

1-苯基-3-甲基-七氟丁酰吡唑酮-5(PMHFP) 及邻菲咯啉(phen)希土混配配合物的合成及性质研究

董文基 李小静 完颜辉 牛晚扬 杨汝栋

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文在乙醇中合成了 PMHFP 及 phen 与希土离子的三元配合物 $\text{Ln}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$)。通过化学分析, 元素分析及电导分析确定了配合物的组成; 研究了配合物的紫外、红光光谱; 借助于差热-热重分析仪研究了所有配合物的挥发性质, 测定了它们各自的起始挥发温度, 探讨了用于希土分析的可能性。

关键词: 1-苯基-3-甲基-七氟丁酰吡唑酮-5 邻菲咯啉 希土 配合物

4-酰代吡唑酮作为优良的 β -二酮类整合剂与希土离子的配位作用, 已被广泛地研究。特别是这类配合物在希土元素的分析、分离及作为激光工作物质和作为位移试剂等方面具有实际用途^[1-3], 而受到越来越多的重视。文献^[4,5]曾合成了新的含氟整合剂 PMHFP, 并研究了对希土元素的萃取性能, 证明它是性能优良的整合剂。在此基础上, 本文研究了 PMHFP 及 phen 与希土元素(La-Nd, Sm-Lu, Y)的三元配位作用, 制备了这些配合物的固体, 通过性质研究和组成分析, 确定其组成为 $\text{Ln}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$, 研究了它们的光谱性质和热稳定性, 并借助于差热-热重分析研究了它们的热挥发性, 测得了所有配合物各自的起始挥发温度, 结果表明在各自的起始挥发温度下, 这些化合物基本上都从稳定的配合物形式挥发, 且挥发性基本上随希土离子半径减小而增大。

实 验 部 分

PMHFP 按文献[4]合成, 用乙醇-水重结晶, m.p.71.5-72.5℃。 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 用浓硝酸溶解 Ln_2O_3 (99.99%)制得。phen 及其他试剂均为分析纯。

751G 分光光度计; 730UV 紫外可见分光光度计; PCT-2 差热天平; 1106 元素分析仪; FT-5DX 红外光谱仪; DDS-11A 电导率仪。

配合物的合成:将 0.2mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液加热浓缩至微干, 用乙醇溶解, 然后在加热搅拌下加入 0.2m mol phen 乙醇溶液, 立即有白色沉淀析出, 加热搅拌一小时, 取 0.6m mol PMHFP 固体用乙醇溶解, 再与等摩尔的 NaOH 溶液混合, 然后将此溶液加入到 Ln^{3+} -phen 体系中, 则沉淀立即溶解变为澄清的溶液, 搅拌加热, 将溶液浓缩至体积约 10ml, 室温

本文于1988年7月4日收到。

本课题系国家自然科学基金资助项目。

放置冷却,必要时通过摩擦器壁使沉淀析出,用乙醇-水洗涤沉淀,然后在 P_2O_5 上真空干燥。

配合物组成的分析方法:称取一定量的配合物固体用 5ml 氯仿溶解,于分液漏斗中用 5ml $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl 反萃两次,使 Ln^{3+} 和 phen 进入水相。有机相用水洗至中性,洗涤液与水相合并,并浓缩到 25ml,有机相稀释至 25ml。取水相和有机相分别在 phen 和 PMHFP 特征吸收波长 271nm 和 288nm 处测定二者的含量。水相中 Ln^{3+} 用 EDTA 配位滴定法测定。

结果与讨论

一、配合物的组成及物理性质

表 1 列出了配合物的元素分析及组成测定结果,由表中数据可以看出理论值和实验值较好的吻合,说明所合成 15 种配合物其组成皆为 $\text{Ln}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$,且所有配合物中检测不到 Na^+ 或 NO_3^- ,在无水乙醇中,它们的摩尔电导皆小于 $10\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,说明配合物均为非电解质。在乙醇中是以中性分子形式存在。所有三元配合物固体都是淡黄色针状结晶,并且有明确的熔点,易溶于乙醇、丙酮、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇等极性较大的溶剂,微溶于石油醚,不溶于水。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of Complexes

