# 希土硼氢化物的研究

# V. 十二氢十二硼酸N-氧化邻二氮

## 杂菲合希土(Ⅲ)螯合物的合成

## 张 伦 胡 培 植 高 新 华

#### (武汉大学化学系)

将希土氧化物或氢氧化物同 N-氧化邻二氮杂菲及十二氢十二硼酸 在水一乙醇 介质中反应,合成了十三个十二氢十二硼酸 N-氧化邻二氮杂菲合希土螯合物。通 过元素分析、红外光谱、摩尔电导率的测量。确定螯合物的化学式为 [Ln(phenO)4]2 (B12H12)3·nH2O。用 DTA-TG 法探讨了化合物的热行为。

#### 关键词: 硼化合物 N-氧化邻二氮杂菲 希土 螯合物 合成 热分解 反应 十二氢十二硼酸

C.Chassapis 及 B.E.Bridgland 等<sup>(1-4</sup>)曾报导将邻二氮杂非用过氧化氢氧化,制得 了 N,N'-二氧化邻二氮杂菲。而 A.C.M.de Andrade 等<sup>(5)6)</sup>以同样方法只得到单氧化 的 N-氧化邻二氮杂菲,未得到二氧化物。但以 N,N'-二氧化邻二氮杂菲或 N-氧化 邻二 氮杂菲为配体、闭式十二氢十二硼酸根为外界的稀土螯合物,到目前为止,文献中尚未见报 导。

我们的实验结果表明,以过氧化氢氧化邻二氮杂菲,只能得到单氧化的 N-氧化邻 二氮 杂菲。在水一乙醇介质中,将希上(II)氧化物(Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或氢氧化物[Ln(OH)<sub>3</sub>]同 N-氧 化邻二氮杂菲(pheno)及十二氢十二硼酸(H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)反应,结果合成了一系列固体螯 合物。这些化合物性质稳定,从而为进一步研究它们的应用开拓了前景。

### 实 验 部 分

### 1. 测试仪器

红外光谱用 IR-450 型红外分光光度计,摩尔电导率用 DDS-11A 型电导率仪测 得, 化合物的脱水及分解温度用 LCT-1 型差热-热重分析仪测出。

#### 2. 原料的制备

1. PhenO 的制备:将 10 克邻二氮杂菲溶解于 60 毫升冰乙酸中,加热至 70°C 左右,向其中滴加 6 毫升 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液,使保持在 70°C 左右反应三小时,然后补加 6 毫升 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液,並继续保持在 70°C 左右反应三小时。反应毕,将反应混合物浓缩

本文于1985年4月12日收到。

#### 中国科学院科学基金资助课题

至约 15 毫升,加入 10 毫升水后再使其浓缩至约 10 毫升。残液用碳酸钠中和,然后 用 氯仿 反复萃取多次,将萃取液合并,蒸除氯仿,得涤棕色固体物,此固体再用氯仿萃取数次,将 萃取液合并后用无水硫酸钠干燥,活性炭脱色,蒸去氯仿后得棕色晶体,晶体用乙醚洗涤三 次后真空干燥,最后得 6 克 PhenO 黄色粉末固体。

2. H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 水溶液的制备:首先按文献<sup>(7)</sup>方法制得[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>,然后 在乙腈中使[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>同(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl反应,便得到水溶性的[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>B<sub>12</sub> H<sub>12</sub>将 2.5 克[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 溶于 150 毫升蒸馏水中,然后使其水溶液通过装有 强酸 型阳离子交换树脂的交换柱,即得到 H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 水溶液,其 pH≈1。

#### 3. 十二氢十二硼酸N--氧化磷二氮杂菲合希土螯合物的合成

将 0.04 克 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.95%) 溶于适量的 H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 水溶液中(所得溶液的 pH 值 约 为 5),在电磁搅拌下将此溶液加热至 80°C 左右,然后将己加热至沸的含 0.25 克PhenO的 乙醇溶液 20 毫升加到上述溶液中,立即尘成沉淀,加完后继续搅拌 10 分钟,然后 让 其 冷 却至室温,过滤,所得的滤饼先后用乙醇、乙醚各洗涤三次(洗涤液用量均为5毫升左右),再将其放置在装有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的干燥器内真空干燥一昼夜,最后得产物 0.20 克。

