

研究简报

铈、钇硝酸盐与5-Br-PADAP*固体配合物的合成及性质研究

王桂兰 胡之德

(兰州大学化学系)

关键词: 铈 钇 苯酚 配合物 合成

关于5-Br-PADAP与金属离子固态配合物的研究, 迄今为止国内外未见报导。本文在丙酮中使5-Br-PADAP与硝酸铈及硝酸钇反应, 制得了它们的固态配合物。分析了配合物的组成, 并对其红外光谱、紫外—可见光谱、溶解性及摩尔电导、差热—热重分析、X光粉末衍射等性质进行了研究。

表1 配合物的组成分析结果

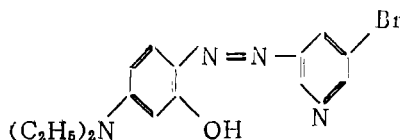
Table 1 Analytical Data of Coordination Compounds

coord.	M%		C%		H%		N%	
compd.	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found
Sc	5.14	5.05	41.16	41.24	3.91	3.88	15.99	15.98
Y	6.54	6.52	39.78	39.74	4.08	3.70	15.46	14.88

分析结果表明, 所得配合物的组成为: $\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{L} \cdot \text{HL} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HL = 5-Br-PADAP)。这一结果与红外光谱及差热分析等的结论相符。

本文于1986年1月6日收到。

* 5-Br-PADAP名称: 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙胺基苯酚
结构:



组成: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OBr}$

表2 配体及配合物的主要红外光谱数据

Table 2 Main Infrared Frequencies (cm^{-1}) of Ligand and Coordination Compound

5-Br-PADAP	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{L} \cdot \text{HL} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	assignment
	3420 ^{w, b}	3410 ^{m, b}	water O-H stretching vibrations
1570 ^m , 1545 ^m , 1500 ^s	1600 ^{vs} , 1537 ^s , 1564 ^w , 1510 ^{vs, sh}	1602 ^s , 1580 ^m , 1526 ^{s, sh}	ring vibrations of benzene and pyridine
1622 ^{vs}	1626 ^{vs}	1625 ^{vs}	N=N stretching vibrations
1230 ^{vs}	1190 ^{vs}	1204 ^{vs}	phenol C-O ⁻ stretching vibrations
	1495 ^{vs, b} , 1256 ^s , 1028 ^m , 830 ^m , 750 ^m	1497 ^{vs, b} , 1365 ^{s, sh} , 1161 ^s , 1028 ^m , 830 ^{s, sh} , 748 ^m	NO_3^- vibrations
	338 ^m , 236 ^w	354 ^w , 242 ^m	M-O vibrations

* w, m, s, vs: weak, medium, strong, very strong; b: broad peak; sh: shoulder peak

由 2 表可知, 形成配合物后 5-Br-PADAP 的 C—O⁻ 伸缩振动向低波数方向发生了较大的位移, Sc 配合物移动了 40cm^{-1} , Y 配合物移动了 26cm^{-1} 。这说明配体中的氧直接与金属离子生成了 M—O 键。 $338\text{cm}^{-1}(\text{Sc})$ 和 $354\text{cm}^{-1}(\text{Y})$ 处出现的 M—O 键振动进一步证明了这种键的形成。另外, N=N 键振动及吡啶环骨架振动在形成配合物后均发生了一定的变化, 表明偶氮键上的氮及吡啶环上的氮也参与了对金属离子的配位。红外光谱数据还表明: Sc 配合物中 NO_3^- 全部参加了配位, Y 配合物中有部分的 NO_3^- 参加了配位。配合物的摩尔电导数据(见表 3)也支持了这个结论, 即 Sc 配合物为非电解质, Y 配合物为 1:2 型电解质。根据红外光谱信息及摩尔电导数据得出配合物的结构式为: $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{L}(\text{HL})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Y}(\text{NO}_3)(\text{HL})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于在配体及配合物的红外光谱上均未发现酚 O—H 基的振动吸收, 所以判定配体是以内络盐的形成存在于配合物中。

从表 3 结果可看出, Sc 配合物的溶解性比 Y 配合物的要小一些, 这主要是由于它们在组成和结构上的差异而造成的。

配体与配合物的紫外可见光谱(见图 1)差别较大。由于 Sc 配合物中存在离子型配体, 导致其最大吸收峰位置与配体相差较大。两种配合物均在 535nm — 580nm 范围内出现两个较强的吸收而配体在这一范围无吸收。这与配体形成配合物后颜色加深的事实相符, 同时也进一步证明了配合物的形成。

配体及配合物的热谱图见图 2。两种配合物均无熔点, 随温度的上升, 都经历多级的热分解过程。 Sc 配合物在 603°C 分解完全, Y 配合物在 600°C 分解完全。 Sc 配合物因水的含量太小, 在 DTA—TG 曲线上无明显表现, Y 配合物在 116°C 失去结晶水。

表 4 列出的是配体及配合物的 X 光粉末衍射数据。从表中数据可以看出, 两种配合物特征谱线的衍射数据与配体的有明显不同, 这表明配合物与配体在晶体结构上是不同的。另外, Sc 配合物与 Y 配合物的衍射数据相差也很大, 这说明两种配合物的晶体结构也完全不同。这一结论与两种配合物在组成和结构上的差异性相吻合的。

