

希土与三甘醇一二(2,2'-乙酰丙酮-4,4'-甲基) 苯基醚配合物的研究

赵翰华 单红军 王德粉 李继亮
(南京师范大学化学系, 南京 210024) (南京大学化学系, 南京 210093)

以合成的一种新化合物三甘醇一二(2,2'-乙酰丙酮-4,4'-甲基)苯基醚作配体, 在无水甲醇中合成了七种希土氯化物的配合物。确定其组成是 LnLCl (Ln : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd 和 Dy), L: 三甘醇一二(2,2'-乙酰丙酮-4,4'-甲基)苯基醚。由 IR、UV、TG-DTG 和 ^1H NMR 谱表征了配合物的性质, 讨论了它们的成键情况。

关键词: 希土配合物 乙酰丙酮 开链聚醚

开链聚醚由于其易合成、产率高、成本低、毒性小, 特别是与碱金属或碱土金属离子有较强的配位可调性, 因而具有广阔的应用前景。β-二酮与过渡元素离子配位能力较强, 用双(β-二酮)作配体, 可合成出双核或多核的功能基化合物。近年来, 化学家们把 β-二酮的结构引入到开链聚醚的两端, 设计和合成了一些新型配体, 它们都有十分诱人的性能^[1-4]。但是到目前为止, 合成出的双(β-二酮)开链聚醚还很少, 其配合物尚未见报道。本文以合成出的新化合物三甘醇一二(2,2'-乙酰丙酮-4,4'-甲基)苯基醚为配体, 在无水甲醇中合成了七种希土氯化物与该化合物的固体配合物, 分析了配合物的 IR、UV、TG-DTG 和 ^1H NMR 谱, 讨论了配合物的成键情况。

实 验 部 分

一、主要试剂

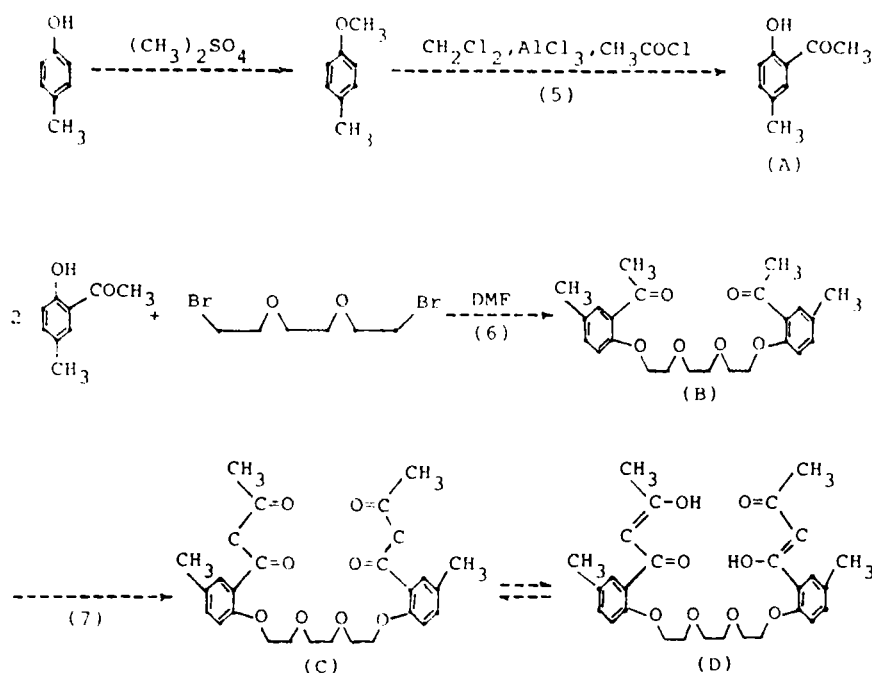
Ln_2O_3 , 99.99% (上海跃龙化工厂);
盐酸, A. R. (南京化学试剂厂);
无水甲醇, A. R. (南京化学试剂厂);
三甘醇一二(2,2'-乙酰丙酮-4,4'-甲基)苯基醚, (参考文献^[5-7]合成)。

