

希土离子单硫代二苯甲酰甲烷配合物 的合成及性质研究

陈伯涛 谷云驹

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

本文合成了单硫代二苯甲酰甲烷(HTDBM)和三价希土离子及路易斯碱(Q)的 $\text{Ln}(\text{TDBM})_3\text{QH}$ 型配合物(Ln =除 Ce 外的 La~Lu, Q =二乙基胺)。测定了它们的摩尔电导值、红外光谱, 可见-紫外光谱, 核磁共振谱。观察到配合物是通过硫原子、氧原子同时与 Ln^{3+} 离子配位, $\text{Ln}-\text{O}$ 键强于 $\text{Ln}-\text{S}$ 键。在 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 离子的该类配合物的可见吸收光谱中发现超灵敏跃迁现象。讨论了题述配合物作为核磁共振化学位移试剂的可能性。

关键词: 希土配合物 超灵敏跃迁 $\text{Ln}-\text{S}$ 键 核磁位移试剂

尽管希土 β 二酮配合物已有非常广泛的研究, 但单硫代 β 二酮希土配合物的合成及性质研究至今鲜见报道⁽¹⁾。作为配位原子硫与希土离子之间应有一定亲合力⁽²⁾, 合成单硫代 β 二酮的希土配合物完全可能, 且可进一步讨论它们作为核磁位移试剂等材料的可能性。本文工作目的就在于此点。

实 验 部 分

一. HTDBM 的合成

过去文献报道认为制得较纯 HTDBM 较难, 产品中常含有双硫代物或二聚体。我们参照并改进了 Chaston 等的方法^(3,4), 制得较纯的 HTDBM。欲制较纯 HTDBM 单体的关键是改用无水乙醇为溶剂; 在保证充分冷却 (-10°C 以下) 条件下, 依次通入绝对干燥的氯化氢 (保证酸性环境) 和硫化氢, 以利硫取代 β 二酮中的氧原子; 作为原料的含氧 β 二酮的浓度不宜太高为佳, 否则不易取代, 易生二聚物; 藉助醋酸铅来纯化 HTDBM 就是关键步骤, 尤应注意。制得的红色 HTDBM 固体, 熔点为 69°C , 元素分析为 $\text{C}\% 75.38$ (理论值 75.00), $\text{H}\% 4.97$ (5.001), IR 谱及 NMR 谱均与文献报道⁽³⁾ 一致。

二. 配合物的合成及组成分析

按摩尔比 $(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{HTDBM}:(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}=1:5:4.2)$ 投料。称取 1 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 溶于 3 ml 原甲酸三乙酯中, 加入 1 ml 无水乙醇, 回流 5 小时, 以脱水。另取一锥形瓶, 量取 10 ml 原甲酸三乙酯, 15 ml 无水乙醇, 滴入投料量的二乙胺。微热上述两溶液, 在不高于 50°C 温度下放置约 10 小时。待脱水完毕, 称取经真空干燥的 HTDBM, 加至滴有二乙胺的锥形瓶中, 搅拌, 加热 (不超过 50°C), 使其全部溶解, 溶液呈深红色。将回流过的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 溶液在搅拌下逐滴加至配体溶液中, 得桔黄色沉淀, 抽滤, 干燥。元素分

本文于1988年9月8日收到。

国家自然科学基金资助项目。

析及金属、水含量结果表明这类配合物组成确为 $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ 。

三. 摩尔电导测定

利用 DDS-11 型电导仪测定题述配合物的摩尔电导。在 CCl_4 中的摩尔电导几乎接近于零。在丙酮中为 $61 \sim 65 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}(22^\circ\text{C})$; 在 DMF 中为 $30 \sim 35 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}(22^\circ\text{C})$ 。可知该类配合物在以上各种溶剂中均以分子状态存在⁽⁵⁾。

结 果 与 讨 论

一. 红外光谱分析

在日立 260~50 型光栅红外分光光度计上测得 IR 数据, 主要吸收带及归属列于表 1 中。自由配体 HTDBM 在 1590cm^{-1} 以上没有吸收, 而配合物在 2990cm^{-1} , 3450cm^{-1} 处均有吸收, 这正是二乙胺的特征吸收, 说明 $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ 型配合物生成。从自由配体到配合物, C—O 及 C—S 的伸缩振动频率均向低频发生移动。前者由 1558cm^{-1} 移至 1540cm^{-1} 左右; 后者从 1272cm^{-1} 移至 1262cm^{-1} 左右。同时, 在 515cm^{-1} 左右发现自由配体所没有的中等强度的吸收带, 为 Ln—O 键的吸收; 在 360cm^{-1} 处出现 Ln—S 键的吸收。由此证明配合物是通过硫原子和氧原子, 同时与稀土离子配位而形成的。从配位原子与金属离子之间键愈强, 其伸缩振动频率向低频方向移动的数值更大来看可知题述配合物中 Ln—O 键强于 Ln—S 键。

