

# 苯基氧肟酸、正辛基氧肟酸与希土配合物的制备和性质

马 恩 新

(中国纺织大学纺化系, 上海 200051)

黄永明 蒋 倩 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海 200433)

在乙醇-水混合溶液中, 采用沉淀法制得了三十个苯基氧肟酸、正辛基氧肟酸与除铈以外的镧系元素及钇的配合物。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、质谱和差热热重分析研究了它们的组成和性质。它们的组成可分别确定为:  $M(C_6H_5C(O)NHO)_3$  和  $M(n-C_7H_{15}C(O)NHO)_3$ ; 光谱研究说明配体失去羟基质子后与希土离子形成了 O、O 五元螯合物, 质谱和差热热重分析进一步说明螯合环在质子轰击与加热至 220℃ 时均不易断裂, 非常稳定。

关键词: 希土 配合物 苯基氧肟酸 正辛基氧肟酸

希土配合物的研究不仅对提供新的希土材料具有重要意义, 而且对希土化学的发展起着推动作用。本文旨在选用价廉易得、作用特殊的配体, 研究希土配合物的制备和性质。

N-苯甲酰苯羟胺(BPHA),  $C_6H_5C(O)N(OH)C_6H_5$  是常用的螯合剂, 但是结构类似的羧酸羟胺(又称氧肟酸、异羟肟酸),  $R \cdot CONHOH$  近年来才有较广泛的研究和应用, 因为其合成的原料之一, 羟胺的工业生产方法在七十年代才得到解决<sup>(1)</sup>。除氧肟酸与金属离子的螯合作用<sup>(2)</sup>外, 氧肟酸的生物作用<sup>(3)</sup>、在有机合成中的催化作用<sup>(4)</sup>和作为希土等矿物的捕收剂<sup>(5)</sup>等也都受到了人们的重视。

关于氧肟酸与金属配合物的研究, 文献报导主要是三价铁的配合物<sup>(3)</sup>。本文作者之一最近研究了钨酰配合物<sup>(6)</sup>, 并测定了它的晶体结构。Agrawal 等<sup>(7, 8)</sup>早期曾报导了希土的氧肟酸配合物, 但限于 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm 的苯基氧肟酸配合物的红外光谱和紫外光谱。为了对希土氧肟酸配合物的性质作深入的了解, 本文采用沉淀法制得了三十个苯基氧肟酸(BHA)以及正辛基氧肟酸(OHA)与除铈以外的镧系元素和钇的配合物, 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、质谱和差热热重分析, 研究了配合物的组成和性质, 讨论了氧肟酸与希土离子的配位情况。

## 实 验 部 分

### 一. 试剂

苯基氧肟酸的合成按文献[9]方法,先用苯甲酸乙酯与新鲜制备的羟肟的甲醇溶液在氢氧化钾存在下制得苯基氧肟酸钾盐,然后用稀乙酸溶液置换出苯基氧肟酸,经乙醇重结晶得纯品,熔点 126-128℃。

正辛基氧肟酸的合成参考文献[10]的方法,在盐酸羟胺及碳酸氢钠的乙醇溶液中,在搅拌下滴加新鲜蒸馏过的正辛基酰氯,保持反应混合物于 0℃,滴加完毕后继续反应 30 分钟,过滤出固体物,母液经浓缩至干,残渣用乙醇重结晶两次,得纯正辛基氧肟酸,熔点 79-81℃。

稀土硝酸盐用纯度大于 99.5% 或 SP 级的稀土氧化物以硝酸溶液反复溶解和蒸干制得,其他试剂均为分析纯。

## 二. 配合物的制备

在不断搅拌的 0.05mol/l 稀土硝酸盐的水溶液中,滴加三倍量的相同浓度氧肟酸乙醇溶液,然后再滴加 1:1  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液,直到沉淀完全;将沉淀抽气过滤,用 50% 乙醇水溶液洗涤至无  $\text{NO}_3^-$ ,然后于 100-105℃ 烘干。

## 三. 分析测试

配合物中的稀土含量采用 EDTA 滴定法测定,除铈配合物外均用 DMF 作溶剂;铈配合物则先用稀硫酸溶解,调节 pH 至 6 左右后测定。

红外光谱:Perkin-Elmer 983G 型红外分光光度计,以石蜡油法测定;紫外光谱:Hitachi 557 型分光光度计;质谱: Finnigan 4021 型质谱仪;差热热重分析:LCT2 型高温差热分析仪。