二、测试方法和仪器

金属含量用 EDTA 配位滴定法, C.H 元素含量用 240C 型元素分析仪测定; 红外光谱用日本岛津 IR-440 型红外光谱仪, KBr 压片; 热重分析使用美国 Perkin-Elmer TGA7 型热分析仪; 紫外光谱用日本日立 U-3400 型分光光度计; ^1H NMR 用 FT-80A 型仪测定, 氘代二甲基亚砜为溶剂, TMS 为内标; 远红外光谱($400-100\text{cm}^{-1}$)用美国 Nicolet 170SX 型 IR 光谱仪测定。

三、配体的合成

参考文献[5]、[6]和[7], 按下列合成工艺路线进行:



上述化合物中 A 的熔点为 49.5–50.5℃, 收率为 92%; B 的熔点为 65–66℃, 收率为 85.4%; C 的熔点为 85–86℃, 收率为 83.3%; 以上化合物均经过重结晶提纯。化合物 C 是一种新的化合物, 表 1 列出其 EA、IR 和 Ms 数据。D 是 C 的烯醇式异构体(¹HNMR 数据参见本文“结果与讨论”).

表 1 化合物 C 的 EA、IR、和 Ms 数据

Table 1 EA, IR, and Ms Data of Compound (C)

EA	C%		67.33(67.47)			
found (calcd.)	H%		6.71 (6.87)			
IR	752	810	1044	1168	1256	1362
	1402	1455	1577	1618	1722	3139
Ms	552(M ⁺ +54)		498(M ⁺)		219	
	175(BP.)		150	135	105	

四、配合物的合成

将希土氧化物溶于盐酸, 在氮气气氛中油浴减压蒸发, 制得氯化希土晶体。

分别配制等物质的量的希土氯化物与配体的甲醇溶液, 在不断搅拌下, 将氯化希土的甲醇溶液滴加到配体溶液中, 加热回流 24 小时。减压蒸去部分溶剂, 所得粘状物用二氯甲烷加热固化, 固体产物真空抽滤后分别用乙醇和乙醚洗涤, 真空干燥。配合物易溶于 CH₂Cl₂, 可溶于 DMSO 和 DMF, 难溶于无水甲醇和无水乙醇, 但溶于热的无水甲醇和无水乙醇。

结 果 与 讨 论

一、配合物的组成

元素分析结果(表 2)表明, 该系列配合物与通式 LnLCl 符合较好, 仅有 Eu 的配合物个别实验值与计算值偏差稍大。摩尔电导测定结果显示该系列配合物在二甲基亚砜溶剂中是以中性分子存在的^[8]。

表 2 配合物的元素分析结果与摩尔电导值

Table 2 Elemental Analysis Data and Molar Conductance of Complexes

complexes	C%	H%	Ln%	molar
		found(calcd.)		conductance *
				($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
LaLCl	50.01(50.10)	4.62(4.81)	20.46(20.71)	7.83
CeLCl	49.98(50.01)	4.57(4.80)	20.89(20.85)	8.19
NdLCl	49.60(49.70)	4.54(4.77)	21.13(21.34)	8.30
SmLCl	49.07(49.26)	4.44(4.73)	22.08(22.04)	9.11
EuLCl	49.13(49.14)	4.42(4.72)	23.01(22.23)	6.24
GdLCl	48.72(48.77)	4.38(4.68)	22.69(22.82)	11.50
DyLCl	48.32(48.40)	4.31(4.65)	23.45(23.41)	10.97

