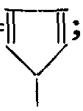
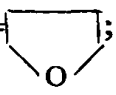
环戊二烯基轻稀土二氯化物的合成

陈文启　于广谦　肖淑秀　黄景琴　高学琴

（中国科学院长春应用化学研究所）

通过元素分析和红外光谱的测定确认已合成了下列新的稀土有机金属化合物：九个 $C_5H_5LnCl_2\cdot(C_4H_8O)_x$ 型化合物（其中 C_5H_5=；C_4H_8O=；Ln＝Nd，Pr，Ce；x＝0，1，2，3），六个 $C_5H_5LnCl_2\cdot HCl\cdot(C_4H_8O)_x$ 型化合物（其中 Ln — Nd，Pr；x — 0，1，2，3），并讨论了这类化合物的红外光谱图，测定了 NMR 和热分析谱及电子能谱．

一、钕、镨、铈环戊二烯基二氯化物的合成

化合物是在四氢呋喃溶剂中使环戊二烯基钠与相应的无水氯化稀土反应制备，收率一般在 40—80％（以环戊二烯量计算），但反应物的比例，原料的纯制和结晶的方法都与文献[1]不同．我们发现，反应物比对所生成的化合物具有决定性的影响．所合成化合物的组成列于表 1．随着合成条件的不同，可得到不同配位数目的四氢呋喃金属络合物．在合成镨、钕化合物时，发现含有氯化氢分子的络合物（表 2）生成．这些化合物可用在氯化稀土中先加入氯化氢四氢呋喃溶液，然后再加环戊二烯基钠的方法制备．将 $C_5H_5LnCl_2\cdot HCl\cdot(C_4H_8O)_2$ 在 THF 中重结晶时，则易生成 $C_5H_5LnCl_2\cdot HCl\cdot(C_4H_8O)_3$．这些化合物由于含有氯化氢分子，因而显酸性（pH 为 3—4）．热差分析在 Thermoflex（日本理学公司）型热分析仪上进行．

热差分析结果表明，$C_5H_5LnCl_2\cdot HCl\cdot C_4H_8O$ 络合物较为稳定，$C_5H_5LnCl_2\cdot HCl\cdot(C_4H_8O)_3$ 稳定性差些，易脱去二个四氢呋喃分子．这类化合物没有熔点和确定的分解温度，60℃ 时失重 26.7％ 相当于失去两个 THF 的重量百分数（计算值为 27.1％），352℃ 时失重

表 1　$C_5H_5LnCl_2\cdot(C_4H_8O)_x$ 的组成分析

$C_5H_5LnCl_2\cdot(C_4H_8O)_x$	晶体颜色	计算值(%)		分析值(%)	
		Ln	Cl	Ln	Cl
$C_5H_5NdCl_2$	微红色	51.48	25.30	52.15	26.67
$C_5H_5NdCl_2\cdot C_4H_8O$	淡紫色	40.94	20.12	40.63	20.45
$C_5H_5NdCl_2\cdot(C_4H_8O)_2$	淡紫色	33.99	16.70	32.64	16.49
$C_5H_5NdCl_2\cdot(C_4H_8O)_3$	淡紫色	29.05	14.36	29.26	14.26
$C_5H_5PrCl_2$	微绿色	50.89	25.61	50.72	25.48
$C_5H_5PrCl_2\cdot C_4H_8O$	黄绿色	40.37	20.32	40.57	20.72
$C_5H_5PrCl_2\cdot(C_4H_8O)_2$	黄绿色	33.46	16.86	34.34	16.23
$C_5H_5CeCl_2$	黄白色	50.75	25.68	48.26	24.57
$C_5H_5CeCl_2\cdot C_4H_8O$	白　色	40.24	20.36	39.41	21.04

