

希土冠醚类配合物的研究

X. 轻希土硝酸盐与二苯并—24—冠—8固态配合物的合成及性质

綦尤训 谭民裕 翟应离

(兰州大学化学系, 兰州)

在乙腈介质中制得了 2:1 型固态配合物 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{DB24C8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) 和 3:2 型固态配合物 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_3 (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)。研究了冠醚及其配合物的红外光谱、紫外光谱、热稳定性及 X—射线粉末衍射等性质, 观察了它们在常见有机溶剂中的溶解情况, 在乙腈中的电导测定结果表明这些配合物均为非电解质。

关键词: 二苯并—24—冠—8 配合物 合成 镧 铈 钕 钐 铕

近年来, 有关希土离子冠醚配合物的研究虽有许多报道^[1-6], 但这些研究所涉及的配体大多数是 15—冠—5 及 18—冠—6 类小孔径冠醚, 而对二苯并—24—冠—8 大孔径(空穴直径大于 4 Å)冠醚的配位的研究则很少^[7,8]。为了进一步弄清冠醚孔径大小对配合物稳定性的影响, 我们合成了轻希土硝酸盐与二苯并—24—冠—8 (以下简称为 DB24C8) 的固态配合物, 并对它们的性质进行了研究。

实 验

1. 试剂

硝酸希土: 将纯度为 99.9% 以上的单一希土氧化物溶于优质纯的浓硝酸中, 小火浓缩至糊状, 冷至室温后于真空条件下用 P_2O_5 长期干燥, 备用。

DB24C8: 上海试剂一厂产品, 使用前用无水乙醇重结晶一次, 熔点 101.5—102.0°C。

其余试剂均为分析纯, 使用前进行必要的纯化及干燥处理。

2. 仪器

意大利 1106 型元素分析仪; 美国 PE—325 型光栅红外分析仪; 日本岛津 UV—240 紫外—可见分光光度计; 日本理学公司 Thermoflex TG—DTA 分析仪; 日本理学电机株式会社 D—S 型 X—射线荧光衍射仪; 国产 DDS—11A 型电导率仪。

3. 测试方法

碳、氢、氮分析按常规定量法; 金属离子含量以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 络合滴

定。

4. 配合物的合成

(1) 镧、镨、钕、钐配合物

按一定摩尔比 (对镧、镨为 2:1, 钕、钐为 3:2) 将硝酸稀土和 DB24C8 分别溶于乙腈中, 在搅拌下将硝酸稀土的乙腈溶液滴加到 DB24C8 的乙腈溶液中, 室温下搅拌 40~50 小时后, 真空除去乙腈至反应液剩 1—2 毫升, 慢慢加入 10—15 毫升环己烷:氯仿 (3:1) 的混合溶剂, 搅拌 3 小时 (对钐则加入约 60 毫升乙醚, 搅拌半小时), 过滤沉淀物, 用环己烷:氯仿:乙腈 (3:1:1) 洗涤沉淀四次以上, 再用乙醚洗两次, 产物置于盛有 P_2O_5 的真空干燥器中, 室温下真空 ($<0.3\text{mmHg}$) 干燥四天以上。

(2) 铕配合物

搅拌下将含有约 1 毫摩尔硝酸铕的 4 毫升乙腈溶液加到含有 1 毫摩尔 DB24C8 的 6 毫升乙腈溶液中, 回流搅拌 2 小时后, 再在室温下搅拌 6 小时。后续处理步骤同钐类似。

结 果 和 讨 论

1. 配合物的组成

配合物的元素分析数据及由此推测的配合物的组成列于表 1。

表 1 配合物的元素分析结果
Table 1 Elemental Analysis of Coordination Compound

配 合 物 coordination compound	颜色 color	C%		H%		N%		Ln%		熔 点 m.p (°C)
		计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	
		calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	
$[\text{La}(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{DB24C8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	白	25.41	25.55	3.20	3.15	7.41	7.01	24.49	24.45	199 ^d
$[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot \text{DB24C8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	淡黄绿	25.32	25.26	3.19	3.27	7.38	6.89	24.76	24.77	168 ^d
$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	浅灰	29.69	29.25	3.63	3.40	6.49	6.22	22.28	22.41	133—135.0
$[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	白	29.41	29.12	3.60	3.40	6.43	6.18	23.01	22.99	132—133.5
$[\text{Eu}(\text{NO}_2)_3]_3 \cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	浅金黄	29.34	29.66	3.59	3.57	6.41	6.01	23.20	23.01	120 ^s