其余螯合物(除 Pr 和 Tb 的螯合物外)的合成方法同上。合成 Pr 和 Tb 的螯合物时, 首先使 Pr<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(99.9%)和 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(99.9%)溶于浓盐酸,並加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使其金属转化 为三价离子,然后用过量的浓氨水沉淀出稀土的氢氧化物,此后以合成 La 的螯合物的方法 合成上述两种稀土的螯合物。

### 结果与讨论

十二氢十二硼酸 N-氧化邻二氮杂菲合希士螯合物通过两步反应得到。首先是将希土氧化物或氢氧化物溶于 H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 中生成希土的十二氢十二硼酸盐,反应式如下:

 $Ln_2O_3 + 3H_2B_{12}H_{12} = Ln_2(B_{12}H_{12})_3 + 3H_2O$ 

(Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

 $2Ln(OH)_{8} + 3H_{2}B_{12}H_{12} = Ln_{2}(B_{12}H_{12})_{8} + 6H_{2}O$ 

(Ln = Pr, Tb)

然后将 Ln<sub>2</sub> (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>3</sub>同 PhenO 在水 -乙醇中反应,则生成螯合物,其反应式是:

$$L_{n_2}(B_{12}H_{12})_3 + 8PhenO \xrightarrow{H_2O} [L_n(PhenO)_4]_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot nH_2O$$

$$C_2 H_5OH$$

 $(L_n = L_a, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb'Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; n = 3~6)$ 

所得螯合物为黄色或浅黄色的粉末固体,它们均可溶于二甲亚砜,室温下微溶于二甲基 甲酰胺,但难溶于水、乙醇、丙酮及乙醚等溶剂中。室温下,它们对光、空气和水汽是稳定 的。

螯合物的元素 (Ln.B.N) 分析结果(见表1)表明,每个稀土离子同四分子的 PhenO 配位,因此螯合物的通式为[Ln(PhenO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O 螯合物中所含结晶水的个数是由 DTA—TG 法测得的。各螯合物在受热后放热分解前,均在 80°C 左右有一吸 热 过 程,并伴随一失重现象,说明此时螯合物脱除了结晶水。从失重的百分比可计算出螯合物所含结

晶水的个数为3--6(具体结果见表1)。

无

表1 螯合物的元素分析、产率\*发热分解温度

学

(The Elemental Analyses, Yields and Decomposition Temperatures of the Chelates)

螯合物	产率	元 素 分 析 (%)						分解温度
	(%)	B计算	B实测	L <sub>n</sub> 计算	L <sub>n</sub> 实测	N计算	N实测	°C
$(La(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 6H_2O$	68	16.39	16.73	11.69	11.74	9.42	9.58	277
$(Pr(PhenO)_{4})_{2}(B_{12}H_{12})_{3}\cdot 4H_{2}O$	67	16.58	16.79	12.01	12.52	9.54	10.01	275
(Nd(PhenO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	61	16.41	<b>18.8</b> 3	12.16	12.01	9.44	9.72	281
<b>(Sm</b> (PhenO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>3</sub> •5H <sub>2</sub> O	60	16.32	16.73	12.62	12.72	9.40	9.50	278
(Eu(PhenO)4)2(B12H12)3•4H2O	78	16.43	16.79	12.83	13.18	9.45	3.86	276
(Gd(PhenO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O	88	16.35	17.18	13.22	13.07	9.41	8.87	274
$(Tb(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 4H_2O$	44	16.33	16.50	13.34	13.37	9.40	8.65	290
$(Dy(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 5H_2O$	79	16.16	16.38	13.50	13.65	9.30	9.21	283
(Ho(PhenO)4)2(B12H12)3•5H2O	63	16.13	16.20	13.67	13.60	9.28	9.23	292
$(Er(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3\cdot 3H_2O$	80	16.34	16.11	14.05	14.16	9.40	8.37	293
$(Tm(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 4H_2O$	77	16.20	16-51	14.06	14.43	9.32	8.41	300
(Yb(PhenO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	67	16.26	16.29	14.46	14.93	9.36	7.88	280
$(Lu(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3\cdot 3H_2O$	91	16.23	16.37	14.60	14.67	9.34	7.88	ص 28

