

1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基乙醛酸 希土配合物的合成及性质研究

邢雅成 魏 涛 李小静 闫 兰* 杨汝栋

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文采用电导、pH 滴定法研究了乙醇-水溶液中希土与 1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基乙醛酸 (简称 H_2A) 的配位反应。合成了 15 种新的希土固态配合物。通过元素分析、化学分析、水份分析确定了配合物的化学组成为 $RE(HA)_3 \cdot nH_2O$ ($RE = Ce, Pr, Sm, Tm, Lu, n = 1$; $RE = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y, n = 1-2$)。并对配合物的红外光谱、核磁共振谱、热稳定性、紫外光谱、溶解性及摩尔电导进行了测定。

关键词: 1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基乙醛酸 希土 配合物

酰代吡唑酮类化合物及其衍生物具有多个可供与金属离子配位的氧原子, 是一类优良金属离子萃取剂和螯合剂。人们对此类化合物与金属离子的萃取^[1,2], 配合物的合成及性质^[3,4]等方面的研究发现, 1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基乙醛酸 (简称 H_2A) 也是一种酰代吡唑酮类多齿螯合剂, 它具有四个可供配位的氧原子。自从 Wislicenus^[5] 合成此类配合物以来, 有关此类化合物与希土离子的配位作用未见报导。为了寻找新的螯合萃取剂, 了解它与希土离子的作用情况, 我们采用电导、pH 滴定法研究了乙醇-水溶液中希土离子与 1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基乙醛酸的配位作用。在不同条件下, 有可能与希土离子形成单核、多核及杂多核配合物, 对研究金属离子间的相互作用、分子结构、能量传递、电子转移、催化活性等方面将具有一定作用。为此, 我们合成了 1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基乙醛酸希土配合物, 并对其结构和性质进行了表征。

实 验 部 分

一. 仪器与试剂

1106 型元素分析仪(意大利), FT-170SX 红外光谱仪 (美国), FA-80A 核磁共振仪 (日本), UV-730 紫外可见分光光度计, PCT-2 型示差精密热天平, CA-02 型微量水份仪 (日本)。

希土氧化物, 纯度 99.95% (上海跃龙化工厂), H_2A 按文献^[5]方法合成。

二. 电导、pH 滴定

取一定量的 H_2A , 加碱使其完全中和, 溶于乙醇-水溶液中 ($pH = 7.5 \sim 8.0$), 在搅拌

本文于1991年12月2日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

下, 用已知浓度的金属离子的乙醇溶液滴定, 同时测定电导值(λ)和 pH 值。然后以 λ 和 pH 对金属离子浓度作图, 以确定配合物的组成。

三. 配合物的合成方法

称取一定量的配体 (H_2A) 溶于适量乙醇中, 以 NaOH 溶液中和配体 H_2A , pH = 3~4, 使之以 $NaHA$ 形式存在, 按摩尔比为 $H_2A:RE = 3:1$ 滴加硝酸希土并搅拌, 体系出现大量淡黄色沉淀, 加热回流, 沉淀溶解, 继续加热回流 2 小时, 溶液颜色变深, 蒸发溶剂至体系出现浑浊, 冷却有黄色沉淀析出。离心分离沉淀, 用蒸馏水洗涤至中性, P_2O_5 存在下真空干燥, 以 $CHCl_3$ -石油醚 (1:1) 重结晶, 真空干燥器中干燥至恒重, 产率大于 90%。

四. 配合物组成分析

配合物中 C、H、N 的含量用常规元素分析法确定。希土含量是将准确称量的配合物用混合酸 (HNO_3-HClO_4 1:1(V/V)) 加热分解后, 蒸发近干, 加水溶解, 以氨水调节 pH, 用二甲酚橙作指示剂, 以 EDTA 滴定测得。

配合物水份利用微量水份测定仪与热谱来确定。

结 果 与 讨 论

一. 电导、pH 滴定

用 $Pr(NO_3)_3$ 的乙醇溶液滴定配体二钠盐乙醇-水溶液。随着 Pr^{3+} 的加入, 体系颜色逐渐加深, 开始时 pH 值、电导值变化比较平稳, 当滴加到 Pr^{3+} 与配体 (H_2A) 的摩尔比为 1:3 和 1:1.5 时, pH 和电导曲线出现拐点, 如图 1 所示。此时的 pH 值分别为 3.5 和 6.5。这说明希土离子和配体可以生成 1:3 和 2:3 两种类型的配合物。

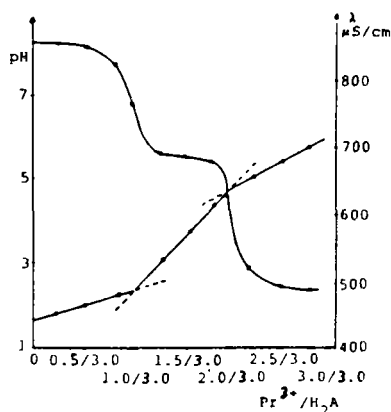


图 1 $Pr(NO_3)_3$ 滴定配体的电导、pH 曲线

Fig.1 Conductometric and pH curve of ligand titrated by $Pr(NO_3)_3$, $[H_2A] = 0.30\text{mmol}$, $[Pr^{3+}] = 5.0 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot l^{-1}$, $t = 25^\circ\text{C}$

