

希土冠醚配合物的研究*

VII. 轻希土高氯酸盐与2, 3, 11, 12-四苯基-1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧-2, 11-十八环二烯配合物的合成和性质

王静秋 付丽娟** 秦子斌

(武汉大学化学系)

合成了五种轻希土高氯酸盐与标题不饱和冠醚的新固体配合物, 并进行了元素分析、溶解度、摩尔电导、UV、IR和¹HNMR等性质研究。

关键词: 希土 冠醚 配合物 高氯酸盐

我们首先合成了2, 3, 11, 12-四苯基-1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧-2, 11-十八环二烯(L)的轻希土硝酸盐配合物⁽¹⁾, 报道了这些配合物(特别是高低价铈)与二苯基-18冠-6和18冠-6相应配合物的热稳定性变化规律⁽²⁾。为了探讨配阴离子在不饱和冠醚配合物中的作用, 最近, 我们又合成了轻希土高氯酸盐和不饱和冠醚L的五种新配合物。

实验部分

一、试剂

乙腈、苯均按《有机化学实验技术》书中的方法进行脱水, 重蒸处理。

轻希土高氯酸盐⁽³⁾在150~200℃的真空恒温干燥器中减压干燥20小时左右。L按文献[4]合成。

二、配合物的合成

称取225.8mg(约0.4mmol)不饱和冠醚L, 加入40ml苯, 加热、搅拌使其完全溶解, 再滴加15ml溶有约0.4mmol的高氯酸盐的乙腈溶液, 继续反应2小时。适当浓缩后放置过夜。析出粉末状固体。过滤, 用2:1的苯和乙腈混合试剂洗沉淀两次, 再用30~60℃石油醚洗一次。将所得产品放于P₂O₅干燥器中, 室温干燥一天后, 进行各种

本文于1986年1月14日收到。

* 中国科学院科学基金资助课题

** 现在湖北省化学所

性质实验。产率在50%以上, 钐的配合物产率较低些。

三、测试仪器

(1) 元素分析

碳、氢分析采用PERKIN-ELMER MODEL 204B ELEMENTAL 和经典的燃烧法。稀土离子采用混酸破坏后, 进行EDTA配位滴定。

(2) 摩尔电导和溶解度

摩尔电导采用DDS-1电导率仪, 以乙腈为溶剂。溶解度测定采用重量法和容量法。

(3) 光谱测定

NICOLET FT-IR, KBr压片。

UV240型, 无水乙醇作溶剂。

WP-80SY NMR Spec, 氘代氯仿和氘代乙腈作溶剂。

结果和讨论

一、配合物的组成、类型和溶解度

五种配合物的元素分析、摩尔电导和溶解度测定结果分别列于表1和表2。从表1中的数据计算出冠醚L与轻稀土高氯酸盐形成了五种定组成的固体配合物。分子式为: $\text{LnC}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{Cl}_{13}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ 和 Nd)和 $\text{SmC}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_{20}\text{Cl}_{13}$ 。它们的颜色比相应高氯酸盐浅。这与其他冠醚的稀土配合物的颜色是一致的。^[5,6]

表1 配合物的元素分析及颜色

Table 1 Elemental Analysis and Color of Complexes

complex	color	found (calcd.) %		
		C	H	Ln
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	white	42.66(42.39)	3.28(3.75)	13.16(13.62)
$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	white	42.55(42.34)	3.88(3.75)	13.96(13.72)
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	pale green	42.68(42.31)	3.69(3.75)	14.03(13.79)
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	pale pink	42.26(42.17)	3.77(3.74)	13.81(14.07)
$\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	pale orange	39.59(41.20)	3.62(3.84)	14.35(14.33)

不饱和冠醚L和轻稀土高氯酸盐的五种配合物的摩尔电导*在 $258 \sim 298 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间(见表2)。这些数值都太小, 用 ClO_4^- 离子的简单缔合不能解释。故可认为是高氯酸根离子与金属离子之间有一定的配位效应。在乙腈溶液中类似1:2型电解质。这种 ClO_4^- 离子的配位效应, 在Seminara, A.等的工作中也有报道^[7]。