# 结 果 和 讨 论

## 一. 苯基氧肟酸、正辛基氧肟酸与稀土配合物的组成

由沉淀法制得了三十个苯基氧肟酸、正辛基氧肟酸与除钽以外的镧系元素及钇的配合物,均为不溶于水、乙醇的带有与稀土离子同样颜色的固体,不易吸潮,质地较硬。配合物的元素分析结果列于表 1,实验值与  $\text{ML}_3$  型配合物的计算值相符。

配合物红外光谱中配体原有的尖锐羟基峰( $3255\text{cm}^{-1}$ )消失,也不出现其他  $\text{H}_2\text{O}$  的吸水峰。配合物的差热热重分析说明在 180℃ 以下无物质分解。由这些结果推断苯基氧肟酸、正辛基氧肟酸与三价稀土离子形成配合物时,去掉羟基中的质子,形成组成比稀土:配体=1:3 的配合物。

## 二. 红外光谱

测定了配体和所制备的三十个配合物的红外光谱,主要特征吸收频率列于表 1。与氧肟酸配体本身比较,除配体原有的羟基峰消失外, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  的特征吸收  $1648\text{cm}^{-1}$ (BHA),  $1663\text{cm}^{-1}$ (OHA)分别降低至  $1604-1611\text{cm}^{-1}$ (BHA 配合物)和  $1604-1607\text{cm}^{-1}$ (OHA 配合物),这是由于配位后形成了  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{M}$ ,使  $\text{C}=\text{O}$  键有所削弱的缘故。BHA 中由于苯环的共轭作用,使其  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  低于 OHA, BHA 与金属离子配位后的  $\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}=37-44\text{cm}^{-1}$  也低于 OHA 的  $\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}=56-59\text{cm}^{-1}$ 。这说明 BHA 中  $\text{C}=\text{O}$  上氧原子的电荷密度低于 OHA,并且与稀土离子的配位能力也低于 OHA。Agrawal 等<sup>[8]</sup> 早期报道的 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm 的 BHA 配合物的  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  分别为 1592、1598、1595、1599 和  $1596\text{cm}^{-1}$ ,数据跳动大于本文。

配合物中的  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$  略有升高,从  $1305\text{cm}^{-1}$  位移到  $1308-1310\text{cm}^{-1}$ (BHA),  $1291\text{cm}^{-1}$  位移

到 1300-1304cm<sup>-1</sup>(OHA), 这可能因为电子偏离羰基而使 C-N 键的电荷密度增大,  $\nu_{N-O}$  在 NOH 失去质子与稀土离子配位后均有升高, 特别是苯基羟肟酸与稀土离子配位后,  $\nu_{N-O}$  从 899cm<sup>-1</sup> 升高到 912-920cm<sup>-1</sup>, 这种升高随镧系元素的原子序数而递增.

表 1 苯基羟肟酸、正辛基羟肟酸与稀土配合物的元素分析和红外光谱特征吸收

Table 1 Elemental Analysis Data and IR Absorption of Rare Earth Coordination Compounds with Benzohydroxamic Acid (BHA) and Octahydroxamic Acid (OHA)

