

茂基稀土有机化合物的低温固相合成方法

朱 铭^① 李艳荣^① 罗 俊^① 周锡庚^{①②*}

(^①复旦大学化学系, 上海 200433; ^②金属有机国家重点实验室, 上海 200032. * 联系人, E-mail: xgzhou@fudan.edu.cn)

摘要 研究了多组分体系中茂基稀土化合物的固相反应, 揭示了配位溶剂分子与反应物性质对该固相反应的影响, 为茂基稀土化合物合成提供了一种简便、经济的新方法. 利用 $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) 的固相热分解反应, 成功合成出液相反应中无法得到的稀土有机化合物 $[\text{CpYbPz}_2]_2$.

关键词 低温固相反应 稀土有机化合物 绿色化学 环戊二烯基 合成

近年来, 在金属有机化学和配位化学领域中, 低温固相反应研究引起了人们的广泛关注. 这主要是因为固相反应具有产率高、节省溶剂、易分离得到亚稳态反应中间体或不同于液相反应的产物等优点, 符合当今绿色合成化学发展的需要^[1~13]. 但值得注意的是, 目前金属有机化合物的固相反应研究主要集中在过渡金属上, 对于稀土有机化合物的固相反应研究还仅限于高温条件下稀土单质与配体间的反应^[14,15]. 三茂稀土化合物和二茂稀土氯化物是制备茂基稀土衍生物(如稀土烷基、氢基、氨基、烷氧基化合物等)的重要起始原料, 但据我们所知, 这些化合物现有的合成与反应性研究大多是在液相中进行的, 其多组分体系的低温(熔点以下)固相反应至今未见文献报道^[16~18]. 为了研究稀土金属有机化合物的低温固相反应特性和开发设计茂基稀土金属有机化合物的新合成路线, 本文报道了 Cp_3Yb ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) 与 Cp_2YbCl 的低温固相合成方法, 以及 Cp_3Yb 和 $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$ ($\text{HPz} = 3,5\text{-二甲基吡唑}$) 的固相反应, 并详细研究了影响这些反应的因素.

1 实验

所有实验均采用 Schlenk 技术和手套箱, 在高纯氩气保护下进行. 四氢呋喃 (THF) 在过量的二苯甲

酮和钠丝存在下回流至蓝紫色, 蒸馏后立即使用. 化合物 $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$ 按文献方法合成^[19]. $\text{YbCl}_3(\text{THF})_4$ 由无水 YbCl_3 在热的 THF 溶液中结晶制得. C, H, N 含量用快速 CHN-O 分析仪测定; 红外光谱在 NICOLET FT-IR 360 型红外光谱仪上测定; 质谱在 HP5989A 型质谱仪上测定; 金属含量用 EDTA 络合滴定法测定.

(i) 三茂稀土化合物和二茂稀土氯化物的固相合成. 在手套箱中, 按一定摩尔比将反应原料 YbCl_3 与茂钠研磨混合, 然后将混合物装入 Schlenk 柱形瓶并压紧. 随后将柱形瓶放入油浴中, 在一定温度下加热一段时间, 待反应混合物转变为相应三茂或二茂化合物的特征颜色后, 将反应混合物直接高真空升华($170 \sim 210^\circ\text{C}$, 0.13 Pa), 以分离提纯产物(详细实验条件及产率见表 1). 化合物 Cp_3Yb 与 Cp_2YbCl 均得到元素分析、质谱与红外光谱数据的表征, 其特征颜色与文献报道相一致^[20,21].

(ii) Cp_3Yb 的固相反应研究. 参照实验 (i) 按一定摩尔比, 将反应物 $\text{YbCl}_3(\text{THF})_n$ ($n = 0, 4$) 与 $\text{Cp}_3\text{Yb}(\text{THF})_n$ ($n = 0, 1$) 研磨混合, 置于一定温度下加热, 待反应混合物由绿色转变为红色后, 将其转移至升华管中, 进行高真空升华($170 \sim 210^\circ\text{C}$, 0.13 Pa), 得到深红色固体升华物 Cp_2YbCl (详细实验条件及产率见表 1).