complex	C%	H%	N%	Ln%	Ln:L:P
	found(calcd.)	found(calcd.)	found(calcd.)	found(calcd.)	
LaL_3P	45.20(45.33)	2.33(2.45)	7.85(7.84)	9.65(9.74)	1:3:1
CeL_3P	45.70(45.30)	2.34(2.45)	7.59(7.83)	9.66(9.81)	1:3:1
PrL_3P	45.42(45.30)	2.36(2.45)	7.69(7.83)	9.94(9.87)	1:3:1
NdL_3P	45.24(45.20)	2.54(2.44)	7.72(7.81)	10.01(10.08)	1:3:1
SmL_3P	44.98(45.00)	2.44(2.43)	7.80(7.78)	10.35(10.46)	1:3:1
EuL_3P	44.91(44.90)	2.24(2.43)	7.83(7.77)	10.48(10.56)	1:3:1
GdL_3P	44.84(44.80)	2.36(2.42)	7.79(7.74)	10.91(10.89)	1:3:1
TbL_3P	44.54(44.70)	2.46(2.42)	7.55(7.73)	11.04(10.99)	1:3:1
DyL_3P	44.48(44.60)	2.46(2.41)	7.76(7.71)	11.24(11.21)	1:3:1
HoL_3P	44.57(44.54)	2.41(2.41)	7.75(7.70)	11.40(11.36)	1:3:1
ErL_3P	44.23(44.47)	2.47(2.40)	7.60(7.69)	11.48(11.47)	1:3:1
TmL_3P	44.33(44.42)	2.21(2.40)	7.59(7.68)	11.61(11.57)	1:3:1
YbL_3P	44.39(44.30)	2.30(2.39)	7.62(7.66)	11.56(11.82)	1:3:1
LuL_3P	44.22(44.20)	2.42(2.39)	7.51(7.65)	12.16(11.95)	1:3:1
YL_3P	46.95(46.99)	2.83(2.54)	7.85(8.12)	6.25(6.45)	1:3:1

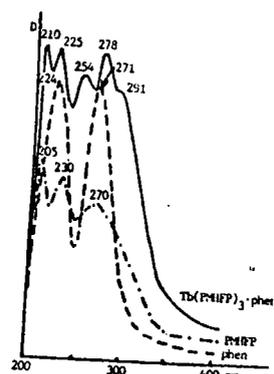
* L-PMHFP p-phen

二、配合物的紫外光谱

所有配合物在无水乙醇中的紫外光谱都非常相似,以 $\text{Tm}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$ 为例,在

200–300nm 范围内出现五个吸收峰，分别为 210、225、254、278、294nm，与 PMHFP 及 phen 的紫外光谱（图 1）比较可以看出，配体 PMHFP 及 phen 由于与稀土离子配位，形成配位键，使其吸收峰普遍发生红移。配合物中 225 及 278nm 两个吸收峰指认为是 phen 的 224 和 271nm 两个吸收峰红移的结果，说明配合物中 phen 的存在并参与配位。配合物中另外三个吸收峰 210、254、294nm 则是配体 PMHFP 的三个吸收峰 205、230、270nm 由于生成配合物而发生红移的结果。

图 1 配体及配合物的紫外吸收光谱(乙醇溶剂)
Fig.1 UV spectra of complex and ligand (ethanol solvent)



三、配合物的红外光谱

所有 15 种稀土配合物的红外光谱都很相似，各峰的差异很小，这体现了镧系元素性质的相似性，与配体 PMHFP 及 phen 相比，由配合物的红外光谱图可明显得出以下结论：

1、配体 PMHFP 的 $2600-3200\text{cm}^{-1}$ 宽而弱的烯醇羟基峰，在配合物中消失，且 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰 $1679、1508\text{cm}^{-1}$ 在配合物中分别移到 $1656、1501\text{cm}^{-1}$ 处，这是配体以烯醇式与稀土离子螯合所致^[5]。此外，位于 1609cm^{-1} 处的苯环吸收峰以及 $1227、1182\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{>CF}_2-\text{CF}_3$ 的振动吸收峰在配合物中则变化不大。