本文 1981 年 11 月 7 日收到．1982 年 4 月 8 日收到修改稿．

表 2　$C_5H_5LnCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_x$ 的组成分析

$C_5H_5LnCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_x$	晶体颜色	计算值(%)		分析值(%)	
		Ln	Cl	Ln	Cl
$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl$	淡紫色	45.55	33.58	45.70	33.50
$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$	紫　色	37.11	27.35	37.10	27.00
$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_2$	紫　色	31.30	23.07	32.06	22.62
$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_3$	紫　色	27.07	19.95	26.90	21.10
$C_5H_5PrCl_2 \cdot HCl$	淡绿色	44.97	33.94	44.95	34.02
$C_5H_5PrCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_2$	绿　色	30.79	23.24	31.20	23.90

41.0% 相当于失去三个 THF 的重量百分数（计算值为 40.6%）. 含四氢呋喃的金属络合物在减压下加热(约 150℃),可完全脱去络合的四氢呋喃分子,得到 $C_5H_5LnCl_2$（表 1)或 $C_5H_5LnCl_2 \cdot HCl$（表 2)化合物,而后一化合物中的氯化氢分子却不易被脱除.

表 1、2 中没有列出碳氢元素分析数据. 这主要是因为碳的分析值只有计算值的三分之二(表 3),偏低太多. 可能由于生成稀土碳化物,难于燃烧完全所致[2]. 在样品中加人金属氧化物,可以改进测试结果(表 3).

表 3　钕化物的碳氢分析结果

钕 化 物	计 算 值 (%)		分 析 值 (%)	
	C	H	C	H
$C_5H_5NdCl_2 \cdot C_4H_8O$	30.68	3.72	18.40 20.67 21.80	3.70 3.70 4.68
$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_2$	33.87	4.81	24.30	4.86
$C_5H_5NdCl_2 \cdot C_4H_8O$*	30.67	3.72	29.40	3.89
$C_5H_5NdCl_2 \cdot (C_4H_8O)_3$*	41.42	5.69	41.12	5.84
$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_3$*	38.30	5.63	37.34	5.40

* 在样品中加入金属氧化物.

二、反应物比对合成产物的影响

反应物比对合成产物的影响很大. 从表 4 看出，当环戊二烯基钠与三氯化镧的克分子比

表 4　反应物比对合成产物的影响

络合物类型 / 中心离子 \ $\frac{C_5H_5Na}{LnCl_3}$（克分子）	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
La^{3+}	$(C_5H_5)_3La \cdot C_4H_8O$	$(C_5H_5)_3La \cdot C_4H_8O$			
Ce^{3+}		$C_5H_5CeCl_2 \cdot C_4H_8O$	$(C_5H_5)_3Ce \cdot C_4H_8O$		
Pr^{3+}		$C_5H_5PrCl_2 \cdot C_4H_8O$	产物组成不定	$(C_5H_5)_3Pr \cdot C_4H_8O$	
Nd^{3+}		$C_5H_5NdCl_2 \cdot C_4H_8O$	产物组成不定	产物组成不定	$(C_5H_5)_3Nd \cdot C_4H_8O$

为 0.25 时，只得到了淡黄色片状结晶物 $(C_5H_5)_3La \cdot C_4H_8O$，而得不到 $C_5H_5LaCl_2$ 类型四氢呋喃络合物．当环戊二烯基钠与三氯化铈、三氯化镨和三氯化钕的克分子比分别 1.0，1.5 和 2.0 时均得到了相应的 $(C_5H_5)_3Ln \cdot C_4H_8O$ 类型化合物．

上述结果说明，轻稀土与重稀土不同，在合成中易得到 $(C_5H_5)_3Ln$ 型化合物．为了合成所要求的化合物，只有选用 $C_5H_5Na/LnCl_3$ 克分子为 0.5；如用文献 [1] 的比例 (1.0)，则得不到所要合成的化合物．显然，稀土的离子半径愈大愈易生成 $(C_5H_5)_3Ln$ 类型化合物．因此要得到 $(C_5H_5)_2LnCl$ 类型化合物是困难的，但是在适当的反应物比下可以得到 $C_5H_5LnCl_2$ 类型化合物 (Ln — Ce，Pr，Nd)．$(C_5H_5)_3Ln \cdot C_4H_8O$ 型化合物在抽空加热下易脱除 C_4H_8O．脱除 C_4H_8O 后的 $(C_5H_5)_3Ce$ 极不稳定，在空气中能自燃．

