

1-苯基-3-甲基-4(β -苯甲酰基乙酰基)-吡唑酮-5 与镧、铈、铽配合物的质谱研究*

李沅英 孔碧霞 杨燕生

(中山大学化学系, 广州 510275)

关键词 1-苯基-3-甲基-4(β -苯甲酰基乙酰基)-吡唑酮-5、配合物

稀土元素的 β -二酮配合物的质谱研究曾有文献报道,但大多数是含氟代的直链或杂环 β -二酮稀土配合物^[1-5]。本文研究我们合成的 1-苯基-3-甲基-4(β -苯甲酰基乙酰基)-吡唑酮-5 (简称 PMPEP = L) 与镧、铈、铽配合物的质谱,此配体是由吡唑啉环上的羰基与支链上的两个羰基互为 β 位的三酮。本文首次报道此配体和镧、铈、铽三个元素配合物的质谱。

一、实验部分

1. 配体和配合物的合成 另文报道。

2. C、H、N 含量测定 美国 Perkin Elmer 240B 元素分析仪。He 气氛, 950℃。三个稀土配合物的元素分析结果列于表 1。

表 1 镧、铈和铽三个配合物的元素分析

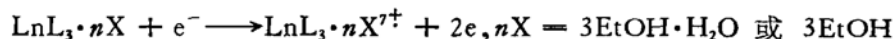
配 合 物	Ln		C		H		N	
	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值
La(PMPEP) ₃ ·3EtOH	11.21	11.23	61.10	61.12	5.30	5.33	6.74	6.79
Eu(PMPEP) ₃ ·3EtOH·H ₂ O	11.99	12.02	59.77	59.76	5.12	5.14	6.62	6.64
Tb(PMPEP) ₃ ·3EtOH·H ₂ O	12.49	12.50	59.43	59.43	5.11	5.11	6.60	6.60
PMPEP			70.99	71.30	4.95	5.07	8.72	8.75

3. 质谱测定 英国 VG 2A B-HS 型质谱仪, 电子能量 70eV, 离子源温度 150℃, 质量范围优于 1000。

二、结果与讨论

1. 配体及镧、铈和铽与 PMPEP 配合物的质谱 各质谱的主要碎片离子及其相对丰度(取相对丰度值大于 20% 的碎片离子)列于表 2—4。

2. 裂解过程分析 三种 β -三酮的稀土配合物均出现分子离子峰



表明该配合物具有相当的稳定性,这是因为该配合物分子中有 3 个羰基,在羰基氧上未共用电子对的电离电压比较小(98eV)的缘故。据此分子离子峰的位置,可确知此配合物的相对分子质量。质谱分析的组成与元素分析的组成完全一致。镧(III)离子半径比铈(III)和铽(III)稍大,所以,镧的配合物中没有水合分子,而铈和铽的配合物都含 1 分子水。

文献[2]中指出:对稀土含氟代的 β -二酮配合物质谱分析时,将会连续地失去配体,出现 $(\text{LnL}_3)^{7+}$ 、 $(\text{LnL}_2)^{7+}$ 和 $(\text{LnL})^{7+}$ 的碎片离子峰。在我们的研究中亦同样存在,如

本文 1990 年 12 月 31 日收到。1992 年 1 月 20 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

TbL_3^{7+} (相对丰度 100%), TbL_2^{7+} (100%), TbL^{7+} (100%);
 EuL_3^{7+} (相对丰度 18.6%), EuL_2^{7+} (31.9%), EuL^{7+} (100%);
 LaL_3^{7+} (相对丰度 26.2%), LaL_2^{7+} (52.3%), LaL^{7+} (100%).

表 2 镧配合物质谱的主要碎片离子及其相对丰度 ($I > 20\%$)

m/e	相对丰度 %	碎片离子
1233	27.10	$\text{LaL}_3 \cdot 3\text{EtOH}$
1097	26.2	LaL_3
778	52.3	LaL_2
631	76.6	$\text{LaL}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)$
577	21.0	$\text{LaL}(\text{L}-\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)$
457	100.	LaL
431	20.1	$\text{LaL}-\text{CO}$
173	19.2	$\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$

