新化合物可能为桥联多聚结构。元素分析、红外光谱及质谱鉴定结果表明新化合物可能为三聚体结构。这为进一步研究多核镧系金属有机化合物的磁交换性质提供了基础。

实 验 部 分

一. 试剂

正丙醇和丙烯醇: 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, 压入金属钠丝除水, 使用前经钠丝与二甲苯酮回流至蓝紫色, 立即蒸馏使用。

环戊二烯: 化学纯试剂, 使用前在氩气保护下蒸馏收集 40–42℃ 馏份。

正己烷: 分析纯试剂, 经 LiAlH_4 回流, 氩气保护下重蒸。

醋酸钠: 分析纯试剂, 使用前经真空干燥。

二茂氯化镧(铽): 以 Dy_2O_3 为原料, 按文献⁽⁴⁾方法制成无水氯化物; 后者与两摩尔

本文于1993年1月6日收到。

中国科学技术大学结构开放实验室资助课题。

* 通讯联系人。

比的金属钠及过量的新蒸环戊二烯在四氢呋喃溶剂中混合一步反应, 抽干, 真空(10^{-3} mmHg)升华制得。二茂氯化镱由无水氯化物与两摩尔比的茂钠在四氢呋喃中反应制得⁽⁵⁾。

二. 仪器与测试

铜系金属含量用 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, 温度计未经校正。碳、氢元素含量分析在美国 PE-240C 元素分析仪上测定。红外光谱用美国 PE-983G 型仪测试, 样品用石蜡油和氟油糊制样, CsI 为盐窗, 波数范围 $4000-200\text{cm}^{-1}$ 。质谱在日本岛津 Shimadzu QP-1000A 型四极杆色-质联用仪上测试, EI 离子源, 离子源温度为 250°C , 样品汽化温度范围 $50-350^{\circ}\text{C}$; 氩气保护下, 采用直接进样技术。

三. 化合物的合成

化合物的合成采用 Schlenk 无水无氧操作技术, 在干燥的氩气(经硅胶, 5 Å 分子筛, Ag 分子筛及钠-钾合金净化处理)保护下进行。

将 1.8 mmol Cp_2LnCl ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) 溶于 40 ml 四氢呋喃中, 搅拌下加入等摩尔的无水醋酸钠, 反应液立即变混浊; 然后, 再滴加入等摩尔的正丙醇(或丙烯醇)。室温下, 搅拌反应 48 小时后, 将反应液离心除去, NaCl 白色沉淀。清液减压浓缩至 5 ml 左右, 加入 30 ml 正己烷, 有沉淀析出; 离心分离出沉淀物, 并用 20 ml 正己烷洗涤两次; 然后, 减压抽干, 得粉状固体产物。化合物的产率及物理性质列于表 1。

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 Complexes

complex ^a	colour	yield (%)	d.t. ^b (°C)	elemental analysis(%) ^c		
				C	H	Ln
$[\text{CpDy}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$	white	68	325	34.36 (34.74)	4.45 (4.37)	45.22 (45.00)
$[\text{CpDy}(\text{OR}')(\text{OAc})]_3$	white	54	228	34.68 (34.94)	4.02 (3.81)	47.34 (47.27)
$[\text{CpHo}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$	pale-yellow	63	328	34.24 (34.50)	4.38 (4.34)	48.02 (47.37)
$[\text{CpHo}(\text{OR}')(\text{OAc})]_3$	pale-yellow	58	233	34.12 (34.69)	3.83 (3.78)	47.86 (47.65)
$[\text{CpYb}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$	yellow	72	350	33.15 (33.71)	4.31 (4.24)	48.61 (48.57)
$[\text{CpYb}(\text{OR}')(\text{OAc})]_3$	yellow	66	350	33.47 (33.90)	3.56 (3.70)	49.02 (48.84)

^a $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$

^b d.t. = decomposition temperature

^c calculated values are given in parentheses.

