

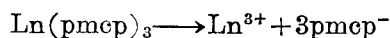
稀土五甲氧羰基环戊二烯基配合物的合成和性质

丘昌隆* 周志红**

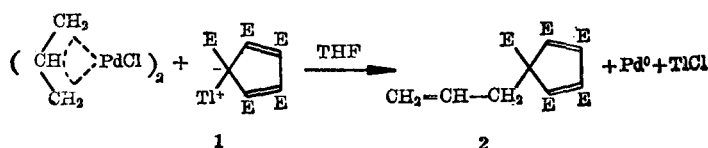
(兰州大学化学系, 兰州)

取代环戊二烯和未取代环戊二烯均能和金属生成相应的 η^5 -型茂金属物。例如五甲基环戊二烯基的过渡金属、钪系和钛系金属、五苯基环戊二烯基^[1]等均已合成。但是 Bruce 报道^[2], 五甲氧羰基环戊二烯, $\text{HC}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5$ (简作 Hpmpc), 却不生成相应的 η^5 型茂金属物。已报道许多 $\text{M}(\text{pmpc})_x$ ($\text{M}=\text{IA}, \text{IB}, \text{IIA}, \text{IIB}$, 过渡金属) 都是水溶性的在空气中极为稳定的物质。Bruce 对这些化合物的物性, 光谱性质和 X 衍射结构分析的结果, 认为由于五个强吸电子基的存在影响了环戊二烯的性质, 使 pmpc 以其羰基氧和金属配位。已知许多稀土茂金属物都是对空气和水极为敏感的物质, 而 pmpc 和稀土金属结合后是否亦可生成稳定化合物尚未见报道。本文现报道制得的十种组成为 $\text{Ln}(\text{pmpc})_3$ 或 $\text{Ln}(\text{pmpc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的化合物。其中 Ln 分别为 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Ho, Dy, Yb)。

Hpmpc 按文献[2]合成。由 Hpmpc 合成稀土配合物曾试验过数种方法, 以稀土碳酸盐和 Hpmpc 在无水甲醇中反应结果较好, 产率 85~90%, 产物组成为 $\text{Ln}(\text{pmpc})_3$ 。当用水为溶剂时, 产物含结晶水, 组成为 $\text{Ln}(\text{pmpc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1, 2$), 产物除 Pr (浅绿色), Nd, Er (浅粉红色) 外, 其余均为白色粉末状固体, 在空气中甚为稳定。熔点较高(分解), 热谱对其中之一 Er(pmpc)₃ 测得熔点为 271°C (分解)。所有 $\text{Ln}(\text{pmpc})_3$ 均易溶于水, 在甲醇、乙醇、丙酮、THF 和 DMF 中亦有一定溶解度, 但不溶于苯、石油醚、乙醚等。其水溶液的电导在 15°C 时约为 $200 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 1), 表明化合物有明显的离子性, 是一种强电解质, 估计在水溶液中应按下式解离:



pmpc⁻ 负离子应具亲核取代反应性能, pmpc⁻ 的钾盐或铯(I) 盐^[3]和 π -烯丙基氯化钯^[3]在 THF 中反应, 分离得到了 $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5$, 元素分析符合, 红外光谱中有强 $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ 吸收, 核磁共振氢谱显示 $\delta(\text{CDCl}_3)$ 为 5.05~5.30 (多重峰), 3.21, 3.13 (双峰), 应是烯丙基结构, 故应为 **2**。这表明 pmpc⁻ 是一类似于 $^-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ 的碳负离子, pmpc⁻ 亲核进攻使 π -烯丙基经 π - σ 重排形成 σ -烯丙基^[4]。

(式中 E 为 CO_2Me)

1985 年 1 月 29 日收到。修改稿于 1985 年 10 月 10 日收到。

** 现在南京工学院理化系。

表 1 $\text{Ln}(\text{pmcp})_3$ 的电导(测定温度 15°C 溶剂: 水)

Ln	摩尔浓度 $\times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	电 导 值* μS	比 电 导 $\times 10^{-2} \text{S}$	摩 尔 电 导 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
La	1.11	35.38	2.25	202
Pr	1.06	35.18	2.24	211
Nd	1.01	33.98	2.16	214
Sm	1.01	32.80	2.09	207
Eu	1.03	33.08	2.11	205
Gd	1.01	37.68	2.40	238
Dy	1.02	34.48	2.19	215
Ho	1.09	33.58	2.14	196
Er	1.06	34.98	2.23	210
Yb	1.11	33.68	2.15	193

