

含二茂铁基的希土螯合物的合成

张国敏 熊和平* 张伦

(武汉大学化学系)

二茂铁基甲酰丙酮与三价希土金属反应, 合成了十二个含二茂铁基的希土螯合物。元素分析结果表明螯合物的一般组成为



当 $\text{Ln} = \text{La}$ 时, $x = 2$; 当 $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 时, $x = 1$ 。螯合物在质谱中出现去结晶水后的分子离子峰。通过红外光谱证实了螯合物的结构, 紫外光谱测定的结果表明, 二茂铁基甲酰丙酮位于 306nm 处的 K 吸收带在螯合物中红移至 313~314nm。运用 TG—DTA 法核实了螯合物中结晶水的个数, 并测得了螯合物的热分解温度。

关键词: 二茂铁基 希土 螯合物

近年来, 含一种以上金属的有机金属化合物的合成引起了人们极大的兴趣。由于容易将具有配位功能的基团引入二茂铁中, 从而导致一类新型的含二茂铁基的金属配合物的出现^[1]。二茂铁基 β —二酮类化合物已被许多研究者用于与过渡金属形成螯合物^[2-7]。然而, 它们与希土金属的作用却很少见文献报导^[8]。我们以二茂铁为原料, 经过两步反应, 合成了二茂铁基甲酰丙酮, 并将其与希土金属氯化物反应, 合成了一系列新型的含二茂铁基的三价希土螯合物。螯合物的组成由元素分析核实, 结构由红外光谱确证, 并对部分化合物进行了质谱测定。同时还研究了螯合物的紫外光谱, 运用 TG—DTA 方法探讨了螯合物的热化学性质。

实 验

1. 测定方法

- (1). 红外光谱仪: IR—450 型分光光度计。溴化钾压片。
- (2). 质谱仪: MS—30。测定条件: 离子源温度 250°C, 电离电压 70eV, 探头温度 200°C, 灵敏度 5.4。
- (3). 紫外光谱仪: UV—240。溶剂: 1,2—二氯乙烷。
- (4). TG—DTA 仪: LCT—1 中温微量差热天平。测定条件: 差热 $\pm 10\mu\text{V}$, 测重 5mg, 测温 LB10mV, 升温 10°C/分, 纸速 2mm/分, 气氛 氮, 50mmH。

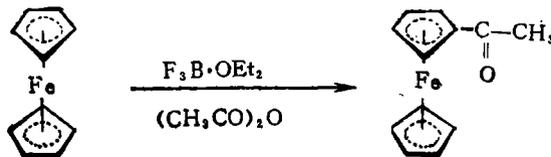
本文于 1985 年 5 月 6 日收到。

*八四届硕士研究生, 现在中南民族学院工作。

2. 合成

(1). 乙酰基二茂铁的制备

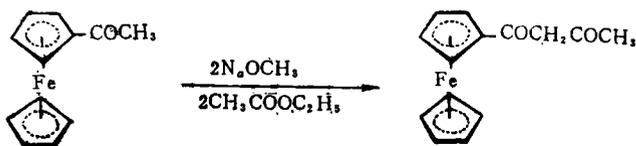
仿照 Hauser 等⁽⁹⁾的方法并加以改进。即原文献用新生 BF_3 气体作催化剂, 使二茂铁乙酰化。我们改用 $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ 作催化剂, 简化了反应装置和操作。产率 88%, $m.p. 84\sim 86^\circ\text{C}$, 红外光谱与文献⁽⁹⁾报导的一致。制备乙酰基二茂铁的反应可表示为:



(2). 二茂铁基甲酰丙酮的制备

改进 Weinmayr⁽¹⁰⁾的方法, 即, 原方法按 $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$: $\text{CH}_3\text{COCC}_2\text{H}_5$: NaOCH_3 为 1:1:1

的投料比反应, 生成二茂铁基甲酰丙酮的产率为 30%。我们将上述反应物改为 1:2:2 的投料比反应, 使产率提高到 61%, $m.p. 95\sim 96.5^\circ\text{C}$, 红外光谱和质子核磁共振谱均与文献⁽⁷⁾报导的一致。反应式表示如下:

