

· 研究简报 ·

La(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)、Tb(Ⅲ)与HPMPPP配合物的合成和表征*

孔碧霞 李沅英 杨燕生

(中山大学化学系)

摘 要 合成了1-苯基-3-甲基-4-(β-苯甲酰基乙酰基)-吡唑酮-5的镧、铕、铽配合物。通过元素含量分析、IR和UV-Vis吸收光谱以及¹H NMR和¹³C NMR等对它们进行了研究。结果表明,配体的3个羰基只有其中2个参与稀土离子的络合。¹H NMR的谱峰分裂显示了顺反异构的现象。

关键词 镧, 铕, 铽, 配合物

稀土-β二酮配合物具有一些特异的性能,并且获得了实际应用^[1,2],如可作为激光材料、核磁共振中的化学位移试剂和发光材料等而引起人们的兴趣。在前文^[3]合成的新配位体1-苯基-3-甲基-4-(β-苯甲酰基-乙酰基)-吡唑酮-5的基础上,本文进一步合成了它与稀土离子(La³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺)的配合物,并用红外吸收光谱(IR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和核磁共振谱(NMR)研究了它们的配位方式。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂 PMP, 上海试剂三厂; 乙酰氯, 美国Merck公司; La₂O₃、Eu₂O₃、Tb₄O₇, 珠江冶炼厂; 纯度大于99.95%。二氧六环、无水乙醇和苯甲酸乙酯经常规方法提纯。

1.2 仪器及其测试条件 C、H、N含量测定用Perkin-Elmer 240型元素分析仪, 稀土元素含量分析用EDTA容量滴定法, IR光谱用NIOLET 5DX-FT IR光谱仪, KBr压片法, UV-Vis光谱用日本岛津UV-240型紫外-可见分光光度计, NMR谱用JEOC FX-90Q核磁共振仪测定。

1.3 配位体的合成 1-苯基-3-甲基-4-(β-苯甲酰基乙酰基)-吡唑酮-5(HPMPPP)的合成见文献^[3]。

本文1992年3月25日收到

* 国家自然科学基金资助项目

HPMPPP为1-苯基-3-甲基-4-(β-苯甲酰基-乙酰基)吡唑酮-5的缩写

1.4 配合物的合成 用盐酸将 La_2O_3 转化为 LaCl_3 , 加入新制的配位体的乙醇溶液(1:3), pH值调至5~6, 搅拌反应1h, 静置过夜, 析出固体, 用乙醇重结晶, 得黄色粉末, 产率90%。

$\text{Eu}(\text{PMPPP})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(\text{PMPPP})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成方法与镧配合物相似。由于产物难溶于乙醇, 用氯仿重结晶。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成 实验测定稀土配合物的元素分析结果列于表1, 配合物的组成是: $\text{Ln}(\text{PMPPP})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}$)。

质谱显示了配合物的分子离子峰的 m/e 值 $\text{LaL}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为1251, $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为1264, $\text{TbL}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为1271, 分子在质谱中的裂解情况已另文详细报道^[4]。

表1 配合物元素分析数据

Tab.1 Elemental analysis of the complexes

配合物	C(%)		H(%)		N(%)		Ln(%)	
	obsd.	Theo.	obsd.	Theo.	obsd.	Theo.	obsd.	Theo.
$\text{La}(\text{PMPPP})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	61.10	61.12	5.30	5.33	6.74	6.79	11.21	11.23
$\text{Eu}(\text{PMPPP})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	59.77	59.76	5.12	5.14	6.62	6.64	11.99	12.01
$\text{Tb}(\text{PMPPP})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	59.43	59.43	5.11	5.11	6.60	6.60	12.49	12.50

2.2 IR及UV吸收光谱 配位体络合前后的IR光谱变化列于表2。络合后除羰基键外, 配位体的苯环及吡唑酮环受到的影响较小, 相应的吸收峰变化不大, 说明配体间相互影响较小, 因此可采用1:1络合物单螯环近似模型处理。络合后的配体, 3450cm^{-1} 处振动吸收峰强度增大, 这是由于络合物含有乙醇和水, 非氢键的羟基伸缩振动在这里出现吸收峰所致。配体 2660cm^{-1} 宽峰和 3040cm^{-1} 峰消失, 表明羰基上氢键的质子已被稀土离子取代, 不再存在分子内氢键, 配体中 1552cm^{-1} 和 1488cm^{-1} 处的羰基振动吸收峰没有因络合而产生红移, 相反, 形成螯合物后蓝移至 1620cm^{-1} 和 $\sim 1500\text{cm}^{-1}$, 这是由于配体自身具有的烯醇式结构, 整个分子形成了共轭体系, 配体的单晶X-射线衍射测定表明: 烯醇式结构的HPMPPP具有一个平面共轭结构^[5]。因此分子的羰基振动因共轭键的形成而在较低波长处出现IR吸收; 当与 Ln 络合后, H被 Ln 取代, 为了减少配合物的空间位阻, 配合物以酮式结构与 Ln 络合, 酮式结构的配体分子破坏了3个羰基间的共轭关系, 非共轭的羰基的振动吸收峰出现了蓝移。结构如图1所示。

