

希土硼氢化合物的研究

Ⅶ. 二氢二(1-吡咯基)硼酸希土(Ⅱ) 的1,10-二氮杂菲配合物

丁自荣 吴泰文** 刘灵芳*** 张伦

(武汉大学化学系)

在 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 介质中, 通过 $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$, phen = 1,10-二氮杂菲) 与 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ 反应, 制得了化学式为 $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_2$ 的希土配合物。IR光谱, ^{11}B NMR谱和摩尔电导率的结果表明, 在配合物中, B原子通过B-H-Ln键与 Ln^{3+} 发生单齿配位作用。

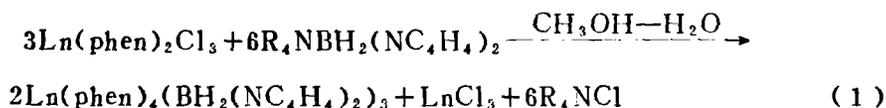
关键词: 希土 配合物 二氢二(1-吡咯基) 硼酸盐 1,10-二氮杂菲

自从1966年Trofimenko合成多(1-吡唑基)氢硼酸盐^[1]以来, 氮杂环基氢硼酸根化合物已有不少报道^[2-5], 这些化合物可以通过杂环上的氮原子与d-过渡金属以及镧系和锕系金属形成稳定的螯合物^[2-4,6-8]。本文作者在甲醇-水介质中, 使 $\text{R}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ 与 $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 反应, 合成了一类化学式为 $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{-BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ 的希土配合物, 并对它们进行了表征和部分性质的测试。此外, 对 $\text{R}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ 的合成也做了一些工作。

结果与讨论

一、合成

配合物的合成反应按下式进行:



本文于1987年2月21日收到。

*中国科学院基金资助课题。

**现在同济医科大学(武汉)工作。

***现在总参测绘学院(郑州)工作。

由反应 1 可以看出合成过程是, $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 先在溶液中离解, 当加入 $\text{R}_4\text{NBH}(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 后, phen 又与 Ln^{3+} 配位形成固体配合物 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$ 析出。合成所用的 $\text{R}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 为 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 。

本文作者试图通过 $\text{Me}_4\text{NB}_3\text{H}_8$ 与 HNC_4H_9 反应得到 $\text{Me}_4\text{NB}_3\text{H}_{8-n}(\text{NC}_4\text{H}_9)_n$ ^[9], 但由于 $\text{B}_3\text{H}_8^{-1}$ 骨架结构的不稳定性, 反应条件难以控制, 未能得到预期产物, 而得到的产物是 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$, 其反应式为:



本合成中所用的原料 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 是按反应 2 制得的。

此外, 作者还参照文献^[1,10], 通过 R_4NBH_4 与 HNC_4H_9 在加热下反应, 制得了 $\text{R}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 。其反应式为:



式中 $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$

二、表征

元素分析: 结果(表 1)表明, 实测值与计算值一致, 符合化学式 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$ 。

表 1 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$ 的元素分析、产率*和热分解温度

Table 1 Elemental Analysis, Yield and Thermal Decomposition Temperature of $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$

complex	yield %	elemental analysis			thermal decomposition	
		Ln%	B%	N%	temperature, °C	
		found (calcd.)	found (calcd.)	found (calcd.)		
La	66.4	11.12 (10.73)	2.71 (2.50)	(15.15)	124	196—290
Sm	61.3	11.55 (11.51)	2.85 (2.48)	14.93 (15.02)	125	150—290
Gd	58.7	11.82 (11.98)	2.57 (2.47)	15.17 (14.93)	110	132—285
Dy	65.3	12.57 (12.33)	2.58 (2.16)	15.10 (14.88)	105	138—280
Tm	71.6	12.45 (12.75)	2.84 (2.45)	14.23 (14.81)	118	133—282
Yb	66.8	12.86 (13.02)	2.60 (2.11)	14.88 (11.76)	106	135—285

* calculation of yield is based on the used amount of $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Cl}_3 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

红外光谱: 用IR—450型分光光度计测得固体配合物(KBr压片)的IR光谱图, 其结果(表2)表明六个配合物的IR光谱图十分相似, 均出现相应的phen和 $\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2^{-1}$ 的特征吸收。与自由配体 phen 相比, 配合物中属于吡啶环的面内和面外变形振动, 均向高波数位移。与 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ 相比, 配合物中的 $\nu_{\text{B-N}}$ 没有变化, 但 $\nu_{\text{B-H}}$ 的