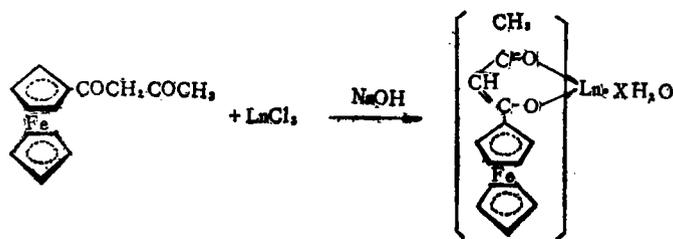


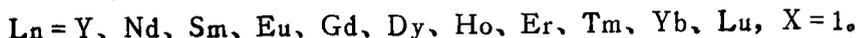
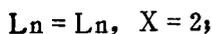
(3). 希土螯合物的合成

将 0.5mmol (0.189g) Ho_2O_3 悬浮于 20ml 95% 的乙醇中, 在搅拌下滴加 2N 的盐酸并加热使其溶解控制溶液的 pH 值为 5~6, 滤除微量不溶物后则得到三氯化钬的乙醇溶液。

同时将 3.05mmol (0.824g) 二茂铁基甲酰丙酮溶于 40ml 无水乙醇中, 在搅拌下慢慢滴加 10ml 溶有 3.0mmol (0.12g) NaOH 的乙醇溶液, 微热下搅拌十五分钟。然后将以上制得的三氯化钬溶液慢慢滴入, 片刻后即有金黄色沉淀析出。反应混合物在回流温度下搅拌两小时, 室温搅拌一小时。减压浓缩溶液体积至 20ml 左右, 加入 100ml 蒸馏水, 搅拌十分钟。滤出沉淀, 先用水和少量乙醇洗涤, 再依次用环己烷, $30\sim 60^\circ\text{C}$ 的石油醚洗涤, 得到金黄色的粉末状固体。固体在室温下用 P_2O_5 真空干燥 48 小时, 所得产品的重量为 0.840g , 为 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCHCOCH}_3)_3\text{Ho}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 产率 85%。

其他希土螯合物均按上法合成。反应式为:





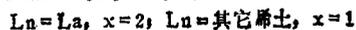
结果与讨论

1. 螯合物的鉴定及光谱

所合成的二茂铁基甲酰丙酮合希土金属(III)螯合物都经C、H、Fe、Ln(希土)的元素分析,其结果列于表1。实验表明,二茂铁基甲酰丙酮与希土金属(III)都按3:1结合,生成中性螯合物;除La(III)螯合物含两分子水外,其他希土螯合物都含一分子的水。这些结果与一般的 β -二酮希土螯合物有相似之处⁽¹¹⁾。

表1 二茂铁基甲酰丙酮合希土金属(III)螯合物($(Fcac)_3Ln \cdot xH_2O$)的元素分析及产率
Table 1 Elemental Analyses and Yields of $(Fcac)_3Ln \cdot xH_2O$

螯合物中的 Ln rare earths in chelates	C%		H%		Fe%		Ln%		产率 Yield
	计算 ²⁾	实测 ³⁾							
Y	55.14	54.85	4.49	4.64	18.33	18.51	9.73	10.69	75
La	51.32	51.31	4.38	4.43	17.05	17.05	14.14	13.45	83
Nd	52.01	51.43	4.23	4.12	17.29	17.06	14.88	14.75	81
Sm	51.69	51.68	4.21	4.16	17.18	17.25	15.43	16.03	80
Eu	51.59	51.10	4.20	4.17	17.15	17.40	15.56	15.78	89
Gd	51.32	50.92	4.18	3.96	17.06	17.37	16.01	16.88	90
Dy	51.06	51.24	4.15	3.95	16.98	17.28	16.46	15.62	78
Ho	50.91	50.62	4.14	4.19	16.92	16.85	16.66	17.35	85
Er	50.81	49.98	4.13	3.85	16.89	17.25	16.85	16.08	79
Tm	50.70	50.37	4.12	4.11	16.86	17.04	16.99	16.39	82
Yb	50.50	50.28	4.11	4.02	16.79	16.63	17.33	17.67	86
Lu	50.40	50.63	4.10	4.07	16.76	17.00	17.50	17.35	76



2) calculated value

3) measured value

为了确证螯合物的组成,我们对部分化合物进行了EI质谱测定。螯合物在质谱中显示出结晶水后的分子离子峰,在高质量数区域出现螯合物的碎片离子峰,低质量数区域出现二茂铁基甲酰丙酮破坏后的一系列碎片离子峰。例如,当希土金属为Gd(III)和Yb(III)时,其螯合物去结晶水后的分子离子峰分别为: m/e 965和 m/e 981。螯合物碎裂后的主要碎片离子有: $(C_5H_5FeC_5H_4COCHCOCH_3)_2Ln^{7+}$, $(C_5H_5FeC_5H_4COCHCOCH_3)Ln(COCHCOCH_3)^{7+}$, $(C_5H_5FeC_5H_4COCHCOCH_3)Ln^{7+}$, $(CH_3COCHCO)Ln^{7+}$ 等。质谱分析的结果确证了螯合物的组成。

