研究简报

希土烯丙基化合物的合成

II. 镨、钆的烯丙基化合物的合成

邱文杰 黄祖恩 庄善明 吴文玲

(复旦大学化学系 上海)

本文合成了两个新的对空气极敏感的希土烯丙基化合物,由无水希土氯化物与希丙基锂在四氢呋喃—乙醚中反应制得。产物经元素分析、红外光谱等确定其组成为: $\text{Li}_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{Dioxane}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$)。

关键词: 希土 钆 镨 烯丙基化合物

1975年 M. Tsutsui 和 N. Ely^[1] 首次合成了含有烯丙基的镧系金属有机配合物 ($\eta - \text{C}_3\text{H}_5$)₂Ln(C₃H₅) (Ln = Sm, Er, Ho), 并根据这些化合物的红外光谱在 1533cm^{-1} 出现共轭三碳的不对称伸缩振动吸收峰, 认为希土离子是与烯丙基的非定域 π -电子键合。1979年 A. Mazzei^[2] 介绍了 $\text{LiLn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot \text{Dioxane}$ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy) 的合成方法。

本文用无水希土氯化物的悬浮液与烯丙基锂四氢呋喃—乙醚溶液反应, 制得了未见报道的 $\text{Li}_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{Dioxane}$ (Ln = Gd I, Lu II)。

化合物 I、II 分别为橙黄色、淡黄色的晶状粉末。它们对空气、湿气极为敏感, 暴露于空气中立即自燃, 但在氮气气氛下可以长期保存。化合物对热较稳定, 化合物 I $>136^\circ\text{C}$ 分解, 化合物 II $>116^\circ\text{C}$ 分解。易溶于四氢呋喃、吡啶, 微溶于乙醚, 不溶于苯、甲苯、戊烷及石油醚。与丙酮、乙醇、水等激烈反应并产生气体, 经色质联用仪鉴定, 产生的气体为丙烯。以化合物 I 为例, m/e : 42($\text{M}^+67.54\%$), 41(100)B, 40(28.91), 39(72.67), 38(19.67), 37(15.64), 27(33.93), 26(9.63)。

元素含量分析(%): 化合物 I, Li 2.25(2.17计算值), Gd 24.50(24.55), C 50.27(50.58), H 7.73(7.65); 化合物 II, Li 2.29(2.11), Lu 26.97(26.58), C 49.12(49.22), H 7.98(7.44)。

化合物 I, II 与酸作用所产生的丙烯气体体积用量气法测定, 并计算出希土与烯丙基的摩尔比为钆: 烯丙基 = 1:4.94, 镨: 烯丙基 = 1:5.04。由此看出化合物中均含有五个烯丙基基团。

化合物 I、II 在 410°C 进行真空热分解, 收集分解的气相和液相产物, 经色质联用仪鉴定, 气相产物主要为丙烯, 以化合物 I 为例, m/e : 42($\text{M}^+67.82\%$), 41(100)B, 40(25.65),

39(75.09), 38(18.49), 37(12.43), 27(34.89), 26(8.76)。而液相产物为二氧六环, m/e : 88($M^+53.61$), 58(33.27), 43(12.83), 31(15.21), 30(11.63), 29(30.56), 28(100)B, 27(11.36)。从而说明化合物中含有烯丙基和二氧六环。

化合物 I 的主要红外光谱吸收峰为 869_s, 893_w, 997_w, 1044_w, 1075_w, 1109_s, 1233_w, 1255_m, 1294_w, 1408_w, 1537_s, 3060_w cm^{-1} , 化合物 II 为 868_s, 893_w, 997_w, 1044_w, 1076_w, 1110_s, 1255_m, 1295_w, 1406_w, 1541_s, 3060_w cm^{-1} 。其中 868—869 cm^{-1} 为二氧六环的 C-O-C 对称伸缩振动吸收峰, 1109—1110 cm^{-1} 为 C-O-O 不对称伸缩振动吸收峰。化合物 I、II 依次在 1537 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} 出现强的共轭三碳的不对称伸缩振动吸收峰, 表明钆、镱离子是与烯丙基的非定域 π -电子键合的。

它们的四氢呋喃溶液于低温通入干燥的二氧化碳气体, 酸解后分离出具有乳酪酸味的液体, 其红外吸收峰为: 924_s, 993_m, 1119_w, 1221_s, 1294_s, 1418_s, 1643_s, 1715_{vs} cm^{-1} , 与丁烯—3—酸的红外光谱特征吸收峰相符^[3], 说明这里发生了 CO_2 的插入反应。

其余的希土烯丙基化合物的合成及其性质的研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Tsutsui, M. and Ely, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3551(1975).
- [2] Marks, T. J. and Fischer, R. D. (eds), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel, Publishing company, Dordrecht, Holland, P.379 (1979).
- [3] The sadtler standard spectra No. 18349(Grating spectra).

SYNTHESES OF RARE EARTH—ALLYL COMPOUNDS

II. ALLYL COMPOUNDS OF GADOLINIUM AND LUTECIUM

Qiu Wenjie

Huang Zuen

Zhuang Shanming

Wu Wenling

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Two new rare earth-allyl compounds, which are very sensitive to air and moisture, have been synthesized by the reaction of the anhydrous lanthanide chloride with allyl-lithium in THF-ether solution. The compounds having the general formula $\text{Li}_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_5 \cdot 3$ Dioxane ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$) were characterized by elemental analyses and their infrared spectra.

Keywords rare earth gadolinium lutetium allyl compound