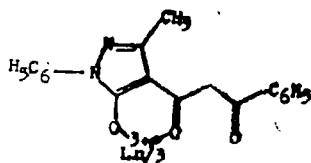


图1 LnL_3 的单螯环模型

Fig. 1 Model of the single chelate ring of LnL_3

由于M-O的伸缩振动一般在 $300\text{cm}^{-1}\sim 750\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收,配体虽然本身在 480cm^{-1} 有一峰,络合后在 500cm^{-1} 附近出现新峰,它属于Ln-O伸缩振动吸收。

表2 配合物在 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 红外吸收光谱数据(cm^{-1})Tab. 2 Data of IR spectra of the complexes in $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$

L	$\text{LaL}_3\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{EuL}_3\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{TbL}_3\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$	归属
/	3450m	3450m	3450m	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$
3060m	3060m	3060m	3060m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$
3040m	/	/	/	$\nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{O}\cdots\text{H})$
2660m	/	/	/	$\nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{O}\cdots\text{H})$
1590s	1590s	1590s	1590s	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$
1552vs	1620vs	1620vs	1620vs	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1488vs	1495vs	1495vs	1495vs	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1450s	1450s	1450s	1450s	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\cdots\text{C})$
1420m	1410m	1410m	1410m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$
1359s	/	/	/	$\delta(\text{O}-\text{H})$
1295m	1295m	1295m	1295m	$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$
1200m	1230w	1230w	1230w	$\delta_{\text{i}}(\text{C}-\text{CO}-\text{C})$ + $\pi(\text{C}-\text{CO}-\text{C})$
1080m	/	/	/	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{OH})$
1020m	1005m	1005m	1004m	$\delta(\text{N}-\text{CO}-\text{C})$ + $\pi(\text{N}-\text{CO}-\text{C})$
930m	920w	910w	910w	$\delta(\text{N}-\text{N}=\text{C})$
785s	760m	760m	760m	$\pi(\text{C}-\text{H})$
695s	690m	690m	690m	$\delta_{\text{as}}(\text{C}\cdots\text{C})$
580m	/	/	/	$\delta(\text{N}-\text{CO}-\text{C})$
480w	500w	500w	500w	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$
464w	470w	470w	470w	$\pi(\text{C}=\text{CH}_2)$

ν_{s} . 对称伸缩振动, ν_{as} . 不对称伸缩振动,

δ . 面内弯曲振动, π . 面外弯曲振动,

vs = very strong, s = strong,

m = middle, w = weak

UV光谱测定结果列于表3,这些吸收峰都归属为配体分子的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所产生,络合后原来在355nm和370nm处的两个尖锐峰消失,分别在400nm、377nm和382nm附近出现了1个宽带吸收峰。

2.3 ^1H 核磁共振谱 La、Eu、Tb与HPMPPP络合后, ^1H NMR发生了一些变化,最突出的差别是在络合物中出现了与乙醇分子相对应的一组峰, $\delta 1.169$ 附近的三重峰和 $\delta 3.635$ 附近的四重峰,它们对应于乙醇分子中的甲基和亚甲基。络合后,HPMPPP分子中 $-\text{CH}_2$ 单峰发生了分裂,其它峰不同程度地向高场移动。用NMR对金属1,3-二

表3 配合物的紫外吸收光谱数据*

Tab. 3 Data of UV spectra of the complexes

L		LaL ₃		EuL ₃		TbL ₃	
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}
210.0	2.7×10^4	205.0	2.1×10^4	210.0	5.0×10^4	247.6	4.1×10^4
245.0	5.4×10^4	260.0	4.9×10^4	250.6	4.8×10^4	320.0	4.8×10^4
355.0	4.8×10^4	340.0	4.3×10^4	348.7	4.5×10^4	350.0	4.2×10^4
370.0	4.2×10^4	400.0	4.0×10^4	377.0	3.4×10^4	382.7	3.9×10^4

*乙醇溶剂

酮络合物研究后认为,金属螯合物存在顺、反构型,但对稀土金属螯合物,还未见这方面的报道。本文所合成的螯合物中虽然稀土离子结合的是3个相同的配体,由于螯合环本身是不对称的,故也存在着顺反异构关系。在顺式结构中,具有1个C₂对称轴,反式结构完全不包含对称元素,如图2所示,前者极性较大,溶解性较好,在谱中甲基只出现单峰;后者极性小,溶解性差,在谱中明显分裂,如图3所示。本文得到的产物只有后者的特征,说明络合物的3个配体互为反式构型。

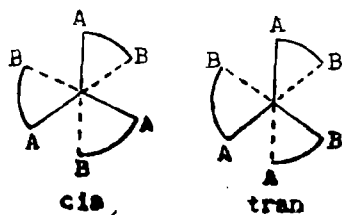
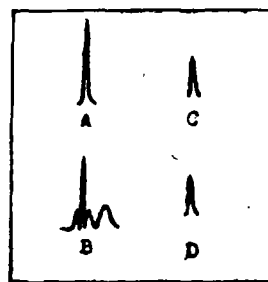