2、配体 phen 的 $\text{C}-\text{H}$ 面外变形振动峰在 738cm^{-1} 及 852cm^{-1} 在配合物中红移到 732cm^{-1} 和 836cm^{-1} 处，并不与其他峰重合，说明配合物中 phen 参与了配位^[6]。phen 的 $1590-1530\text{cm}^{-1}$ 之间的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收峰在配合物中由于重叠较多，不易辨认，此外在 phen 谱图上 3400cm^{-1} 处有一宽的结晶水吸收峰，而在配合物中此峰消失，说明配合物中不含水分子。所有这些都说明稀土离子与配体 PMHFP 及 phen 形成混配配合物。

四、配合物的热稳定性和挥发性

由图 2 配体 PMHFP 及 phen 的热谱图可知，配体 PMHFP 在受热过程中有三个吸热峰和一个放热峰，其中 105°C 为配体熔点峰，第二个吸热峰的温度为 140°C 左右，对应的热重曲线有明显失重，为配体的挥发温度^[4]。而 247°C 的吸热峰及 520°C 的放热峰为残余配体分解的热效应峰。配体 phen 在受热时，在 113°C 左右首先失去其结晶水，然后在 $252-304^\circ\text{C}$ 范围内挥发，温度继续升高，残余配体分解。

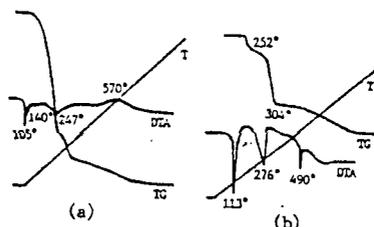


图 2 配体(a)PMHFP, (b) phen 热谱图
Fig.2 DTA-TG curves of ligands (a) PMHFP, (b) phen

与配体 PMHFP 及 phen 的挥发性相似, 希土离子的三元配合物在一定的温度范围内也表现出一定的挥发性, 以 $\text{Tb}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$ 热谱图 (图 3) 为例可以看出, 当配合物受热时, 差热曲线首先在 205°C 有一吸热峰, 对应的热重曲线无失重, 故为配合物的熔点温度, 当配合物被加热到 343°C – 395°C 范围内, 热重曲线有一明显失重时, 对应的差热曲线在 375°C 有一吸热峰, 表明配合物在此温度区间气化挥发。随着温度继续升高, 剩余的混合物则分解、氧化、挥发。此时热效应表现为 432°C 和 502°C 的两个放热峰及 443°C 的吸热峰。

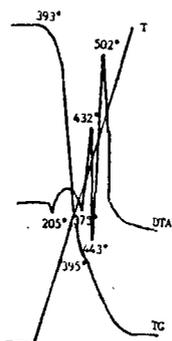


图 3 $\text{Tb}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$ 热谱图(升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$)

Fig.3 DTA-TG curves of $\text{Tb}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen}$ (rate of heating $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

为了证实配合物在 343°C – 395°C 温度区间为气化挥发而不是分解挥发, 对挥发组份进行了分析和检测。方法是将固体配合物放入干燥的升华管内, 于 350°C 左右恒温加热, 冷凝后收集挥发组份。在加热过程中可以看到配合物固体首先熔化成黄色液体, 然后逐渐气化挥发。随着样品的逐渐挥发, 黄色配合物逐渐变暗, 最后残留物变为棕褐色。这表明配合物在气化挥发的同时, 伴随着缓慢的分解, 这种情况在其他希土 β -二酮配合物研究中也曾有报导^[3,7]。对冷凝组份中 C、H、N 及金属 Tb^{3+} 进行分析表明, 冷凝组份中三元配合物的含量占约 92.4%, 其余为配合物分解释放出的配体。经计算推测冷凝物的组成为 $3\text{Tb}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen} + 2\text{phen}$, 元素分析值为: N-8.11%(计算值 8.06%), C-46.74%(计算值为 46.20%), H-2.49%(计算值 2.48%), Tb-10.17%(计算值 10.56%)。

同时利用配合物和 phen 在水中具有不同的溶解性, 用 Fe^{2+} 检测到了冷凝物中有游离的 phen 存在, 这进一步证实了固体配合物在 350°C 受热气化挥发的同时, 有部份固体按下式缓

慢分解: $\text{Tb}(\text{PMHFP})_3 \cdot \text{phen} \xrightarrow{343-395^\circ\text{C}} \text{Tb}(\text{PMHFP})_3 + \text{phen} \uparrow$, 这一结果与文献^[5]所研究相似。其他希土的三元配合物情况与上述讨论的结果类似。