表 1 配位溶剂 THF 分子与反应物性质对固相反应的影响

编号	反应	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	纯化方法	产物	产率/%
1	$\text{YbCl}_3 + \text{过量 CpNa}(\text{THF})_2$	25	1	升华	Cp_3Yb	85
2	$\text{YbCl}_3 + 2\text{CpNa}$	100	15	升华	Cp_2YbCl Cp_3Yb	60 10
3	$\text{YbCl}_3(\text{THF})_4 + 2\text{CpNa}(\text{THF})_2$	70	6	升华	Cp_2YbCl	75
4	$\text{YbCl}_3(\text{THF})_4 + 2\text{Cp}_3\text{Yb}(\text{THF})$	70	12	升华	Cp_2YbCl	80
5	$\text{YbCl}_3(\text{THF})_4 + 2\text{Cp}_3\text{Yb}$	100	20	升华	Cp_2YbCl	82
6	$\text{YbCl}_3 + 2\text{Cp}_3\text{Yb}(\text{THF})$	80	12	升华	Cp_2YbCl	65
7	$\text{YbCl}_3 + 2\text{Cp}_3\text{Yb}$	120	36	升华	Cp_2YbCl	30

(iii) $[\text{CpYbPz}_2]_2$ 的固相合成. 在氩气保护下, 将 100 mg (0.20 mmol) $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$ 封入长玻璃管中, 然后把该玻璃管置于油浴中并留玻璃管上方 2/3 高出油面, 于 160℃ 加热 48 h. 玻璃管顶端出现无色油状物, 经检验为 CpH [GC-MS: 66 (M^+)], 残余物为桔红色固体. 元素分析(%): C, 41.74; H, 4.29; N, 13.30; Yb, 40.71. 理论计算值(%) (按 $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Yb}$ 计): C, 41.96; H, 4.43; N, 13.05; Yb, 40.56. MS: $m/z = 429$ (M^+), 399 ($\text{M}-2\text{Me}$), 364 ($\text{M}-\text{Cp}$), 333 ($\text{M}-\text{HPz}$), 269 ($\text{M}-2\text{Cp}$), 239 (CpYb), 96 (HPz), 65 (Cp), 793 (M_2-Cp), 728 (M_2-2Cp), 668 (M_2-2Pz).

2 结果与讨论

2.1 Cp_3Yb 与 Cp_2YbCl 的低温固相合成

当 YbCl_3 与过量 $\text{CpNa}(\text{THF})_2$ 固体在室温研磨混合时, 反应混合物立即转变为三茂镱的特征暗绿色, 升华该反应混合物以较高产率得到 Cp_3Yb (85%). 改变反应计量比, 当 YbCl_3 与 CpNa 的摩尔比为 1 : 2 时, 在较高温度下反应一段时间后, 可升华得到 Cp_2YbCl (60%) (表 1). 这表明茂钠和稀土三氯化物在固相反应中的选择性与在液相反应中的选择性是一样的, 即茂基都是分步取代 YbCl_3 或 $\text{YbCl}_3(\text{THF})_4$ 中的氯离子, 通过控制反应物的计量比便可以控制反应产物的选择性. 这为三茂稀土化合物和二茂稀土氯化物提供了一种更为简便、更为经济的合成方法. 过去在合成茂基稀土化合物时, 为保证产物全溶解, 人们习惯使用大量有机溶剂, 但本研究结果表明, 如果是用升华的方法来分离产物, 这是完全没有必要的, 反应是否完全与溶剂的多少无关, 因此, 我们完全可以大量节省溶剂, 简化实验操作.

2.2 Cp_3Yb 的固相反应研究

为了进一步了解稀土有机化合物的固相反应性质, 我们研究了 Cp_3Yb 的固相反应, 发现在适当温度下, Cp_3Yb 与 YbCl_3 也能发生固相配体交换反应, 生成 Cp_2YbCl . 这说明稀土化合物间的茂基和氯离子交换反应在固态反应中是可逆的, 即使在固体状态, 稀土有机化合物中的茂环配体仍具有一定流动性. 值得指出的是, 尽管过渡金属茂基化合物的固相反应得到了广泛的研究, 但是, 对于不同分子间的茂基和氯离子交换反应以前还从没有观察到^[1~11]. 推测这种稀土与过渡金属的固相反应性差别可能是两方面因素造成的: 一方面, 与过渡金属相比, 由于与稀土离子配位的茂基和氯离子具有更大的流变性, 二者发

生转移时所需的能量较低; 另一方面, 稀土离子半径较大, 存在较大的配位不饱和性, 使得一个成键配体可能会同时与相邻的两个稀土离子发生作用, 从而为配体迁移提供契机.

