

希土烯丙基化合物的研究

X. 钆、铈、铈、铈和铈的 2-甲基烯丙基四氢呋喃配合物的合成研究

庄善明 黄祖恩 高 云

(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 希土 2-甲基烯丙基 四氢呋喃 配合物 合成

人们对 d -过渡金属的烯丙基化合物进行了较深入的研究, 它们在催化反应和有机合成中也得到了广泛的应用。而希土烯丙基化合物的研究, 因其合成难度较大, 故起步较晚。1975 年, M · Tsutsui 和 N · Ely^[1]首次合成了含有烯丙基的希土金属配合物(η^5 -C₃H₅)₂Ln(η^3 -C₃H₅) (Ln: Sm、Ho、Er)。1979 年, A · Mazzei 等^[2]报道了希土烯丙基配合物 LiLn(C₃H₅)₄ · dioxane (Ln = Ce、Nd、Sm、Gd、Dy) 的合成方法, 同时发现该化合物对丁二烯的聚合反应有较好的催化作用。此后, 大量各种类型的含环戊二烯基、环辛四烯基、茚基、芳基等配体的希土金属有机化合物相继合成得到, 而且对化合物的催化性能、有机合成等方面的应用进行了开发。我们报道了含烯丙基系列的希土金属有机化合物的研究工作, 其中有含二氧六环的 LiLn(C₃H₅)₅ · nC₄H₈O₂^[3], 含四甲基乙二胺(tmed)的 LiLn(C₃H₅)₄(tmed)₂^[4], 含镁的三核 (η^3 -C₃H₅)₂LnCl₃Mg₂(tmed)₂^[5] 等系列的希土金属有机配合物的合成与性质的研究, 同时测定了其中有关化合物的晶体结构, 例如 [Li₂(μ -C₃H₅)(C₄H₈O₂)₃] · [Ce(η^3 -C₃H₅)₄]^[6], (η^3 -C₃H₅)₂Ce(μ_2 -Cl)₂(μ_3 -Cl)₂Mg(tmed)(μ_2 -Cl)Mg(tmed)^[5] 等配合物。本文用无水希土氯化物与 2-甲基烯丙基氯化镁在四氢呋喃中低温反应, 经浓缩处理, 然后加适量乙醚析出, 得到五个未见报道的新型希土三核 2-甲基烯丙基四氢呋喃配合物。产物经元素分析、红外光谱、质谱鉴定, 并在四氢呋喃溶液中进行摩尔电导的测定, 确定它们的组成为: (η^3 -C₄H₇)₂LnCl₃Mg₂(THF)₄ (Ln = Gd (I)、Ho (II)、Er (III)、Yb (IV)、Lu (V))。

实 验 部 分

所有实验均在无水无氧的氮气氛中进行, 采用 Schlenk 型标准玻璃仪器。试剂都经严格脱氧脱水处理。2-甲基烯丙基氯用前重蒸, 收集 72—73℃ 馏份, 分子筛干燥待用。无水希土氯化物按文献方法制备^[7]。四氢呋喃、乙醚、己烷等溶剂经脱氧脱水处理。镁和希土含量用

EDTA 配位滴定法测定。氯含量采用氯化银重量法测定。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, 采用石蜡油研糊法。质谱分析用 Finnigan 4510 型色谱质谱联用仪。电导测定用 DJS-1 型铂黑电极, 在 DDS-11 型电导率仪上进行。

一. 2-甲基烯丙基氯化镁的制备

2.4 克镁屑和 120ml 乙醚在搅拌下缓慢滴入 10 克 2-甲基烯丙基氯和 15ml 乙醚的混合液。待反应引发后, 将反应器移置水浴中。待滴加完毕后继续搅拌 1 小时。反应液离心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。用标准盐酸滴定其浓度, 待用。