五、配合物的挥发性变化规律

为了探讨利用配合物的挥发性分离希土元素的可能性, 准确地测定了十五种希土配合物起始挥发温度。方法是利用差热-热重仪, 将样品缓慢升温 ($1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{min}$), 当温度升到 340°C 时, 保持恒温使样品失重完全, 由热重曲线即可得到各配合物各自的起始挥发温度, 结果见表 2。从表中的数据可以看出, 十五个希土配合物的熔点按原子序数的增加呈现“奇高偶低”现象, 这种“奇偶”现象在希土-PMBP 配合物^[8]及文献^[5]中皆有报导。与熔点变化规律不同, 配合物起始挥发温度总体上是随着原子序数的增加而降低, 也就是说希土配合物的挥发性是随着希土离子半径的减小而增大的, 这与希土的 β -二酮类配合物的研究结果一致^[9,3], 其原因是希土离子半径的变化对配合物分子间引力(范德华力)产生影响的结果

(10). 由于各配合物的起始挥发温度相差较大, 这一结果可望用于稀土元素的气相色谱分离, 检测。

表2 配合物的熔点和起始挥发温度

Table 2 Melting Point and Initial Volatile Temperature of Complexes

atomic number	complex	melting point(°C)	initial volatile temperature(°C)
57	La(PMHFP) ₃ · phen	194.5-195.5	312
58	Ce(PMHFP) ₃ · phen	191.0-192.0	326
59	Pr(PMHFP) ₃ · phen	194.0-196.0	311
60	Nd(PMHFP) ₃ · phen	190.0-191.5	314
61	Y(PMHFP) ₃ · phen	203.0-204.5	314
62	Sm(PMHFP) ₃ · phen	203.5-204.5	304
63	Eu(PMHFP) ₃ · phen	206.5-208.0	312
64	Gd(PMHFP) ₃ · phen	212.5-213.5	307
65	Tb(PMHFP) ₃ · phen	213.5-214.5	303
66	Dy(PMHFP) ₃ · phen	212.0-213.5	300
67	Ho(PMHFP) ₃ · phen	216.2-217.7	306
68	Er(PMHFP) ₃ · phen	209.5-210.8	296
69	Tm(PMHFP) ₃ · phen	211.5-212.5	294
70	Yb(PMHFP) ₃ · phen	211.8-212.5	291
71	Lu(PMHFP) ₃ · phen	213.5-214.8	282

参 考 文 献

- (1) Cookerill, A.F., Davis, G. L.D., Harden, R.C., Rackham, D. M., *Chem. Rev.*, **73**, 533 (1973).
- (2) Samelson, H., Brecher, C., Lempick, A., *J. Mol. Spec.*, **19**, 349-371 (1966).
- (3) Richardson, M. F., *Inorg. Chem.*, **10**(3), 498 (1971).
- (4) 李聚源、杨汝栋, 高等学校化学学报, **4**(2), 141 (1983).
- (5) 李聚源、杨汝栋, 高等学校化学学报, **4**(2), 146 (1983).
- (6) Crawford, N. P., *J. Chem. Soc., (A)*, 427 (1969).
- (7) Richardson, M.F., Dissertation, University of Kentucky, Lexington Ky.(1967).
- (8) 刘建民、杨汝栋、马泰儒, 高等学校化学学报, **1**(2), 23 (1980).
- (9) Sievers, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**(22), 5254 (1965).
- (10) Sievers, R. E., *Inorg. Chem.*, **6**, 1105 (1967).

**STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE SOLID
COMPLEX COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS WITH
1-PHENYL-3-METHYL-4-HEPTAFLURBUTYRYL-PYRAZOLONE-5
AND 1,10-PHENANTHROLINE**

Dong Wenji Li Xiaojing Wan Yanhui Niu Wanyang Yang Rudong

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The fifteen volatile complexes of rare earth elements (except Pm) with 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-pyrazolone-5 (PMHFP) and 1,10-phenanthroline (phen) have been prepared in the ethanol solution and characterized by elemental analysis; IR and UV spectra, Volatility and thermal stability of the complexes have been studied by thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA). The volatilities of the complexes as the ionic radius of rare earth decrease, with yttrium occupying a place near Nd.

Keywords: 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-pyrazolone-5
1,10-phenanthroline rare earth complex