图2 顺反构型模型

Fig.2 Model of cis- and trans-structure

图3 ¹H NMR谱峰随络合变化Fig.3 ¹H NMR spectra changed by chelating

- A. PMPPP的“-CH₃”单峰
 B. 络合后“-CH₃”单峰分裂
 C. PMPPP的“-CH=”单峰
 D. 络合后“-CH=”单峰不变



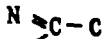



然而,在 $\delta 6.118$ 处=C-H的单峰并不发生分裂,因为配体的迅速交换或者是分子间重排,使本来并不等价的质子显示出1个平均的结果^[6],成为单峰。

2.4 ¹³C NMR谱 HPMPPP与La、Eu、Tb络合后,¹³C NMR谱与原配体相比较,虽然仍保持9组峰,如表4所示,但谱图发生如下变化:

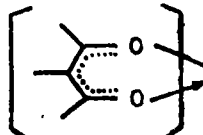
(1) 甲基碳峰由配体的 $\delta 15.57$ ppm移到配合物的 $\delta 17.13 \sim 17.84$ ppm。这是由于络合后,电子云从甲基流出,甲基碳发生了去屏蔽效应。

(2) 苯基碳的一组峰由配体的 $\delta 120.827 \sim 133.612$ ppm移到配合物的 $\delta 120.501 \sim 134.901$ ppm,总趋势是“集拢”。这是由于络合后使苯环各碳上的电荷密度发生平均化,使得高场峰向低场、低场峰向高场移动;3个羰基峰其中2个对应于 >C=O 和

表4 配合物的¹³C NMR数据(ppm)
Tab. 4 Data of ¹³C NMR spectra of the complexes(ppm)

	L	LaL ₃	EuL ₃	TbL ₃
-CH ₃	15.57	17.47	17.84	17.13
	120.827	120.561	120.501	120.308
	126.515	124.137	124.341	123.987
	128.628	125.987	125.713	125.843
	128.953	128.249	127.981	127.142
	131.932	128.368	128.564	128.883
	133.612	130.804	130.915	130.704
		134.804	134.901	134.668
	137.35	139.33	139.45	139.81
	146.94	147.20	147.60	147.92
-CH ₂ -	93.685	94.281	94.310	94.708
	158.640	163.765	162.99	163.97
	175.760	171.334	173.10	172.23
	188.545	184.444	185.24	184.96

$\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$ 的峰在络合后丰度明显下降, 分别由 $\delta 158.64\text{ppm}$ 移至 $\delta 162.99 \sim 163.97\text{ppm}$ 和由 $\delta 188.545\text{ppm}$ 移至 $\delta 184.44 \sim 185.24\text{ppm}$, 表现互相“集拢”的趋势, 表明这两个羰基参与络合⁽¹⁾, 并生成了共轭体系

使两者电子密度发生了平均

化, 另一个羰基 $\text{Ph} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$ 的化学位移从 $\delta 175.76\text{ppm}$ 移至 $171.33 \sim 173.10\text{ppm}$, 络合后羰基峰向高场轻微移动, 表明络合后屏蔽效应增加, 有电子云流入, 估计这是从邻近苯环得到的。

(3) $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ 的两个峰络合后向低场移动 1 ~ 3 ppm, 表明络合后这部位的电子云密度发生了平均化, 其中之一相邻的羰基有电子流入外, 配体其它部位的碳原子的电子云密度都减小了, 这表明配体是负电荷给予体, 而稀土金属离子是负电荷接受体, 络合后配体负电荷流向了金属离子。

根据以上实验结果, 可以推测PMPPP与 Ln^{3+} 的络合模型如图1所示, 是一个二齿螯合物, 3个配位体形成了6个配位键, 配体中有1个羰基没有参与络合。

参 考 文 献

- 1 Reisfeld R, Jørgensen C K. Lasers and Excited States of Rare Earths. Spring Berlin, 1977.
- 2 Hinckley C C. J Amer Chem Soc, 1969, 91: 5160
- 8 孔碧霞, 李沅英, 杨燕生. 高等学校化学学报, 1991, 12(6): 719
- 4 李沅英, 孔碧霞, 杨燕生. 科学通报, 1992, 37(12): 1098
- 5 孔碧霞, 李沅英, 杨燕生等. 结构化学, 1991, 10(3): 245
- 6 Richardson M R, Sievers R E. Inorg Chem, 1971, 10: 498
- 7 陈 滇等. 应用化学, 1983, 1(1): 15

Studied on the Synthesis and Properties of HPMPPP Complexes with La(III), Eu(III) and Tb(III)

Kong Bixia* Li Yuanying Yang Yansheng

Abstract Complexes of 1-phenyl-3-methyl-4-(β -benzoylacetyl)-pyrazolone -5 with La(III), Eu(III) and Tb(III) were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, ^1H NMR and ^{13}C NMR. It is indicated that only two carbonyl groups among the three of the complexant coordinates with the RE cation. The *trans*- and *cis*-structural isomerisms were clarified by spectral peak splitting of ^1H NMR.

Keywords rare earth, pyrazolone, complex

* Department of Chemistry, Zhongshan University