注: 表中 d (decomposition)、s (softening) 分别表示分解、软化。

配合物在空气中都容易吸潮, 且吸潮程度随中心离子半径的减小而增大, 但可在 P_2O_5 真空干燥器中长期保存。

2. 红外光谱

将样品与石蜡油一起研磨成糊状, 涂在 CsI 片上测定, 所得结果见表 2。

表 2 配体及配合物的红外光谱特征频率 cm^{-1}
Table 2 Characteristic Frequencies of IR Spectra for DB24C8 and Complexes

化合物 Compound	C—O—C键伸缩振动 C—O—C bond stretching frequencies		苯环骨架振动 benzene ring frequencies	配位硝酸根振动 frequencies of Coordination NO_3^-	M—O振动 M—O bond frequencies		O—H O—H bond frequencies
	Ar—O—R	R—O—R			M—O Crown	M—O (NO_3^-)	
DB24C8	1255 ^{vs,sh} 1221 ^{vs}	1130 ^{vs} 1100 ^{vs} 1055 ^s 1030 ^s	1592 ^{vs} 1504 ^{vs,sh}				
(La(NO_3) ₃) ₂ ·DB24C8·2H ₂ O	1247 ^s 1205 ^s	1120 ^s 1070 ^m 1000—1055 ^{vs}	1590 ^m 1480—1570 ^{vs,b}	1480—1570 ^{vs,b} 1260—1320 ^{vs,b} 1000—1055 ^{vs} 810 ^s , 745 ^s			3400 ^{vs,b} 3200 ^{vs,b} 1635 ^s
(Pr(NO_3) ₃) ₂ ·DB24C8·2H ₂ O	1248 ^{vs} 1205 ^s	1120 ^s 1055 ^m 1020 ^{vs}	1592 ^m 1393—1565 ^{vs,b}	1393—1565 ^{vs,b} 1220—1340 ^{s,b} 1030 ^{vs} , 810 ^s 746 ^{vs}			3400 ^{vs,b} 3200 ^{vs,b} 1635 ^s
(Nd(NO_3) ₃) ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	1220—1275 ^{vs,b} 1206 ^{vs}	1123 ^{vs} , 1082 ^s 1066 ^{vs} , 1018 ^{vs}	1590 ^m 1400—1560 ^{vs,b}	1400—1560 ^{vs,b} 1285—1340 ^{vs,b} 1030 ^{vs} , 810 ^s 745 ^{vs}	395 ^{m,b}	320 ^{m,b} 222 ^m	3400 ^{vs} 3160 ^{vs,b} 1676 ^s 1630 ^{w,b}
(Sm(NO_3) ₃) ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	1220—1300 ^{vs,b} 1210 ^s	1122 ^s , 1082 ^m 1065 ^m , 1040 ^m 1035 ^m , 1020 ^s	1591 ^m 1470—1560 ^{vs,b}	1470—1560 ^{vs,b} 1300—1340 ^{vs,b} 1025 ^{vs} , 810 ^s 734 ^{vs}	395 ^{m,b}	325 ^{m,b} 225 ^m	3400 ^{vs} 3180 ^{vs,b} 1665 ^m
(Eu(NO_3) ₃) ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	1218—1283 ^{vs,b} 1203 ^s	1120 ^s 1060—1100 ^m 1043 ^s	1591 ^m 1480—1570 ^{vs,b}	1480—1570 ^{vs,b} 1258—1340 ^{s,b} 1020 ^{vs} , 810 ^s 735 ^{vs}			3400 ^{vs} 3200 ^{vs,b} 1640 ^{m,b}

注：表中w、m、s、vs、sh、b分别表示弱、中强、强、很强、肩峰及宽峰。

(w=weak, m=median, s=strong, vs=very strong, sh=shoulder, b=broad peak)

冠醚与其希土配合物的红外光谱显著不同。形成配合物后，冠醚分子的振动受到制约，而且由于希土离子的静电引力作用使醚氧原子上的电子云密度降低，C—O键强度减弱，导致冠醚的特征频率^[6,9,10] $\nu_{\text{Ar-O-R}}$ 、 $\nu_{\text{R-O-R}}$ 分别红移了7—18 cm^{-1} 和10—45 cm^{-1} ，而且吸收峰形状和相对强度也发生了变化。

配合物在745、810及1030 cm^{-1} 附近都出现了硝酸根的特征吸收峰^[11]，而在1360 cm^{-1} 附近没有出现非配位硝酸根的物质吸收峰，说明配合物中所有硝酸根都参与配位。铽、钆配合物在395及325、225 cm^{-1} 附近出现吸收峰，表明配合物中存在着醚氧原子及硝酸根与金属离子的直接配位作用^[11-13]。