结 果 与 讨 论

一. 化合物的元素分析及物理性质

化合物的元素分析结果(表 1)符合下式: $\text{CpLn}(\text{OR})(\text{OAc})$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$; $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$)。六种化合物都无熔点, 在封闭充氩的毛细管中加热到 220°C 以上, 则相继变色分解。它们对空气及水汽都十分敏感。在空气中(温度为 25°C , 相对湿度 68%)暴露 5 分钟后, 发生分解, 化合物的 $\eta^5\text{-Cp-Ln}$ 键的红外特征吸收峰消失。化合物遇水立即解析出氢氧化物沉淀及游离的环戊二烯。化合物都易溶于四氢呋喃。二氧六环及

二甲亚砜，微溶于烷烃溶剂，不溶于苯、甲苯和二甲苯。

二. 红外光谱分析

表 2 化合物的红外光谱数据(cm^{-1})
Table 2 IR Spectra Data for the Complexes

complex ^a	main absorptions (cm^{-1})
[CpDy(OR)(OAc)] ₃	3101m, 2957s, 2929s, 2871s, 2745m, 1564s, 1452m, 1428s, 1378s, 1105s, 1017s, 768s, 498s, 465s, 348s, 242s
[CpDy(OR')(OAc)] ₃	3071m, 2982m, 2945s, 2851s, 2695m, 1565s, 1447s, 1416s, 1374s, 1127s, 1016s, 776s, 464s, 371s, 246s
[CpHo(OR)(OAc)] ₃	3100m, 2958s, 2932s, 2872m, 2752m, 1583s, 1455m, 1431s, 1377s, 1106s, 1012s, 778s, 465s, 346s, 245s
[CpHo(OR')(OAc)] ₃	3075m, 2956s, 2935s, 2871s, 2743m, 1573s, 1452s, 1422s, 1378s, 1105s, 1016s, 775s, 458s, 243s
[CpYb(OR)(OAc)] ₃	3105m, 2960s, 2934s, 2874s, 2751m, 1584s, 1451s, 1446s, 1378s, 1105s, 1020s, 775m, 433s, 250s
[CpYb(OR')(OAc)] ₃	3073m, 2957s, 2932s, 2872s, 1574s, 1455s, 1425s, 1377s, 1106s, 1021s, 778s, 464s, 251s, 220s

^a Cp = C₅H₅, R = CH₂CH₂CH₃, R' = CH₂CH = CH₂

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 3100、1440、1010、780 和 250 cm^{-1} 附近出现了 η^5 -Cp 基及 Cp-Ln 键的特征吸收峰^[6]。烷基特征吸收峰 $\nu_{(\text{CH})}$ 出现在 2960、2935 及 2870 cm^{-1} 左右，在 1380 cm^{-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 1600 cm^{-1} 附近的宽的 Cp 基的 $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ 吸收峰所掩盖，不能分辨。Ln-O 键的伸缩振动吸收峰出现在 460 cm^{-1} 左右^[8]。

表 3 化合物中 $\nu_{(\text{COO})}$ 吸收频率(cm^{-1})
Table 3 $\nu_{(\text{COO})}$ Absorptions for the complexes(cm^{-1})

complex	$\nu_{\text{as}(\text{COO})}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO})}$	Δ^b
CpDy(OR)(OAc)	1654	1428	136
CpDy(OR')(OAc)	1565	1416	149
CpHo(OR)(OAc)	1583	1431	152
CpHo(OR')(OAc)	1573	1422	151
CpYb(OR)(OAc)	1584	1446	138
CpYb(OR')(OAc)	1574	1425	147
NaOAc	1578	1414	164

^a Cp = C₅H₅, R = CH₂CH₂CH₃, R' = CH₂CH = CH₂

^b $\Delta = \nu_{\text{as}(\text{COO})} - \nu_{\text{s}(\text{COO})}$

由于醋酸根离子和金属离子通常有三种配位方式，即：单齿、双齿螯合及双齿桥联；所以，常以 COO⁻ 的反对称与对称伸缩振动吸收频率之差 Δ 来归属 COO⁻ 的配位方式。Nakamoto^[9] 指出，单齿配位的 COO⁻ 的 Δ 值要比自由离子的值大得多；双齿螯合的 Δ 值要比自由离子的小得多；而桥联 COO⁻ 的 Δ 值则和自由离子的相近。六种新化合物中，COO⁻ 的 Δ 值和自由离子的值相近(表 3)；所以，化合物中醋酸根离子是以桥联方式与金属离子配位的。