* in DMSO and at room temperature

二、红外光谱

七种配合物的红外光谱基本相近, 但与自由配体的红外光谱相比, 则有明显的区别。将 Nd 的配合物的 IR 谱与自由配体的 IR 谱相比较(参见图 1), 自由配体在 3160cm^{-1} 处有一尖锐的吸收带, 可标识为配体烯醇式异构体的 OH 振动, 但在配合物的 IR 谱中, 该吸收带消失了, 说明配体是以烯醇式与 Ln^{3+} 离子配位, 同时脱去质子。自由配体中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ 的强吸收带分别位于 1618cm^{-1} 和 1577cm^{-1} , 形成配合物后, 分别红移了 12cm^{-1} 和 29cm^{-1} ; 自由配体的 $\text{Ph}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收带位于 1256cm^{-1} , 醚链上的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收带位于 1168cm^{-1} 。配位后分别红移至 1248cm^{-1} 和 1126cm^{-1} 。对自由配体和配合物作 $400-100\text{cm}^{-1}$ 区间的远红外光谱, 可以观察到配合物远红外谱图上出现新的吸收带。例如, Nd 的配合物在 376cm^{-1} 和 284cm^{-1} 处出现新的吸收带, 此两处新的吸收带随着稀土元素原子序数的变化而变化, 因此可指认为 $\text{Ln}-\text{O}$

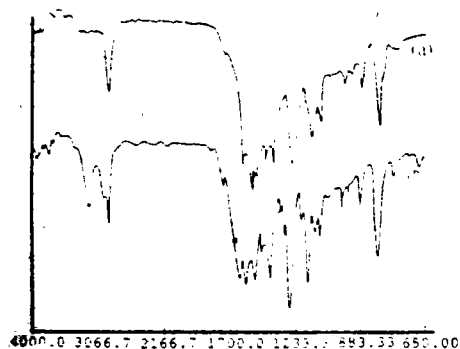


图 1 Nd 配合物(a)与自由配体(b)的 IR 谱

Fig. 1 IR spectra of (a) Nd complex and (b) free ligand

的振动吸收^[8]及 Ln-O 与相邻键的变角振动耦合^[9]。由以上分析可推测,配体中的羰基、烯醇式羟基(脱去质子)以及醚链上的氧均参加了配位^[10-12],但醚链上的氧成配能力较弱。

三、热重分析

对自由配体与配合物作热重分析,两者的热谱图形相似,主要差别在于自由配体和配合物的第一分解失重温度不同。例如铈的配合物第一分解失重温度为 270.27℃,而自由配体的第一分解失重温度为 311.73℃(参见图 2),说明配合物的热稳定性比自由配体差。

