

⑦ 208-214

希土元素与 β -丙氨酸席夫碱双核配合物

的合成、表征及催化活性

魏丹毅* 李冬成 姚克敏*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

061433

0643.36

合成了未见报道的九种希土元素与水杨醛缩- β -丙氨酸(H₂L)的双核配合物。元素分析及摩尔电导值等表明此系列新配合物组成为 $[\text{Ln}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, n = 2; \text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}, n = 4]$, 钐、铈的配合物分属轻、重希土组。运用热重-差热分析、紫外及红外光谱、核磁共振谱对配合物进行了结构表征, 确证配体以负一价离子三齿形式配位。催化实验表明: 此类配合物对甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合反应有催化活性。

关键词:

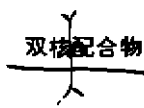
希土元素

席夫碱

双核配合物

催化活性

稀土



MMA

聚合

0 引言

氨基酸席夫碱的特点是含有多个强电负性配位原子(如氧、氮等), 具有较强的配位能力和多样的配位模式。同 α -氨基酸相比, β -氨基酸席夫碱由于氨基位置变化而引起不同的配位特征。Chandra 等^[1]报道对该类配体与 Mn(IV) 形成的单核配合物, 其中, 配体与中心离子存在稳定的双六员环整合结构, 但尚未见到有关此类配体同希土元素配合物的报道。我们在系列研究席夫碱配合物工作基础上^[2,3,4], 合成了标题配合物, 并发现此类配合物对 MMA 的聚合显示出催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

水杨醛为化学纯, 上海试剂一厂生产; β -丙氨酸为生化试剂, 上海试剂三厂产品; 甲基丙烯酸甲酯经蒸馏, 取中间馏分, 加入 4 Å 分子筛精制备用; 希土硝酸盐由纯度大于 99.90% 的希土氧化物制备。

1.2 仪器与测试

C、H、N 含量用 Carlo-Erba 元素分析仪测定; 摩尔电导使用 DDS-11A 型电导仪; ¹H 和 ¹³C-

收稿日期: 1997-05-21。 收修改稿日期: 1997-10-20。

国家自然科学基金和浙江省自然科学基金及波谱与原子分子物理国家重点实验室资助项目。

* 通讯联系人。

** 浙江宁波大学化学系, 宁波市, 315211。

第一作者: 魏丹毅, 女, 36 岁, 讲师, 研究方向: 无机与分机化学。

核磁共振谱以 MSL-400 型超导核磁共振谱仪记录,氘代 DMSO 作溶剂,TMS 为内标;热分析采用 PCT-1 热天平,空气气氛,升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;紫外光谱用 Beckmann Du-50 谱仪,甲醇作溶剂;红外光谱利用 Nicolet 5DX 富里叶变换红外光谱仪,KBr 压片, $3800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围扫描。

1.3 配体的合成

水杨醛和 β -丙氨酸各 5 mmol 加入到 25 ml 异丙醇中,维持温度 80°C ,搅拌 3 h,过滤,滤液于冰箱中放置 48 h,析出亮黄色晶体,此晶体在异丙醇中重结晶,用乙醚洗涤后,置真空干燥器中保存,产率为 85%。

1.4 配合物的合成

3 mmol H_2L 溶解于 80 ml 异丙醇中,加入 3 mmol 三乙胺,维持 80°C ,搅拌 10 分钟后,慢慢滴加 2 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 的异丙醇溶液,继续搅拌两小时,得黄色沉淀。过滤,沉淀分别用异丙醇及乙醚洗涤两次,置真空干燥器中保存。

1.5 催化实验

在反复抽烤充氮的单颈聚合瓶中,依次加入希土配合物、四氢呋喃、三异丁基铝和微量四氯化碳,充分振荡后,直接加入单体 MMA,置 60°C 水浴中反应 10 小时,用含 10% 盐酸的乙醇终止。聚合产物经 95% 乙醇洗涤,干燥,称重以计算产率。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析及摩尔电导值(DMF 为溶剂,浓度为 $\sim 10^{-3}\text{ mol}$, 20°C)见表 1。

