

含稀土元素-铁键的双核金属有机化合物的合成和结构研究*

王序昆 周晓欣 张经坤

(南开大学元素有机化学研究所,天津)

夏元复 刘荣川 王述新**

(南京大学物理系)

含有异核金属间键的金属有机化合物可能成为金属催化历程研究中的模型化合物或具有潜在的特殊催化性能,因而引起相当的研究兴趣.有关含稀土元素-金属间键的金属有机化合物方面的研究工作报道较少^[1-3],对于稀土元素参与形成的化学键的性质也有待于讨论.我们合成了一系列含稀土元素-铁键的化合物,由于其中稀土元素上带有 β -二酮配位体,稳定性较高,可进行细致的结构研究.

一、实 验

1. 化合物的合成 在无水无氧操作条件下,使悬浮于四氢呋喃中的 $[(C_6H_5CO)_2CH]_2MOAc$ ($M=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)^[4]与 $NaFe(CO)_2(C_2H_5)_2$ 的四氢呋喃溶液反应.常温下搅拌两小时,悬浮的固体基本消失.除去溶剂,用苯提取,得到一系列紫色固体化合物.它们对空气均较稳定,易溶于苯、四氢呋喃、丙酮,微溶于烷烃,不溶于醇.其熔点或分解温度见表2.

2. 化合物的分析 用DS-301型红外分光光度计测定这一系列化合物 $600\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱.分别采用电子轰击和场解吸两种电离方式测定了含Eu-Fe键化合物的质谱(表1).所有化合物均进行了C、H元素定量分析,其结果与理论值相符.

3. 穆斯堡尔谱测定 实验用国产pH-801型等加速穆斯堡尔谱仪,测量温度为80K,放射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$,强度约为20mCi,样品厚度约为 $5\text{mgFe}/\text{cm}^2$.谱仪的速度用超纯 $\alpha\text{-Fe}$ 箔标定,化学位移值相对于室温下 $\alpha\text{-Fe}$ 谱线中心.谱线经计算机用最小二乘法拟合并得出穆斯堡尔参数,拟合判据 X^2 值均落在 $0.8\sim 1.5N$ 范围内.

二、结 果 讨 论

所合成的化合物的元素分析、溶解度、质谱、红外光谱等数据表明这些化合物的组成以及稀土元素-铁间键的共价性质,穆斯堡尔参数进一步证实这一推断,下面分别进行讨论.

1. 质谱 电子轰击法质谱与场解吸法质谱给出不同结果,前者只给出分别含稀土和铁

本文1984年4月25日收到.1984年7月5日收到修改稿.

* 中国科学院科学基金资助的课题.

** 现在南京邮电学院计算中心工作.

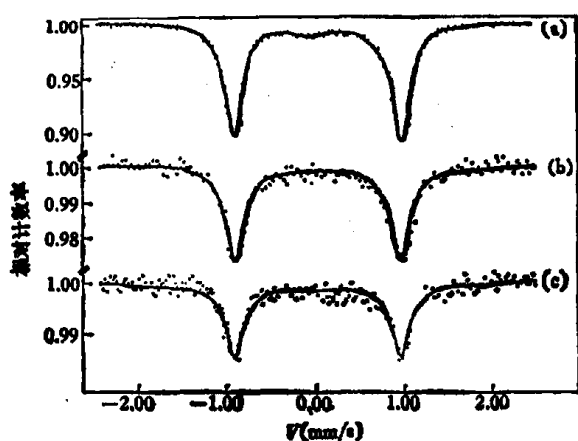


图1 稀土-铁键化合物的⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱图(80K 下测得)
(a) La-Fe; (b) Eu-Fe; (c) Er-Fe

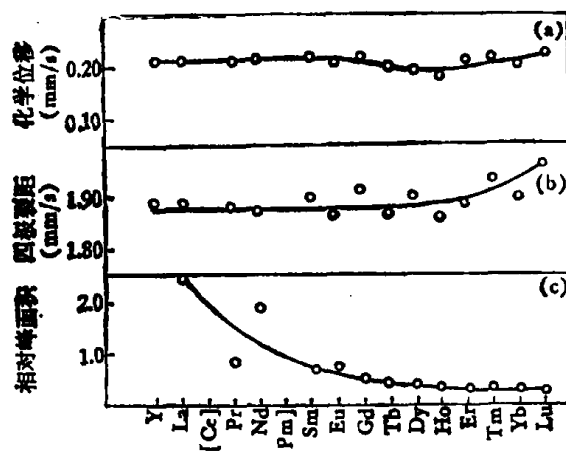


图2 穆斯堡尔参数随稀土元素变化规律
(a) 化学位移; (b) 四极裂距; (c) 相对峰面积

的碎片,后者可给出含稀土-铁键的碎片,两种情况下都有配位体转移。结果表明,所合成的化合物中有稀土-铁键的存在,但由于电离条件下容易发生配位体的离解与转移,因而未能获得分子离子峰。