十二个二茂铁基甲酰丙酮合希土金属(III)螯合物的红外吸收光谱非常相似,表明这类希土螯合物的构结是相似的。其典型的红外吸收光谱如图1所示。螯合物的部分红外吸收率列于表2。

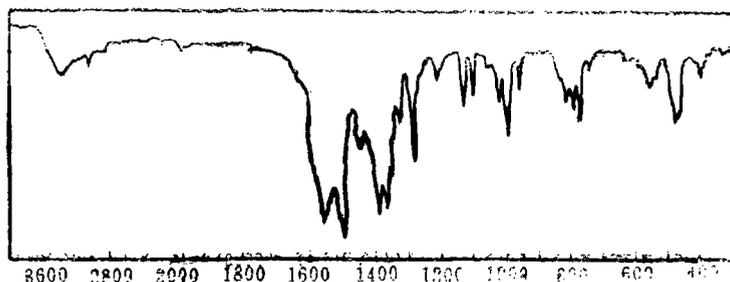
图1 (Fcac)₃Er·OH₂的红外光谱Fig.1 Infrared spectrum of (Fcac)₃Er·OH₂表 2 二茂铁基甲酰丙酮合稀土金属 (II) 螯合物的部份红外吸收频率(cm⁻¹)

Table 2 Some Infrared Absorption Frequencies (cm⁻¹) of (Fcac)₃Ln·xH₂O

螯合物中的 稀土(Ln) rare earth in chelates	ν_{O-H}	螯合环 chelate ring			$\nu_{C=O}$ 的特征 吸收 character. absorp.	二茂铁基 ferrocenyl group			螯合物的 特征吸收 character abs- orp. of che- lates	$\delta_{C=O}$
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	δ_{C-H}		ν_{C-H}	环变形	δ_{C-H}		
Y	3400	1570	1510	1212	1131	3075	1105	1001	796	550
La	3390	1570	1510	1212	1132	3078	1105	1000	797	549
Nd	3392	1572	1511	1214	1133	3078	1106	1001	798	550
Sm	3395	1572	1511	1216	1131	3072	1107	1002	799	550
Eu	3400	1579	1510	1212	1132	3075	1105	1000	798	549
Gd	3400	1571	1510	1212	1133	3075	1106	1001	800	566
Dy	3400	1570	1510	1212	1132	3078	1105	1001	799	567
Ho	3375	1570	1510	1213	1132	3075	1105	1001	800	565
Er	3400	1570	1510	1212	1133	3070	1105	1001	799	565
Tm	3400	1575	1510	1213	1132	3075	1105	1000	798	568
Yb	3400	1570	1510	1214	1134	3078	1106	1002	799	569
Lu	3400	1570	1510	1213	1135	3075	1105	1001	800	568
配体 ligand		1618	1548	1220	1113	3078	1108	1002		538

从红外光谱数据可以看到如下几点:

(1). 单取代的二茂铁基的吸收在配体及其稀土金属螯合物中出现在基本相同的位置。其中,二茂铁基的 ν_{O-H} 吸收位于 3075cm^{-1} 附近,环变形振动吸收均为 1105cm^{-1} , δ_{C-H} 吸收约为 1000cm^{-1} 。这表明稀土金属离子与二茂铁基没有相互作用。

(2). 3400cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰,其归属于 ν_{OH_2} 吸收,表明螯合物中结晶水的存在。

(3). 1570cm^{-1} 和 1510cm^{-1} 附近的两个峰分别归属于稀土螯合物中螯合环的 $\nu_{C=O}$ 和 $\nu_{C=O}$ 的吸收,它们与烯醇化的二茂铁基甲酰丙酮相应的峰($\nu_{C=O}$ 1618cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1548cm^{-1})相比各向低波数方向分别移动了约 48cm^{-1} 和 38cm^{-1} 。