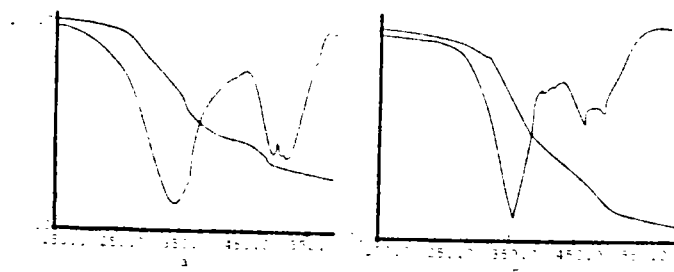


图 2 Nd 配合物(a)与自由配体(b)的 TG-DTG 谱

Fig. 2 Curves of the TG-DTG (a) Nd complex, (b) ligand

四、紫外光谱与¹H 的核磁共振谱

配合物的紫外光谱与自由配体在位置上无明显区别,峰的形状略有变化,可认为配体的紫外吸收基本上不受配位键形成的影响。

选择抗磁性 La³⁺的配合物作质子核磁共振谱,将自由配体的¹HNMR 与 La 配合物的¹HNMR 谱相比较。自由配体: δ 2.05-2.31(m, 12H, -CH₃), δ 3.54-3.92(m, 12H, -OCH₂), δ 4.02-4.28(m, 2H, =CH-), δ 6.44-7.25(m, 6H, Ph-H), δ 16.16(s, 2H, O-H)。配合物 LaLCl: δ 2.05-2.31(m, 12H, -CH₃), δ 3.63-4.04(m, 12H, -OCH₂), δ 4.14-4.34(m, 2H, =CH-), δ 6.45-7.26(m, 6H, Ph-H)。谱图显示出甲基与苯环上的质子峰位置基本不变, -OCH₂ 上的质子峰略向低场移动。两者最明显的区别是:La 配合物的¹HNMR 谱上配体烯醇式 OH 上的质子峰消失了。也就是说,配体在与希土离子配位时是脱去烯醇式 OH 上的质子的,这与红外光谱分析的结果是一致的。

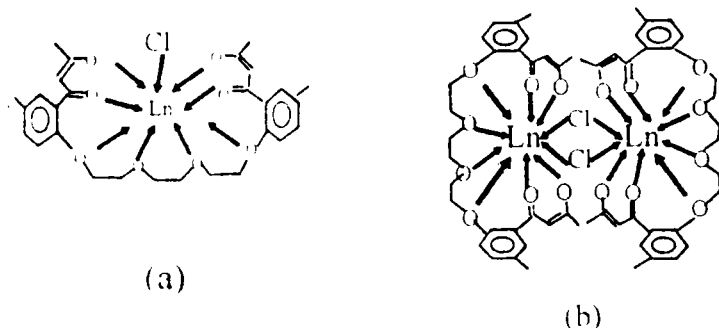


图 3 配合物的可能结构

Fig. 3 Possible structure of complexes

Cl⁻是否参与配位,可以从如下两个方面证实:摩尔电导测定配合物在二甲基亚砷中的值在

6.24–11.50 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内,说明配合物为中性分子;在配合物的热无水乙醇溶液中未检验到游离的 Cl^- ,但是对配合物的 Cl 元素含量分析的结果符合组成式 LnLCl 。因此可以初步认定 Cl^- 处于配位状态,配合物具有两种可能的结构(参见图 3)。究竟是其中的哪一种结构,有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Israel Rubinstein, Suzi Steinberg et al, *Nature*, **332**, 426(1988).
- [2] 胡云雁、陈立仁等, 色谱, **8**(1), 4(1990).
- [3] Casellato, U. et al, *Chem. Soc. Rev.*, **8**, 199(1979).
- [4] Cathcrina J., Van Stavercn et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4994(1988).
- [5] Pieter J. Dijkstra et al, *J. Org. Chem.*, **52**(12), 2433(1987).
- [6] Giancarlo Doddi et al, *Tetrahedron*, **47**(10 / 11), 1977(1991).
- [7] Witting, G., *Ann. Chem.*, **446**, 169(1925).
- [8] Geary W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [9] 李来明等, 中国稀土学报, **9**(3), 197(1991).
- [10] 姚克敏等, 应用化学, **9**(2), 12(1992).
- [11] 邢雅成等, 高等化学学报, **13**(1), 14(1992).
- [12] 胡培植等, 无机化学学报, **8**(2), 130(1992).

STUDIES ON THE COMPLEXES OF RARE EARTH WITH TRIETHYLENE GLYCOL-TWO (2, 2'-ACETHYLACETONE-4, 4'-METHYL) PHENYLATE

Zhao Hanhua Shan Hongjun

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210024)

Wang Defen Li Jiliang

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The present paper covers seven new solid complexes of rare earth synthesized by the reaction of rare earth chlorides with triethylene glycol-two(2, 2'-acethylacetone-4, 4'-methyl) phenylate in the methanol. The complexes with a general formula: LnLCl ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Dy . $\text{L} = \text{triethylene glycol-two}(2, 2'\text{-acethylacetone-4, 4'-methyl}) \text{ phenylate}$), were characterized by elemental analysis, chemical analysis, IR., UV., TG-DTG and ^1H NMR.

Keywords: complex of rare earth acethylacetone acyclic polyether