

稀土 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮 -5 与 18-冠-6 的配合物的合成及性质

梁福沛

(广西师范大学化学系 桂林 541004)

摘要 合成了稀土 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 与 18-冠-6 的三元固体配合物。由元素分析确定配合物的化学组成为 $RE(PMBP)_3 \cdot (18C6)_6$, 其中 $RE=La \sim Lu, Y$ 。通过红外光谱、核磁共振、热分析及快原子轰击质谱等方法对配合物进行了表征。

关键词 稀土 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 18-冠-6 配合物 合成

简单稀土盐与冠醚的固体配合物已有不少报道^[1], 但稀土 β -二酮与冠醚形成的稀土三元固体配合物却很少见, 仅 Martynova 等报道了稀土新戊酰三氟丙酮与 18-冠-6、二苯并 18-冠-6 的系列配合物^[2]。冠醚及 β -二酮与稀土离子形成三元配合物, 将改变它们各相应二元配合物性质, 有可能对稀土元素产生协同萃取作用, 这将为稀土元素的萃取分离提供新的途径。本文合成了 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (HPMBP) 及 18-冠-6 (18C6) 与稀土的三元固体配合物并研究了其组成和性质。

1 实验部分

1.1 试剂

$RE(PMBP)_3 \cdot 2H_2O$: 参照文献 [3] 方法制备并经元素分析和红外光谱确证其组成。

18-冠-6: 上海化学试剂研究所产品。

所用有机溶剂均为分析纯, 用前经必要的干燥处理。

1.2 仪器及测试方法

稀土含量是将配合物直接用 HNO_3 分解或经灼烧后用 HNO_3 溶解, 用 EDTA 滴定。C、H、N 含量使用 1106 型元素分析仪测定。红外光谱测试在 PE-580B 红外光谱仪上进行, 采用石蜡油法制样, 在 $4000 \sim 400 cm^{-1}$ 范围内摄谱。 H^1 NMR 测试使用 EM-390 型核磁共振波谱仪, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 内标。热分析在日本岛津差热-热重热分析仪上进行, 空气气氛, 流速 50 毫升/分, 升温速度 $10^\circ C/分$ 。快原子轰击质谱在 VG-7070E 双聚焦质谱仪上进行, 样品溶于底物甘油后, 涂抹在样品靶上测试, 以甘油作为校正标样。

1.3 配合物的合成

将 0.5 mmol 的 $RE(PMBP)_3 \cdot 2H_2O$ 及 0.6 mmol 18-冠-6 分别溶于 15 mL 无水丙酮中, 将两溶液混合后转入回流瓶中, 在 N_2 气保护下加热回流 3h。将溶剂蒸发掉至剩约 2ml, 加入

约8ml正己烷充分搅拌,产生稠状物。倾去清液,再加入正己烷,搅拌即可析出固体粉末。为进一步提纯,将固体粉末用适量丙酮溶解后再用正己烷沉析,反复进行2~3次。沉淀经过滤,抽干,60℃下真空干燥3h后置于P₂O₅干燥器中保存。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

表1为配合物的元素分析结果。由表1可推测配合物的组成为RE(PMBP)₃·(18C6)。稀土和冠醚的配比为1:1。配合物不含水及其它溶剂分子。

表1 配合物的元素分析结果*

RE (PMBP) ₃ (18C6)	RE%	C%	H%	N%
La	11.36 (11.25)	61.67 (61.27)	5.01 (5.15)	7.13 (6.81)
Ce	11.41 (11.34)	61.77 (61.21)	5.03 (5.15)	7.35 (6.80)
Pr	11.15 (11.39)	60.61 (61.16)	4.94 (5.14)	6.97 (6.79)
Nd	11.23 (11.63)	60.90 (61.01)	5.21 (5.13)	6.74 (6.78)
Sm	11.87 (12.07)	60.77 (60.71)	4.77 (5.11)	6.97 (6.74)
Eu	12.02 (12.17)	61.09 (60.61)	5.22 (5.10)	6.77 (6.73)
Gd	12.88 (12.55)	60.58 (60.38)	4.71 (5.08)	6.92 (6.71)
Tb	12.65 (12.66)	59.99 (60.27)	4.84 (5.07)	6.91 (6.70)
Dy	12.53 (12.91)	59.76 (60.12)	4.94 (5.06)	6.58 (6.68)
Ho	13.42 (13.08)	60.28 (60.01)	4.84 (5.05)	7.11 (6.67)
Er	13.40 (13.24)	60.53 (59.88)	4.60 (5.04)	6.97 (6.65)
Tm	13.30 (13.35)	59.96 (59.80)	4.86 (5.03)	7.02 (6.64)
Yb	14.46 (13.67)	59.44 (59.61)	4.60 (5.01)	7.26 (6.62)
Lu	13.11 (13.76)	59.89 (59.52)	5.20 (5.01)	6.68 (6.61)
Y	7.54 (7.50)	63.75 (63.84)	5.27 (5.37)	7.45 (7.09)