二茂铁基甲酰丙酮中乙酰基的特征吸收⁽¹²⁾(1113cm^{-1})在螯合物中向高波数移至 1134cm^{-1} 附近。 565cm^{-1} (550cm^{-1})附近的吸收为螯合物中的 $\delta_{C=O}$ 吸收,它与二茂铁基甲酰丙酮相应的峰(538cm^{-1})相比向高波数移动了大约 27cm^{-1} (12cm^{-1})。

另外, 1213cm^{-1} 附近的吸收峰为螯合物中螯合环的 δ_{O-H} 吸收, 799cm^{-1} 附近的峰为二

茂铁基甲酰丙酮金属螯合物的特征吸收峰,它可能是由于螯合环的变形振动吸收产生的^(2,7)。

从以上的讨论可以看出,在我们的实验条件下,二茂铁基甲酰丙酮通过两个氧原子与希土金属结合,生成稳定的六元螯合环结构。这与文献报导的二茂铁基甲酰丙酮的过渡金属螯合物^(3,7)有相似的结构。

二茂铁基甲酰丙酮及其希土金属螯合物在1,2—二氯乙烷溶液中的紫外可见吸收光谱如图2所示。可以看到,所有希土螯合物的紫外可见吸收非常相似,而它们与二茂铁基甲酰丙酮的吸收却有明显的不同。

自由配体二茂铁基甲酰丙酮的K吸收带位于306nm处,此带在希土螯合物中红移至313~314nm。Domrachev⁽⁴⁾和今井弘⁽⁷⁾等曾经报导过二茂铁基甲酰丙酮与过渡金属螯合后此带发生红移。因此,我们推测这是二茂铁基甲酰丙酮与希土金属发生螯合作用的结果。273nm处的肩峰是二茂铁基甲酰丙酮中茂环的B吸收带^(1,3),螯合物中相应的吸收成为一个独立的峰,约为268~270nm,这是该吸收带的紫移和前述吸收带红移的结果。另外,465nm附近的宽吸收带是二茂铁基中电荷迁移产生的(铁原子的3d电子向茂环的非键轨道或反键轨道跃迁)^(1,4)。希土螯合物的该吸收带与二茂铁基甲酰丙酮的相比变化不大。

2. 螯合物的性质

十二个希土螯合物均为金黄色的粉末状固体,它们在五氧化二磷真空干燥器中干燥不发生颜色的变化或分解。这些化合物在溶剂中的溶解情况很相似,它们易溶于氯仿、1,2—二氯乙烷、四氢呋喃、N,N—二甲基甲酰胺,二甲基亚砷等有机溶剂,可溶于苯、甲苯等芳香溶剂,稍溶于乙醇、丙酮、乙醚等溶剂,微溶于烷烃类溶剂如正己烷、石油醚等,不溶于水。螯合物在常温下对空气和光稳定。

为探讨含二茂铁基的希土螯合物的热化学性质,我们用TG—DTA法测定了它们的热失重及热分解温度。实验结果列于表3。

螯合物的TG曲线示于图3。由图3可见,当Ln为La时,螯合物在102°C到153°C有两步少量失重,而当Ln为其它希土金属时,螯合物都在130°C左右有一步少量失重。这段温度区间的失重行为均为螯合物失去结晶水,螯合物并未破坏(由红外光谱证实)。由

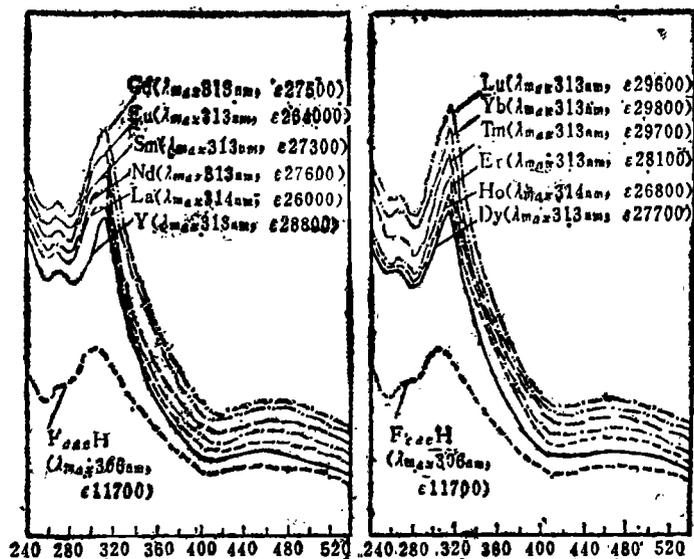


图2 二茂铁基甲酰丙酮及其希土金属螯合物的紫外可见吸收光谱
溶剂: 1,2 二氯乙烷

Fig.2 Ultraviolet visible absorption spectra of
(Feac)₃ Ln·XH₂O solvent: 1,2—C₂H₄Cl₂