\*产率以希土氧化物的投量计算。

Calculated by amount of Ln2O3

红外光谱采用溴化钾压片法制样测试。各壹合物的特征吸收频率列于表 2 中。从特征吸收频率数据可看出,由于配体 PhenO 的配位作用,使其本身的 N—O 伸缩振动及环 骨 架振动受到稀土离子的影响,特征吸收频率产生了变形和位移变化。螯合物中的 N—O 伸缩振动频率与自由 PhenO 中的 N—O 伸缩振动频率相比,明显地向低频方向位移 了 约 15 cm<sup>-1</sup>,而环骨架振动频率均向高频方向位移了约 20 cm<sup>-1</sup>,可知 PhenO 通过 N—O 键中的 氧 原子

螯合物	N—O伸缩振动	环骨架振动	B一H 伸缩振动	B 骨架振动	结	晶	水
$(La(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 6H_2O$	1260(s),1240(m)	1590(m),1526(m)	2465(s)	1064(m)	3595(1	n) <b>,1</b> 6	31(w)
$(Pr(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 4H_2O$	1258(s),1239(m)	1590(m),1528(m)	2465(s)	1062(m)	3595()	m` <b>,1</b> 6	530( <b>w</b> )
$(Nd(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 5H_2O$	1260(s),1240(m)	1590(m),1529(m)	2465(s)	1062(m)	3595()	n) <b>,1</b> 6	631(w)
$(Sm(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 5H_2O$	1260(m),1240(m)	1591(m),1528(m)	2465(s)	1062(m)	<b>35</b> 65	s),163	32(m)
$(Eu(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 4H_2O$	1260(m),1240(m)	1590(m),1526(m)	2465(s)	1063(m)	3595 :	m / <b>, 1</b> 6	532(w)
$(Gd(PhenO)_{4})_{2}(B_{12}H_{12})_{3} \cdot 4H_{2}O$	1260(s),1240(m)	1590(m),1526(m)	2465(\$)	1062(m)	3595()	s) <b>,16</b>	30(m)
$(Tb(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 4H_2O$	1260(s),1240(m)	1591(m),1528(m)	2465(s)	1062(m)	3595(1	n) <b>,1</b> 6	30(m)
$(Dy(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 5H_2O$	1261(s),1241(m)	1590(m),1526(m)	2465(s)	1063(m)	3595(1	m) <b>,1</b> 6	32(m)
$(Ho(PhenO)_{4})_{2}(B_{12}H_{12})_{3}\cdot 5H_{2}O$	1261(s),1241(m)	1590(m),1528(m)	2465(s)	1060(m)	3595	n),16	30(m)
$(Er(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 3H_2O$	1261(s),1241(m)	1590(m),1527(m)	2465(s)	1063(m)	3595(1	t) <b>,16</b>	81(m)
$(Tm(PhenO_4))_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 4H_2O$	1261(s),1241(m)	1590(m),1528(m)	2465(s)	1062(m)	3595()	m) <b>,1</b> 6	330(m)
$(Yb(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3\cdot 3H_2O$	1261(m),1241(m)	1590(m),1528(m)	2465(s)	1062(m)	3595 🗤	n) <b>,1</b> 6	32(m)
$(Lu(PhenO)_4)_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 3H_2O$	1261(m),1241(m)	1591(m),1529(m)	2465(s)	1062(m)	3595(1	n) <b>,1</b> 6	32(m)
PhenO	1276(s),1251(s)	1568(s',1500(m)		-			

表 2 螯合物的部分红外吸收频率(cm<sup>-1</sup>)

(The Partial IR Absorption  $Frequencies(cm^{-1})$  of the Chelates)

及环上未被氧化的氮原子同希土离配子,形成了稳定的六元环结构。 (N) 各螯合物

中特征吸收频率的移动值相近,可看出希土螯合阳离子化学性质及其几何构型的相似性。螯 合物中B<sub>12</sub>H<sup>2</sup><sub>2</sub>的吸收频率(720、1065、2465cm<sup>-1</sup>)基本未发生位移,这表明B<sub>12</sub>H<sup>2</sup><sub>12</sub>未 参与配位。此外,波数为 3595、1630cm<sup>-1</sup> 的吸收峰的出现,证实了螯合物中含有结晶水。

在 30°C 于二甲亚砜溶液中测量了各螯合物的摩尔电导 率。所 测 结 果(均 在 170 $\Omega^{-1}$ • cm<sup>2</sup>•mol<sup>-1</sup> 左右)与已知的 2:3 型化合物 [La(Phen)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>3</sub>•8H<sub>2</sub>O<sup>(8)</sup>在二甲亚砜 中的摩尔电导率相比较,其数值相近,由此证明螯合物为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>型化合物。