三、红外光谱和 NMR 分析

前述所合成的稀土络合物均测定了红外光谱．样品与 KBr 混合压片或与液体石腊研磨，然后置于 Perking-Elmer 599B 和 Bruker 115 红外光谱仪上测试．$C_5H_5LnCl_2 \cdot (C_4H_8O)_x$ 型络合物的红外图谱基本上与文献一致，即在 3350、1640、1450、1360、1050、1015cm^{-1} 附近都有较强的吸收峰，这说明了所合成的化合物与文献[1]中所报道的化合物是属于同一类型．由 $NdCl_3$ 和 $C_5H_5NdCl_2$ 的谱图（图 1）可以看出环戊二烯基的主要吸收峰在 865 和 1015 cm^{-1}，这些吸收峰与环戊二烯标准谱图[3]中的吸收峰相似，但频率有变化．比较 $NdCl_3$ 和 $NdCl_3(C_4H_8O)_2$ 的谱图，可以看出 C_4H_8O 分子的主要吸收峰在 1065 (ν^{as}_{C-O-C}) 和 913cm^{-1} (ν^{s}_{C-O-C})，这两个吸收峰在四氢呋喃标准谱图[4]中也有．在 $C_5H_5NdCl_2 \cdot C_4H_8O$ 的谱图中，即含有环戊二烯基的吸收峰，也包括四氢呋喃分子的吸收峰．如果把 $C_5H_5NdCl_2 \cdot C_4H_8O$ 络合物中 C_4H_8O 分子脱除后，则 1065cm^{-1} 的特征吸收峰消失．

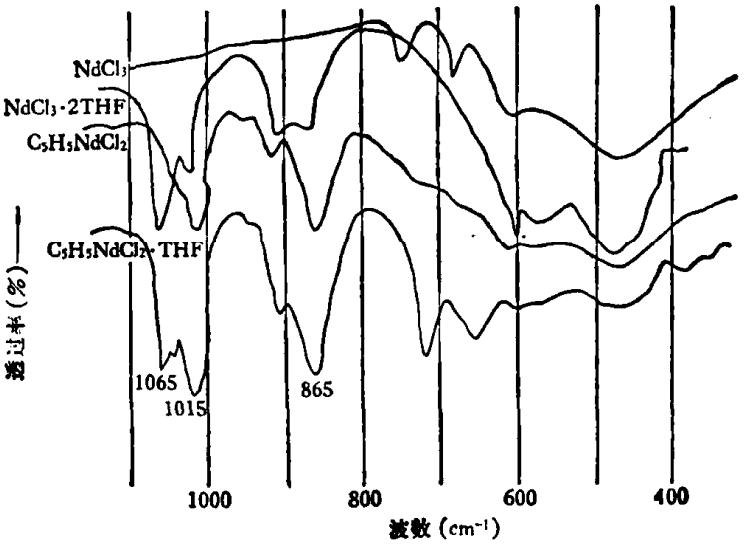


图 1　各种钕化物的红外光谱

表 5　环戊二烯基轻稀土二氯化物的远红外吸收频率

化合物	$NdCl_3$	$C_5H_5NdCl_2 \cdot (C_4H_8O)_3$	$C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$	$PrCl_3$	$PrCl_3 \cdot 7H_2O$	$C_5H_5PrCl_2$	$C_5H_5PrCl \cdot HCl \cdot (C_4H_8O)_2$
吸收频率 (cm^{-1})	92(w)	100(w)	108(m)	108(w)	85(w)	108(w)	101(w)
	172(s)	172(w)	170(m)	170(m)	175(s)	170(w)	174(m)
	204(s)	206(s)	206(s)	210(s)	210(s)	204(s)	206(s)
	—	270(m)	270(m)	—	—	270(m)	270(m)
	340(m)	—	—	340(w)	340(w)	340(w)	—
	470(w)	470(w)	470(w)	470(w)	470(w)	470(w)	—
	480(w)	480(w)	—	480(w)	480(w)	—	480(w)
	490(w)	490(w)	490(w)	490(w)	490(w)	—	—

$(C_5H_5)_3Ln \cdot C_4H_8O$ 型化合物（其中 Ln = La、Ce、Pr、Nd）谱图基本一样，都含有环戊二烯基的吸收峰 865 和 1015 cm^{-1}，也有 1065 cm^{-1} 吸收峰，说明分子中含有四氢呋喃分子(图 2).