此外，五个配合物都在1635—1676 cm^{-1} 及3160—3400 cm^{-1} 附近出现OH弯曲及伸缩振动吸收峰，证明配合物含水，这与元素分析结果吻合。

3. 紫外光谱

在乙腈中测定配体及其配合物的紫外吸收光谱, 结果见表 3 及图 1。

表3
Table 3 紫 外 光 谱 数 据*
Data of UV Spectra

化 合 物 Compound	乙 腈 (CH ₃ CN)			甲 醇 (CH ₃ OH)
	浓度, $\times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$, nm,	ϵ , L $\cdot$ mol $^{-1}$, cm $^{-1}$	$\lambda_{\max}$, nm
DB24C8	1.0760	276.0	5483	275.5
[La(NO ₃) ₃] ₂ ·DB24C8·2H ₂ O	0.8633	275.0	5062	275.5
[Pr(NO ₃) ₃] ₂ ·DB24C8·2H ₂ O	0.1550	275.5	7871	275.5
[Nd(NO ₃) ₃] ₃ ·DB24C8·3H ₂ O	0.05380	275.5	10884	275.5
[Sm(NO ₃) ₃] ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	0.05910	275.5	31842	275.5
[Eu(NO ₃) ₃] ₃ ·(DB24C8) ₃ ·3H ₂ O	0.09122	275.5	15240	275.0

* 未经溶剂校正

no corrected by solvent

可以发现, 配体及所有配合物在 240—500nm 范围内都只出现一个由苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的紫外吸收峰, 所不同的是, 与自由冠醚相比, 配合物的吸收峰位置紫移, 吸收强度发生变化。在甲醇中定性测定也得类似的结果。配体及配合物紫外光谱的变化是配合物形成的证据之一^(14,15)。

4. 配合物的溶解性及摩尔电导

配合物在不同溶剂中的溶解情况是进一步研究配合物溶液化学的基础。室温下配合物在各种有机溶剂中的溶解情况详见表 4。结果表明, 在不同性质的溶剂中, 配合物的溶解性能不同, 而且, 不同配合比的配合物之间溶解性能也有差异, 但没有严格的规律可循。

五个配合物在乙腈中的摩尔电导值表明它们都是非电解质⁽¹⁶⁾, 这与红外光谱的结果一致。但在硝基甲烷中配合物的摩尔电导值在 49.8—111.8 之间, 接近 1:1 型电解质⁽¹⁶⁾。配合物在不同溶剂中摩尔电导值的差异反映出在这些溶剂中配合物的稳定性不同⁽¹⁶⁾。

5. 差热——热重分析

参比物: 空 Al₂O₃ 坩埚; 气氛: 流动 氮气。测试数据列于表 5, TG—DTA 曲线见图 2。

TG—DTA 结果表明, 配合物的热分解行为明显不同于配体。配体在 120°C 熔融后于 348°C 氧化分解, 一步完成。而其稀土配合物的热分解是分步进行的, 且相同配合比的配合物的 TG—DTA 曲线相似。钕、钐配合物都在 128°C 处出现熔融峰, 而其它配合物没有熔融峰, 这与在熔点仪上测定的结果(见表 1)一致。

镧配合物在 74°C 有一宽而弱的吸热峰且伴有质量损失, 对应于配合物的失水,

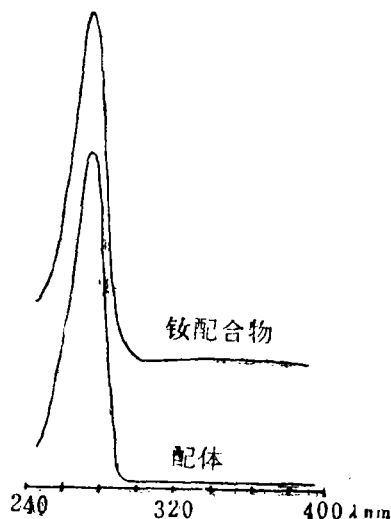


图 1 紫外光谱

Fig1 uv spectra

表 4 配合物的溶解性能及摩尔电导 ($25.0 \pm 0.01^\circ\text{C}$)Table 4 Solubility and Mole Conductance of Coordination Compound, $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$