RE	calcd.*				found				$\nu_{C=O}, cm^{-1}$	$\nu_{C-N}, cm^{-1}$	$\nu_{N-O}, cm^{-1}$
	RE%	C%	H%	N%	RE%	C%	H%	N%			
coord. compd. of RE with BHA											
La	25.38	46.08	3.32	7.68	24.91	46.01	3.18	7.57	1607	1308	912
Ce	25.54	45.98	3.31	7.65	25.20	45.58	3.43	7.70	1604	1309	913
Pr	25.65	45.91	3.30	7.65	25.77	45.72	3.21	7.72	1606	1308	913
Nd	26.09	45.64	3.28	7.61	26.33	45.31	3.10	7.68	1606	1308	913
Sm	26.91	45.13	3.25	7.52	26.37	45.02	3.05	7.38	1605	1310	914
Eu	27.12	45.00	3.24	7.50	26.61	44.81	3.12	7.30	1605	1309	915
Gd	27.81	44.58	3.21	7.43	27.62	44.39	3.18	7.40	1606	1310	916
Tb	28.01	44.46	3.20	7.41	27.69	44.31	3.15	7.28	1606	1309	917
Dy	28.46	44.18	3.18	7.36	28.20	44.03	3.09	7.30	1605	1310	917
Ho	28.76	43.99	3.16	7.33	28.64	43.77	3.07	7.15	1603	1310	918
Er	29.06	43.81	3.15	7.30	28.86	43.69	3.08	7.18	1605	1308	918
Tm	29.26	43.69	3.14	7.28	29.31	43.48	3.16	7.09	1605	1309	920
Yb	29.76	43.38	3.12	7.23	29.71	43.25	3.09	7.07	1605	1309	919
Lu	30.00	43.23	3.11	7.20	29.57	43.11	3.01	7.01	1605	1309	919
Y	17.88	50.71	3.65	8.45	17.92	50.33	3.18	8.37	1607	1301	918
coord. compd. of RE with OHA											
La	22.64	47.00	7.83	6.85	22.37	46.98	7.83	6.65	1604	1301	985
Ce	22.79	46.88	7.87	6.84	22.32	46.53	7.66	6.81	1604	1301	987
Pr	22.89	46.83	7.86	6.83	22.75	46.33	7.52	6.71	1604	1301	988
Nd	23.30	46.58	7.82	6.79	22.85	46.36	7.50	6.60	1605	1302	988
Sm	24.06	46.11	7.74	6.72	23.75	46.13	7.61	6.66	1605	1304	990
Eu	24.26	46.00	7.72	6.70	24.24	45.42	7.40	6.92	1607	1306	992
Gd	24.89	45.61	7.66	6.65	24.30	45.79	7.63	6.47	1605	1308	998
Tb	25.08	45.50	7.64	6.63	24.71	45.15	7.42	6.83	1606	1306	992
Dy	25.50	45.24	7.59	6.60	25.07	45.09	7.56	6.83	1604	1304	997
Ho	25.78	45.07	7.57	6.57	25.69	44.86	7.74	6.79	1606	1303	998
Er	26.06	44.90	7.53	6.54	25.96	44.70	7.37	6.82	1611	1303	1000
Tm	26.25	44.79	7.52	6.53	26.35	44.53	7.41	6.77	1607	1302	999
Yb	26.71	44.51	7.47	6.49	26.23	44.17	7.13	6.22	1611	1300	999
Lu	26.94	44.37	7.45	6.47	26.32	44.08	7.15	6.68	1607	1300	1000
Y	15.78	51.15	8.59	7.46	15.32	50.85	8.61	7.18	1606	1300	1000
ligand											
BHA	/	61.30	5.15	10.22	/	61.19	5.07	10.25	1648	1307	899
OHA	/	60.39	10.76	8.80	/	60.39	10.51	8.90	1663	1291	970

\* calculated value for the formula of ML<sub>3</sub>

### 三. 紫外光谱

测定了 BHA、OHA 及它们与镧配合物的紫外光谱。OHA 中的 C=O 由于在 N 上的孤对电子对共轭, 其  $\pi \rightarrow \pi^*$  可达到 205nm, 与镧形成配合物后红移到 220nm, 并且吸收增强。BHA 在 210-232nm 间有较宽的吸收, 这可能是芳香基  $\pi \rightarrow \pi^*$  吸收带 II、III 重合在一起; 与镧的配合物在 270nm 处出现一个新吸收峰, 这种红移也是金属配合物的特征, 该数值与文献

[8]的数值 265nm 接近。

#### 四. 质谱

测定了 BHA、OHA 及它们与镨配合物的质谱。稀土离子在此质谱条件下不挥发,在配合物的质谱中也只出现配体的分子离子峰和配体分子的碎片峰,所得结果列于表 2。

在 BHA 的质谱中,强度最大的为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$  碎片,其次是  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  和分子离子峰 (M+1),这说明断裂易发生在 C-N 键上;在 BHA-Pr 配合物中,强度最大的是  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ,其次是  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^+$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$ ,而 BHA 的分子离子峰 (M+1) 的强度小于 5%。这说明配合物中配体的断裂方式由于与稀土离子形成较强的螯合环后,在 C-N 键上的断裂较难发生,同时整个配体分子不易形成分子离子峰,而是在不破坏螯合环的情况下发生苯基取代基的断裂。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^+$  的出现也是由于有较多的苯环断裂开来,相互碰撞的机会增多而形成。在 OHA 的质谱中分子离子峰 (M+1) 为主峰,而在 OHA-Pr 配合物中强度仅为 8%,这也说明了配合物中较强螯合环的形成使断裂易发生在取代基上。

表 2 苯基羟肟酸、正辛基羟肟酸及它们镨配合物的质谱

Table 2 MS Data of Benzohydroxamic Acid (BHA), Octahydroxamic Acid (OHA) and Their Coordination Compounds with Pr