* 括号内为理论计算值

表2 配体及配合物的红外光谱特征频率 (cm⁻¹)

化合物	冠醚 C—O—C	冠醚—CH ₂	羰基	氢键	H ₂ O
	伸缩振动	弯曲振动			
	vas (C—O—C)	δ—CH ₂	vas (C=O)	OH·····O 振动	O—H 振动
18C6	1115	962, 950	—	—	—
HPMBP	—	—	1645	2605	—
La (PMBP) ₃ · 2H ₂ O	—	—	1608	—	3580, 1630
La (PMBP) ₃ (18C6)	1100	948	1608	—	—
Nd (PMBP) ₃ (18C6)	1100	950	1609	—	—
Gd (PMBP) ₃ (18C6)	1100	950	1608	—	—
Ho (PMBP) ₃ (18C6)	1100	948	1606	—	—
Lu (PMBP) ₃ (18C6)	1100	949	1608	—	—

2.2 配合物的红外光谱

所有三元配合物的红外光谱相似,表明轻重稀土配合物的构型相仿。表2列出了配体及以轻、中、重稀土为代表的部分配合物的红外光谱特征频率。由表2可见,配合物的红外光

谱与自由配体相比明显不同。现以 La (III) 配合物为例予以说明。自由冠醚中 1115cm^{-1} 附近的 C—O—C 反对称伸缩振动^(4,5) 在形成三元配合物后位移到 1110cm^{-1} , 向低波数位移 15cm^{-1} , 表明冠醚参与了配位。由于醚环上氧原子与稀土离子作用, 减弱了 C—O 键强度, 从而使醚环 C—O—C 振动发生位移。与稀土硝酸盐 18C6 配合物⁽⁴⁾ 相比, 这个位移量较小, 表明冠醚与稀土间的作用较弱。这可能是由于 β -二酮与稀土离子存在较强作用, 减弱了冠醚与稀土间的作用。

二元配合物 La (PMBP)₃ · 2H₂O 中, 在 3580cm^{-1} 及 1630cm^{-1} 附近分别出现 H₂O 的 O—H 伸缩及弯曲振动峰⁽⁶⁾, 而三元配合物中, 两振动吸收峰消失, 表明冠醚取代水分子形成三元配合物。这与 Martynova 等⁽²⁾ 报道的冠醚取代新戊酰三氟丙酮稀土配合物中的水分子形成三元配合物的结果相似。

与自由 HPMBP 相比, 三元配合物中, 没有出现 2605cm^{-1} 附近 HPMBP 中的 OH·····O 氢键的振动峰⁽⁷⁾。羰基 (C=O) 反对称伸缩振动也由自由配体的 1645cm^{-1} 位移到 1680cm^{-1} 附近, 向低波数位移 37cm^{-1} 。这些结果均表明 PMBP 中羰基参与了配位。

2.3 配合物的核磁共振谱

表 3 为配体及部分三元配合物的 H¹ NMR 数据。在所研究的三元配合物中, La³⁺、Y³⁺、Lu³⁺ 没有未成对电子, 为抗磁性离子; Pr³⁺、Eu³⁺、Ho³⁺ 具有未成对的 4f 电子, 为顺磁性离子。Y³⁺、Lu³⁺ 配合物各组 H¹ NMR 的变化相似。形成配合物后, 冠醚环上亚甲基质子从 3.75ppm 位移到 3.47ppm, 向高场移动了 0.28ppm。冠醚环上质子化学位移的变化, 表明冠醚参与了配位。PMBP 中甲基上质子从 2.10ppm 位移到 1.67ppm, 向高场移动 0.43ppm, 苯环上质子也向高场位移。PMBP 烯醇式中羟基质子 12.4ppm 处的共振峰在三元配合物中消失。La³⁺ 配合物中各组质子也都向高场移动, 冠醚环上亚甲基质子及 PMBP 中甲基质子还发生分裂, 出现两个峰, 这可能是溶液中 La³⁺ 配合物具有不同于 Y³⁺、Lu³⁺ 配合物构型的结果。Pr³⁺ 及 Eu³⁺ 配合物中质子的化学位移发生更大移动。苯环上质子分别位移到 6.00~6.93ppm、5.97~7.45ppm, 谱峰发生明显的宽化。这种变化是由于顺磁离子作用的结果⁽⁸⁾。冠醚环上亚甲基及 PMBP 上甲基质子由于强烈宽化作用而没有出现信号。对于 Ho³⁺ 配合物, 各组质子均由于强烈的宽化作用而没有出现任何信号。