二. 配合物的组成与性质

配合物的组成分析结果如表 1 所示。由元素分析、希土离子分析和水份分析结果可知, 十五种配合物的组成为 $RE(HA)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1-2$), 所有配合物均为黄色粉末, 易溶于甲醇、乙醇、丙酮和氯仿等, 微溶于水、石油醚和乙醚。所有配合物不含 Na^+ 、 NO_3^- 及其他离子, 在乙醇溶液中测得其摩尔电导值在 $360.5 \sim 420\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 之间, 说明此类配合物在乙醇溶液中表现出电解质性质, 且接近 1:3 的比例^[6]。

表 1 配合物元素分析数据及水含量(n)

Table 1 Elementary Analysis Data and Content of Water

complexes	N%	C%	H%	RE%	n
La(HA) ₃ · 2H ₂ O	10.06 (9.30)	47.80 (47.50)	3.56 (3.44)	15.15 (15.25)	1.9
Ce(HA) ₃ · H ₂ O	9.58 (9.40)	48.84 (48.37)	3.54 (3.28)	15.50 (15.68)	1.0
Pr(HA) ₃ · H ₂ O	9.54 (9.39)	48.73 (48.33)	3.49 (3.27)	16.30 (15.75)	1.0
Nd(HA) ₃ · 2H ₂ O	9.28 (9.18)	47.48 (47.20)	3.33 (3.42)	15.70 (15.75)	2.0
Sm(HA) ₃ · H ₂ O	9.45 (9.30)	47.71 (47.82)	3.43 (3.24)	16.20 (16.64)	1.1
Eu(HA) ₃ · 2H ₂ O	9.04 (9.10)	46.35 (46.70)	3.37 (3.39)	17.00 (16.45)	2.1
Gd(HA) ₃ · 2H ₂ O	8.94 (9.05)	46.23 (46.56)	3.27 (3.37)	16.80 (16.93)	1.9
Tb(HA) ₃ · 2H ₂ O	9.04 (9.03)	46.04 (46.46)	3.22 (3.36)	17.06 (17.08)	1.9
Dy(HA) ₃ · 2H ₂ O	8.95 (9.00)	46.18 (46.28)	3.23 (3.35)	16.90 (17.39)	2.0
Ho(HA) ₃ · 2H ₂ O	9.20 (8.97)	46.65 (46.20)	3.28 (3.34)	17.20 (17.61)	1.8
Er(HA) ₃ · 2H ₂ O	8.94 (8.95)	46.00 (46.05)	3.21 (3.33)	17.40 (17.81)	2.0
Tm(HA) ₃ · H ₂ O	9.25 (9.11)	47.33 (46.86)	3.28 (3.17)	18.21 (18.31)	1.2
Yb(HA) ₃ · 2H ₂ O	8.94 (8.90)	46.06 (45.86)	3.31 (3.31)	18.20 (18.32)	1.9
Lu(HA) ₃ · H ₂ O	9.26 (9.05)	46.82 (46.56)	3.23 (3.15)	18.80 (18.84)	1.0
Y(HA) ₃ · 2H ₂ O	9.78 (9.71)	50.27 (50.32)	3.48 (3.64)	10.21 (10.33)	2.0

calculated values are given in parentheses.

三. 紫外光谱

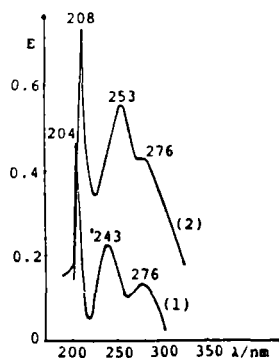
以乙醇作为溶剂和参比, 测定配体及配合物的紫外光谱, 见图 2。配合物的紫外光谱均十

图 2 配体及配合物的紫外光谱

Fig.2 Ultraviolet spectra of ligand and complex

(1) sodium salt of ligand,

(2) ethanol solution of Nd(HA)₃ · 2H₂O



分相似。与配体钠盐比较,紫外吸收峰形状相似,但各峰强度增大,这说明配合物的紫外吸收主要取决于配体。配合物的吸收峰(208, 253和276nm)与配体吸收峰位置(204, 243和276nm)相比较,峰位略有红移,这是形成配合物后,分子共轭程度增加,使紫外吸收发生红移。

四.红外光谱

表2 配体和配合物的红外吸收光谱

Table 2 IR Spectra Data of Ligand and Complexes

assignment	H ₂ A	NaHA	Pr(HA) ₃ · H ₂ O	Eu(HA) ₃ · 2H ₂ O	Yb(HA) ₃ · 2H ₂ O
νOH			3410m,b	3375m,b	3423m,b
νOH...O	2820m,b		2843w,b	2849w,b	2842w,b
νCOOH	1772m				
ν _{as} COO ⁻		1546s	1527s	1532s	1542s
ν _s COO ⁻		1405s	1419m	1416m	1415m
ΔνCOO ⁻		141	108	116	127m
δOCO		648m	657m	658m	652m
νLn-O			415w	416w	420w
			351w	358w	355w