表2 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$ 的红外特征吸收频率(cm^{-1})Table 2 Characteristic Absorption Frequency of $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$ (cm^{-1})

complex	deformation vibrating of pyridine ring in phen		$\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2^{-1}$			
	face out	face out	$\nu_{\text{B-H}_1}$	$\delta_{\text{B-H}}$	$\nu_{\text{B-N}}$	$\nu_{\text{B-H}_b}$
La	640(w)	418(w)	2376— 2310(b, w)	1103(m) 1118(m)	1318(w)	2200— 2140(b, w)
Sm	642(w)	418(w)	2375— 2310(b, w)	1103(m) 1117(m)	1316(w)	2200— 2140(b, w)
Gd	644(w)	417(w)	2375— 2310(b, w)	1105(m) 1120(m)	1316(w)	2200— 2140(b, w)
Dy	644(w)	418(w)	2375— 2310(b, w)	1104(m) 1118(m)	1314(w)	2200— 2140(b, w)
Tm	644(w)	418(w)	2374— 2310(b, w)	1106(m) 1119(m)	1318(w)	2200— 2140(b, w)
Yb	642(w)	416(w)	2374— 2310(b, w)	1105(m) 1119(m)	1314(w)	2200— 2140(b, w)
Me_4NBH_2 $(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$			2440(w) 2380(m, sh) 2340(w, sh) 2210(w)	1119(s) 1128(s)	1318(w)	2200— 2140(b, w)
phen	625(w)	412(w)				

* The skeleton vibration ($\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-N}}$) of phen and $\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2^{-1}$ in the region 1620—1420 cm^{-1} is not listed in Table 2.

峰形发生了变化(图1), 并于2375—2300 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{B-H}_1}$ 吸收, 2200—2140 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{B-H}_b}$ 吸收; $\delta_{\text{B-H}}$ 向低波数位移。上述结果表明: 六个配合物结构相似, phen 中的二个氮原子与 Ln^{3+} 发生了配位作用, $\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2^{-1}$ 中的氮未与 Ln^{3+} 配位, 但硼原子可能通过 $\text{B-H}_b-\text{L}_n$ 键与 Ln^{3+} 发生了单齿配位作用⁽¹¹⁾。

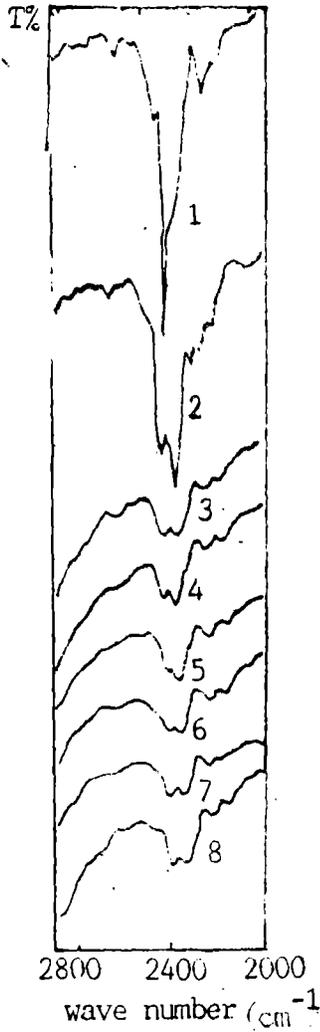


图1 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
和 $\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^{-1}$
的 $(\nu_{\text{B-H}})$ 吸收峰 (cm^{-1})

Fig. 1 Absorption peaks $(\nu_{\text{B-H}}$ of
 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
and $\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ (cm^{-1})
1. $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$
2. $\text{Et}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$
3. $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
4. $\text{Sm}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
5. $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
6. $\text{Dy}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
7. $\text{Tm}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$
8. $\text{Yb}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$

