

## 研究简报

## 稀土烯丙基化合物的研究

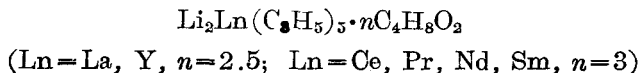
## I. 镧、铈、镨、钕、钐和铕的烯丙基化合物的合成

黄祖恩\* 邱文杰 蔡瑞芳 庄善明 何世辉 范立 卫景德 盛月鸣 吴文玲

(复旦大学化学系, 上海)

Wilke 等人<sup>[1]</sup>报道了 f-元素的烯丙基配合物  $\text{Th}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$  的合成, 之后 Lugli 等人<sup>[2]</sup>又制得  $\text{U}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ . Tsutsui 和 Ely<sup>[3]</sup>首次合成了含有烯丙基的稀土金属配合物  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}$ ), 并根据这些配合物的红外光谱在  $1533\text{ cm}^{-1}$  出现共轭三碳的不对称伸缩振动吸收峰认为稀土离子是与烯丙基的非定域  $\pi$ -电子键合的. Mazzei<sup>[2]</sup>介绍了二氧六环( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )的配合物,  $\text{LiLn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) 的合成方法.

本文用无水稀土氯化物与烯丙基锂在四氢呋喃-乙醚中  $0^\circ\text{C}$  反应, 制得六个未见报道的稀土烯丙基化合物:



## 结果与讨论

**化合物的组成和某些物理化学性质** 碳氢元素分析按经典微量法进行, 稀土元素含量用 EDTA 络合滴定法测定, 锂含量用原子吸收分光光度法测定. 元素含量分析结果及由此推定的化合物组成列于表 1.

表 1 中的化合物 **1~6** 均为晶状粉末, 暴露于空气中立即自燃, 在氮气氛下可以长期保存. 易溶于四氢呋喃, 适量溶于乙醚, 不溶于苯、戊烷和石油醚等.

化合物 **1~6** 与水、乙醇、丙酮发生激烈作用, 产生的气体经色谱质谱仪鉴定, 证明气体产物为丙烯. 以化合物 **2** 为例,  $m/z$ : 42( $M^+$ , 70%), 41(100), 40(26), 39(62), 38(15), 37(10), 27(24), 26(6).

将化合物 **2, 4, 6** 分别在  $440^\circ\text{C}$  下真空加热, 所得的气相和液相产物经色谱质谱仪鉴定, 证明气相产物主要为丙烯, 以化合物 **4** 为例,  $m/z$ : 42( $M^+$ , 68%), 41(100), 40(22), 39(63), 38(14), 37(9), 27(32), 26(10), 液相产物主要为二氧六环,  $m/z$ : 88( $M^+$ , 100%), 58(76), 57(18), 43(18), 31(22), 30(16), 29(21), 27(13), 进一步说明这些化合物含有烯丙基和二氧六环.

采用量气法测定了化合物 **1~5** 与盐酸作用所产生丙烯的体积, 算出实测的稀土和烯丙基的摩尔比( $\text{Ln}:\text{Allyl}$ )均接近于 1:5, 数据列于表 2.

1985 年 5 月 13 日收到.

表1 化合物的元素分析和某些物理性质

	化 合 物	颜色	分解温度* (°C)	元 素 分 析** (%)				$\nu(\text{cm}^{-1})$
				Li	M	C	H	
1	$\text{Li}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	黄	>143	2.70 (2.40)	23.73 (24.01)	51.60 (51.91)	7.80 (7.84)	870, 1110 1544
2	$\text{Li}_2\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	紫	>130	2.38 (2.23)	22.40 (22.47)	52.10 (52.00)	8.27 (7.92)	868, 1110 1544
3	$\text{Li}_2\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	黄	>136	2.39 (2.22)	22.91 (22.56)	51.17 (51.93)	7.36 (7.91)	868, 1110 1545
4	$\text{Li}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	草绿	>144	2.37 (2.21)	23.01 (22.98)	51.32 (51.66)	8.31 (7.85)	869, 1112 1543
5	$\text{Li}_2\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	桔红	>150	2.13 (2.19)	23.91 (23.72)	51.18 (51.16)	7.01 (7.79)	868, 1111 1544
6	$\text{Li}_2\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	淡黄	>133	2.45 (2.63)	16.16 (16.83)	56.36 (56.83)	8.29 (8.58)	869, 1112 1545

