

甲基环戊二烯基希土二氯化物 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$

(Ln=Sm—Er, Y)的合成和表征

0614.33

周锡庚 黄祖恩* 蔡瑞芳 谢美华

(复旦大学化学系, 上海 200433)

游效曾[✓] 徐 正

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

本文通过无水三氯化希土与等摩尔的甲基环戊二烯基钠($\text{Cp}'\text{Na}$)在四氢呋喃(THF)中反应, 合成了八个新的中性甲基环戊二烯基希土二氯化物 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ [Ln=Sm(1), Eu(2), Gd(3), Tb(4), Dy(5), Ho(6), Er(7), Y(8)], 并研究了茂环上甲基取代基对一茂二氯希土配合物分子结构及稳定性的影响。元素分析、红外光谱和质谱鉴定结果表明这八个化合物都是溶剂化的单体结构, 其中配合物7的结构还用单晶X射线分析确证。

配合物

稀土 二氯化物

关键词: 希土有机化合物 希土 甲基环戊二烯基 合成 结构

在金属有机化学中, 配体对中心金属离子的反应性能影响很大, 常常可以通过修饰环戊二烯基配体来改变金属有机物的结构和反应性能。例如, 用甲基环戊二烯基(Cp')代替环戊二烯基(Cp)后, 一些非溶剂化 $\text{Cp}'_3\text{Ln}$ (Ln=La—Lu)的分子结构就明显不同于对应的 Cp 基配合物 Cp_3Ln ^[1]。一般说来, 茂环上较大取代基的存在将有利于增加轻希土茂基氯化物的稳定性。含茂基希土氯化物是合成其它希土有机配合物的重要前体之一^[2], 自1963年问世以来, 一直引起人们浓厚的研究兴趣, 已有多种类型的取代茂基希土氯化物被合成; 然而, 对于重要的甲基环戊二烯基希土二氯化物, 除它们的离子对化合物 $[(\text{THF})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2]_2[\text{Cp}'\text{Ln}(\text{THF})]$ (Ln=La, Nd)有报道外^[3], 中性的甲基环戊二烯基希土氯化物 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2$, 还未见报道。为了对取代环戊二烯基希土氯化物的性质有一个更全面的了解, 本文研究了 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y)的合成、结构及其性质。

1 实验部分

所有实验均采用 Schlenk 技术和手套箱, 在纯化的氩气保护下进行。

1.1 试剂及其处理

四氢呋喃(THF)用钠丝浸泡, 使用前经钠丝/二苯甲酮回流重蒸。甲基环戊二烯经脱水脱

收稿日期: 1997-01-20。 收修改稿日期: 1997-01-14。

南京大学配位化学国家重点实验室资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 周锡庚, 男, 33岁, 博士后, 研究方向: 希土金属有机配合物的合成、结构及反应性质。

氧后,高温裂解蒸出即用;无水三氯希土按文献^[4]方法制备。

1.2 仪器与测试

金属含量用 EDTA 配合滴定法测定;熔点或分解点在充氩的封闭毛细管中测定;碳、氢含量用日本 Yanaco MT-2 型 C、H、N 自动分析仪测定;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制样, CsI 为盐窗,波数范围 $4000-200\text{ cm}^{-1}$;质谱在 VG ZAB-HS 色质联用仪上测试, EI 离子源,离子源温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,样品汽化温度范围为 $50-350\text{ }^\circ\text{C}$,采用直接进样技术。

1.3 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Er}, \text{Y}$) 的合成

在含 0.01 mol LnCl_3 的 60 ml THF 悬浮液中,加入 40 ml $\text{Cp}'\text{Na}$ (0.01 mol) 的 THF 溶液,反应混合物在室温下搅拌过夜。离心分离,沉淀用 60 ml THF 提取两次。将清液合并,减压浓缩至 50 ml ,然后放在冰箱中冷冻结晶,即得标题化合物的晶体,但其中化合物 $\text{Cp}'\text{SmCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 和 $\text{Cp}'\text{EuCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 不稳定,室温下脱离溶剂后,会慢慢分解。

这些化合物的部分物理性质,产率和元素分析数值列于表 1;质谱数据列于表 2;所有这些化合物的红外光谱非常相似,它们都在 3070m 、 2950s 、 2885s 、 1465s 、 1445s 、 1376s 、 1075s 、 1035m 、 1015s 、 915 m 和 790s cm^{-1} 附近出现了特征吸收峰。