三. 质谱分析

化合物的电子轰击质谱数据列于表 4。由于化合物为一聚合体，所以难以汽化。样品汽化温度都较高。质谱图上没有出现 [CpLn(OR)(OAc)]₃ 的分子离子峰，但均显示了三聚体的离子碎片峰，并且每组碎片峰中的离子峰的相对强度基本符合镧系元素的自然同位素丰度^[10]。此外，质谱图上还显示了 Cp、OR 及 OAc 基团的离子峰。综合元素分析、红外光谱及质谱鉴定结果，可以推断本文所合成的六个新化合物可能是通过烷氧基和乙酰氧基桥联配位的三聚

体结构, 即 $[\text{CpLn}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$; Ln 的中心配位数可能为七, 而 Ln^{3+} 离子的常见配位数是六至八, 所以本文化合物的三聚结构是合理的。

表 4 化合物的质谱数据

Table 4 MS Data for the Complexes^a

$[\text{CpDy}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$			$[\text{CpDy}(\text{OR}')(\text{OAc})]_3$			$[\text{CpHo}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$		
m / e	fragment	int.(%)	m / e	fragment	int.(%)	m / e	fragment	int.(%)
817		1.2	823		2.2			
816		0.8	822		1.7			
815	$[\text{Cp}_2\text{Dy}_3\text{O}_3(\text{OAc})(\text{CO}_2)_2]^+$	0.6	821	$[\text{CpDy}_3\text{O}_2(\text{OR}')(\text{OAc})_3]^+$	1.5	864	$[\text{Cp}_2\text{Ho}_3\text{O}_2(\text{OCH}_2)(\text{OAc})_3]^+$	3.6
814		0.6	820		0.9			
813		0.3	819		0.8			
812		0.2	818		0.8			
			808		4.5			
810		3.7	807		3.2	784	$[\text{CpHo}_3\text{O}_2(\text{OCH}_2)(\text{OAc})_2(\text{CO}_2)]^+$	4.7
809		2.5	806	$[\text{CpDy}_3\text{O}_2(\text{OR}')(\text{OAc})(\text{CO}_2)_2]^+$	2.8			
807	$[\text{CpDy}_3\text{O}_2(\text{OR})(\text{OAc})_2(\text{CO}_2)]^+$	2.4	805		1.4			
805		1.2	804		1.2			
804		1.0	803		1.2	289	$[\text{CpHo}(\text{OAc})]^+$	8.5
795		1.6						
794	$[\text{CpDy}_3\text{O}_2(\text{OR})(\text{OAc})(\text{CO}_2)_2]^+$	1.2	345	$[\text{CpDy}(\text{OAc})(\text{OR}')^+]$	9.5	209	$[\text{Ho}(\text{CO}_2)]^+$	11.3
793		0.9						
792		0.7						
			280	$[\text{Dy}(\text{OAc})(\text{OR}')^+]$	15.3	181	$[\text{HoO}]^+$	6.4
767		2.5						
766		1.3	253	$[\text{Dy}(\text{OAc})(\text{OCH}_2)]^+$	20.1	66	$[\text{HCp}]^+$	36.8
765	$[\text{CpDy}_3\text{O}_2(\text{OCH}_2)(\text{OAc})(\text{CO}_2)_2]^+$	1.3				60	$[\text{HOAc}]^+, [\text{HOR}]^+$	25.7
764		0.6	208	$[\text{Dy}(\text{CO}_2)]^+$	18.3			
763		0.4						
762		0.2						
66	$[\text{HCp}]^+$	38.6	65	$[\text{Cp}]^+$	23.4	59	$[\text{OAc}]^+, [\text{OR}]^+$	13.6
65	$[\text{Cp}]^+$	15.7	60	$[\text{HOAc}]^+$	10.2			
59	$[\text{OR}]^+$ or $[\text{OAc}]^+$	23.4	58	$[\text{HOR}]^+$	34.5	43	$[\text{R}]^+$	100.0
43	$[\text{R}]^+$	100.0	44	$[\text{CO}_2]^+$	100.0			
$[\text{CpHo}(\text{OR}')(\text{OAc})]_3$			$[\text{CpYb}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$			$[\text{CpYb}(\text{OR}')(\text{OAc})]_3$		
m / e	fragment	int.(%)	m / e	fragment	int.(%)	m / e	fragment	int.(%)
			797		2.1	839		0.7
848	$[\text{Cp}_2\text{Ho}_3\text{O}(\text{OCH}_2)_2(\text{OAc})(\text{CO}_2)_2]^+$	1.7	795		5.6	837		2.1
			794	$[\text{CpYb}_3\text{O}_3(\text{OAc})_2(\text{CO}_2)]^+$	2.4	836	$[\text{CpYb}_3(\text{OCH}_2)_3(\text{OAc})_2(\text{CO}_2)]^+$	1.3
			793		2.6	835		1.8
740	$[\text{CpHo}_3\text{O}_3(\text{OAc})_2(\text{CO}_2)]^+$	2.3	792		1.1	834		0.8
			791		0.7	833		0.7
			299		2.0			
319	$[\text{CpHo}(\text{OAc})(\text{OCH}_2)]^+$	7.8	297		3.4	765		4.2
			296	$[\text{CpYbO}(\text{COO})]^+$	1.6	763		6.1
289	$[\text{CpHo}(\text{OAc})]^+$	10.3	295		1.4	762	$[\text{CpYb}_3\text{O}_2(\text{OAc})_2(\text{CO}_2)]^+$	3.5
			294		0.5	761		3.6
209	$[\text{Ho}(\text{CO}_2)]^+$	5.2	293		0.2	760		2.4
181	$[\text{HoO}]^+$	3.1	204	$[\text{YbO}_2]^+$	11.2	281	$[\text{CpYb}(\text{CO}_2)]^+$	10.2
			65	$[\text{Cp}]^+$	15.4			
65	$[\text{Cp}]^+$	17.3	59	$[\text{OAc}]^+, [\text{OR}]^+$	10.6	204	$[\text{YbO}_2]^+$	11.4
60	$[\text{HOAc}]^+$	10.6	44	$[(\text{CO}_2)]^+$	63.2	66	$[\text{HCp}]^+$	18.3
58	$[\text{HOR}]^+$	29.4				60	$[\text{HOAc}]^+$	12.1
41	$[\text{R}]^+$	100.0	43	$[\text{R}]^+$	100.2	58	$[\text{HOR}]^+$	32.4
						44	$[\text{CO}_2]^+$	100.0