2.3 配位溶剂分子对固相反应的影响

从表 1 中可发现, 上述固相反应存在明显的配位溶剂效应, 少量配位 THF 分子的存在可以降低固相反应的温度、加速反应、提高反应选择性和增加反应产率. 金属离子周围配位的四氢呋喃分子愈多, 则愈有利于配体交换反应发生. 例如, 在合成 Cp_2YbCl 的反应中, $\text{YbCl}_3(\text{THF})_4$ 与 $\text{CpNa}(\text{THF})_2$ 在 70℃ 的温度条件下需要反应 6 h, 而 YbCl_3 与非溶剂化的 CpNa 反应时, 反应需要在 100℃ 以上的温度条件才能进行, 并需要更长的反应时间, 同时反应选择性也有所降低, 与前者相比, 后者在生成 Cp_2YbCl 的同时还会伴有少量副产物 Cp_3Yb 的生成, 反应转化率明显降低. 同样的配位溶剂效应在 Cp_3Yb 的固相反应中也存在. 配位四氢呋喃分子之所以对这些反应能产生如此重要影响, 究其原因可能是两种作用所致, 一是部分配位的 THF 分子可以从稀土金属离子上解离下来, 这有利于增加晶格缺陷, 促进反应分子间的相互作用; 二是解离出的 THF 分子还可以在界面处形成液桥, 这也会加速反应的发生^[12,13].

2.4 反应物性质对固相反应的影响

在制备 Cp_2YbCl 的反应中, 我们发现固相反应速率还与反应物的性质密切相关. 如 CpNa 与 YbCl_3 大约在 70℃ 时开始反应, 而 Cp_3Yb 与 YbCl_3 的反应则需要更高的反应温度. 在与 YbCl_3 作用的固相配体交换反应中, 茂金属化合物的反应活性顺序是: $\text{CpNa}(\text{THF})_2 > \text{Cp}_3\text{Yb}(\text{THF}) > \text{CpNa} > \text{Cp}_3\text{Yb}$. 茂钠的反应活性之所以比对应的三茂镱高, 这可能是由于 $\text{Cp}-\text{Yb}$ 键的共价性较 $\text{Cp}-\text{Na}$ 键强, 使得与稀土配位的茂环的流动性比茂钠中的茂环小.

2.5 $[\text{CpYbPz}_2]_2$ 的固相合成

固相反应常被用来合成一些液相反应所不易得到的新化合物^[12,13]. 我们在前期研究中发现, 即使在过量条件下, 3,5-二甲基吡唑 (HPz) 也只能质解 Cp_3Yb 中的一个茂配体, 生成 $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$. 为了进一步研究固态环境对稀土有机化合物反应性质的影响, 我们研究了化合物 $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$ 的固相热分解反应. 发现化合物 $\text{Cp}_2\text{YbPz}(\text{HPz})$ 的晶体样品在 160℃ 的

温度下加热 48 h 后, 转化成桔红色固体 $[\text{CpYbPz}_2]_2$, 同时释放 CpH . 指示在固态环境下, 3,5-二甲基吡唑能够进一步质解 Cp_2YbPz 中的另一个茂配体, 但该反应在液相中是不能发生的. 这表明利用固相反应可以合成一些在液相中不能制备的新稀土有机化合物.

3 结论

通过对茂基稀土化合物 Cp_3Yb , Cp_2YbCl 及 $[\text{CpYbPz}_2]_2$ 的固态合成方法学研究, 发现用固相反应合成稀土有机化合物不仅是可行的, 而且还可以合成一些在液相中不能制备的新稀土有机化合物. 用固相反应合成挥发性稀土有机化合物的一个重要优点是操作简便, 节省溶剂, 省时经济. 与对应过渡金属有机化合物相比, 稀土有机化合物的分子间固相配体交换反应更容易发生. 研究稀土有机化合物的固相反应不仅可以为稀土有机衍生物制备提供新方法, 更重要的是还有望能揭示一些稀土化学新反应, 有助于更深入地了解稀土有机化合物的结构与性质的关系.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20172013)、教育部跨世纪人才基金和教育部优秀青年教师基金资助项目.