表 1 配合物的元素分析及摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis and Molar Conductivity of Complexes

complexes	Ln%	C%	H%	N%	Δ_m $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{La}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.50(25.84)	34.00(33.46)	3.22(3.16)	7.54(7.81)	132
$\text{Pr}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.00(26.10)	33.38(33.34)	2.86(3.15)	7.60(7.78)	128
$\text{Nd}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.21(26.55)	33.16(33.14)	3.02(3.13)	7.51(7.73)	126
$\text{Sm}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27.23(27.36)	33.23(32.77)	3.02(3.09)	7.41(7.65)	126
$\text{Gd}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27.94(28.26)	32.51(32.36)	3.05(3.06)	7.32(7.55)	130
$\text{Tb}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27.20(27.59)	31.05(31.26)	3.13(3.30)	7.28(7.29)	149
$\text{Er}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	28.52(28.62)	31.00(30.82)	3.07(3.25)	7.11(7.19)	129
$\text{Yb}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29.24(29.32)	29.82(30.51)	2.97(3.22)	7.08(7.12)	140
$\text{Y}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17.66(17.57)	35.41(35.57)	3.33(3.76)	8.21(8.30)	135

* found (calcd.)

实测值与理论值符合,此系列配合物组成为 $[\text{Ln}_2(\text{HL})_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,轻希土配合物中, $n=2$;而重希土中, $n=4$,钆和铈分别属于轻、重希土组。从摩尔电导值可以判断配合物均为 2:1 型电解质^[3],其中一个硝酸根参与配位。

氨基酸席夫碱在形成配合物时,其羧酸质子往往发生离解而导致反应体系酸度增加,不利于配合物的形成及稳定,所以大多数情况下是用一定比例的配体、碱金属氢氧化物和金属盐,

或用配体碱金属盐和金属盐反应来制备配合物^[6,7]。这些方法对合成本系列稀土配合物不适用,因为稀土离子很容易水解,甚至生成氢氧化物沉淀。另外,作为产物之一的碱金属盐类在有机溶剂中溶解性低而夹杂于配合物产物中,引起分离困难。我们发现,在合成氨基酸席夫碱与稀土离子配合物反应中,使用有机胺既可达到中和质子的目的,又不会带来提纯上的困难,其中以叔胺为最好。

2.2 热分析

以铈和铽的配合物分别代表轻、重稀土元素组,进行热重-差热分析。配合物分别在 86 °C 和 105 °C 处出现第一次失重,失重率计算分别相当于失去 2 个和 4 个水分子,伴随弱的吸热效应,认为配合物分子中所含水分子可能都是非配位水。随后经过几次放热分解后得到相应的稀土氧化物产物。热分解结果见表 2。

表 2 配合物的热分析数据

Table 2 Thermoanalytical Data of Complexes

complexes	temp. of wt. loss (°C)		
$[\text{Nd}_2(\text{HL})_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	86(w. endo.)	351(w. exo.)	407, 450(st. exo.)
$[\text{Tb}_2(\text{HL})_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	105(w. endo.)	295(w. exo.)	360, 468(st. exo.)

2.3 紫外及红外光谱

配体紫外光谱图中,在 341 nm 处有一强吸收带为 C=N 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致^[8],C=N 同苯环发生了离域共轭作用,在配合物中,此吸收带发生不同程度的红移,表明配位后,C=N 与苯环的共轭作用有所加强,稀土离子相对较大的半径有利于整合的共轭结构。

配体及 $[\text{La}_2(\text{HL})_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱见图 1。此系列配合物的红外光谱图均相似。

配体氨基酸部分羧基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ 吸收峰分别出现在 1720 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} ,以 3080 cm^{-1} 为中心有一锯齿状峰为分子内氢键所致,在 1655 cm^{-1} 出现席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$ 的吸收特征峰。形成配合物后 $\nu_{\text{CO}_2^-}$ 的吸收峰出现在 1665 和 1450 cm^{-1} ,表明羧基离子以单齿参与配位^[9],分子内氢键峰消失。配体中,酚羟基 $\nu_{\text{O-H}}$ 位于 1280 cm^{-1} ,配合物中此峰明显移到 $1310\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$,表明羟基氧原子参与配位。 $\nu_{\text{C=N}}$ 在配体