配 合 物 Coordination Compound	二氧六环 (C_2H_4) ₂ O ₂	苯 C_6H_6	乙 醚 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	氯 仿 CHCl_3	四氢呋喃 (CH_2) ₂ OCH ₂	丙 酮 CH_3COCH_3	乙 醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	甲 醇 CH_3OH	DMF	乙 腈 $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$	硝基甲烷 $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$	$\lambda_M (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	
												乙 腈 CH_3CN	硝基甲烷 $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$
$[\text{La}(\text{NO}_3)_3]_2$ $\cdot \text{DB24C8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	微	难	难	难	易	易	微	微	易	易	难	37.9	57.5
$[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3]_2$ $\cdot \text{DB24C8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	微	难	难	难	易	易	微	微	易	易	难	37.2	49.8
$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_3$ $\cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	微	难	难	难	易	易	微	微	易	易	易	63.6	111.8
$[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3]_3$ $\cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	易	难	难	难	易	易	微	微	易	易	易	61.8	111.3
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_3$ $\cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	易	难	难	难	易	易	部分分解	微	易	易	易	59.5	91.9

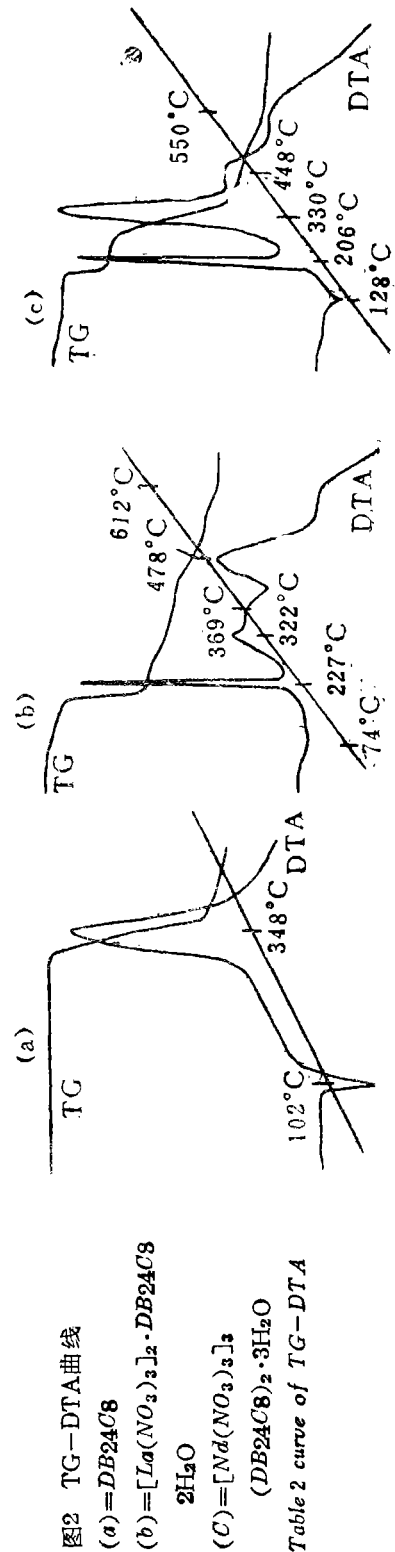


Table 2 curve of TG-DTA

表 5 配体及配合物的TG-DTA数据
Table 5 Data of TG-DTA of Crown and Complexes

化 合 物 Compound	吸 热 峰 °C (endothermic peak, °C)	放 热 峰 °C (exothermic peak, °C)	中心离子半径, Å (radius of Central ions, Å)
DB24C8	102*	348	
[La(NO ₃) ₃] ₂ ·DB24C8·2H ₂ O	74	227, 322, 369, 478, 612	1.061
[Pr(NO ₃) ₃] ₂ ·DB24C8·2H ₂ O	64	216, 318, 390, 468	1.013
[Nd(NO ₃) ₃] ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	128*	206, 330, 448, 550	0.995
[Sm(NO ₃) ₃] ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	128*	198, 333, 454, 578	0.965
[Eu(NO ₃) ₃] ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O	76, 103, 132	189, 331, 410, 580	0.950

*表示不伴有失重 (*No loss mass)

在 227°C 出现一个强而尖的放热峰, 且质量损失较大, 这是配合物的受热爆炸分解; 随后, 配合物还在 322, 369, 478 及 612°C 等处出现四个弱的放热峰, 并伴有一连续失重过程, 这是配合物的进一步氧化分解, 直至最终转变为三氧化二镧。