表 3 二茂铁基乙酰丙酮合稀土金属(III)螯合物的热分析数据和熔点

Table 3 Data of Thermal Analyses and Melting Points of $(Fcac)_3Ln \cdot H_2O$

螯合物中的 稀土(Ln) rare earths in chelate	失 结 晶 水 ¹⁾ loss of crystalline water		熔 点 (°C) melting point	起始分解温度 (°C) primary decomp. temp.
	起始温度 (°C) primary temp.	失重(%) loss of weight		
Y	134	1.80(1.97)	172~174	282
La	102 153	1.94(1.83) 2.00(1.87)	193~195	294
Nd	124	2.13(1.86)	194~197	293
Sm	122	2.01(1.85)	185~188	292
Eu	120	1.87(1.81)	——	282
Gd	139	2.00(1.83)	202~204	280
Dy	125	2.09(1.82)	184~186	283
Ho	128	1.61(1.82)	——	202
Er	122	1.73(1.81)	201~203	284
Tm	130	1.60(1.81)	204~206	291
Yb	123	1.92(1.80)	209~211	290
Lu	121	1.73(1.83)	——	203

1) 括号内为计算值。

Calculated values are given in parentheses.

表3的数据可见,理论值与实测值是相符合的。失去结晶水后, TG 曲线呈一平台, 表明螯合物在此区间无失重现象。当温度升到 290°C 左右时, 螯合物出现剧烈失重(当稀土金属为 Ho 和 Lu 时, 它们的螯合物分别在 202°C 和 203°C 就开始失重, 此时螯合物开始热分解。

螯合物的 DTA 曲线可分为两类: 即当 Ln 为 Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Tm、Yb 时, 它们相应螯合物的 DTA 曲线的形状可用图 4 中的 (a) 代表((a) 为 Y^b(III) 螯合物的 DTA 曲线图); Ln 为 Ho、Lu 时, 其相应螯合物的 DTA 曲线的形状可用图 4 中的 (b) 代表((b) 为 Lu(III) 螯合物的 DTA 曲线图)。

由图 4 显而易见, 在 130°C 左右的吸热峰与 TG 曲线的失水温度相对

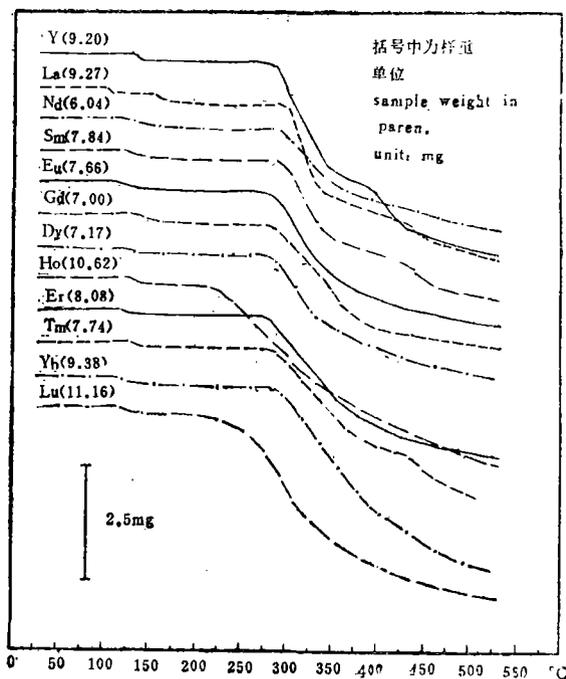
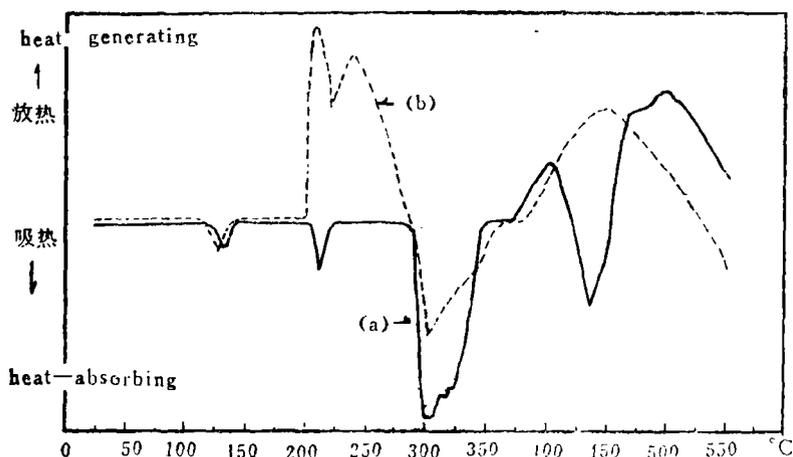