表 1 部分 $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ 配合物的 IR 吸收及归属(cm^{-1})

Table 1 IR Spectra Data of $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$

ligand and coord. comps.	aromatic ring $\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	aromatic ring $\nu_{\text{C}-\text{C}}$	aromatic ring $\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	$\nu_{\text{Ln}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Ln}-\text{S}}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	
								$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}}$
HTDBM	1589 s	1558 s	1489 m	1400 m	1272 m				
La(TDBM) ₄ QH	1590 s	1540 s	1500 s	1478 vs	1262 s	518 m	362 w	2990 w	3450 w.br.
Eu(TDBM) ₄ QH	1590 s	1538 s	1500 s	1470 vs	1262 s	508 m	363 w	2990 w	3450 w.br.
Gd(TDBM) ₄ QH	1590 s	1540 s	1500 s	1478 vs	1263 s	516 m	363 w	2990 w	3450 w.br.
Tb(TDBM) ₄ QH	1590 s	1540 s	1500 s	1478 vs	1262 s	517 m	360 w	2990 w	3450 w.br.
Yb(TDBM) ₄ QH	1590 s	1530 s	1500 s	1478 vs	1262 s	518 m	365 w	2990 w	3450 w.br.

二 可见紫外光谱分析

UV-250 型分光光度计上拍摄的配体及部分配合物的可见—紫外吸收数据及归属列于表 2。谱中 264nm 处的吸收为共轭体系中苯环的吸收峰。与 HDBM 只有一个 K 带不同, HTDBM 有两个 K 带, 这是由于共轭体系中存在 C—S 基团的缘故。其中 326nm 处的吸收, 在 HDBM 中也观察到⁽⁶⁾。此为共轭体系中与 C—O 基相关的吸收; 而 410nm 处则为共轭体系中与 C—S 相关的吸收。配合物的摩尔消光系数大大增加, 表明形成比 HTDBM 更大的共轭体系, 也证明新螯合物的形成。

表 2 部分 $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ 的可见—紫外吸收Table 2 Visible-UV Spectra of Part of the Coordination Compounds $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$

coordination compounds	C—S($\pi \rightarrow \pi^*$)		C—O($\pi \rightarrow \pi^*$)		benzene ring ($\pi \rightarrow \pi^*$)	
	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
$\text{La}(\text{TDBM})_4\text{QH}$	412	75805	327	53639	264	42000
$\text{Nd}(\text{TDBM})_4\text{QH}$	410	91055	327	61555	262	61167
$\text{Gd}(\text{TDBM})_4\text{QH}$	410	83139	328	58778	263	44639
$\text{Ho}(\text{TDBM})_4\text{QH}$	412	78833	327	57111	263	44639
$\text{Yb}(\text{TDBM})_4\text{QH}$	412	82722	326	58389	264	53139
$\text{Lu}(\text{TDBM})_4\text{QH}$	411	80194	327	55194	264	41694

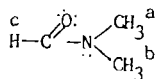
在可见吸收光谱中发现 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 离子的配合物中有超灵敏跃迁现象。根据 R.Reisfeld^[7] 等的粗略公式 $P = 9.20 \times 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{max}} \delta$ (其中 ϵ_{max} 为吸收带最大吸收处的摩尔消光系数, δ 为谱带单侧半宽), 计算出相应配合物的振子强度, 见表 3。从表中数据可见配合物中 Ln^{3+} 离子的 P 值均约为 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 中 Ln^{3+} 离子相应 P 值的四倍。

表 3 部分 Ln^{3+} 离子配合物超灵敏跃迁振子强度Table 3 Oscillator Strength of Hypersensitive Transition of Ln^{3+} Coordination Compounds

ions	$\text{Ln}(\text{TDBM})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]\text{H}$		$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	$S'L'J'$	$P \times 10^6$	in acetone
Pr^{3+}	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$	21.58	5.37
Nd^{3+}	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	91.69	24.89
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	79.82	
Er^{3+}	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	81.23	19.68

三. 核磁共振谱分析

参考徐广智等的工作^[8], 以 N, N 二甲基甲酰胺作底物, 在 PMX 60SI 核磁共振谱仪上测了 $\text{Eu}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ 、 $\text{Pr}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ 等配合物作为位移试剂的诱导位移数据(表 4), 并与 $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{QH}$ 、 $\text{Pr}(\text{TTA})_4\text{QH}$ 配合物作为位移试剂的数据^[8] 做了比较。从表中数据可知 Ha, Hb, Hc 均发生诱导化学位移, 以 Hc 的诱导位移值最大。实践中正是由于这种诱导位移的差别易使化学环境相近的质子具有不同的化学位移而得到分离。由于酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的质子化优于相对的 $\text{N}-$ (孤对电子对的离域程度较 $\text{C}=\text{O}$ 为高), 配合物主要通过氧上的孤电子