十五种希土配合物的红外光谱均十分相似,但与自由配体的红外光谱比较,则存在着明显的差别。如表2所示出的配体和几种配合物的红外吸收光谱数据,自由配体在1772cm⁻¹的羧基特征吸收峰在形成配合物后消失,表明羧基参与了希土离子的配位,配体在2600~3000cm⁻¹处羧基与烯醇或羟基形成氢键的吸收峰,在形成配合物后,此峰仍然存在,说明配合物中仍存在着未配位的烯醇或羟基。配合物在1525~1545cm⁻¹和1415~1420cm⁻¹区间分别出现羧基的对称吸收峰和反对称吸收峰,ΔνCOO⁻均小于150cm⁻¹,说明羧基配位属于螯合型^[7]。

配合物中的RE-O键的伸展振动出现在415~420cm⁻¹和351~353cm⁻¹^[8]附近,3300和3500cm⁻¹处的宽吸收峰表明水分子的存在。

五.核磁共振谱-¹H NMR

溶剂为氘代氯仿,TMS作参比时,自由配体H₂A的甲基质子峰出现在2.35ppm,为一很强的单峰;苯环质子峰出现在7.30~7.76ppm,是多重峰。形成配合物后(以La(HA)₃ · H₂O ¹H NMR谱为例),分别在2.39ppm处出现单峰,在7.34~7.78ppm处出现多重峰。这与自由配体相比,基本不变。说明形成配合物后,希土离子对甲基质子和苯环上质子影响不大。在1.80ppm附近出现了烯醇式质子峰,说明烯醇未参与配位,而且该峰和4.00ppm处的质子峰均可被重水交换。配合物中甲基、苯基、烯醇和水的各质子峰积分高度之比为3:5.1:1:1.4(计算值为3:5:1:1.3),实验值与计算值相符合。

六.热稳定性

以Al₂O₃为参比,空气气氛中测定了配体及配合物的热谱,配体和配合物的热谱有明显区别。

配体的DTA曲线在236℃处出现一个吸热峰,TG曲线相应有明显的失重。配体在该湿度下发生熔化,并伴随分解;256℃以后,TG曲线又表现出失重,同时DTA曲线伴随着一系列吸热及放热峰;620℃以后,TG和DTA曲线趋于平稳,分解、氧化作用结束。

十五种希土配合物的热谱图比较相似,在此仅以Sm(HA)₃ · nH₂O为例,配合物DTA曲

线在 105℃ 时, 有一个小而缓慢的吸收峰, 同时 TG 曲线有一个较小的失重, 其失重量与配合物中含水量相当; DTA 曲线在 300℃ 之后, 出现多个放热峰, 同时, 配合物的 TG 曲线相应出现明显的失重; 674℃ 以后, DTA 和 TG 曲线趋于平稳, 配合物分解、氧化终止。

比较配合物和配体的热谱可以看出, 配合物没有固定熔点, 起始分解温度比配体起始温度高。这说明形成配合物后, 配体的热稳定性增加, 且配合物分解温度, 即热稳定性总趋势是随着稀土离子半径减小而增加。

根据配合物的元素分析, IR、UV、¹H NMR 的结果可以看出, 配体与稀土离子形成配合物时, 失去羧基上的质子, 与羧基上氧原子一起和稀土离子配位, 形成了比较稳定的螯合物。

参 考 文 献

- [1] Roy, Ajoy, Nag, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 331(1978).
- [2] 刘建民、杨汝栋、马太儒, 高等学校化学学报, **1**(2), 23(1980).
- [3] Okafor, E.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**(8), 1155(1980).
- [4] 杨汝栋、刘建民、杨新平, 稀土, **4**, 30(1981).
- [5] Wislicenus, W., Elnert, H., Kurtz, P., *Ber.*, **46**, 3395(1913).
- [6] Geary, W.J., *Coor. Chem. Rev.*, **7**(1), 81(1971).
- [7] Janowski, Andrzej, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 561(1980).
- [8] Iftikhar, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**(7), 2258(1982).

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF RARE EARTHS WITH (1'-PHENYL-3'-METHYL-5'-PYRAZOLONE-4'-) CARBONYL METHANOIC ACID

Xing Yacheng Wei Tao Li Xiaojing Yan Lan Yang Rudong
(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

This paper is a report on the preparation and properties of the complexes of rare earth with (1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4'-) carbonyl methanoic acid. Compounds with general formulas: RE(HA)₃ · nH₂O (RE = La, Ce(III), Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y. n = 1-2) were obtained and characterized by elemental analysis, chemical analysis, IR, electron spectra, DTA-TG and ¹H NMR. All fifteen complexes are soluble in alcohol, acetone, trichloromethane, etc., insoluble in water, benzene. In atmosphere, these complexes are stable at room temperature.

Keywords: (1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4'-) carbonyl methanoic acid
rare earth complex