表 1 化合物的元素分析及其物理数据

Table 1 Physical and elemental Analysis Data of Complexes 1-8

compound	color	yield (%)	found (Calc.)			m. p. ($^\circ\text{C}$)
			Ln	C	H	
1(Sm)	yellow	63	28.96 (29.11)	42.01 (41.84)	6.03 (6.05)	40(dec)
2(Eu)	purple	75	29.82 (29.67)	41.51 (41.71)	6.10 (6.03)	40(dec)
3(Gd)	colorless	60	30.17 (30.04)	40.88 (41.28)	5.97 (5.97)	74-75
4(Tb)	colorless	72	30.10 (30.25)	40.97 (41.16)	5.98 (5.95)	61-63
5(Dy)	colorless	65	30.87 (30.73)	40.22 (40.88)	5.96 (5.91)	70-72
6(Ho)	yellow	70	31.34 (31.04)	40.12 (40.69)	5.76 (5.88)	67-69
7(Er)	pink	65	31.16 (31.35)	40.20 (40.51)	5.91 (5.85)	52-54
8(Y)	colorless	70	19.66 (19.53)	47.07 (47.49)	6.81 (6.86)	63-66

1.4 $\text{Cp}'\text{PrCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 和 $\text{Cp}'\text{SmCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 的稳定性研究

1.4.1 按上述相同过程合成 $\text{Cp}'\text{PrCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 时,没有晶体析出,只有将溶液进一步浓缩至 20 ml ,才析出黄绿色晶体。但是,该产物的元素分析结果表明它不是预期的产物,而是一种以 $\text{Cp}'_3\text{Pr} \cdot \text{THF}$ 为主的混合物,将该混合物经真空升华分离提纯,得淡黄色晶体 1.2 g 。元素分析、红外光谱和 X-射线晶体结构测定表明该升华物为 $[\text{Cp}'_3\text{Pr}]_4$ 。

表 2 化合物的质谱数据及其归属

Table 2 Important MS Data and their Assignments

compound	m/e [assignment, relative intensity %]
1 (Sm)	371[Cp'SmCl ₂ (THF), 0.9], 340[Cp'SmCl(THF), 25.9], 296[Sm-(THF) ₂ , 4.5], 224[Sm(THF), 1.1], 79[Cp', 16.6], 72[THF, 100]
2 (Eu)	267[Cp'EuCl, 1.7], 232[Cp'Eu, 3.1], 79[Cp', 33.2], 72[THF, 28.1]
3 (Gd)	357[Cp'GdCl ₂ O ₃ , 25.3], 323[Cp'GdCl ₂ O, 3.0], 309[Cp'GdCl ₂ , 17.3], 267[GdCl(THF), 12.4], 237[Cp'Gd, 13.1], 228[GdCl ₂ , 3.2], 193[GdCl, 8.1], 79[Cp', 40.4], 72[THF, 100]
4 (Tb)	358[Cp'TdCl ₂ O ₃ , 3.8], 308[Cp'TdCl ₂ , 5.7], 238[Cp'Td, 11.2], 194[TbCl, 2.1], 79[Cp', 56.3], 72[THF, 100]
5 (Dy)	313[Cp'DyCl ₂ , 0.7], 243[Cp'Dy, 8.6], 189[DyCl, 1.0], 79[Cp', 36.0], 72[THF, 100]
6 (Ho)	279[Cp'HoCl, 1.7], 244[Cp'Ho, 2.6], 235[HoCl ₂ , 0.8], 165[Ho, 1.1], 79[Cp', 21.3], 72[THF, 73.4]
7 (Er)	280[Cp'ErCl, 2.1], 247[Cp'Er, 7.9], 238[Er(THF), 0.7], 236[ErCl ₂ , 1.1], 79[Cp', 75.6], 72[THF, 21.7]
8 (Y)	454[M, 1.3], 419[Cp'YCl(THF), 0.8], 238[Cp'YCl ₂ , 1.1], 168[Cp'Y, 5.6], 79[Cp', 23.0], 72[THF, 100]