表 1 中 列 出 通 过 DTA--TG 法 测 得 的 罄 合 物 在 氮 气 氛 下 的 分 解 温 度 数 据。 由 DTA-TD 谱图可看出: 1) 螯合物受热到一定温度后发生分解,而不熔化(表现 在 DTA 曲线上无相变吸热峰); 2) 各螯合物基本上一次完全分解(只有一个极强的放热 分解峰);3)所有螯合物均在较低温度(76-82°C)下出现一吸热峰,并伴一失重过程, 说明它们在放热分解前先脱去了水; 4) 螯合物的分解温度均在 274°C 以上(274-300°C), 表明它们都具有较好的热稳定性,其中轻希土(La、Pr、Np)和中希土(Sm、Eu、Gp)鳌 合物的分解温度一般比重希土 (Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu) 赘合物要低一些, 且失重百分率为 前者大于后者(由 TG 曲线可知)。上述事实可作如下解释:根据镧系收缩的原理,轻、中 稀土的离子半径大于重希土,则配体受畜土离子核电荷的吸引应是前者比后者弱,故轻、中稀 土螯合物较重稀土螯合物易分解,即重希上螯合物的热稳定性更好些; 5) 在所有螯合物中, Gd<sup>3+</sup>的螯合物的分解温度最低,这可能是由于Gd<sup>3+</sup>的4f电子处于半充满的稳定状态,受 配体场作用小,不存在晶体场稳定能,故整合物的热稳定性较其它希土螯合物小,形成了 钆断现象"; 6) 从螯合物热分解的失重量, 可推算其分解过程。以 Gd<sup>3+</sup> 的螯合物为例, 分解后的失重量为 788.4, 而四个 PhenO 的分子量之和为 784.9, 可见螯合物分 解时 失去 了配体。这一推测通过红外光谱已得到旁证,在螯合物分解后剩余残渣的红外光谱图中,属 于配体的特征吸收峰基本消失,而 B-H、B-B 伸缩振动吸收峰依然存在。

#### 参考文献

- [1] Chassapis, C. and Pneumatikakis, G., Inorg. Chim. Acta., 27(1), 67 (1978).
- [2] Bridgland, B. E. and Mcgvegor, W. R., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 43 (1969).
- [3] Srivastava, A. K. et al., Inorg. Chim. Acta., 61 (2), 235 (1982).
- [4] Karayannis, N. M. et al., Coord. Chem. Rev., 20, 37 (1976).
- [5] de Andrade, A. C. M., de Brito, M. A., Coelho, A. L., Inorg. Chim. Acta., 19 (2), L19 (1976).
- [6] Jacek, M. and Krystian, K., Rocz. Chem., 47 (4), 727 (1973).
- [7] 张国敏,祝虹,化学化报 36, 315 (1978)。
- [8] 张伦,胡培植,张国敏,中国希土学报2 (2),26 (1984)。

## STUDIES ON RARE EARTH—HYDROBORON COMPOUNDS

## V. SYNTHESES OF 1, 10—PHENANTHROLINE N—OXIDE CHELATES OF RARE EARTH(Ⅲ) DODECAHYDRODODECABORATES

Zhang Len Hu Peizhi Gao Xinhua

(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan)

13 1,10—Phenanthroline N—oxide chelates of rare earth (II) dodecahydrododecaborates have been synthesized by the reactions among rare earth oxides  $(Ln_2O_3)$  or rare earth hydroxides  $[Ln(OH)_3]$ , dodecahydrododecaboric acid  $(H_2B_{12}H_{12})$  and 1,10—Phenanthroline N—oxide (PhenO). The chelates have been examined by elemental analyses, IR spectra and electroconductance measurements. They have the following formula  $[Ln(PhenO)_4]_2$  $(B_{12}H_{12})_3 \cdot nH_2O$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; n = 3-6).

The thermal behaviour of these chelates have been studied to a limited extent by DTA-TG. The thermal graphs reveal that all the chelates decompose exothermically, and the thermal stability of the chelates of the weighty rare earth is better than light and middle on the whole. The decompostion process of the chelates has been guessed by the thermogravimetric experiments.

Keyword boron compound, 1,10-Phenanthroline-N- oxide, rare earth, chelate, synthesis, thermal decomposition, reaction, dodecahydrododecaboric acid.