BHA		BHA-Pr coord. compd.		OHA		OHA-Pr coord compd.		
m/e	fragment	int	m/e	fragment	int	m/e	fragment	int
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$	100.0	77	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	100.0	160	M+1	100.0
77	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	88.55	93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^+$	72.08	128	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}\equiv\text{O}^+$	64.57
138	M+1	37.15	105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$	67.83	58	$\text{C}\equiv\text{NHOH}^+$	62.74
94	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^+\text{H}$	5.37	138	M+1	4.45	160	M+1	8.03

#### 五. 差热热重分析

测定了 BHA 的镧、镨、钕和铈配合物的差热热重分析,它们开始分解的温度分别为 190、220、220 和 215℃,说明配合物中无水分子存在。在 BHA-La 配合物的差热热重曲线中,于 190、290 和 450℃ 处分别有一个放热峰,这显然是有机配体的热分解引起,第一个和第二个放热完全后的失重分别为 15% 和 45%。按  $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_3$  分子失去一个和三个  $\text{C}_6\text{H}_5$  的计算值,其失重分别为 14.4% 和 42.8%。因此可认为由于跟稀土离子形成较强的螯合环后,热分解亦易先失去苯环,而保留 C-N 键,这跟质子轰击下断裂的情况相似。在 725℃ 分解完毕,残重为 32%,与残重组按  $\text{La}_2\text{O}_3$  的计算值 29.8% 接近。

羟肟酸在形成金属配合物时可以通过羟酰胺,  $\text{RC}(\text{O})\text{NHOH}$  或者羟肟,  $\text{RC}(\text{OH})=\text{NOH}$  的形式与金属离子配位。本文结果表明,苯基羟肟酸、正辛基羟肟酸与稀土离子是通过羟酰胺的形式配位,并且形成了能力很强的 O、O 配位五节环,  $\begin{matrix} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{O} \end{matrix} > \text{M}^3+$ 。由于这类稀土羟肟酸配合物制备简便,组成恒定,不易吸潮,热分解温度较高,因此可提供作为新的稀土应用材料研究之用。

## 参 考 文 献

- (1) 顾翼东, 宋沅, 重有色冶炼, 3, 32 (1979).
- (2) Baroncelli, F., Grossi, G., Com. Naz. Energ. Nucl. RT / CHI (70)26,27pp. (1970).
- (3) Horst Kehl (ed.), Chemistry and Biochemistry of Hydroxamic Acid, Karger, New York, (1982).
- (4) Winston, A., Polym. News, 106, (1984).
- (5) 刘邦南, 螯合浮选剂, 冶金工业出版社, 第109页, (1982).
- (6) 陈民勤, 崔美芳, 顾翼东, 复旦学报 (自然科学版), 24, 259 (1985).
- (7) Bhatt, K., Agrawal, Y.K., Synth. Inorg. Met-Org. Chem., 2, 175 (1972).
- (8) Agrawal, Y. K., Shukla, J. P., J. Indian Chem. Soc., 51, 373 (1974).
- (9) Blatt, A. H., Organic Syntheses (7th ed.) Coll.,(2), 67-68 (1955).
- (10) Jones, L. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 43, 2446 (1921).

**PREPARATION AND PROPERTIES OF RARE EARTHS  
COORDINATION COMPOUNDS WITH BENZOHYDROXAMIC  
ACID AND OCTAHYDROXAMIC ACID**

Ma Enxin

(Department of Textile Chemistry, China Textile University, Shanghai 200051)

Huang Yongming    Jiang Qian    Gu Yidong

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Thirty coordination compounds of lanthanides (except promethium) and yttrium with benzohydroxamic acid (BHA),  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHOH$  and  $n$ -octahydroxamic acid (OHA),  $n-C_8H_{17}CO \cdot NHOH$  have been prepared by precipitation in ethanol-water mixture. By means of elemental analysis IR, UV, MS spectra as well as DT-TG analysis, the compositions and properties of these coordination compounds have been identified and characterized. They can be formulated as  $M[C_6H_5C(O)NHO]_3$  (for BHA) and  $M[C_7H_{13}C(O)NHO]_3$  (for OHA). The formation of O, O pentacyclic chelates of rare earths with ligands after dissociating a proton of hydroxyl has been established by the spectra data. By means of the MS and DT-TG studies, it has been shown that the stable chelating ring would not be broken under both the proton bombarding and heating at 220°C.

**Keywords:** rare earth coordination compound benzohydroxamic acid  
octahydroxamic acid