^{11}B NMR谱: 用XL-200型NMR仪, DMF作溶剂, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 作外标, 在室温下, 测得 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{Nd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$ 和 $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2)_3$ 的 ^{11}B NMR谱。它们分别在 -0.853 、 -0.646 和 1.506ppm 处出现尖锐的单峰, 但Nd和Gd配合物还分别在 21.82 (半高宽 235Hz) 和 23.33 (半高宽 416Hz) ppm 处出现一个小的宽峰, 这与文献^[12]观测的现象一致。该非结构的小宽峰, 可能是由于配合物中, 与B原子相连的二个H原子, 其一为 H_a , 另一为 H_b , 于室温下它们之间的流变速度缓慢而引起的。也表明B原子通过 $\text{B-H}_b\text{-La}$ 键与 Ln^{3+} 单齿配位。

摩尔电导率: 用DDS-IIA型电导仪, 在 25°C 和溶液浓度为 10^{-4}M 的条件下, 测得六个配合物在甲醇和DMF溶液中的摩尔电导率 $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别为 $9.4\text{--}23.2$ 和 $5.5\text{--}10.9$ (表3), 而在相同条件下, 1:3型离子化合物 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔电导率分别为 277.9 和 236.0 ; 1:1型离子化合物 $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$ 的摩尔电导率分别为 92.7 和 51.6 , 上述结果也从一个侧面证实配合物在溶液中的离解能力很差, 不是离子型化合物。

三、性质

一般性质：配合物均为蛋黄色固体，在室温，溶于DMF、DMSO；微溶于二氯甲烷、氯仿、甲醇、乙醇及丙酮；不溶于水，乙醚、四氯化碳、环己烷和苯。配合物在室温、空气中放置后颜色逐渐变深，发现在存放一年半后的配合物的红外光谱图中， ν_{B-H} ν_{B-N} 和 δ_{B-H} 峰均消失，但phen的特征峰仍然存在，表明化合物分解了（见图2和图3）。

表3 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_2$ 的摩尔电导率
Table 3 Molar Conductivity of $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_2$

complex	molar conductivity, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 25°C	
	in MeOH	in DMF
La	22.6	10.9
Sm	23.2	6.5
Gd	9.1	5.5
Dy	11.1	7.3
Tm	22.0	8.5
Yb	16.4	7.1

热性质：用LCT—1型微量差热天平在TG约10mg、DTA $\pm 25\mu\text{V}$ ，测温LB $10\mu\text{V}$ ，升温 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 和氩气气氛条件下，测得配合物在室温到 300°C 温度范围内的TG—DTA图谱(图4的a和b)。从DTA曲线看，所有配合物都分两步分解，即先出现一个尖的放热分解峰，而后又出现一个宽的放热分解峰，与之相应的TG曲线在此温度范围内，均出现一个缓慢的失重过程。此外，La和Sm的配合物在分解前分别于 113°C 、 112°C 处出现一个尖的吸热峰，并伴随着样品熔化，但其他各配合物仅分解而不熔化，配合物的热分解温度见表1。

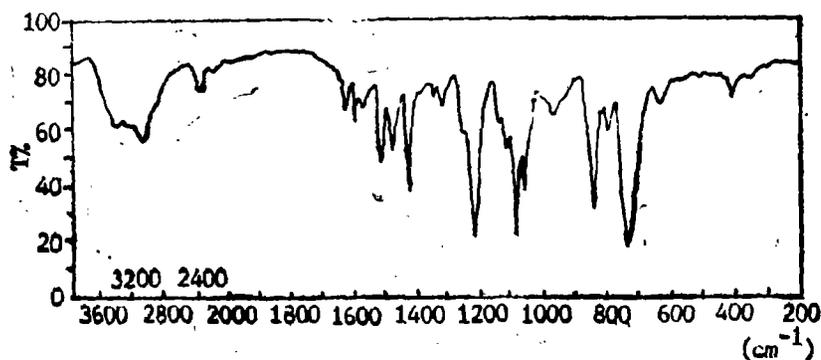


图2 $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_2$ 的红外光谱图(cm^{-1})
Fig. 2 IR spectrum of $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_2$ (cm^{-1})