这些配合物在乙腈中的溶解度从镧到钐依次降低, 到钐略有升高。与相同冠醚的硝酸盐配合物相比, 高氯酸盐配合物的溶解度明显增大, 这也是两种不同含氧酸根阴离子组成的配合物极性差别的反映。

* 文献[1]报导 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}$ 的 $\Lambda_m = 440$, 是测定时溶液的浓度过稀所致。

表2 配合物在乙腈溶液中的摩尔电导和溶解度

Table 2 Molar Conductivity and Solubility of Complexes in Acetonitrile (33°C)

complex	data of conductivity			solubility (g/l)
	conc. (M/L $\cdot 10^{-3}$)	conductivity	Λ_m^*	
La(ClO ₄) ₃ L·H ₂ O	2.6	750	258.6	2.96
Ce(ClO ₄) ₃ L·H ₂ O	1.55	455	294	1.58
Pr(ClO ₄) ₃ L·H ₂ O	1.27	347	273	1.30
Nd(ClO ₄) ₃ L·H ₂ O	1.14	300	273	1.17
Sm(ClO ₄) ₃ L·H ₂ O	1.24	370	298	1.30
La(ClO ₄) ₃ L	0.57		40.1	1.28

* unit: ohm⁻¹·cm²·mol⁻¹

二、紫外光谱

配体L及其五种配合物在乙醇溶液中测得的紫外光谱,在强度和峰值上都有不同程度的差异(见图1),详见表3列出的最大吸收峰波长(λ_{max})和相应的克分子吸光系数(ϵ_{max})的数据。配体L在203nm处有较强的紫外吸收峰($\epsilon_{max}=6.03 \times 10^3$)属苯环 π 电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, E₂吸收带⁽⁸⁾。配合物中此处的紫外吸收峰波长变化甚微但克分子吸光系数有所变化(见图2)。不饱和冠醚L的双苯代乙烯的吸收峰在292~296nm有较宽的中强吸收峰。 ϵ_{max} 为 2.3×10^4 也属 $\pi-\pi^*$ 电子迁移,是K吸收带。配合物中此峰变尖并有1.5~2.5nm的深色移动。在2555nm处,配体L出现一个弱的紫外吸收峰,配合物中此峰完全消失。

三、红外光谱

五种配合物的红外光谱彼此相似(见图3)。不饱和冠醚L的特征吸收峰频率 $\nu_{C=C}$ 和 ν_{C-O-C} 分别在1264.2、1073.9、1148.6cm⁻¹。当形成高氯酸盐配合物后,此峰分别向低频移动,只是高氯酸钐和L的配合物 $\nu_{C=C}$ 向高波数移动。这可能是受了在1070~1160cm⁻¹范围内高氯酸盐强吸收的影响。图3还可看出ClO₄⁻的反对称拉伸振动和弯曲振动的简并发生位移,在1160~1070和650~620cm⁻¹范围内分别出现三重峰,此外, Td对称的