表 3 配体及配合物的核磁共振结果 (ppm) *

化合物	亚甲基—CH ₂ —	甲基—CH ₃	苯环质子	羟基质子
18C6	3.75 (sh., s.)	—	—	—
HPMBP	—	2.10 (sh., s.)	7.23~7.93 (m.)	12.4
La (PMBP) ₃ (18C6)	3.48, 3.58	1.53, 1.73	6.93~7.98 (m.)	—
Pr (PMBP) ₃ (18C6)	—	—	6.00~6.93 (br., m.)	—
Eu (PMBP) ₃ (18C6)	—	—	5.97~7.45 (br., m.)	—
Ho (PMBP) ₃ (18C6)	—	—	—	—
Y (PMBP) ₃ (18C6)	3.47 (sh., s.)	1.67 (sh., s.)	7.00~7.88 (m.)	—
Lu (PMBP) ₃ (18C6)	3.45 (sh., s.)	1.67 (sh., s.)	7.00~7.93 (m.)	—

* sh. 尖峰 (sharp) S. 单线 (singlet) br. 宽峰 (broad) m. 多线 (multiplet)

2.4 配合物的热分析

以轻、中、重稀土 Nd、Tb、Tm 为代表, 测定其配合物在空气流中的差热—热重曲线。表 4 为配合物的热分析结果。由表 4 可见, 配合物的分解是多步过程, 最后分解为稀土氧化物,

总的失重量与理论失重量基本一致。200℃之前无吸热失重峰,表明配合物不含有水,这与元素分析及红外光谱的结果一致。18C6最大分解放热峰为184℃,配合物中,184℃左右无分解放热峰。Nd、Tb、Tm配合物第一分解峰分别为280、278、332℃,与18C6明显不同,表明冠醚确已参与配位。

表4 配合物的热分析结果

化合物	放热峰温 (°C)	总失重 (%)	配合物→RE ₂ O ₃ 理论失重
18C6	*184、230	99.7	100
Nd (PMBP) ₃ (18C6)	280、316、454、*514	85.5	86.4
Tb (PMBP) ₃ (18C6)	278、318、361、382、*472	83.8	85.1**
Tm (PMBP) ₃ (18C6)	332、398、*468	83.5	84.8

* 最大放热峰 ** 按 Tb₄O₇ 计算

2.5 配合物的快原子轰击质谱

选择 La、Nd、Ho、Lu 四个三元配合物,研究它们在甘油溶液中的快原子轰击质谱 (FAB-MS)。表5为配合物的主要碎片离子及相对丰度。各个稀土配合物均没有出现分子离子峰,但均存在 [RE (PMBP)₂ (18C6)]⁺ 谱峰,这是稀土冠醚配合物的特征离子谱峰。它的出现,表明了稀土-PMBP-冠醚三元配合物的存在。FAB-MS图中,出现了冠醚的特征离子 [H₂O·18C6]⁺、[H·18C6]⁺、[C₈H₉O₄]⁺及稀土离子与底物甘油形成的络离子 [RE (G-2H)]⁺、[RE (G-H)₂]⁺、[RE (G-H)₂·HPMBP]⁺等。这些结果与稀土硝酸盐冠醚配合物的 FAB-MS 结果⁽⁹⁾一致。在 [RE (NO₃)₃ (18C6)] 的 FAB-MS 中,没有观察到 [RE (NO₃)₂]⁺ 离子⁽⁹⁾,