二. $(C_4H_7)_2LnCl_3Mg_2(THF)_4$ 的合成

将 6mmol 的 2-甲基烯丙基氯化镁四氢呋喃溶液在低温下滴加于含有 3mmol 的无水希土氯化物的四氢呋喃悬浮液中。滴加期间, 希土氯化物沉淀迅速消失, 得一基本澄清的有色溶液, 并在室温下继续搅拌半小时。将此反应物离心弃去不溶物后, 经减压蒸馏浓缩至一定量体积, 加入适量乙醚方可析出有色微晶。过滤后, 用少量乙醚, 己烷洗涤, 真空抽干, 得纯产物。产率约为 50%。

结 果 与 讨 论

一. 化合物的组成及某些物理性质

元素分析结果表明, 化合物的组成为 $(C_4H_7)_2LnCl_3Mg_2(THF)_4$ ($Ln = Gd, Ho, Er, Yb, Lu$)。现将分析结果和某些物理性质列于表 1。

所有配合物均为有色微晶, 对 O_2 和 H_2O 敏感, 暴露在空气中立即分解。易溶于四氢呋喃, 略溶于乙醚, 难溶于己烷和苯。在充氮气的玻璃封管中能于室温下长期保存。配合物在高于 $110^\circ C$ 的温度下变色分解。

表 1 配合物的元素分析和某些物理性质

Table 1 Elemental Analyses and Physical Properties of the Complexes

complex	color	decomp. temp.($^\circ C$)	elemental analyses(%)				
			Ln	C	H	Cl	Mg
I	bright yellow	130	19.87	36.49	5.90	22.94	6.18
			(20.12)	(36.85)	(5.93)	(22.68)	(6.22)
II	yellow	120	20.78	36.83	5.89	22.71	6.52
			(20.89)	(36.52)	(5.87)	(22.45)	(6.16)
III	pale red	120	21.07	36.69	5.42	22.74	6.34
			(21.20)	(36.41)	(5.86)	(22.39)	(6.14)
IV	pale yellow	110	21.58	35.89	5.38	22.54	6.43
			(21.70)	(36.14)	(5.81)	(22.23)	(6.08)
V	white	110	21.56	35.94	5.41	22.50	6.72
			(21.88)	(36.06)	(5.80)	(22.17)	(6.08)

二. 红外光谱分析

进行了配合物 $(C_4H_7)_2LnCl_3Mg_2(THF)_4$ 红外光谱的测定, 其主要特征吸收峰列于表 2。

表 2 配合物的红外光谱

Table 2 IR Data for Complexes I-V

complex	IR(cm^{-1})		
I	1534(m)	1072(s)	919(s)
II	1534(m)	1072(s)	919(s)
III	1534(m)	1072(s)	919(s)
IV	1534(m)	1072(s)	919(s)
V	1534(m)	1072(s)	919(s)

在红外光谱中均出现 2-甲基烯丙基和四氢呋喃的特征吸收峰。1534 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 共轭三碳的不对称伸缩振动吸收峰。而 919 cm^{-1} 为四氢呋喃的 C-O-C 对称伸缩振动吸收峰。1072 cm^{-1} 为四氢呋喃的 C-O-C 不对称伸缩振动。从而说明配合物中均有 2-甲基烯丙基和四氢呋喃的存在。

三. 质谱分析

配合物 $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{LnCl}_3\text{Mg}_2(\text{THF})_4$ 的质谱分析结果列于表 3。

表 3 配合物的质谱

Table 3 MS Data for Complexes I-V

complex	MS m/e (%)			
I	42(94.59)	55(3.18)	71(100.00)	72(95.61)
II	42(100.00)	55(5.31)	71(83.59)	72(30.21)
III	42(100.00)	55(7.06)	71(71.08)	72(73.60)
IV	42(98.24)	55(3.46)	71(96.15)	72(100.00)
V	42(100.00)	55(4.47)	71(55.74)	72(51.35)

它们的质谱均出现 2-甲基烯丙基($m/e = 55$)的离子峰和四氢呋喃($m/e = 42$ 、71、72)的离子峰及其碎片离子峰。说明在这些化合物中均有 2-甲基烯丙基和四氢呋喃的存在。