\* 将样品封于充氩的毛细管内测定, 温度计未经校正。

\*\* 括号内为计算值。

表2 实测的稀土和烯丙基的摩尔比

	化 合 物	Ln (%)		烯丙基(%)		实测摩尔比 (Ln:Allyl)
		计算值	实测值	计算值	实测值*	
1	$\text{Li}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	24.01	23.73	35.50	35.45	1:5.05
2	$\text{Li}_2\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	22.47	22.44	32.90	33.82	1:5.14
3	$\text{Li}_2\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	22.56	22.91	32.86	34.19	1:5.12
4	$\text{Li}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	22.98	23.27	32.69	33.95	1:5.21
5	$\text{Li}_2\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	23.72	23.94	32.37	32.55	1:4.99

\* 取样量为 0.1~0.2 g.

从表2可以看出, 化合物 **1~5** 均含有五个烯丙基基团。

**红外光谱** 采用石蜡油研糊法测试, 真空参比。化合物红外光谱的主要特征吸收峰见表1。

表1中  $868\sim 870\text{ cm}^{-1}$  为二氧六环的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  对称伸缩振动吸收峰,  $1110\sim 1112\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  不对称伸缩振动吸收峰。

有关金属烯丙基化合物的红外光谱研究<sup>[3,5]</sup>指出, 金属  $\eta^3$ -烯丙基化合物在  $1533\text{ cm}^{-1}$  附近出现共轭三碳的不对称伸缩振动吸收峰, 而金属  $\eta^1$ -烯丙基化合物却在  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近出现碳碳双键的伸缩振动吸收峰, 因而两种键型可以区别。

化合物 **1~6** 在  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近均不出现吸收峰, 而依次在 1544, 1544, 1545, 1543, 1544 和  $1545\text{ cm}^{-1}$  出现强的吸收峰, 表明在这些化合物中稀土离子是与烯丙基的非定域  $\pi$ -电子键合的。

**与二氧化碳的反应** 化合物 **1~6** 的四氢呋喃溶液于  $0^\circ\text{C}$  至  $-10^\circ\text{C}$  分别通入干燥的二氧化碳气体, 酸解后经乙醚提取均分离得具有乳酪酸味的液体, 它们的红外光谱吸收峰如下:  $924(\text{s})$ ,  $993(\text{m})$ ,  $1119(\text{w})$ ,  $1221(\text{s})$ ,  $1294(\text{s})$ ,  $1418(\text{s})$ ,  $1643(\text{s})$ ,  $1715(\text{vs})\text{ cm}^{-1}$ ,  $924\text{ cm}^{-1}$

为 OH 面外变形振动,  $1643\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 伸缩振动,  $1715\text{ cm}^{-1}$  为 C=O 伸缩振动, 与丁烯-3-酸的红外吸收光谱的特征峰相符<sup>[6]</sup>, 说明这里发生了二氧化碳的插入反应。

## 实 验

所有化学反应和操作均在纯化的惰性气体(氩或氮气)中进行, 使用标准的 Schlenk 型磨口玻璃仪器。

所用的溶剂均经严格除氧除水处理, 乙醚、四氢呋喃使用前在深红紫色的钠-二苯甲酮(Ketyl)的存在下蒸馏。二氧六环在钠丝中回流 24 h 后蒸出。烯丙基苯基醚在使用前经再蒸馏, 收集沸程  $190\sim 192^\circ\text{C}$ 。无水稀土氯化物按文献<sup>[7]</sup>方法用水合稀土氯化物脱水制得。