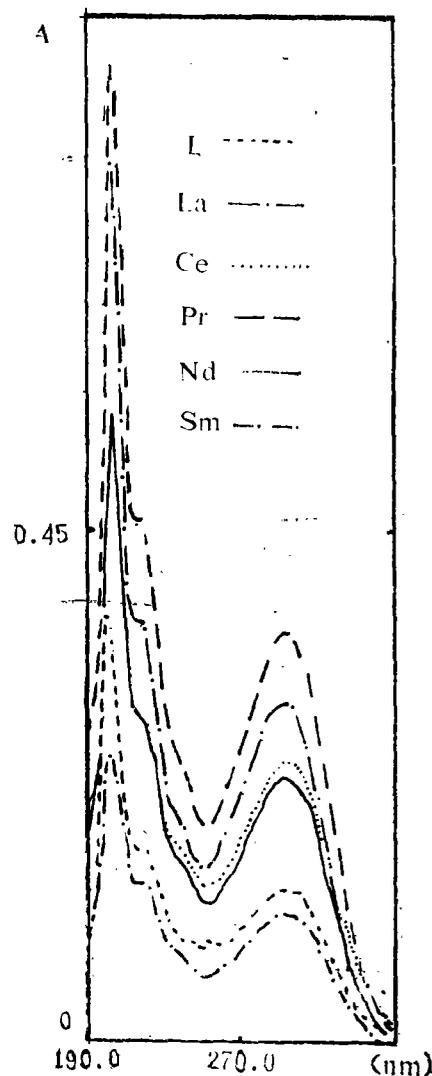


图1 L及其配合物的紫外光谱

Fig. 1 UV spectra of L and complexes

表3 L及其配合物的UV光谱数据
Table 3 UV Spectra Data of L and Its Complexes

L and complex	λ_{\max} (nm) (ϵ_{\max})			
L	203(60300)	217—219(29800)	255.5(15500)	292—296(23000)
La	203(45900)	219—220(22900)		296—297(18600)
Ce	203(53600)	220—221(28300)		295—296(24500)
Pr	204(101900)	217—220(54000)		295—297(43000)
Nd	204(47200)	216—219(24400)		295—296(18900)
Sm	203.5(26000)	219—220(14000)		296—298(11000)

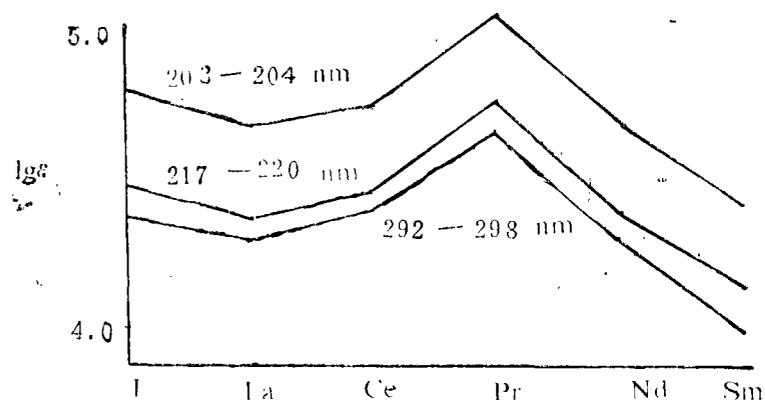


图2 紫外光谱吸收峰的克分子吸光系数

Fig. 2 Molar absorption coefficient of some UV spectra peaks of L and its complexes

表4 红外光谱的特征吸收峰
Table 4 Characteristic Absorption Peaks of IR Spectra

L and complex	$\nu_{\text{C-O}}$		$\nu_{\text{C-O-C}}$
L	1264.2	1073.9	1148.6
La	1247.9	1048.5	1136.2
Ce	1248.5	1047.7	1143.0
Pr	1249.0	1048.2	1137.5
Nd	1252.28	1047.4	1141.0
Sm	1267.0	1092.5	1147.7
	ν_3	ν_1	ν_4 (Td)
$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1150 (s)	935 (m)	644 (m)
	1047 (s)		625 (m)
	1090 (s)		615 (m)
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1141 (s)	935 (m)	650 (m)
	1047 (s)		628 (m)
	1090 (s)		620 (m)