与镧配合物相比, 其它配合物的TG-DTA曲线只是峰的相对强度有些变化, 因而可作类似解释。

总观TG-DTA结果, 可以发现, 所有配合物的热稳定性(以第一放热峰而论)都比自由冠醚的低, 而且随中心离子半径的减小而减小。这可能是因为形成配合物后, 中心离子的作用使冠醚分子产生形变、醚环扭曲、环张力增大, 导致配合物的热稳定性降低。

6. X-射线粉末衍射

配体及铈配合物的 X-射线粉末衍射结果列于表 6。

表 6 配体及铈配合物的主要 X-粉末衍射数据
Table 6 2θ, d(Å) and I/I₀ Values of Compound by X-ray Powder Diffraction

DB24C8						[Nd(NO ₃) ₃] ₃ ·(DB24C8) ₂ ·3H ₂ O					
2θ°	d(Å)	I/I ₀	2θ°	d(Å)	I/I ₀	2θ°	d(Å)	I/I ₀	2θ°	d(Å)	I/I ₀
9.9	8.93	29.5	25.3	3.52	6.1	6.7	13.18	20.0	18.1	4.89	31.5
10.5	8.42	>100.0	26.5	3.36	3.9	9.8	9.02	40.0	19.4	4.60	31.5
13.5	6.55	11.5	27.2	3.28	4.8	11.6	7.62	100.0	22.3	3.98	41.0
19.0	4.67	16.1	29.8	3.00	12.4	12.3	7.19	59.0	25.6	3.48	30.0
19.9	4.46	100.0	33.8	2.65	3.9	13.9	6.37	58.0			
20.8	4.27	11.5	35.6	2.52	6.1	14.5	6.10	46.0			
21.2	4.19	8.8	39.3	2.29	7.6	15.1	5.86	39.0			
22.8	3.90	24.3	43.1	2.10	10.8	16.0	5.57	43.0			
24.9	3.57	19.5	46.7	1.94	8.3	16.7	5.30	47.0			

* 用铜靶(CuKα)摄谱

Spectrograph by Copper target

可以看出, 铈配合物的衍射线位置 $2\theta^\circ$ 及相应的 $d(\text{\AA})$ 值中不包括配体的一套特定的 $2\theta^\circ$ 及 $d(\text{\AA})$ 值, 表明形成了新的物相, 进一步证明所得产物为配合物而不是混合物。

在相同条件下, 其余四个配合物的衍射图中没有出现衍射峰, 说明它们可能为无定形物质。

参 考 文 献

- [1] King, R.B. and Heckley, P.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118(1974).
- [2] Bünzli, J.-C.G. and Wessner, D., *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1454(1978).
- [3] Bünzli, J.-C.G. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **32**, L₃₃(1979).
- [4] 谭民裕, 高忆慈, 科学通报, **4**, 170(1980)。
- [5] 王耕霖, 阎世平, 李学尧, 高等学校化学学报 **4**, 13 (1983)。
- [6] 邹今平, 谭民裕, 中国稀土学报 **1**, 34 (1983)。
- [7] Ciampolini, M. and Nardi, N., *Inorg. Chim. Acta*, **32**, L₆(1979).
- [8] 金林培等, 《中国化学会无机化学第二届年会论文摘要汇集》, 屯溪, 1983。
- [9] 王欣, 谭民裕, 化学学报 **42**, 434 (1984)。
- [10] 梁映秋等, 化学学报, **41**, 193(1983)。
- [11] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., P.P 226—244, New York, 1978.
- [12] Mehs, D.M. and Madan, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3017(1968)
- [13] Madan, S.K., and Chan, K.-S., *ibid.*, **39**, 1007(1977).
- [14] Cassol, A., Seminara, A. and De Paoli, G., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 1163 (1973).
- [15] 肖文锦等, 武汉大学学报 (自然版), **1**, 66 (1981)。
- [16] Geary, W.J. *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971)。

STUDIES ON COMPLEXES OF RARE EARTH AND CROWN ETHERS

X. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF LIGHTER RARE EARTH NITRATES WITH DIBENZO—24—CROWN—8

Qi Youxun Tan Minyu Zhai Yingli

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

The 2:1 solid complexes $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{DB24C8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) and the 3:2 solid complexes $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot (\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) have been synthesized in acetonitrile medium and characterized by elemental analyses, IR and UV spectra, thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA), as well as X-ray powder diffraction. The solubility behaviour of the complexes in some organic solvents are observed. Furthermore, all these complexes are proved to be nonelectrolytes by conductance measurement in acetonitrile solution.

Keywords di-benzo-24-crown-8 complex synthesis La Pr Nd Sm Eu