

希土配合物的研究

VIII. 1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑酮基-4')代-1,4- 丁二酮(BPMPBD)与希土元素配合物的合成及表征

李小静 完颜辉 董文基 杨汝栋 杨文国

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

在乙醇-水溶液中, 当 $\text{pH}=5-6$ 时, 用希土硝酸盐与 BPMPBD 反应, 合成了 15 种希土元素(除 Sc、Pm 外)的二元配合物。通过化学分析和元素分析确定了配合物的组成为 $\text{REL}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}$, $n=5$, $\text{RE}=\text{Y}$, $n=4$, $\text{RE}=\text{Pr}$, Nd , Sm , Eu , Gd , $n=3$), $\text{RE}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Tb}$, Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu)及 $\text{CeL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。研究了这些配合物的一些性质及红外光谱、紫外光谱、核磁共振、荧光光谱和差热分析, 认为重希土配合物具有双核结构。

关键词: 1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑酮基-4')-1,4-丁二酮 希土 配合物

1983 年董学畅^[1]等首次合成了以吡唑啉酮为端基的 W-脂肪二酮, 其后杨汝栋^[2,3]等进一步合成了 4-酰代双吡唑酮及希土配合物, 这类试剂中由于有四个氧原子可以参与配位, 故对亲氧的镧系离子来讲是理想的螯合剂, 同时这类配体中多配位点的存在, 有可能形成单核或多核配合物(包括同多核和杂多核), 因此合成新型的配位能力更强的此类螯合剂, 研究其与希土元素的化学行为, 探索螯合剂在更多领域中的应用具有重要的意义。本文首次合成了希土(除 Sc、Pm 外)与 1,4-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑酮-4')-1,4-丁二酮(简称 H_2L)形成的配合物。用元素分析确定了配合物的组成, 研究了红外、紫外、核磁共振、荧光及差热和热重等性质。

实 验 部 分

一、仪器、试剂和分析方法

1106 型元素分析仪, 170SX 傅立叶变换红外光谱仪, UV-730 分光光度计, FT-80A 核磁共振波谱仪, 850 荧光分光光度计, PCT-2 差热天平。

硝酸希土-将 RE_2O_3 (99.9%)溶于浓 HNO_3 中蒸去过量的酸, 用水稀释制成一定浓度, $\text{pH}=2$, BPMPBD-自制, 熔点 $222-222.5^\circ\text{C}$, 元素分析计算值(测定值): $\text{C}\%66.97(66.84)$, $\text{N}\%13.01(12.94)$, $\text{H}\%5.15(5.03)$, 其他试剂均为分析纯。

配合物中的希土 将一定量的配合物用少量的 $1:\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 加热分解, 蒸发近干, 加水稀释, 调 pH 值, 在六次甲基四胺缓冲溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定。

配合物中配体与金属离子摩尔比 准确称取一定量的配合物, 放入分液漏斗中, 加入一定量的 CHCl_3 , 再加入 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{HCl}$, 振荡 30 分钟, 取 1ml 稀释到 50ml, 以 CHCl_3 为参比, 在 $\lambda = 272\text{nm}$ 下, $\Delta\lambda = 0.67\text{nm}$, 石英比色皿中测定吸光度, 从标准曲线上查出浓度, 再根据配合物中 RE% 求出 RE 浓度, 然后求出 H_2L 和 RE 的摩尔比值。 H_2O 用热重法分析。

二、配合物的合成方法

称取 1mmol H_2L 于锥形瓶中, 加入适量 95% 乙醇, 电磁搅拌下, 滴加 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaOH}$ (或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 水溶液, 至固体全部溶解为止。再用稀 HNO_3 调 pH 至 5-6, 加入 1mmol 稀土硝酸盐溶液(四价铈配合物加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$), 即有黄色沉淀产生, 室温下搅拌 3 小时, 离心分离, 用酸化水 ($\text{pH} = 3-4$) 洗涤至溶液中无稀土和 NO_3^- 为止, 再用水洗涤至中性, 用热 CHCl_3 洗 2-3 次, 然后真空干燥至恒重为止, 产率为 85-90%。

