

含茂基、*N*-苯基苯甲异羟肟酸镧系有机配合物的合成与表征<sup>\*</sup>凌 青<sup>1</sup>, 沈广霞<sup>2</sup>, 宇海银<sup>1</sup>, 张 扬<sup>1</sup>, 孙益民<sup>1</sup>

(1. 安徽师范大学有机化学研究所, 安徽 芜湖 241000;

2. 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 合成了以茂基和 *N*-苯基苯甲异羟肟酸为配体的一系列新型稀土金属有机配合物  $Cp_2LnL$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ;  $Ln = Sm, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Pr$ ;  $L = C_6H_5CONOC_6H_5$ )。产物经元素分析、IR 和 MS 表征。

关键词: 稀土; *N*-苯基苯甲异羟肟酸; 镧系配合物; 合成

中图分类号: 0641.4, 0614.33

文献标识码: A

文章编号: 1005-1511(2002)03-263-03

## Synthesis and Characterization of Lanthanide Complexes Involving Cyclopentadienyl and *N*-phenylzohydroxamic Acid

LING Qing<sup>1</sup>, SHEN Guang-xia<sup>2</sup>, YU Hai-yin<sup>1</sup>, ZHANG Yang<sup>1</sup>, SUN Yi-min<sup>1</sup>

(1. Institute of Organic Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A series of new mixed-ligand organolanthanide complexes involving cyclopentadienyl and *N*-phenylbenzohydroxamic acid ligands  $Cp_2LnL$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ;  $Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Pr$ ;  $L = C_6H_5CONOC_6H_5$ ) have been synthesized. All the complexes were characterized by elemental analysis, IR and MS spectra.

**Keywords:** rare earth; *N*-phenylbenzohydroxamic acid; lanthanide complexes; synthesis

异羟肟酸(HA)的一般分子式为  $RCONHOH$ , 是一种相当活泼的有机弱酸, 通常以酮式异羟肟酸或以醇式羟肟酸两种形式存在, 光谱数据证明两种异构体中酮式占主要<sup>[1]</sup>。异羟肟酸具有酰胺和肟的双重性质, 肟基是一种活泼的官能团, 由于在它们的极性基中存在着位置相互接近的氮和氧两种给电原子, 这样的结合使得异羟肟酸对许多金属离子具有很强的螯合活性, 所形成的螯合物是稳定的四元环和稳定的五元环。随着对异羟肟酸合成和应用研究的深入, 异羟肟酸显示出越来越广泛的应用前景: 如萃取冶金学上用作浮选剂、药理学上用作抗真菌剂、分析学上用于金属离子定量, 另外还可用作

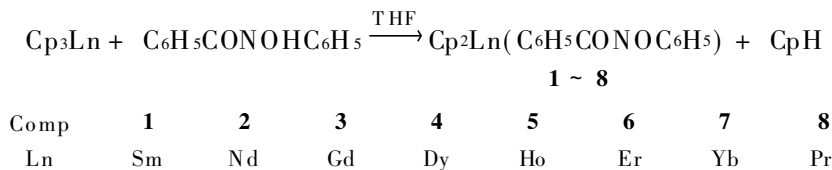
食品添加剂和核燃料处理。异羟肟酸与多种金属阳离子形成螯合物, 而与碱土金属阳离子形成络合物的能力最弱, 与稀土元素、钛、钨、铈等高度荷电的阳离子形成络合物的能力则相当强。目前, 国内外对异羟肟酸的研究主要注重异羟肟酸与金属离子形成的无机配合物, 而将异羟肟酸特别是碳氮双取代异羟肟酸用于镧系稀土金属有机配合物的研究报道尚少<sup>[2]</sup>。为开辟以异羟肟酸为配体的稀土金属有机配合物的研究领域, 我们合成了 *N*-苯基苯甲异羟肟酸, 并以其为配体与三茂稀土化合物  $Cp_3Ln$  反应, 合成了 8 种未见报道的新型稀土有机配合物 1~8。

\* 收稿日期: 2001-09-26

基金项目: 安徽省自然科学基金(00046509); 安徽省教育厅项目基金(2000j1090)