2. 红外光谱 数据列于表 1。

表 1 含稀土-铁键化合物的红外光谱及熔点或分解点

化 合 物	Fe 上 CO(cm ⁻¹)	[(C ₆ H ₅ CO) ₂ CH] 中 CO(cm ⁻¹)	熔点或分解点 (°C)
[(C ₆ H ₅ CO) ₂ CH] ₂ Y-Fe(CO) ₂ (C ₆ H ₅)	1989, 1938	1524	>250
La	1986, 1946	1523	>250
Pr	2005, 1959	1534	180 (分解)
Nd	1975, 1948	1525	160 (分解)
Sm	2003, 1955	1525	200 (分解)
Eu	1987, 1949	1524	>250
Gd	2005, 1965	1550	250 (分解)
Tb	2004, 1960	1534	229—230
Dy	1999, 1953	1533	220 (分解)
Ho	1999, 1954	1533	223—224
Er	2003, 1947	1531	234—236
Tm	2000, 1950	1534	180 (分解)
Yb	2004, 1963	1530	198 (分解)
Lu	2002, 1957	1531	192 (分解)
[(C ₆ H ₅ CO) ₂ CH] ₂ EuOAc		1517	>280
[(C ₆ H ₅) ₂ (CO) ₂ Fe] ₂	1934		

比较所合成的化合物中 β -二酮的羰基吸收峰与原料双(二苯甲酰甲烷)乙酸铕中 β -二酮的羰基吸收峰(1517cm⁻¹),前者比后者平均约高出 10cm⁻¹,说明稀土-铁键比原料中稀土-氧键极化要小,所合成的化合物中 β -二酮与稀土的配位减弱;另一方面,在这些化合物中铁上羰基的吸收峰比在原料中(1934cm⁻¹)明显向高波数方向移动,说明铁上电子密度减小因而羰基的反馈减少。这两方面的红外光谱数据都表明稀土-铁间键不是离子性的,而具有共价性质。

3. 穆斯堡尔谱 所得的穆斯堡尔谱均为对称的双峰曲线(见图 1),其参数列于表 2。

表2 稀土-铁化合物的穆斯堡尔参数

化 合 物	化学位移 mm/s	四极裂距 mm/s	半 峰 宽 mm/s	相对峰面积
$[(C_6H_5CO)_2CH]_2Y-Fe(CO)_2(C_6H_5)_2$	0.21	1.87	0.26	1.38
La	0.21	1.89	0.25	2.57
Pr	0.20	1.87	0.25	0.70
Nb	0.21	1.89	0.24	1.87
Sm	0.22	1.90	0.26	0.56
Eu	0.21	1.86	0.27	0.70
Gd	0.22	1.91	0.26	0.41
Tb	0.20	1.86	0.24	0.38
Dy	0.19	1.90	0.25	0.32
Ho	0.17	1.85	0.22	0.29
Er	0.20	1.88	0.26	0.35
Tm	0.22	1.93	0.24	0.30
Yb	0.19	1.89	0.26	0.29
Lu	0.21	1.96	0.23	0.22

上列数据表明,所合成的化合物的化学位移值在低自旋一价铁的典型数值 $0.15 \sim 0.35 \text{ mm/s}$ 范围内,符合所设想的结构中铁的价态。稀土元素的改变,对化学位移值没有明显改变(图 2 a)。

四极裂距对前期稀土元素-铁的化合物较小,而后期稀土元素的较大(见图 2b),这可能是由于前期稀土元素 $4f5d$ 轨道充满度较小,稀土-铁键的成键电子对向稀土偏移,铁的电子结构接近 A_{1g} , 对称性好,电场梯度及四极裂距小;而后期稀土元素的 $4f5d$ 轨道较满,稀土-铁的成键电子对向稀土偏移少,铁的电子结构接近 $A_{1g}c_1$, 对称性较前者差,电场梯度增加,因而四极裂距较大。

相对峰面积由前期稀土元素化合物到后期的逐渐减少(见图 2c)。这可能和上面所述稀土元素的 $4f5d$ 轨道的充满度有关,前期的充满度较小,铁的 $3d$ 电子有可能向稀土转移,其间键的强度较大, γ 射线的无反冲因数大,谱线相对强度高,相对峰面积大,而后期稀土-铁键强度较小, γ 射线的无反冲因数小,谱线相对强度低,峰面积减小。

致谢:元素分析和红外光谱由南开大学元素有机化学研究所分析室完成,质谱由中国科学院有机化学研究所质谱组和化工部北京化工研究院质谱组完成,作者谨致深切谢忱。

参 考 文 献

- [1] Marianelli, R. S. and Durney, M. T., *J. Organomet. Chem.*, 32(1971), C 41.
- [2] Grease, A. E. and Legzdins, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1501.
- [3] Schumann, H. and Cygon, M., *J. Organomet. Chem.*, 144(1978), C43—45.
- [4] Charles, R. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26(1964), 2198.