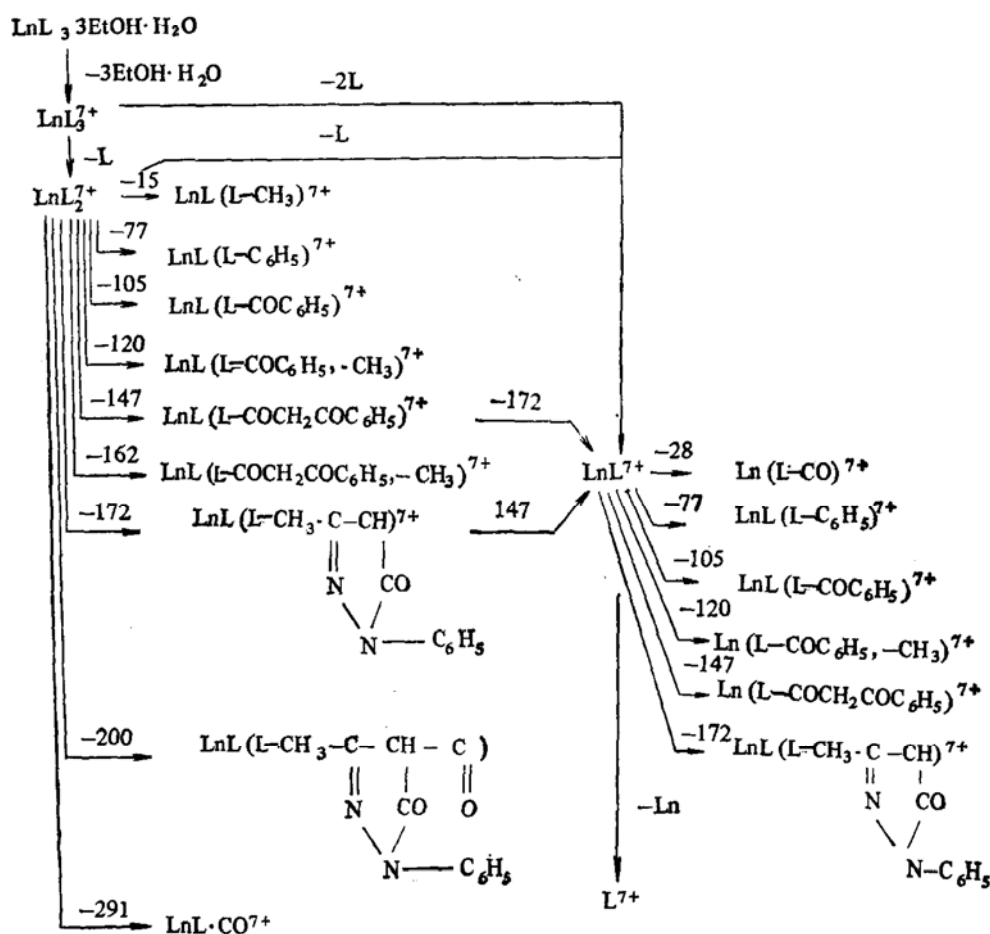


图 1

实验表明: 碎片离子的稳定性与配体数目和中心原子的大小有关, 当配体数目小时, 稳定性高, 当中心原子体积较小时, 稳定性亦较高。 EuL_3^{7+} 和 EuL_2^{7+} 的相对丰度比镧和铽相应碎片离子的丰度较小, 有理由认为: 铈在配合物分解脱除配体过程中, 发生了价态变化, 由于二价铈的离子半径 ($1.12 \times 10^{-8} \text{cm}$) 甚至还大于镧 (III) ($1.06 \times 10^{-8} \text{cm}$), 所以, EuL_2^{7+} 和 EuL^{7+} 碎片离子的相对丰度比镧和铽的较小。铈的价态变化情况与文献[1]的结果类同。

综合以上质谱分析过程, 配体 PMPEP 和镧、铈、铽的配合物的质谱断裂过程, 可用图 1

表3 铈配合物质谱的主要碎片离子及其相对丰度 ($I > 20\%$)

m/e	相对丰度 %	碎片离子
1264	21.2	$\text{EuL}_3 \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
1115	18.6	EuL_3
793	31.9	EuL_2
485	27.4	$\text{EuL} \cdot \text{CH}_3$
474	100.	EuL
455	100.	$\text{Eu}(\text{L}-\text{CH}_3)$
395	35.4	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5)$
379	25.7	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_3)$
367	46.9	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$
351	42.5	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}, -\text{CH}_3)$
339	28.3	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$
327	100.	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)$
310	20.4	$\text{Eu}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2)$

表4 铽配合物质谱的主要碎片离子及其相对丰度 ($I > 20\%$)

m/e	相对丰度 %	碎片离子
1271	16.7	$\text{TbL}_3 \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
1116	100.	TbL_3
795	100.	TbL_2
779	19.3	$\text{TbL}(\text{L}-\text{CH}_3)$
691	28.1	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$
675	31.6	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$
650	100.	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)$
632	51.8	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2, -\text{CH}_3)$
622	24.6	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2)$
596	100.	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)$
578	34.2	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)$
546	22.8	$\text{TbL}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CO})$
504	40.4	$\text{TbL} \cdot \text{CO}$
494	24.6	$\text{TbL} \cdot \text{CH}_3$
476	100.	TbL
450	29.0	$\text{Tb}(\text{L}-\text{CO})$
400	34.2	$\text{Tb}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5)$
372	29.8	$\text{Tb}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})$
355	25.4	$\text{Tb}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$
348	35.1	$\text{Tb}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$
330	27.2	$\text{Tb}(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)$
320	92.1	L
306	100.	$\text{L}-\text{CH}_3$

表示。

参 考 文 献

- [1] 徐广智等, 化学学报, 42(1984), 3: 239.
- [2] Хоменко, В. С. и др., Теоритическая и Прекладная Химия β -дикетонатов Металлов, 1985, 75.
- [3] Schildcrout, S. M., Inorg. Chem., 24 (1985), 5:760.
- [4] Das, M., Inorg. Chim. Acta, 83(1984), 1:L1-L3.
- [5] Хоменко, В. С. и др., Журн. Прикл. Спектроскопии., 1978, 29, 129.
- [6] 中山大学金属系编, 稀土物理化学常数, 冶金工业出版社, 1978, 3.