表5 配合物 FAB-MS 主要碎片离子及其相对丰度*

碎片离子	M/Z (相对丰度%)			
	La (PMBP) ₃ (18C6)	Nd (PMBP) ₃ (18C6)	Ho (PMBP) ₃ (18C6)	Lu (PMBP) ₃ (18C6)
[C ₆ H ₇ O ₃] ⁺	133 (5.28)	133 (15.48)	133 (2.10)	133 (9.81)
[C ₈ H ₉ O ₄] ⁺	177 (0.79)	177 (3.42)	177 (10.65)	177 (2.47)
[H·18C6] ⁺	265 (3.96)	265 (22.52)	265 (2.79)	265 (2.71)
[HPMBP] ⁺	278 (1.06)	278 (4.32)	278 (0.86)	278 (1.74)
[H ₂ O·18C6] ⁺	282 (14.13)	282 (70.11)	282 (14.78)	282 (10.54)
[RE (G-H) ₂] ⁺	321 (2.25)	326 (1.86)	347 (0.44)	357 (1.48)
[RE (PMBP) (OH)] ⁺	433 (44.52)	438 (28.86)	459 (4.62)	469 (18.06)
[RE (G-2H) (18C6)] ⁺	493 (1.59)	498 (1.59)	519 (0.20)	529 (3.05)
[RE (G-H) PMBP] ⁺	507 (12.55)	512 (8.83)	533 (2.25)	543 (3.34)
[RE (G-H) ₂ ·HPMBP] ⁺	599 (1.19)	605 (0.76)	625 (0.66)	635 (0.87)
[RE (PMBP) ₂] ⁺	693 (99.74)	698 (100.00)	719 (22.04)	729 (36.69)
[RE (G-H) (PMBP) (18C6)] ⁺	771 (1.45)	776 (1.99)	797 (0.11)	807 (0.85)
[RE (PMBP) ₂ ·18C6] ⁺	958 (3.30)	963 (4.75)	984 (0.30)	993 (1.19)
[RE (PMBP) ₃] ⁺	972 (6.08)	976 (7.71)	997 (1.59)	1007 (13.47)
[RE (G-2H)] ⁺	229 (10.70)	234 (4.48)	255 (0.50)	265 (6.50)

* G: 甘油 (G-H): 甘油分子失去一个质子 (G-2H): 甘油分子失去两个质子

而我们观察到了 [RE (PMBP)₂]⁺、[RE (PMBP)₃]⁺ 离子,表明 β-二酮对稀土离子有较强的配位作用。对于各个配合物, [RE (PMBP)₂]⁺、[RE (PMBP)₃]⁺ 谱峰的相对丰度均大于 [RE

$(\text{PMBP})_2 \cdot (18\text{C6})]^+$, 说明三元配合物的稳定性比二元配合物差, 这可能与稀土—PMBP 较强的配位作用及三元配合物较大的空间效应有关。

参考文献

- 1 Bünzli J-C G, Wessner D. Rare Earth Complexes with Neutral Macrocyclic Ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 1984, 60: 191.
- 2 Martynova T N, Korchkov V P, Nikulina L D. Rare Earth Pivaloyltrifluoacetate Adducts with Macrocyclic Polyethers. *Koord. Khim.*, 1985, 11 (9): 1196.
- 3 陈滇, 李声崇等. 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 稀土络合物的合成与表征. *应用化学*, 1983, 1 (1): 15.
- 4 梁映秋, 赵永年等. 稀土冠醚配合物的激光拉曼和红外光谱. *化学学报*, 1983, 41 (3): 198.
- 5 李红琦, 江天籁. 冠醚过渡金属络合物的振动光谱. *光谱学与光谱分析*, 1986, 7 (3): 18.
- 6 中本一雄著. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化工出版社, 1991: 251.
- 7 梁映秋, 赵永年等. 稀土 1-苯基-3-甲基-4-苯酰-吡唑酮-5 络合物的拉曼和红外光谱. *科学通报*, 1984, (4): 210.
- 8 裴祖文, 裴奉奎. 核磁共振波谱. 北京: 科学出版社, 1989: 528.
- 9 袁谋村, 朱育芬等. 冠醚稀土络合物的快原子轰击质谱. *应用化学*, 1989, 6 (2): 30.

Synthesis and Properties of the Complexes of Rare Earth 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl -Pyrazolone-5 with 18-Crown-6 Ether

Liang Fupei

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin)

Abstract New mixed ligand complexes of the rare earth 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 with 18-crown-6 ether have been synthesized. The composition of the complexes is $\text{RE} (\text{PMBP})_3 (18\text{C6})$ ($\text{RE} = \text{La} \sim \text{Lu}, \text{Y}$). The complexes are characterized by IR spectra, ^1H NMR spectra, thermoanalysis and fast atom bombardment mass spectra.

Key words rare earth, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5, 18-crown-6 ether, complex, compose