1.4.2 将饱和的 Cp'SmCl₂ 的 THF 溶液置于 45℃ 的水浴中加热 2 小时,析出大量的 SmCl₃(THF)₄ 白色沉淀,趁热过滤,清液浓缩结晶得黄色的 Cp'₃Sm · THF 晶体。

1.5 Cp'ErCl₂ · 3THF 的 X-射线晶体结构测定

在氩气保护下,选取大小为 0.22×0.22×0.18 mm 的晶体,封装在锂玻璃毛细管中,在 Enraf-Nonius CAD4 型 X-射线四圆衍射仪上,以 Mo Kα 射线(λ=0.71073 Å),ω-2θ 扫描方式测定晶体学参数和收集衍射强度数据,共收集到 2°≤2θ≤50°范围内的独立反射点 2122 个,其中 I>3σ(I)的可观测衍射点为 1390 个。对强度数据进行 Empirical 吸收校正。使用 TEXSAN V2.1 程序系统,先由 Patterson 函数导出金属原子坐标,然后用差值 Fourier 合成法得到全部非氢原子坐标。用全矩阵最小二乘法对原子坐标及各项异性温度因子进行修正,按理论加氢法投入全部氢原子。最终偏离因子 R=0.042, R_w=0.049, W=1/σ²(F), (Δρ)_{max}=0.81 e Å⁻³, (Δ/σ)_{max}=0.21, S=1.16。所有计算用 TEXSAN 程序在 MICRO VAX3100 计算机上完成。非氢原子坐标和等效温度因子列于表 3。

2 结果与讨论

2.1 合成

按照下列反应方程式(1),我们成功的合成了八个中性希土甲基环戊二烯基二氯化物。



Ln=Sm(1), Eu(2), Gd(3), Tb(4), Dy(5), Ho(6), Er(7), Y(8)

所有这些化合物的元素分析均符合通式 Cp'LnCl₂ · 3THF。化合物都对空气和水汽很敏感,它们都可溶于 THF 中,但不溶于烃类溶剂中,受热时都易分解,因此,不能通过升华提纯。

2.2 红外光谱

八个化合物在 3070、1445、1035、1015、790 cm⁻¹附近均出现了 η⁵-Cp' 基的特征吸收峰。在

2950、1465、1376 cm^{-1} 附近出现了甲基的特征吸收峰。在 2885、1075 和 913 cm^{-1} 附近出现 THF 的特征吸收峰。

表 3 配合物 7 的非氢原子坐标和热参数

Table 3 Positional Parameters and B (eq) for Complex 7

atom	X	Y	Z	B (eq)
Er	0.17376(5)	0.05255(6)	0.0002	3.07(3)
Cl(1)	0.0229(4)	0.1142(5)	-0.0887(4)	4.5(2)
Cl(2)	0.2866(6)	0.0246(8)	0.1465(6)	4.6(3)
C(11)	0.323(2)	-0.009(2)	-0.099(2)	4(1)
C(12)	0.284(1)	-0.121(2)	-0.077(2)	4(1)
C(13)	0.201(1)	-0.144(2)	-0.126(2)	5(1)
C(14)	0.191(1)	-0.038(2)	-0.187(2)	5(1)
C(15)	0.261(2)	0.039(3)	-0.176(2)	4(1)
C(16)	0.411(2)	0.045(3)	-0.072(2)	8(2)
O(1)	0.0905(8)	-0.110(1)	0.073(1)	4.3(7)
C(21)	-0.003(2)	-0.111(3)	0.091(2)	7(1)
C(22)	-0.026(2)	-0.228(3)	0.139(3)	7(2)
C(23)	0.047(2)	-0.303(3)	0.146(3)	8(2)
C(24)	0.124(2)	-0.226(2)	0.118(3)	8(2)
O(2)	0.218(1)	0.266(1)	-0.023(1)	4.5(7)
C(31)	0.277(2)	0.337(2)	0.041(2)	5(1)
C(32)	0.268(2)	0.473(2)	0.023(2)	6(2)
C(33)	0.203(3)	0.481(2)	-0.068(2)	9(2)
C(34)	0.199(2)	0.350(2)	-0.108(2)	7(1)
O(3)	0.098(1)	0.167(1)	0.135(1)	4.0(6)
C(41)	0.038(2)	0.274(2)	0.120(2)	8(2)
C(42)	0.012(3)	0.316(4)	0.216(2)	12(3)
C(43)	0.037(2)	0.221(3)	0.292(2)	6(1)
C(44)	0.106(2)	0.142(3)	0.241(2)	6(1)