* 已扣除水的电导值。

从红外光谱数据看来,在所有的 $\text{Ln}(\text{pmcp})_3$ 中,均有数个强的 1600cm^{-1} 以上的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 吸收和 1200cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 吸收。吸收频率和文献[2]报道的相应碱金属、碱土金属以及过渡金属和 Ag, Au 等的 pmcp 化合物光谱甚为相似。对于含结晶水的产物,则在 3350cm^{-1} 左右有一宽的 $\nu_{(\text{OH})}$ 吸收。对比 Hpmcp 的吸收频率^[2], 由于生成 Ln 配合物后环戊二烯环中电子离域,环上取代基 CO_2CH_3 的羰基吸收受到影响,故即使未参与配位的 CO_2CH_3 , 其羰基吸收频率也会有红移,故观察不到原 Hpmcp 的 1748cm^{-1} 吸收,大多数变为 $1710 \sim 1720 \text{cm}^{-1}$,至于配位的 CO_2OH 则有较多的红移(1700cm^{-1} 或更低),可见在 pmcp 中,部分处于空间位置适宜的甲氧羰基是以羰基氧参与和稀土元素配位,而其余部分的甲氧羰基则以游离态存在。这和文献[2]的结果是一致的,三个环戊二烯基和稀土元素的结合,由于甲氧羰基配位而使配合物稳定,这和一般的按 η^5 配位的取代环戊二烯基金属化合物有所不同。至于产物详细结构,需待 X 衍射的晶体结构测定。

实 验

实验中所用试剂均为市售化学试剂,其中溶剂大部经脱水 and 再蒸馏处理。

分析测试中红外光谱用 Nicolet 5 DX 傅里叶变换光谱仪, Varian FT-80 核磁共振波谱仪, DDS-11 型电导仪, 1106 型元素分析仪。

稀土含量用 EDTA 法测定。

稀土碳酸盐制备 将 3 mmol 氧化稀土溶解于浓盐酸中,用蒸馏水稀释至 15 mL,以饱和 Na_2CO_3 使其沉淀,水洗至无 Cl^- ,过滤、干燥得稀土碳酸盐。

$\text{Ln}(\text{pmcp})_3$ 的合成 在氩气保护下,将事先溶于 40 mL 甲醇的 1.07 g (3 mmol) Hpmcp 缓慢加到略过量的稀土碳酸盐的反应瓶中,搅拌、加热,保持 $45 \sim 50^\circ\text{C}$,反应 4 h,趁热过滤,滤液蒸除大部分溶剂后,冷却,加入适量乙醚,使产品沉淀出来,过滤,干燥,得固体微针状结晶,产率在 $85 \sim 90\%$ 。

以水代替甲醇为溶剂,产率 82~88%,产物组成中含结晶水。

$\text{La}(\text{pmcp})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 白色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{O}_{31}\text{La}$ (计算值: C, 44.19; H, 3.84; La, 11.37. 实测值: C, 43.98; H, 3.26; La, 11.32). ν_{\max} : 1708(m), 1652(m), 1600(m), 1307(m), 1216(s), 3460(br), 2952(m) cm^{-1} .

$\text{Pr}(\text{pmcp})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 淡绿色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{O}_{32}\text{Pr}$ (计算值: C, 43.49; H, 3.94; Pr, 11.34. 实测值: C, 43.00; H, 3.43; Pr, 11.30). ν_{\max} : 1701(s), 1695(sh), 1652(m), 1600(m), 1313(m), 1205(s), 1201(m), 3455(br), 2939(m) cm^{-1} .

$\text{Nd}(\text{pmcp})_3$: 粉红色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Nd}$ (计算值: C, 44.67; H, 3.72; Nd, 11.92. 实测值: C, 44.23; H, 3.15; Nd, 11.40). ν_{\max} : 1723(s), 1690(sh), 1603(m), 1317(m), 1232(m) cm^{-1} .

$\text{Sm}(\text{pmcp})_3$: 白色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Sm}$ (计算值: C, 44.43; H, 3.70; Sm, 12.37. 实测值: C, 44.49; H, 3.46; Sm, 12.37). ν_{\max} : 1718(s), 1695(sh), 1603(m), 1599(m), 1305(m), 1206(s) cm^{-1} .