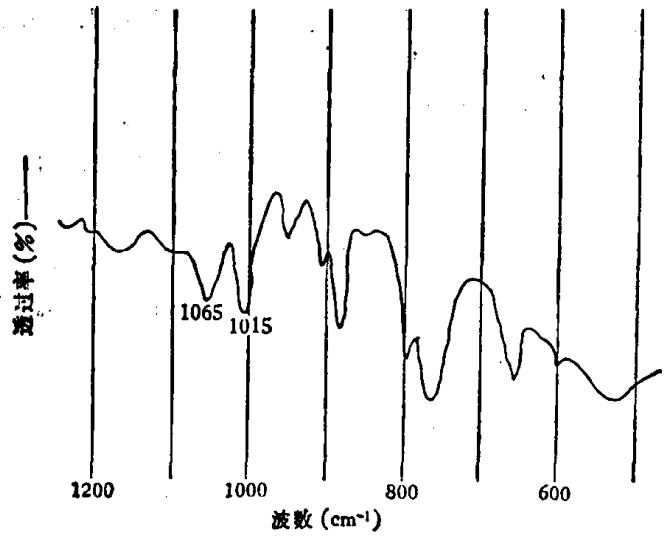


图 2 $(C_5H_5)_3Ce \cdot C_4H_8O$ 化合物的红外谱图

在波数为 100—500cm^{-1} 的远红外区测试了环戊二烯轻稀土二氯化物（表 5）. 结果表明，含有环戊二烯基化合物都在 270cm^{-1} 处出现新的吸收峰，可能是 M—C 键的贡献.

NMR 氢谱在 JEOL FX-100 装置上测定.

在 C_4D_8O 中 $C_5H_5NdCl_2 \cdot HCl \cdot C_4H_8O$ 化合物的核磁谱表明，在 3.0 和 6.3ppm 处的两个吸收峰为环戊二烯基上的氢原子的贡献，这基本上与环戊二烯分子在 2.90(CH_2) 和 6.42 (CH=)ppm 处的共振吸收峰相符合.

四、电 子 能 谱

在日本岛津 ESCA-650B X-光电子能谱仪上测试了三种化合物的电子能谱. 从三种化合物的结合能(表 6)看出，$C_5H_5NdCl_2 \cdot 3C_4H_8O$ 中的钕和氯只有一种状态（单峰），说明它不是 $NdCl_3$ 与 $(C_5H_5)_3Nd$ 的混合物. 由三种化合物的 Cl_{2P} 和 C_{1S} 的峰面积比可以得出化合物的结构为 $C_5H_5—Nd\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

表 6 钕化物的结合能

钕 化 物	结合能(电子伏特)			峰 面 积 比	
	$Nd_{3d_{5/2}}$	Nd_{4d}	Cl_{2p}	Cl_{2p}	C_{1s}
$NdCl_3 \cdot (C_4H_8O)_2$	983.9	123.3	199.1	3	—
$C_5H_5NdCl_2 \cdot (C_4H_8O)_3$	983.7	122.9	199.1	2	1
$(C_5H_5)_3Nd \cdot C_4H_8O$	983.2	122.6	—	—	3

致谢：感谢刘国智同志对本工作的支持和讨论.

参 考 文 献

[1] Manastyrskyj, S., Maginn, R. E. & Dubeck, M., *Inorg. Chem.*, **2**(1963), 904.
[2] Hart, F. A., Massey, A. G. & Saran, M. S., *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970), 147.
[3] Coblentz Society, *Infrared Spectra*, No. 2691.
[4] The Sadtler Standard Spectra, *Prism Standard Infrared Spectra*, No. 74.