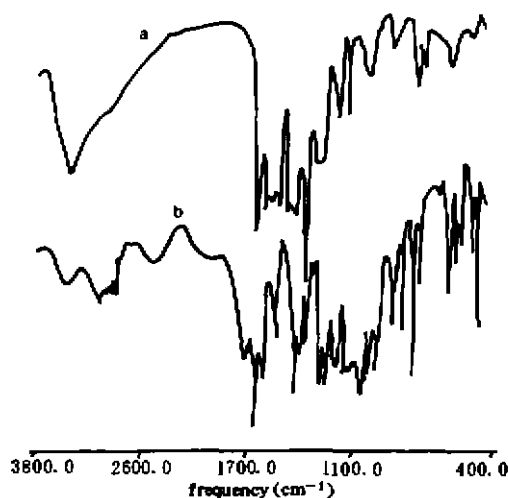


图 1 配体及 $[\text{La}_2(\text{HL})_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of ligand and $[\text{La}_2(\text{HL})_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
a) $[\text{La}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b) H_2L

配位前后变化不大,这是因为配体中此亚胺基氮原子参与分子内氢键形成,在配合物中则与中心离子配位,氢离子和稀土离子都属硬酸,对亚胺键的影响效应近似。同时,在配合物红外光谱中观察到自由硝酸根离子的吸收峰(1390 和 825 cm^{-1})和双齿硝酸根离子的特征峰(1490 和 740 cm^{-1})^[9],一部分吸收峰由于重叠而难以分辨。

2.4 核磁共振波谱

2.4.1 ^1H -NMR

各质子的化学位移值见表 3。配体中没有观察到活泼羧基质子信号,说明此质子在溶液中发生离解,酚羟基质子由于参与分子内氢键,位于较低场:

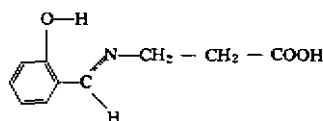


表 3 配体及配合物氢谱 $\delta(\text{ppm})$ 数据

Table 3 ^1H NMR Spectral Data of the Ligand and Complexes, $\delta(\text{ppm})$

protons	Ar-OH	HC=N	Ar-H	α -CH ₂	β -CH ₂	H ₂ O
compound						
ligand	13.28	8.58	6.85-7.43	2.59	3.77	/
$[\text{La}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	13.61	8.51	6.45-7.36	2.46	3.73	3.39
$[\text{Y}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	13.50	8.52	6.50-7.39	2.49	3.73	3.42

配合物中,酚羟基质子信号向低场位移,这是由于此羟基氧原子同荷正电的稀土离子作用,电子云密度降低,产生去屏蔽效应。两类亚甲基质子不同的化学位移同氮原子所引起的不同程度的诱导作用有关, β -亚甲基受氮原子较强的吸电子诱导,电子云密度降低,其质子信号出现在相对较低场。配位后亚胺基质子信号均向高场移动,说明配合物中,分子共轭作用加强,亚胺基质子具有部分芳香质子性质,配体芳香族质子出现多重峰和亚甲基质子信号都有不同程度的高场移动。负一价的配体离子以三齿与中心离子形成双六员环的螯合结构。

2.4.2 ^{13}C -NMR

配体及配合物的 ^{13}C -NMR 数据见表 4。

表 4 配体及配合物的 C-13 谱 $\delta(\text{ppm})$ 数据

Table 4 ^{13}C NMR Spectral Data of the Ligand and Complexes, $\delta(\text{ppm})$

carbon atoms	COO ⁻	C=N	α -CH ₂	β -CH ₂
compound				
ligand	172.8	160.8	35.1	54.1
$[\text{La}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	180.0	163.0	—	53.1
	182.4	165.9		57.6
$[\text{Y}_2(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	176.6	166.5	—	53.8
	181.8	170.0		57.4