作者简介: 凌青(1972-), 男, 汉族, 江苏姜堰人, 安徽师范大学在读硕士研究生, 主要从事稀土金属有机化学研究。

通讯联系人: 孙益民(1954-), 博士, 教授, Tel: 0553-3869304-8016



Scheme 1

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

Yanaco 显微熔点仪(在充氩气的毛细管内测定,温度计未经校正); Carlo Erba-1106 型元素分析仪; Perkin-Elmer 983(G) 型红外光谱仪(CsI 窗口,波数扫描范围为  $4000\text{cm}^{-1} \sim 200\text{cm}^{-1}$ , KBr 压片); HP 2989A 型质谱仪(EI 源,  $50 \sim 400$ , 以天然丰度最高的  $^{152}\text{Sm}$ ,  $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$ ,  $^{164}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{174}\text{Yb}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  为准)。金属含量用 EDTA 络合滴定法测定<sup>[3]</sup>。

实验采用 Schlenk 技术,在干燥的纯氩气保护下进行。溶剂四氢呋喃和正己烷为分析纯,均经严格去水去氧处理。处理方法是先用钠丝浸泡,然后在氩气保护下用钠丝加适量二苯甲酮回流至呈紫色或紫蓝色时蒸馏使用。三茂稀土  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  与 *N*-苯基苯甲异羟肟酸配体参考文献<sup>[4,5]</sup> 方法制备。

### 1.2 含茂基、*N*-苯基苯甲异羟肟酸铜系有机配合物(1~8)的合成

纯氩气保护下,在 Schlenk 瓶中将三茂钆 0.5732g (1.6591mmol) 和 *N*-苯基苯甲异羟肟酸 0.3538g (1.6591mmol) 分别溶解于 50mL 和 30mL 四氢呋喃中,然后将 *N*-苯基苯甲异羟肟酸溶液转移入三茂钆溶液,室温下搅拌反应 48h 后减压浓缩至 15mL 左右,加入正己烷 40mL,立刻析出大量沉淀,沉淀用四氢呋喃-正己烷( $V_{\text{四氢呋喃}}:V_{\text{正己烷}} = 1:2$ )重结晶,晶体用 20mL 正己烷洗涤两次,真空干燥得 1。

同法制得配合物 2~8。

**1** 黄色粉末,产率 62%, m. p. 183 ~ 184。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Sm}$  实测值(计算值): C, 56.22(56.05); H, 4.21(4.10); N, 2.92(2.84); Sm, 30.48(30.51)。IR:  $\nu = 3075(\text{w}), 1585(\text{m}), 1554(\text{s}), 1490(\text{s}), 1458(\text{m}), 1017(\text{s}), 917(\text{m}), 761(\text{s}), 695(\text{m}), 432(\text{m}), 224(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 494(\text{Cp}_2\text{SmL}, 18.64\%), 417(\text{Cp}_2\text{SmNOCOPh}, 0.34\%), 340(\text{Cp}_2\text{SmNOCO}, 7.$

$12\%), 312(\text{Cp}_2\text{SmNO}, 9.27\%), 282(\text{Cp}_2\text{Sm}, 15.25\%), 217(\text{CpSm}, 52.77\%), 105(\text{PhCO}, 20.00\%), 66(\text{CpH}, 80.00\%), 65(\text{Cp}, 59.77\%)$ 。

**2** 淡绿色粉末,产率 56%, m. p. 175 ~ 176。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Nd}$  实测值(计算值): C, 56.93(56.76); H, 4.49(4.15); N, 2.30(2.88); Nd, 29.10(29.64)。IR:  $\nu = 3093(\text{w}), 1595(\text{m}), 1565(\text{s}), 1492(\text{s}), 1467(\text{m}), 1016(\text{s}), 907(\text{m}), 779(\text{s}), 693(\text{m}), 429(\text{m}), 235(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 302(\text{Cp}_2\text{NdNO}, 1.13\%), 207(\text{CpNd}, 0.68\%), 142(\text{Nd}, 0.78\%), 107(\text{PhNO}, 0.69\%), 105(\text{PhCO}, 2.08\%), 66(\text{CpH}, 12.93\%), 65(\text{Cp}, 8.12\%)$ 。