$\text{Eu}(\text{pmcp})_3$: 白色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Eu}$ (计算值: C, 44.37; H, 3.70; Eu, 12.41. 实测值: C, 44.05; H, 3.34; Eu, 12.00).

$\text{Gd}(\text{pmcp})_3$: 白色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Gd}$ (计算值: C, 44.18; H, 3.68; Gd, 12.86. 实测值: C, 43.97; H, 3.27; Gd, 12.66). ν_{\max} : 1715(s), 1698(sh), 1632(m), 1600(m), 1303(m), 1202(m) cm^{-1} , 2957(m) cm^{-1} .

$\text{Dy}(\text{pmcp})_3$: 白色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Dy}$ (计算值: C, 43.99; H, 3.67; Dy, 12.24. 实测值: C, 43.53; H, 3.33; Dy, 12.76).

$\text{Ho}(\text{pmcp})_3$: 白色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Ho}$ (计算值: C, 43.91; H, 3.66; Ho, 13.41. 实测值: C, 43.56; H, 3.42; Ho, 12.90).

$\text{Er}(\text{pmcp})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 粉红色固体, $\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{O}_{32}\text{Er}$ (计算值: C, 42.58; H, 3.86; Er, 13.17. 实测值: C, 41.96; H, 3.51; Er, 12.11). ν_{\max} : 1720(s), 1700(sh), 1630(m), 1609(m), 3460(br), 2983(m) cm^{-1} .

$\text{Yb}(\text{pmcp})_3$: 白色固体, $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{O}_{30}\text{Yb}$ (计算值: C, 43.36; H, 3.63; Yb, 13.97. 实测值: C, 42.99; H, 3.13; Yb, 13.13). ν_{\max} : 1724(s), 1714(m), 1632(m), 1607(m), 1328(m), 1254(m), 1209(m), 2984(m) cm^{-1} .

Tlpmcp 或 Kpmcp 和 π -烯丙基氯化钡的反应 在氩气保护下, 往 100 mL 三颈瓶中加入 20 mL THF, 0.37 g (1 mmol) π -烯丙基氯化钡, 然后滴加 Tlpmcp 1.12 g (2 mmol) 的 30 mL 甲醇溶液, 反应 5 h (室温), 过滤, 滤液适当浓缩后, 冷却, 静置过夜, 得结晶 618 mg, 产率 78%. 用环己烷重结晶, 得淡黄色针状结晶, m.p. 86~86.5°C, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (计算值: C, 54.52; H, 5.08. 实测值: C, 54.90; H, 5.16). ν_{\max} : 1747(vs), 1718(s, C=O), 1341(m), 1217(vs), 1174(m, C=O), 1571(m), 1622(w, C=C) cm^{-1} . δ_{H} (CDCl_3): 3.13, 3.21 (2H, d), 3.66 (3H, s), 3.82 (6H, s), 3.86 (6H, s), 5.05~5.30 (3H, m) ppm.

以 Kpmcp 代替 Tlpmcp 按相似方法反应, 产物相同。

本工作系中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] (a) 张榕本, 简井稔, 有机化学, **1982**, 6, 435; (b) Zhang, R. B.; Tsuisui, M.; Bergbreiter, D. E., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 229, 109.
- [2] (a) Bruce, M. I.; Walton, J. K.; Williams, M. L.; Hall, S. R.; Skelton, B. W.; White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 2209; (b) Bruce, M. I.; Walton, J. K.; Skelton, B. W.; White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 2221; (c) *Idem, ibid.*, **1982**, 2227; (d) *Idem, ibid.*, **1983**, 351, 799, 809, 815, 2183.
- [3] 丘昌隆, 曹长水, “第二次全国金属有机讨论会论文集”(武汉), **1982**, 第 61~63 页.
- [4] Trost, B. M., *Tetrahedron*, **1977**, 33, 2630.

The Preparation and Properties of the Pentakis(methoxycarbonyl)-cyclopentadienyl Lanthanide

Qiu Chang-Long* Zhou Zi-Hong

(Department of Chemistry Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract

The air-stable and water-soluble complexes $\text{Ln}[\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5]_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) are obtained from the reaction of $\text{HC}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5$ with the corresponding rare-earth metal carbonates. The elemental analysis, IR, and ^1H NMR are reported and discussed. In aqueous solution, their molar conductances range between $190 \sim 240 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, clearly indicating their ionic nature. All these show that the $\text{Ln}-\text{O}$ coordinated bond was formed in the $\text{Ln}[\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5]_3$ complexes.