可以看到,形成配合物后,各碳原子的化学位移都有不同程度的变化, α -亚甲基碳原子信号被溶剂峰所掩盖。一个很有用的信息是,配合物中碳原子信号发生了分裂,分裂为两个峰,位于高场的分裂峰比低场的分裂峰强,强度比为 2:1,说明存在两种结构的配体,其中一个配体起着桥基的作用,将两稀土离子连接起来。在“桥”配体离子中,各碳原子皆有较大的化学位移,这可能与两个金属离子的共同作用有关,一般来说,位于荷正电的两金属离子间的碳原子会有较大的化学位移值,其信号处于相对较低场。类似的现象在 ^1H -NMR 谱中也可观察到,只是由于位移差很小,分裂不明显,仅体现为一定的峰形变化。

2.5 催化活性

某些稀土配合物曾作为高分子聚合反应的催化剂^[10],但关于稀土元素席夫碱配合物的催化活性鲜有报道。本文用所合成的配合物首次试作 MMA 聚合反应的催化剂,利用红外光谱和核磁共振波谱方法测定聚合产物的立体规整性,得到实验结果列表 5。

表 5 配合物对 MMA 聚合反应的催化活性数据

Table 5 Catalytic Activity of the Complexes for the Polymerization of MMA

monomer	MMA									
complexes, Ln=	/	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Er	Yb	Y
yield, %	52	63	70	75	72	65	59	74	75	70
l %	8.1	9.4	15.8	11.2	7.5	13.6	8.5	7.6	10.4	9.4
h %	14.8	23.7	21.5	20.5	23.2	19.0	24.3	19.8	19.7	26.5
s %	47.1	66.9	62.7	68.3	69.3	67.4	67.2	72.6	69.9	64.1

notes: “/”: no complexes were added

l= isotactic, h= heterotactic, s= syndiotactic

Experimental conditions: $[Ln] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $Al/Ln = 7$; $CCl_4/Ln = 5$; 60°C , 10h

结果显示,加入稀土配合物后,PMMA 产率及聚合产物立体规整性有所提高,表明了配位催化聚合物的特点,这说明此系列配合物对 MMA 聚合反应有肯定的催化作用。同时见到,少量 CCl_4 的加入有助于配合物的催化活性。这类体系的催化效应值得进一步研究。

参考文献

- [1] Chandra, S. K.; Basu, P.; Ray, D. et al. *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 2423.
- [2] 姚克敏,李冬成,沈联芳,袁汉珍,化学学报,1993,51, 677.
- [3] 李冬成,姚克敏,曹美华,沈联芳,田清平,应用化学,1993,10(3),8.
- [4] 姚克敏,陈德金,封子先,李冬成,冯亚菲,何玲,中国科学(B 辑),1994,12,1252; *Science in China (Series B)*, 1995, 38(4), 385.
- [5] Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7(1), 81.
- [6] Casella, L.; Gullotti, M.; Pintar, A.; Messori, L.; Rockenbauer, A.; Gyor, M. *Inorg. Chem.*, 1997, 20, 1031.
- [7] Christensen, H. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4073.
- [8] 中本一雄著,黄德如,汪仁庆译,无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第三章,北京:化学工业出版社,1988.
- [9] Curtis, N. F.; Curtis, Y. M. *Inorg. Chem.*, 1981, 4(6), 1851.
- [10] Shen, Z. Q. *Inorg. Chem. Acta*, 1987, 7, 140.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW DINUCLEAR LANTHANIDE COMPLEXES OF N-SALICYLIDENE- β -ALANINE AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Wei Danyi Li Dongcheng Yao Kemin*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Nine novel lanthanide complexes with β -amino acid Schiff base — N-salicylidene- β -alanine (H_2L)—have been synthesized in the presence of triethylamine. The complexes have been characterized by elemental analysis, molar conductance, TG-DTA, UV, IR and NMR measurements. Their formulae are $[Ln_2(HL)_3NO_3](NO_3)_2 \cdot nH_2O$, ($Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd, n=2$; $Ln=Tb, Er, Yb, Y, n=4$), where the Gd and Y complexes belong to the lighter and heavier Ln groups respectively. All the water molecules are uncoordinated. Experimental results show that the obtained complexes have catalytic activity for the polymerization of methyl methacrylate(MMA).

Keywords: lanthanide Schiff base binuclear complex catalytic activity