**3** 淡黄色粉末,产率 59%, m. p. 197 ~ 198。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Gd}$  实测值(计算值): C, 56.04(56.28); H, 3.87(4.04); N, 3.31(2.80); Gd, 31.63(31.47)。IR:  $\nu = 3063(\text{w}), 1585(\text{m}), 1550(\text{s}), 1490(\text{s}), 1457(\text{m}), 1016(\text{s}), 917(\text{m}), 759(\text{s}), 695(\text{m}), 430(\text{m}), 230(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 500(\text{Cp}_2\text{GdL}, 12.20\%), 423(\text{Cp}_2\text{GdNOCOPh}, 1.43\%), 393(\text{Cp}_2\text{GdCOPh}, 1.84\%), 316(\text{Cp}_2\text{GdCO}, 7.39\%), 158(\text{Gd}, 5.14\%), 105(\text{PhCO}, 26.21\%), 66(\text{CpH}, 100.00\%), 65(\text{Cp}, 70.03\%)$ 。

**4** 黄色粉末,产率 71%, m. p. 201 ~ 202。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Dy}$  实测值(计算值): C, 56.26(54.71); H, 3.58(4.00); N, 2.56(2.77); Dy, 31.57(32.18)。IR:  $\nu = 3092(\text{w}), 1597(\text{m}), 1585(\text{s}), 1499(\text{s}), 1458(\text{m}), 1017(\text{s}), 917(\text{m}), 773(\text{s}), 696(\text{m}), 431(\text{m}), 222(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 506(\text{Cp}_2\text{DyL}, 6.77\%), 352(\text{Cp}_2\text{DyNOCO}, 2.36\%), 294(\text{Cp}_2\text{Dy}, 7.94\%), 229(\text{CpDy}, 5.97\%), 164(\text{Dy}, 1.67\%), 105(\text{PhCO}, 33.65\%), 66(\text{CpH}, 100.00\%), 65(\text{Cp}, 74.70\%)$ 。

**5** 黄色粉末,产率 66%, m. p. 179 ~ 180。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Ho}$  实测值(计算值): C, 53.63(54.44); H, 4.36(3.98); N, 2.47(2.76); Ho, 33.49(32.51)。IR:  $\nu = 3058(\text{w}), 1585$

(m), 1559(s), 1499(s), 1458(m), 1017(s), 917(m), 773(s), 696(m), 432(m), 224(w)  $\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 353$  ( $\text{Cp}_2\text{HoNOCO}$ , 1.04%), 323 ( $\text{Cp}_2\text{HoCO}$ , 0.62%), 295 ( $\text{Cp}_2\text{Ho}$ , 13.02%), 230 ( $\text{CpHo}$ , 9.35%), 165 (Ho, 4.03%), 105 (PhCO, 26.99%), 66 ( $\text{CpH}$ , 100.00%), 65 ( $\text{Cp}$ , 74.72%)。

**6** 粉红色粉末, 产率 58%, m. p. 175 ~ 176。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Er}$  实测值(计算值): C, 55.12(54.19); H, 3.67(3.96); N, 2.89(2.75); Er, 31.94(32.82)。IR:  $\nu = 3056$ (w), 1585(m), 1554(s), 1490(s), 1458(m), 1017(s), 917(m), 773(s), 696(m), 433(m), 246(w)  $\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 508$  ( $\text{Cp}_2\text{ErL}$ , 58.86%), 431 ( $\text{Cp}_2\text{ErNOCOPh}$ , 0.60%), 354 ( $\text{Cp}_2\text{ErNOCO}$ , 46.25%), 105 (PhCO, 25.23%), 66 ( $\text{CpH}$ , 82.88%), 65 ( $\text{Cp}$ , 58.56%)。

**7** 橙红色粉末, 产率 54%, m. p. 217 ~ 218。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Yb}$  实测值(计算值): C, 52.61(53.59); H, 3.40(3.92); N, 2.91(2.72); Yb, 34.18(33.57)。IR:  $\nu = 3080$ (w), 1586(m), 1543(s), 1490(s), 1466(m), 1014(s), 891(m), 767(s), 690(m), 433(m), 220(w)  $\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 516$  ( $\text{Cp}_2\text{YbL}$ , 14.47%), 362 ( $\text{Cp}_2\text{YbNOCO}$ , 1.06%), 304 ( $\text{Cp}_2\text{Yb}$ , 1.33%), 239 ( $\text{CpYb}$ , 4.84%), 174 (Yb, 4.53%), 105 (PhCO, 23.30%), 66 ( $\text{CpH}$ , 100.00%), 65 ( $\text{Cp}$ , 65.34%)。