结果与讨论

一、固态配合物的组成

配合物的元素分析及热重分析列于表 1。从表中能推断出轻稀土组成为 $\text{LnL}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, $n = 5$, $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 4$, $\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Eu , Gd , $n = 3$)。重稀土组成为 $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$, Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu), $\text{CeL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在稀土配合物制备中改变稀土与配体的比例, 不影响组成的变化, 通过分光光度法测定部分配合物中配体与稀土的比例与组成一致。轻重稀土组成上的差别可能与“钐效应”有关。

表 1 配合物的元素分析和热重分析数据

Table 1 Elementary Analysis Data and Thermogravimetric Analysis Data of Complexes

composition of complex	colour	C%		N%		H%		RE%		wt. of thermal decompn. product		mole of H_2L
										wt. of complex		mole of RE
		calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	
$\text{YL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	yellow	56.54	56.58	10.99	10.82	4.81	4.56	8.73	8.70	88.91	88.65	2.13
$\text{LaL}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	yellow	53.05	53.27	10.31	10.41	4.69	4.31	12.78	13.08	85.01	84.81	2.03
$\text{PrL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	yellow	54.71	54.75	10.64	10.49	4.46	4.25	13.38	13.25	83.83	83.73	1.96
$\text{NdL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red	54.54	54.67	10.60	10.47	4.45	4.30	13.66	13.60	84.07	84.31	
$\text{SmL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	yellow	54.22	54.10	10.54	10.47	4.42	4.29	14.15	13.90	83.59	83.03	
$\text{EuL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	yellow	54.14	54.28	10.53	10.55	4.42	4.24	14.28	14.30	83.46	83.49	
$\text{GdL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red	53.87	53.64	10.47	10.25	4.40	4.33	14.71	14.80	83.05	83.27	2.07
$\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	50.89	51.29	9.89	9.94	4.15	4.00	18.70	18.97	78.01	78.31	1.51
$\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	50.85	50.57	9.88	9.64	4.14	3.85	19.11	19.17	78.07	77.79	
$\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	50.71	50.23	9.86	9.76	4.14	3.87	19.34	19.24	77.85	78.00	
$\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	yellow	50.58	50.52	9.83	9.61	4.12	3.85	19.55	19.05	77.64	77.53	1.48
$\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	yellow	50.48	50.39	9.81	9.71	4.12	3.86	19.72	19.88	77.48	77.10	
$\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	yellow	50.23	49.88	9.76	9.73	4.10	3.87	20.10	20.04	77.11	76.76	
$\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	yellow	50.12	50.01	9.74	9.75	4.09	3.86	20.28	20.24	76.94	76.56	1.53
$\text{CeL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	black	53.93	53.57	10.48	10.39	4.53	3.98	13.11	12.96	83.90	83.92	

固体配合物易溶于二甲基亚砷、二甲基亚酰胺吡啶中, 且轻稀土的溶解度大于重稀土的溶解度。在氯仿、乙醇、乙酸乙酯中微溶, 不溶于水, 在 DMSO 溶剂中轻稀土 (包括 Y) 的

摩尔电导在 $33.6\text{--}22.9\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、重希土的摩尔电导为 $5.16\text{--}5.30\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 可确定为非电解质^[4]。根据电中性原则和组成测定的结果, 可推测轻希土(包括 Y) 为单核结构, 而重希土为双核结构, 三个 L 并列桥联两个 RE^{3+} 。两种配合物组成的可能结构为图 1 所示。

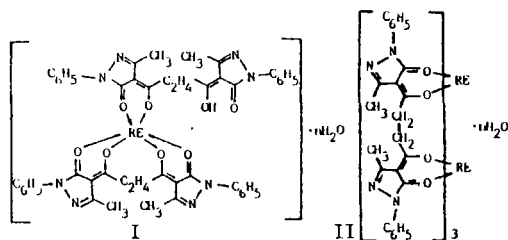


图 1 配合物的结构

Fig.1 Structure of complexes

I. $\text{REL}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Y, La} \text{---} \text{Gd}$)II. $\text{RE}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Tb} \text{---} \text{Lu}$)