作用, 因之, 两个甲基的诱导位移略有差别, CHO 上的质子有更大的诱导位移。

表4 单硫代二苯甲酰甲烷希土配合物对二甲基甲酰胺的诱导化学位移

Table 4 Induced Chemical Shifts of DMF under Initiation of $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$

coordination compounds	$\Delta\delta_a^*$	$\Delta\delta_b$	$\Delta\delta_c$	N	$\Delta\delta_a$	$\Delta\delta_b$	$\Delta\delta_c$	N	coordination compounds
$\text{Eu}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ $\text{Q} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$	0.17	0.06	0.18	0.0186	-0.34	-0.41	-0.83	0.0352	$\text{Pr}(\text{TDBM})_4\text{QH}$
	0.19	0.08	0.31	0.0299	-0.42	-0.46	-0.92	0.0436	
	0.23	0.22	0.46	0.0461	-0.48	-0.49	-0.95	0.0461	
	0.28	0.24	0.70	0.0756	-0.52	-0.59	-1.16	0.0827	
	0.30	0.32	0.73	0.0780	-0.64	-0.70	-1.22	0.0901	
	0.35	0.34	0.75	0.0843	-0.80	-0.76	-1.30	0.1025	
$\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{QH}^{(8)}$ $\text{Q} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0.07	0.04	0.10	0.0098	-0.20	-0.15	-0.45	0.0094	$\text{Pr}(\text{TTA})_4\text{QH}$
	0.19	0.09	0.26	0.0193	-0.18	-0.14	-0.37	0.0078	
	0.34	0.18	0.51	0.0331	-0.13	-0.10	-0.27	0.0053	

$$* \quad \Delta\delta = \delta_{\text{coordination}}^{\text{DMF}} - \delta_{\text{pure}}^{\text{DMF}} \quad \text{N} = n(\text{shift reagent}) / n(\text{DMF})$$

从表4数值可知在不同的N值下,在Eu-TTA的三元配合物和Eu-TDBM三元配合物引起的诱导位移相差不大,而Pr-TDBM三元配合物比相应的以TTA为配体的诱导位移要大得多,同时可看出由于TDBM的希土配合物良好的溶解性,其N值可达较大的数值。利用表4数据可知Eu(TDBM)₄QH配合物作为位移试剂时,随着配合物对底物比率(N值)的增加,诱导位移一般都增大。当N值不大时,随N值增大,Δδ值迅速增大;当N值较大时,再增大配合物比例,Δδ值增大逐渐变缓,表明TDBM的希土三元配合物确可用作核磁共振的位移试剂,具有以下优点:(1)单硫代β二酮的希土配合物在有机溶剂中较不含硫β二酮的配合物有

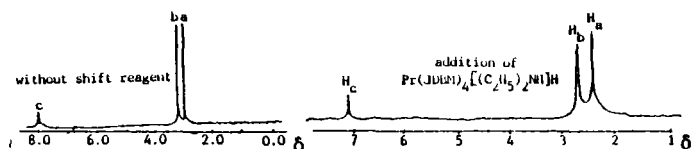


图1 二甲基甲酰胺产生诱导位移后的NMR图

Fig.1 NMR-Spectra of DMF under initiation of $\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$

较大溶解度;(2)产生诱导位移后,产物的吸收带基本不增宽(图1),是良好位移试剂的条件之一⁽⁹⁾; (3)不易吸水、较易制备。

参 考 文 献

- (1) Cox, M. et al., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 29(1971).
- (2) Dutt, N.K. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1435(1969).
- (3) Chaston, S.H. et al., *Austral. J. Chem.*, 18, 673(1965).
- (4) Livingstone, S.E., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 59(1971).
- (5) Gcary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81(1971).
- (6) 窦士琦等, 科学通报, 18, 1151(1984).
- (7) Reisfeld, R. et al., *Lasser and Excited State of Rare Earth*, Springer-Verlag (1971).
- (8) 徐广智等, 科学通报, 474(1981).
- (9) Burgett, C.A., *J. Magn. Resonance*, 8, 87(1972).

**STUDY ON THE SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF MONOTHIODIBENZOYL-
METHANE CHELATES OF LANTHANIDES**

Chen Botao Gu Yunli

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

$\text{Ln}(\text{TDBM})_4\text{QH}$ (where $\text{Ln} = \text{La-Lu}$, except Ce ; $\text{Q} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) chelates have been prepared. The elemental analysis, molar conductivities, IR-spectra, electronic spectra and NMR-spectra have been investigated. The lanthanide ions are coordinated through S atom and O atom. The Ln-O bond is stronger than Ln-S, which is proved by IR-spectra. The phenomena of hypersensitivity arising from Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} coordination compounds in acetone also have been studied. Possibility of use for NMR-chemical shift reagent have been confirmed.

Keywords: lanthanide complex hypersensitized transition Ln-S bond
NMR-chemical shift reagent