2.3 质谱

绝大部分化合物在质谱图上未出现分子离子峰,但都存在符合相应分子离子碎裂而产生的系列特征碎片峰及强的配合 THF 分子离子峰,这表明这八个化合物都是溶剂化的。在化合物 3 和 4 中,存在较强的 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2\text{O}_3$ 碎片峰,这可能是配位四氢呋喃分子中 C—O 键较 Ln—O(THF)键易断裂所致。

2.4 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 的稳定性研究

值得注意的是, $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$) 在室温下不稳定,脱离溶剂后容易分解。将饱和的 $\text{Cp}'\text{SmCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 的 THF 溶液加热到 40℃ 时,有 $\text{SmCl}_3(\text{THF})_4$ 白色沉淀析出,溶液的颜色也由黄色转变为桔黄色。趁热过滤,清液浓缩结晶,得 $\text{Cp}'_3\text{Sm} \cdot \text{THF}$ 。 $\text{Cp}'\text{PrCl}_2$ 在室温下便分解,只能分离提纯到分解产物 $\text{Cp}'_3\text{Pr} \cdot \text{THF}$ 。显然,这种稳定性变化规律与“镧系收缩”效应有关。从重希土到中希土、再到轻希土,随着希土离子半径逐渐增大,配合物 $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 的空间配位不饱和性也逐渐增大,从而愈来愈容易发生热重排反应(式 2),生成均配化合物^[5]。

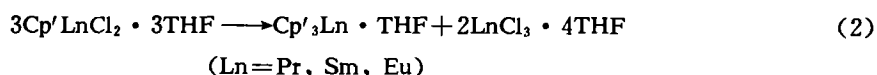


表 4 主要的键长(Å)和键角(°)

Table 4 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°)

Er-O(1)	2.33(1)	Er-O(2)	2.36(1)
Er-O(3)	2.44(1)	Er-Cl(2)	2.597(7)
Er-Cl(1)	2.638(5)	Er-C(12)	2.67(2)
Er-C(14)	2.68(2)	Er-C(11)	2.68(2)
Er-C(15)	2.69(3)	Er-C(13)	2.69(2)
Cent [⊗] -Er	2.41		
O(1)-Er-O(2)	154.5(5)	O(1)-Er-O(3)	78.8(5)
O(1)-Er-Cl(1)	84.5(4)	O(1)-Er-Cl(2)	87.6(4)
O(2)-Er-O(3)	75.9(5)	O(2)-Er-Cl(1)	87.1(4)
O(2)-Er-Cl(2)	91.3(4)	O(3)-Er-Cl(1)	78.9(3)
O(3)-Er-Cl(2)	79.1(4)	Cl(2)-Er-Cl(1)	157.6(2)
dihedral angles			
P ₁ -P ₂ [#]	143.53	P ₁ -P ₃	31.06
P ₁ -P ₄	91.86	P ₂ -P ₃	115.83
P ₂ -P ₄	61.97	P ₃ -P ₄	60.97

[⊗]Cent=the centroid of the methycyclopentadienyl ring

[#]P₁, P₂, P₃ and P₄ are the planes through sets of atoms C(11)-C(15), O(1)/C(21)-C(24),

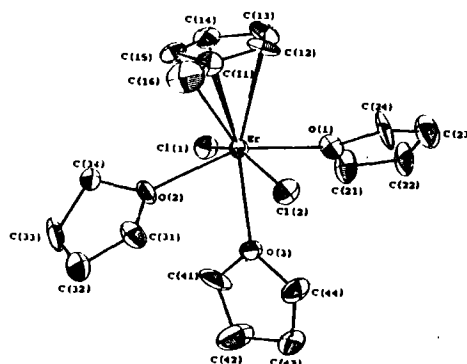
O(2)/C(31)-C(34), O(3)/C(41)-C(44), respectively.