^a Cp = C₅H₅, R = CH₂CH₂CH₃, R' = CH₂CH = CH₂

参 考 文 献

- [1] Green, M.L. H., Qin, J., O'Harc, J. *Organomet. Chem.*, **358**, 375(1988).
- [2] Lucken, H., Schimitz, J., Lamberts, W., Hannibal, P., Handrick, K., *Inorg. Chim. Acta*, **156**, 119(1989).
- [3] Wu Zhongzhi, Xu Zheng, You Xiaozeng, Wang Huaqing, Zhou Xigen, *Polyhedron*, **12**, 677(1993).
- [4] Taylor, T.D., Carpter, C.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 387(1962).
- [5] Maginn, R.E., Manastyrskyj, S., Dubeck, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 672(1963).
- [6] Qian, C., Ye, C., Lu, H., Li, Y., Zhou, J., Ge, Y., Tsutsui, M., *J. Organomet. Chem.*, **247**, 161(1983).
- [7] Nakanshi, K., Solomon, P.H. 著, 王绪明译, 红外光谱分析 100 例, 科学出版社(1984).
- [8] Wu Zhongzhi, Ye Zhongwen, *Polyhedron*, **10**, 27(1991).
- [9] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York p.232(1986).
- [10] Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Ed., CRC press, Inc., Boca Raton, Florida(1985-86).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGAND ORGANOLANTHANIDE COMPLEXES INVOLVING CYCLOPENTADIENYL, ALKOXY AND ACETOXY LIGANDS

Wu Zhongzhi Xu Zheng You Xiaozeng

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,

Nanjing University, Nanjing 210008)

Zhou Xigen

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

By one-pot reaction of Cp_2LnCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) with equimolar HOR ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) and NaOAc ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$) in tetrahydrofuran at room temperature, six new mixed ligand organolanthanide complexes involving three different ligands (namely, Cp, OR and OAc) have been synthesized. The elemental analysis of all the complexes confirmed the formula to be $\text{CpLn}(\text{OR})(\text{OAc})$. The IR spectra show the characteristic absorptions of $\eta^5\text{-Cp}$ group, OR and OAc ligands, indicating that the OAc ligand coordinates to the metals by bridging bidentate mode. The mass spectra suggest that the complexes are possibly trimeric, namely, $[\text{CpLn}(\text{OR})(\text{OAc})]_3$.

Keywords: organolanthanide complex mixed-ligand complex cyclopentadienyl
 alkoxy acetoxy synthesis characterization