表3 配合物的溶解性及摩尔电导

Table 3 Solubilities and Molar Conductances of Coordination Compounds

solvent solubility coord. compd.	tetrahy- drofuran (THF)	methanol (MeOH)	ethanol (EtOH)	chloroform (CH ₃ Cl ₃)	dimethyl sulfoxide (DMSO)	dimethyl formylamine (DMF)	dioxane	benzene	ether	molar conductance* ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$ $\cdot\text{mol}^{-1}$)
Sc	easy	soluble	soluble	soluble	easy	easy	slight	insoluble	insoluble	22.5
Y	easy	easy	easy	soluble	easy	easy	soluble	slight	insoluble	68.0

* determined in anhydrous ethanol at 25°C, [Sc] = $2.90 \times 10^{-4}\text{M}$, [Y] = $1.43 \times 10^{-4}\text{M}$

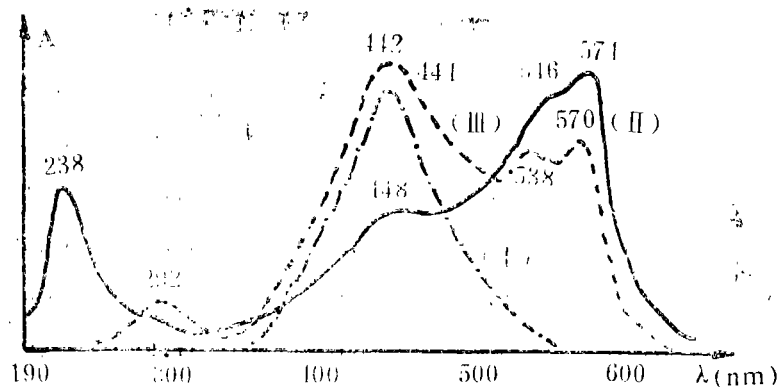


图1 紫外-可见光谱: (I) 5-Br-PADAP (II) Sc配合物 (III) Y配合物

Fig.1 Ultraviolet-visible spectra: (I) 5-Br-PADAP (II) Sc coordination compound (III) Y coordination compound

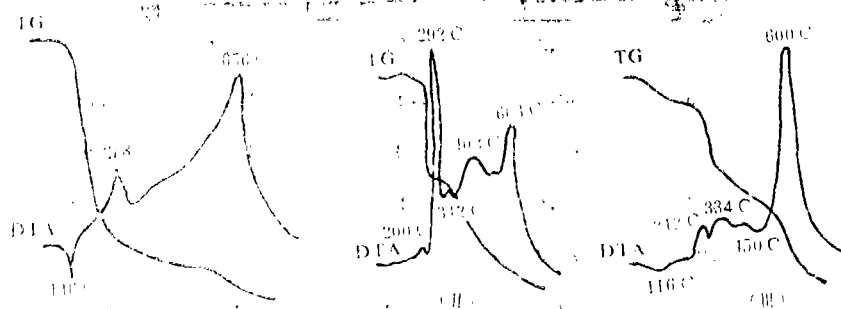


图2 热谱图: (I) 5-Br-PADAP (II) Sc配合物 (III) Y配合物

Fig.2 DTA-TG curves: (I) 5-Br-PADAP (II) Sc coordination compound (III) Y coordination compound

表4 配体及配合物的X光粉末衍射数据

Table 4 X-ray Powder Diffraction Data of Ligand and Coordination Compounds

5-Br-PADAP		$\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{L}\cdot\text{HL}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		$\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{L}\cdot\text{HL}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		$\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
13.81	53.9	10.04	12.4	3.46	40.9	13.18	32.8
11.45	5.6	9.50	71.4	3.33	11.4	12.10	14.5
8.63	10.9	7.49	12.4	3.29	14.0	10.51	13.4
6.87	6.1	7.25	25.9	3.18	42.4	9.60	16.7
6.37	4.6	6.36	9.8	3.12	17.1	8.66	17.2
5.75	100.0	5.94	20.7	3.05	9.3	7.96	3.1
5.19	4.6	5.75	23.3	2.91	13.4	6.85	12.9
4.46	64.8	5.67	71.4	2.88	17.6	6.31	7.5
4.44	29.8	5.21	28.0	2.82	3.3	6.02	15.6
3.93	24.2	5.09	15.5	2.78	16.1	5.53	14.5
3.81	69.5	5.00	20.7	2.72	7.9	5.24	13.3
3.72	21.2	4.87	18.1	2.69	8.5	4.79	16.8
3.59	93.4	4.64	18.6	2.61	10.4	4.59	100.0
3.51	7.6	4.35	30.5	2.48	11.4	4.20	45.7
3.40	8.6	4.22	12.4	2.38	17.6	3.98	17.2
3.16	11.9	4.11	100.0	2.19	9.3	3.80	14.0
3.03	28.0	3.93	52.8	2.12	10.4	3.51	26.9
2.92	9.9	3.83	19.7	2.06	6.9	3.37	16.1
2.87	3.6	3.73	34.2	1.96	13.4	3.04	14.0
2.31	11.9	3.67	8.3			2.89	18.8
		3.61	15.5			2.77	15.0

参 考 文 献

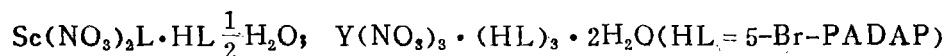
- [1] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., New York, P. 226—244, (1978).
- [2] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID COMPLEXES OF SCANDIUM AND YTTRIUM NITRATES WITH 5-Br-PADAP

Wang Guilan Hu Zhide

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

The solid complexes of scandium and yttrium nitrates with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) have been synthesized using acetone as reaction medium. Composition of complexes were determined by elemental analysis as following:



The complexes have been characterized by infrared spectra, ultraviolet-visible spectra, solubilities and molar conductances, thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA), and X-ray powder diffraction.

Keywords scandium yttrium phenol complex synthesis