二、紫外吸收光谱

所有配合物的紫外吸收光谱都很相似, 吸收位置变化不大。在 DMSO 溶液中有一个吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 273\text{nm}$ 左右。在 CHCl_3 中有二个吸收峰, 分别为 $\lambda_{1\text{max}} = 242\text{--}246\text{nm}$ 和 $\lambda_{2\text{max}} = 274\text{--}278\text{nm}$, 这两个吸收峰与配体的吸收峰 $\lambda_{1\text{max}} = 240\text{nm}$ 和 $\lambda_{2\text{max}} = 273\text{nm}$ 相比位移不大。除 Ce(IV) 以外所有配合物的 $\epsilon\lambda_2 > \epsilon\lambda_1$ 。这两个吸收峰强度很大, 可认为是 $\pi\text{--}\pi^*$ 跃迁所致。

三、红外光谱

表 2 列出了配体和一些配合物的红外主要吸收峰, 配合物与配体相比, 配体 1550cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰向长波方向位移 20nm 左右, 且吸收峰强度减弱, 这说明配体中羰基的氧已与希土离子配位, 配体在 $2600\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 处有弱而宽的吸收, 这是羟基与羰基生成的分子内氢键所致^[5]。此峰在形成重希土配合物后消失, 但在轻希土配合物中仍存在, 这说明轻希土配合物中有烯醇 OH 存在, 进一步证明了轻希土配合物的组成。配合物在 $3350\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ 附近的宽吸收峰为水的 O-H 伸展振动, 在 $407\text{--}420\text{cm}^{-1}$ 和 $387\text{--}380\text{cm}^{-1}$ 左右吸收峰则为 RE-O 吸收峰。

表 2 配体和配合物的红外吸收光谱

Table 2 IR Spectral Data of Ligand and Complexes

approx. assign.	H_2L	La	Eu	Tb	Lu
$\nu_{\text{O-H}}$		3381vb,m	3381vb,m	3380vb,m	3389vb,m
aryl $\nu_{\text{C-H}}$	3060w	3062w	3062w	3063w	3062w
saturated $\nu_{\text{C-H}}$	2918w	2920w	2921w	2924w	2922w
chelated $\nu_{\text{OH O}}$	2600vb,m	2600vb,m	2600vb,m		
$\nu_{\text{C=O}}$	1618vs	1618vs	1617vs	1616vs	1616vs
	1550vs	1526w	1528w	1532w	1533w
$\nu_{\text{RE-O}}$		406w	409w	406w	419w
		381w	382w	385w	387w

四、荧光性质

本文合成的希土配合物中 Tb、Sm 具有很强的荧光、在紫外灯的照射下, Tb 为绿色, Sm 为橙色。Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Tm 荧光较弱, 其他希土元素均无荧光, Eu、Tb、Dy、Tm 具有金属 $f-f$ 跃迁的线状光谱, Nd、Sm、Gd 则具有配体的带状荧光(表 3)。

表 3 配合物的荧光

Table 3 Fluorescence of Complexes

complex	excitation wave length (nm)	emission wave length (nm)	transition
H ₂ L	276	396	
Nd-L	276	399	
Sm-L	276	398	
Eu-L	484	616	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
Gd-L	276	402	
Tb-L	320	489	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
		548	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
		585	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
		624	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
Dy-L	320	489	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$
		576	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$
Tm-L	380	483	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$

五、核磁共振

以 DMSO- d_6 作溶剂, 7MS 为参比, 发现 La 配合物的苯环氢、甲基氢、次甲基氢、水分别出现在 7.88-7.35、2.56、3.23、4.71ppm 处, 与配体相比⁽³⁾, 苯环氢基本未位移, 而甲基氢和次甲基氢略向高场位移。苯环氢、甲基氢、次甲基氢和水积分曲线之比为 2.6:2:1:1(理论值为 2.5:1.5:1:1)。由于重希土离子顺磁干扰太大, 只有 2 个很宽的峰, 故无法比较。

六、差热分析

通过配合物热谱研究, 表明配体的热谱图(图 2a)和配合物热谱图(图 2b, c)差别较大, 但各希土配合物的热谱图形相似。在 232℃ 时, 配体有一吸热峰, 此温度为配体的熔点(起峰处为 222℃)。而配合物无熔点, 配合物在 300℃ 以下, 轻希土有一个吸热峰, 重希土有二个吸热峰, 同时热重曲线反映出失重, 这是配合物的失水温度。配合物在 300℃ 以上有一系列放热峰, 热重曲线伴随着失重。这是配合物的氧化、分解, 分解后的最终产物为希土氧化物。各希土配合物的热效应温度见表 4。从表 4 可以看出, 轻希土的失水温度低于重希土。重希土有 2 个吸热峰, 前者失 4 个水, 后者失 1 个水。从 Tb 到 Lu, 第二个失水温度依次递减, 这可能是从 Tb 到 Lu 原子半径减小, 希土和配体的结合能力增强, 而减弱了和 H₂O 的结合能力, 故失水温度降低, 根据 TG 曲线测定的配合物含水量见表 5。