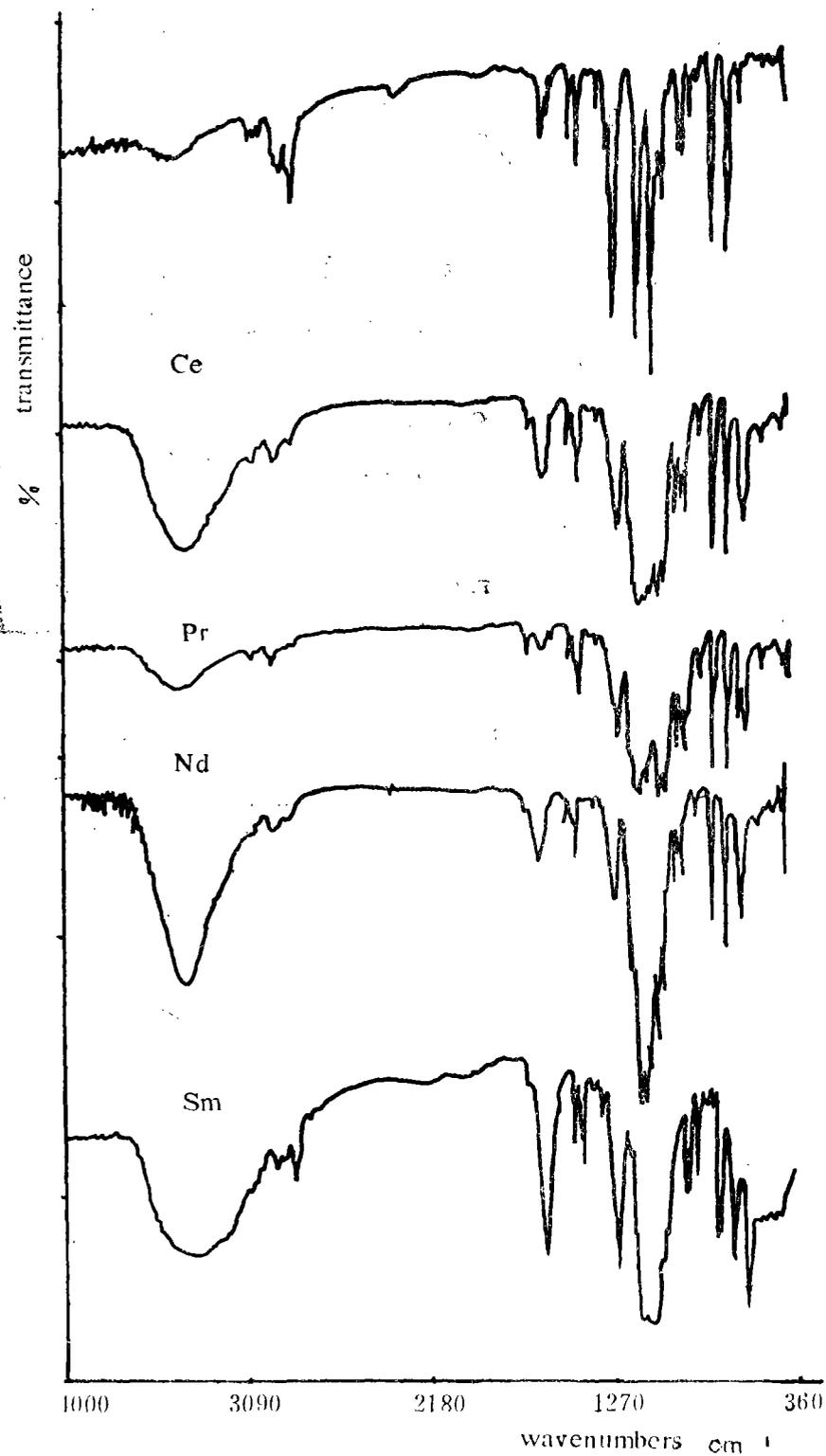


图3 红外光谱
Fig. 3 IR spectra

ν_1 振动被激活使其在 935cm^{-1} 处出现中等强度动谱带。这是高氯酸根离子与金属离子之间的配位作用导致 ClO_4^- 的 T_d 对称性降低^[7,9]，这与摩尔电导结果相符。

配合物的红外光谱中出现频率为 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰，证明有水存在，这和元素分析结果一致。至于水的存在形式有待进一步研究。

四. ^1H 核磁共振谱

图4、图5是部分配合物和配体L在氘代乙腈和氘代氯仿中的核磁共振谱。从图中可以看到配体L在7.5ppm附近和3.7ppm处有两组多重峰。前者为分子中苯核上质子的化学位移，后者是大环醚上氧

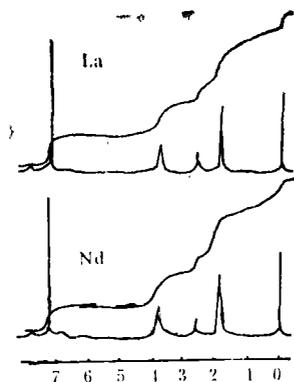


图4 ^1H NMR谱(在氘代乙腈中)