参 考 文 献

- Coville N J, Cheng L. Organometallic chemistry in the solid state. *J Organomet Chem*, 1998, 571(2): 149~169
- Braga D. Dynamical processes in crystalline organometallic complexes. *Chem Rev*, 1992, 92(4): 633~665
- Braga D, Grepioni F. From molecule to molecular aggregation: clusters and crystals of clusters. *Acc Chem Res*, 1994, 27(1): 51~56
- Stein A, Keller S W, Mallouk T E. Turning down the heat: design and mechanism in solid-state synthesis. *Science*, 1993, 259: 1558~1564
- Werner H, Rappert T, Baum M, et al. Metallorganische chemie in fester phase: umlagerungs-, eliminierungs- und additionsreaktionen von organometallverbindungen ohne solvens. *J Organomet Chem*, 1993, 459(2): 319~323
- Bogadi R S, Levendis D C, Coville N J. Solid-state reaction study of the trans-to-cis isomerization of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Re}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{-Br-2}$: A new mechanism for the isomerization reaction. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(37): 1104~1110
- Cheng L, Coville N J. Synthesis and solid-state isomerisation reactions of *diag*- and *lat*-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$) $\text{Re}(\text{CO})(\text{L})\text{X}_2$. *J Organomet Chem*, 1998, 556(1-2): 111~118
- Steffen W, Laskoski M, Collins G, et al. Triformylferrocenes, novel modules for organometallic scaffolds. *J Organomet Chem*, 2001, 630(1): 132~138
- Liu W Y, Chen B H, Xu Q H, et al. Preparation of 1,5-diketone derivatives containing ferrocenyl by michael reaction under solvent-free condition. *J Organomet Chem*, 2001, 637-639: 719~722
- Liu W Y, Xu Q H, Chen B H, et al. Preparation of ferrocenyl mono- and dienone derivatives through aldol condensation of 1,1'-diacetylferrocene with aromatic aldehydes in dry conditions. *J Organomet Chem*, 2001, 637-639: 782~785
- Braga D, Paganelli F, Tagliavini E, et al. The remarkable behavior of crystalline $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})_2]$: two solid-to-solid phase transitions and a solid-state reaction. *Organometallics*, 1999, 18(20): 4191~4196
- Xin X Q, Zheng L M. Solid state reactions of coordination compounds at low heating temperatures. *J Solid State Chem*, 1993, 106(2): 451~460
- Bourne S A, Kilkenny M, Nassimbeni L R. One- and two-dimensional coordination polymers of zinc(II) with pyrazine. Solid state reactions and decomposition kinetics of the interconversion reactions. *J Chem Soc: Dalton Trans*, 2001(8): 1176~1179
- Deacon G B, Gitlits A, Skelton B W, et al. The first neutral homoleptic lanthanoid pyrazolates, including the mixed oxidation state species $[\text{Yb}_2(\text{Bu}^t\text{pz})_5]$ ($\text{Bu}^t\text{pz} = 3,5\text{-di-tert-butylpyrazolate}$), from a simple new synthesis of pyrazolate complexes. *Chem Commun*, 1999(13): 1213~1214
- Deacon G B, Feng T, Forsyth C M, et al. A simple synthesis and a structural survey of homoleptic rare earth(III) 2,6-diphenylphenolates. *J Chem Soc: Dalton Trans*, 2000, 961~966
- Schumann H, Meese-Marktscheffel J A, Esser L. Synthesis, structure, and reactivity of organometallic π -complexes of the rare earths in the oxidation state Ln^{3+} with aromatic ligands. *Chem Rev*, 1995(4): 95: 865~986
- Evans W J, Davis B L. Chemistry of tris(pentamethylcyclopentadienyl) f-element complexes, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{M}$. *Chem Rev*, 2002, 102(6): 2119~2136
- Molander G A, Romero J A C. Lanthanocene catalysts in selective organic synthesis. *Chem Rev*, 2002, 102(6): 2161~2185
- Zhou X G, Huang Z E, Cai R F, et al. Synthesis and dimethylsilicone insertion into the Ln-N bond of cyclopentadienyl lanthanide pyrazolate complexes. *Organometallics*, 1999, 18(20): 4128~4133
- Wilkinson G, Birmingham J M. The cyclopentadienides of scandium, yttrium and some rare earth elements. *J Am Chem Soc*, 1956, 78(1): 42~44
- Qian C T, Ye C Q, Lu H Z, et al. Synthesis and properties of new σ -bonded organolanthanide complexes and studies of their infrared spectra. *J Organomet Chem*, 1983, 247(2): 161~170

(2003-03-10 收稿, 2003-05-27 收修改稿)