图3二茂铁基乙酰丙酮合稀土金属螯合物的TG曲线

Fig3 TG Curves of $(Fcac)_3Ln \cdot xH_2O$

图4 (Fcac)₃Ln · H₂O的DTA曲线

(a) Ln=Yb (b) Ln=Lu

Fig.4 DTA Curves of (Fcac)₃Yb · H₂O and (Fcac)₃Lu · H₂O

应, 曲线(a)在210°C处的弱吸热峰与螯合物的熔点相对应, 在290°C处的强吸热峰为螯合物吸热分解。曲线(b)在203°C处出现强的放热峰, 表明在此温度下, Lu(III)螯合物开始放热分解。

除Ln为Eu, Ho, Lu外, 其他二茂铁基甲酰丙酮合稀土金属(III)螯合物都有确定的熔点(见表3)。Lu(III)螯合物在分解前不熔化, 而Ho(III)和Lu(III)螯合物可能是在到达熔点之前就分解了。

从大体上来看, 二茂铁基甲酰丙酮的稀土螯合物的热化学性质比较相近, 而且对热具有较高的稳定性。

参 考 文 献

- [1] Cullen, W.R. and Woollins, J.D., *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 1(1981).
- [2] Orlik, Yu. G., Gaponik, P.N., Lesnikovich A.I. and Vrublevskii, A.I., *Zh. Obshch. Khim.*, **48**, 1601 (1978).
- [3] 张炎成, 陆锦成, 吕沛铨, 徐维华, *化学通报*, **1**, 19 (1983).
- [4] Domrachev, G.A. and Vylegzharina, O.N., *Zh. Obshch. Khim.*, **38**, 2473 (1968).
- [5] Imai, H., Ota, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**, 2497 (1974).
- [6] (a) Paushkin, Ya.M., et al., *Tr. Mosk Inst. Neftekhim. Gazov. Prom. No. 72*, 46 (1967). C.A. 68:87385e.
(b) Paushkin, Ya.M. et al, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 2379 (1960).
- [7] 今井弘, 八重桥良腾, *日本化学杂志*, **91**, 452 (1970).
- [8] Hauser, C.R., Lindsay, J.K., *J. Org. Chem.*, **22**, 482 (1957).
- [9] Rubalcava, H.E., Thomson, J.B., *Spectrochim. Acta*, **18**, 449 (1962).
- [10] Weinmayr, V., *Naturwissenschaften*, **45**, 311 (1958).

- [11] Charles, R.G., Perretto, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 373 (1961).
[12] Rosenblum, M., Woodward, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5113 (1958).
[13] Goldberg, S.I., Wayo, D.W. and Afalford, J.A., *J. Org. Chem.*, **28**, 1708 (1963).
[14] Rosenblum, M., Santer, J.O. and Jowells, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1450 (1963).

SYNTHESES OF RARE EARTH CHELATES CONTAINING FERROCENYL GROUP

Zhang Guomin Xiong Heping Zhang Jun

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

This paper reports the preparation of novel rare earth chelates of 1-ferrocenyl-1, 3-butanedione which have the general formula



where $\text{Ln} = \text{La}$, $x = 2$; $\text{Ln} = \text{Y}$, Nd , Sm , Eu , Gd , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , $x = 1$. The composition and the structure of the chelates have been characterized by elemental analyses and IR spectra. MS spectra were measured for some of the chelates and dehydrated molecular ion peaks were always observed. UV spectra show that the K band of the ligand at 306nm is shifted towards longer wavelength to 313-311nm in the chelates. TG DTA indicates that the chelates lose their molecules of water at the temperature about 130°C and the weight-loss is identical with the theoretical amount. The chelates begin to decompose endothermically between 280-294°C except for the Ho and Lu chelates which decompose exothermically at 202°C and 203°C respectively.

Keywords rare earth chelate ferrocenyl group