Fig. 4 ^1H NMR spectra of two complexes in CD_3CN

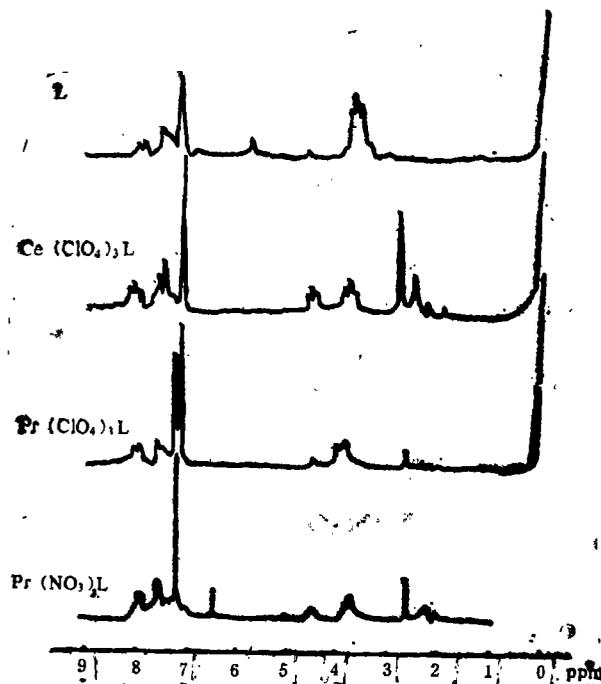


图5 ^1H NMR谱(在氘代氯仿中)

Fig. 5 ^1H NMR spectra of L and complexes in CDCl_3

次甲基($-\text{OCH}_2$)质子的化学位移。形成配合物后,苯核上质子的化学位移无明显变化,但在高场中,配合物氧次甲基质子的 δH 向低场位移并发生裂分。 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\cdot\text{L}$ 和 $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3\cdot\text{L}$ 在氘代乙腈中的核磁共振谱图也出现类似向低场位移现象(1.95ppm处是氘代乙腈的特征五重峰)。这说明不饱和冠醚L与稀土离子配位后使冠醚环上的电子云密度有一定程度的改变,而对苯环上质子影响不明显。

致谢: 本工作得到肖文锦、游江、冯子刚等老师的帮助, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 王静秋、杨智宽、万婕、季振平、肖文锦, 高等学校化学学报, 4(6), 691 (1983)。
- [2] 王静秋、肖文锦、钟家桢、徐红、徐桂瑞、倪筱玲, 武汉大学学报(自然科学版), 2, 73(1985)。

- [3] 肖文锦、王静秋、万婕、杨智宽、邱新发、娄润和, 武汉大学学报(自然科学版), 1, 66 (1981).
- [4] 王静秋、付丽娟, 第三次全国王冠化合物学术论文集, 第一册, (1984).
- [5] King, R.B. and Heckley, Paul R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3118(1974).
- [6] Clampolini, M. and Nardl, Nicoletta, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1983(1979).
- [7] Seminara, A. and Musumeci, A., *Morg. Chim. Acta*, **39**, 9 (1980).
- [8] 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用, 科学出版社, 369 (1981).
- [9] Scholer, R.P. and Merbach, A.E., *Morg. Chim. Acta*, **15**, 15(1975).

STUDIES ON RARE-EARTH COMPLEXES OF CROWN ETHER

VII. COMPLEXES OF LIGHT RARE-EARTH PERCHLORATES WITH 2,3,11,12-TETRAPHENYL-1,4,7,10,13,16-HEXAOXO-2,11-CYCLOOCTADECADIENE

Wang Jingqui Fu Lijuan Qin Zinbin

(*Department of Chemistry, Wuhan University*)

Five new complexes of the light rare-earth (II) perchlorates with the title unsaturated crown ether L have been synthesized. These complexes were identified by elemental analyses, UV, IR and ¹HNMR spectra. The chemical formulas of the complexes are $\text{LnC}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd) and $\text{SmC}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_{20}\text{Cl}_3$.

The free L exhibits intraligand UV spectra bands at 203, 217-219, 255-256 and 291-296 nm in anhydrous ethanol. The complexation with the light rare-earth causes a red shift, a change of shape and a disappearance of the small peak in 255-256nm. Infrared spectra of the complexes are similar to each other. On the complexes formations these bands of two characteristic absorption peaks (=C-O and C-O-C) of the free L are shifted to tower energy.

The ¹HNMR spectra show two broad multiplet peaks due to the different protons on the L, the upfield peak of δH of complexes is shifted to the lower magnetic field and split.

Keywords rare-earth crown ether complex perchlorate