锂含量用 310 型原子吸收分光光度计(上海分析仪器厂)测定。红外吸收光谱用 IFS 113 型傅里叶红外光谱仪测定。GC-MS 用 JMS-D300 色谱质谱仪测定。GC 条件: PEG 20M, 载气压力  $1.3\text{ kg/cm}^2$ , 柱温  $40\sim 110^\circ\text{C}$ , 气化温度  $200^\circ\text{C}$ , MC 条件: 离子源温度  $190^\circ\text{C}$ , 电离电压  $20\text{ eV}$ , 电离电流  $300\text{ }\mu\text{A}$ , 质量范围  $0\sim 300$ ; 分辨率 600。

烯丙基锂的制备及其浓度标定按文献<sup>[8,9]</sup>。

**化合物的合成和反应** 将  $5\text{ mmol}$  无水稀土氯化物和  $20\text{ mL}$  四氢呋喃的悬浮液用冰浴冷却, 在搅拌下加入含  $30\text{ mmol}$  烯丙基锂的四氢呋喃-乙醚溶液,  $0^\circ\text{C}$  下继续搅拌 1 h, 反应液减压浓缩至呈粘稠状, 粘稠物用  $60\text{ mL}$  乙醚提取, 滤去不溶物, 得红色清液然后滴加二氧六环, 析出晶状粉末。再经重结晶提纯, 室温下真空抽干, 装入样品管, 封管保存, 供分析测试用。

化合物与水、乙醇、丙酮的作用: 在盛约  $0.1\text{ g}$  样品的 Schlenk 管内分别注入  $1\text{ mL}$  水、乙醇、丙酮, 产生的气体用色谱质谱仪鉴定。

化合物的热分解: 将  $0.1\text{ g}\sim 0.2\text{ g}$  样品移入石英热解管中, 在  $10^{-2}\text{ mmHg}$  下缓慢升温, 热解产物收集于液氮冷却的接受管内。气相和液相产物用色谱质谱仪鉴定。

化合物与二氧化碳气体的反应:  $0.2\text{ g}$  样品溶于  $30\text{ mL}$  四氢呋喃, 缓慢地通入干燥的二氧化碳气体, 溶液颜色逐渐褪去, 沉出絮状物, 将反应液减压浓缩至近干, 稀酸水解后用乙醚提取, 提取液经分子筛干燥后蒸去乙醚得具有乳酪酸味的液体。

本工作系中国科学院自然科学基金资助的课题。

## 参 考 文 献

- [1] Wilke, G.; Bogdanović, B.; Hardt, P.; Keim, W.; Körner, M.; Oberkirch, W.; Tanaka, K.; Steinrücke, E.; Walter, D.; Zimmermann, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1966**, *5*, 151.
- [2] Lugli, G.; Marconi, W.; Mazzei, A.; Paladino, N.; Pedretti, U., *Inorg. Chim. Acta.*, **1969**, *3*, 253.
- [3] Tsutsui, M.; Ely, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3551.
- [4] Marks, T. J.; Fischer, R. D. (Eds) "*Organometallics of the f-Elements*", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1979**, 379.
- [5] Marks, T. J.; Seyam, A. M.; Kolb, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5529.
- [6] "*The Sadtler Standard Spectra Standard Infrared Grating Spectra No. 18349*", Sadtler Research Laboratories, Inc. Philadelphia, PA. 19104, U. S. A.
- [7] Papatheodoron, G. N., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 2893.
- [8] Eisch, J. J.; Jacobs, A. M., *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 2145.
- [9] Gilman, H.; Hanbein, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 1515.

## Studies on Rare Earth-Allyl Compounds

### I. Synthesis of Allyl Compounds of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y

Huang Zu-En\* Qiu Wen-Jie Cai Rui-Fang Zhuang Shan-Ming  
He Shi-Hui Fan Li Wei Jing-De Sheng Yue-Ming Wu Wen-Ling  
(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai*)

#### Abstract

Six new rare earth-allyl compounds, which are very sensitive to air and moisture, have been synthesized by the reaction of the anhydrous lanthanide trichloride with allyl-lithium in THF-ether solution. The compounds having the general formula  $\text{Li}_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, n = 2.5$ ;  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, n = 3$ ) were characterized by elemental analyses and their infrared spectra.