**8** 灰色粉末, 产率 60%, m. p. 173 ~ 174。元素分析(%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Pr}$  实测值(计算值): C, 58.03(57.15); H, 4.51(4.18); N, 3.22(2.90); Pr, 30.48(30.51)。IR:  $\nu = 3061$ (w), 1587(m), 1550(s), 1490(s), 1457(m), 1016(s), 917(m), 759(s), 695(m), 430(m), 225(w)  $\text{cm}^{-1}$ 。MS:  $m/e = 271$  ( $\text{Cp}_2\text{Pr}$ , 0.20%), 141 (Pr, 2.46%), 107 (PhNO, 0.09%), 105 (PhCO, 28.79%), 66 ( $\text{CpH}$ , 41.64%), 65 ( $\text{Cp}$ , 35.52%)。

## 2 结果与讨论

配合物 1~8 的元素分析结果表明, 它们的组成与其通式  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Ln}$  基本相符, 系  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  和

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONOC}_6\text{H}_5$  按摩尔比 1:1 反应制得。

配合物 1~8 的 IR 谱具有相似的特征吸收峰。比较配合物与配体的 IR 谱, 发现配合物 1~8 中的配体  $\nu_{\text{OH}}$  在  $3407\text{cm}^{-1}$  附近的吸收宽峰均消失, 表明羟基上的氢已失去, 与  $\text{Ln}$  发生配位。同时  $\nu_{\text{C=O}}$  向低频区移动, 说明羰基氧原子参与了配位<sup>[6]</sup>。 $450\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Ln}-\text{O}$  的特征吸收峰。另外, 配合物 1~8 在  $780\text{cm}^{-1}$ ,  $1010\text{cm}^{-1}$  和  $1440\text{cm}^{-1}$  附近呈现特征的  $\eta^5\text{-Cp}$  吸收峰<sup>[7]</sup>。 $220\text{cm}^{-1} \sim 250\text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{Ln}$  和  $\eta^5\text{-Cp}-\pi$  键合的特征吸收峰<sup>[8]</sup>, 异羟肟酸的其它特征峰仍然保留。

配合物 1~8 在质谱图上, 除 Nd, Pr 和 Ho, 均出现了明显的分子离子峰以及  $\text{M}-2\text{Ph}$ ,  $\text{Cp}$  等一系列有规律的特征碎片离子峰。但未出现比分子离子质量数更大的峰, 表明配合物均以单分子形式存在, 而无二倍体。

通过以上数据分析和综合可推出, 所合成的 8 个配合物中, 均含  $\text{Ln}-\text{ON}$ ,  $\text{Ln}-\text{OC}$  键和  $\eta^5\text{-Cp}-\text{Ln}$  键。配合物的分子式为  $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{PhCONOPh})$ , 它们可能的结构式见 Chart 1。

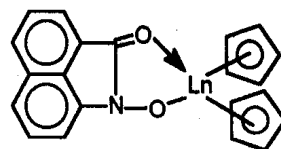


Chart 1

## 参考文献

- [1] Buglass A. J., Hudson K. . J. Chem. Soc. (B) [J], 1971, (1): 123- 126.
- [2] WANG Xiu-tan, WAN Yu-bao, et al. . Journal of Rare Earths [J], 2000, 18(4): 313- 317.
- [3] 李玉琴, 陆汉章. . 有机化学 [J], 1981, 3: 210- 221.
- [4] Wildinson G., Birmingham J. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1954, 76: 6210- 6216.
- [5] Shome S. C. . Analyst [J], 1950, 75: 27- 34.
- [6] 刘光华. 化学通报 [J], 1989, 1: 42- 43.
- [7] Ely N. M. ., Tsutsui M. . Inorg. Chem. [J], 1975, 14: 2680- 2687.
- [8] Qian C., Ye C., LU H., et al. . J. Organomet. Chem. [J], 1983, 247: 161- 170.