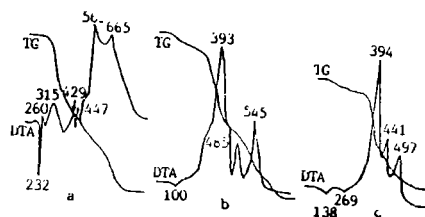


图2 配体和配合物的差热曲线

Fig.2 DTA—TG curves of ligand and complexes a—ligand, b—Y—L, c—Ho—L

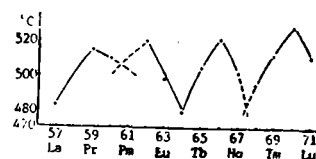


图3 配合物第三放热峰温度与原子序数的关系

Fig.3 Correlation between third thermoposition temperature of complexes and atomic number

表4 配合物的分解温度

Table 4 Temperature of Thermal Decomposition of Complexes

complex	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce(IV)
thermonegative temp.(°C)	100	122	101	106	99	102	117	140	134	138	124	133	137	131	98
								276	272	269	258	248	242	236	
thermopositive temp.(°C)	393	321	326	382	390	325	363	383	395	394	378	383	400	369	334
	485	450	472	431	441	432	425	421	438	441	428	467	462	452	480
	545	483	514	510	520	498	479	505	521	497	487	512	528	511	538

如果以第三放热峰的温度对原子序数作图, 图形呈现“四分组”效应 (图3)。

表5 配合物的含水量

Table 5 Water Number of Complexes

complex	weight (mg)	mmole	weight losses (mg)		mmole number of water		mmole of water mmole of H ₂ L		number of water
			(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
Y—L	18.18	0.0178	1.22		0.0678		3.79		4
La—L	18.80	0.0173	1.60		0.0889		5.14		5
Pr—L	17.21	0.0163	0.91		0.0505		3.09		3
Gd—L	16.58	0.0155	0.83		0.0453		2.93		3
Tb—L	14.31	0.0085	0.62	0.17	0.0344	0.0096	4.07	1.14	5
Lu—L	16.51	0.0097	0.73	0.18	0.0406	0.0098	4.20	1.01	5
Ce(IV)—L	17.85	0.0167	1.19		0.0663		3.91		4

参 考 文 献

- (1) 董学畅、刘复初、赵雁来, 化学学报, 41, 848 (1983).
- (2) 完颜辉、杨汝栋, 化学学报, 47, 877 (1989).
- (3) 杨汝栋、杨鲁勤, 兰州大学学报, 3, 134 (1988).
- (4) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).
- (5) 董庆年, 红外光谱法, 石油化学工业出版社, 北京, (1977).

STUDIES OF THE RARE EARTH COORDINATION COMPOUNDS

VIII. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION COMPLEXES

OF RARE EARTH WITH

1,4-BIS-(1'-PHENYL-3'-METHYL-5'-PYRAZOLONE-4')-1,4-BUTANEDIONE

Li Xiaojing Wanyan Hui Dong Wenji Yang Rudong Yang Wenguo

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

This paper reported that fifteen complexes of rare earth (except Sc, Pm) have been synthesized by the reaction of rare earth nitrates with 1,4-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,4-butanedione in ethanol aqueous solution at pH=5-6. According to chemical analysis and elemental analysis, the composition of complexes are $\text{RE}(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Y}, n=4$; $\text{RE}=\text{La}, n=5$; $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, n=3$), $\text{RE}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, n=5$), $\text{Ce}(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The structure and properties of these complexes were studied by chemical analysis, infrared, ultraviolet, proton magnetic resonance, fluorescence spectrum and thermogravimetric analysis. On the basis of all above investigation, it can be thought that the weight rare earth complexes are binuclear structure.

Keywords: 1,4-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,4-butanedione
rare earth complex