2.5 Cp'ErCl₂ · 3THF(7)的晶体结构

配合物 7 属正交晶系, Pna_2 空间群, 晶胞参数为 $a = 15.032(4)$, $b = 10.494(2)$, $c = 13.282(1)$ Å, $\beta = 90.00(3)^\circ$, $V = 2095(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.69$ g/cm³, $R = 0.042$, $R_w = 0.049$. 其分子结构如图 1 所示。重要的键长和键角列于表 4。Cp'ErCl₂ · 3THF 是单体结构, 与已知的环戊二烯基希土二氯化物 CpLnCl₂ · 3THF (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Y) 具有相同结构^[6,7]。

Er-C(环)键长介于 2.67(2)和 2.69(3) Å 之间, 平均值为 2.68(2) Å, 这与相关化合物 CpErCl₂ · 3THF^[8]和 Cp₃Er · THF^[9]中的测量值 (2.67 Å 和 2.70 Å) 相接近。但比配合物 [Cp₂ErBr]₂^[10]中的测量值 2.58 Å 大。Er-Cl 键长分别为 2.64(1)和 2.60(1) Å, 如果扣除离子半径差别的影响, 配合物 7 中的所有键长与同类化合物 CpLnCl₂ · 3THF (Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb 和 Y) 中的对应键长也相一致。

值得注意的是, 在配合物 CpErCl₂ · 3THF 中, 除了一个邻近 THF 环平面与 Cp 环平面相平行外, 其它所有环平面间的夹角都大约为 90°。但是, 在 Cp'ErCl₂ · 3THF 分子中, 所有环平面间的夹角既不接近 90°, 也不接近 0°。从化合物组成上推测, 这可能是由于茂环上甲基的存在, 增加了立体拥挤程度, 不利于配体间相互接近所致。此外, 虽然 Cp'ErCl₂ · 3THF 与 CpLnCl₂ · 3THF 类化合物具有相同构型, 但它们的晶体学参数却完全不同, 对于后一类化合物, 它们都

图 1 Cp'ErCl₂ · 3THF 的分子结构Fig. 1 Molecular structure of Cp'ErCl₂ · 3THF

属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 具有相同的晶胞参数。然而, 前者属于正交晶系, $Pna2_1$ 空间群。这可能是甲基的立体因素影响所致, 改变了分子在晶胞中的排列方式。

从以上结果我们可以看出, 用甲基环戊二烯基代替环戊二烯基并不能显著提高希土一茂二氯化物的稳定性和溶解性。

参 考 文 献

- [1] Xie, Z.; Hahn, F. E.; Qian, C. J. *Organomet. Chem.* **1991**, *414*, C12.
- [2] Poli, R. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 509.
- [3] Guan, J.; Jin, S.; Lin, Y.; Shen, Q. *Organometallics*, **1992**, *11*, 2483.
- [4] Taylor, M. D.; Carter, C. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, *24*, 387.
- [5] Wu, Z.; Xu, Z.; Zhou, X.; Huang, X.; Chen, J. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 379.
- [6] Zhou, X.; Wu, Z.; Ma, H.; Xu, Z.; You, X.; Huang, X. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 375.
- [7] Depaoli, G.; Russo, U.; Valle, G.; Grandjean, F.; Williams, A. F.; Long, G. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5999.
- [8] Day, C. S.; Day, V. W.; Ernst, R. D.; Vollmer, S. H. *Organometallics*, **1982**, *1*, 998.
- [9] Chen, W.; Lin, G.; Xia, J.; Wei, G.; Zhang, Y.; Jin, Z. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *467*, 75.
- [10] Lueken, H.; Lamberts, W.; Hannibal, P. *Inorg. Chim. Acta.*, **1987**, *132*, 111.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHYLCYCLOPENTADIENYL LANTHANIDE DICHLORIDES $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Er}, \text{Y}$)

Zhou Xigeng Huang Zuen* Cai Ruifang Xie Meihua

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

You Xiaozheng Xu Zheng

(The State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

New eight methylcyclopentadienyl lanthanide dichlorides $\text{Cp}'\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ [$\text{Ln}=\text{Sm}$ (1), Eu (2), Gd (3), Tb (4), Dy (5), Ho (6), Er (7), Y (8)] were synthesized by the reaction of anhydrous LnCl_3 with 1 equiv of MeCpNa in THF. All these complexes were characterized by elemental analysis, MS and IR. The crystal structure of complex 7 was determined by X-ray diffraction. The complex is monomer, and is isostructural with the corresponding cyclopentadienyl analogues.

Keywords: organolanthanide rare earth methylcyclopentadienyl synthesis
structure