四. 电导测定

在 19 $^{\circ}\text{C}$ ，测量了配合物的四氢呋喃溶液的电导，得到的摩尔电导值大大低于文献^[8]测得的

表 4 配合物的摩尔电导值

Table 4 Molar Conductivities of the Complexes I-V

complex	specific conductivity ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	molar conductivity ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	conc. (10^{-3}mol^{-1})	temp. ($^{\circ}\text{C}$)
I	4.6×10^{-7}	0.14	3.30	22
II	1.2×10^{-6}	0.16	7.20	19
III	7.5×10^{-7}	0.13	5.76	19
IV	7.5×10^{-7}	0.13	5.76	19
V	8.0×10^{-7}	0.23	3.52	19
a	1.3×10^{-4}	21.2	6.14	25
b	3.61×10^{-4}	58.3	6.20	25

a: $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ b: $[\text{Li}(\text{tmed})_2]\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$

配合物 $[\text{Li}(\text{tmed})_2] \cdot [\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 和文献^[5]测得的 $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ 离子型配合物的摩尔电导数值。表明这类配合物在四氢呋喃中难以解离，它们以中性分子的形式存在。

$(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{LnCl}_2\text{Mg}_2(\text{THF})_4$ 的结构式与文献^[6]所报道的新型三核配合物 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Mg}(\text{tmed})(\mu_2\text{-Cl})\text{Mg}(\text{tmed})$ 类似。所不同的是后者中的烯丙基基团被 2-甲基烯丙基基团所替代；整合配体四甲基乙二胺被两个四氢呋喃所替代。配合物 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ce}(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Mg}(\text{tmed})(\mu_2\text{-Cl})\text{Mg}(\text{tmed})$ 的单晶结构测定表明，配合物具有 C_{2v} 对称性，Ce-Mg-Mg 组成一个三角形金属骨架，三个氯桥近似处于 Ce-Mg-Mg 的平面上，其他二个氯原子分别位于该平面的上下两侧。两个 2-甲基烯丙基基团处于该平面两侧并与铈离子以 η^3 -形式键合，整合配体 tmed 的两个氮原子与平面上镁离子配合。我们合成的配合物，从其组成分析可能与它属同种类型的结构，其最后结论尚有待于晶体结构的分析结果。

参 考 文 献

- [1] Tsutsui, M., Ely, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3551(1975).
- [2] Mazzci, A., in Marks, T. J., Fischer, R. D. (edn), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht Holland, 379(1979).
- [3] 黄祖恩、邱文杰、蔡瑞芳等，*化学学报*, **44**, 817(1986).
- [4] Wu, W., Fang, H., Huang, Z. et al., *Book of Abstracts XXV. International Conference on Coordination Chemistry*, Department of Chemistry, Nanjing University, China, C3, 585(1987).
- [5] Wu, W., Chen, M., Zhou, P., *Organometallics*, **10**, 98(1991).
- [6] Huang, Z., Chen, M., Qiu, W. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **139**, 203(1987).
- [7] Booth, H. S., *Inorganic Synthesis*, **1**, 28(1939).
- [8] Atwood, J. L., Hunter, W. E., Roger, R. D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 140(1978).

STUDIES ON RARE EARTH-ALLYL COMPOUNDS

X. SYNTHESIS OF 2-METHYLALLYL TETRAHYDROFURAN COMPLEXES OF Gd, Ho, Er, Yb AND Lu

Zhuang Shanming Huang Zuen Gao Yun

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Five new rare earth-2-methylallyl complexes, which are sensitive to air and moisture, have been synthesized by the reaction of anhydrous lanthanide with 2-methyl-allylmagnesium chloride in THF solution at low temperature. The complexes having the general formula $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{LnCl}_2\text{Mg}_2(\text{THF})_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Ho, Er, Yb and Lu}$) were characterized by elemental analyses, infrared spectra and mass spectra.

Keywords: rare earth 2-methylallyl tetrahydrofuran complex
synthesis