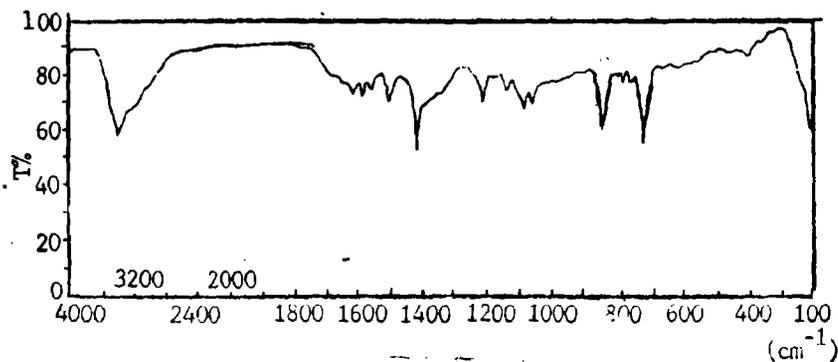


图3 $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$ 在室温下,
暴露在空气中一年后的红外光谱图(cm^{-1})

Fig. 3 IR spectrum of $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$ which is exposed to air after one year at room temperature (cm^{-1})

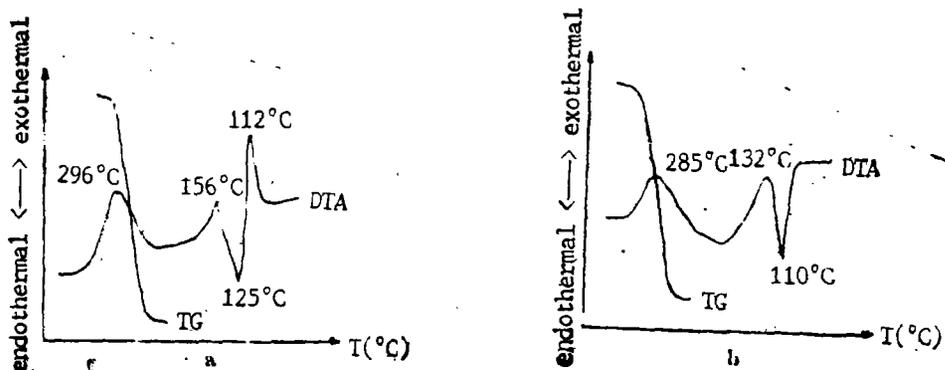


图4 $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$ 的热分析曲线

Fig. 4 Thermo-analysis curves of $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$

(a) $\text{Sm}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$, (b) $\text{Gd}(\text{phen})_4(\text{BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$

实验部分

一、二氢二(1-吡咯基)硼酸四甲铵的制备

取5.7克(50mmol) $\text{Me}_4\text{NB}_3\text{H}_8$ 粉末与45毫升(200mmol)吡咯充分混合后,在搅拌下逐渐加热到115°C,维持反应温度,直到放出气体量达到理论量止,约6小时,得到白色稠状固体,用乙醇洗涤后,用甲醇重结晶,得到白色片状的固体8.25克,产率78.0%。由 ^1H NMR(溶剂 $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}$)得到 δ 分别为6.53(m, 4H, $-\text{NC}_4\text{H}_4$), 5.90(m, 4H, $-\text{NC}_4\text{H}_4$), 2.95(s, 12H, $-\text{CH}_3$), (ppm), 元素分析 B% = 5.09(计算值4.93), N% = 19.42(计算值19.18)。

二、二氢二(1-吡咯基)硼酸四乙铵的制备

取14.6克(100mmol)Et₄NBH₄与18ml(260mmol)吡咯充分混合后,在搅拌下,慢慢地加热到115°C,维持反应温度,直到放出的气体达到理论量为止,约八小时,得到白色稠状物,用异丙醇洗涤后,过滤,得到白色固体,用水洗三次,用甲醇重结晶,得到8.5克,产率56.0%,元素分析B%=3.67(计算值3.93)。

三、Sm(phen)₄(BH₂(NC₄H₄)₂)₃的制备

将按文献[13]制备的0.31克(0.5mmol)Sm(phen)₂Cl₂·nC₂H₅OH溶于30ml水中,在强烈地搅拌下,向其中滴加0.33克(1.5mmol)Me₄NBH₂(NC₄H₄)₂的10ml甲醇溶液,即有沉淀物析出。加完后继续搅拌5分钟,过滤,滤饼用蒸馏水洗三次,置于CaCl₂干燥器中,减压干燥,得到蛋黄色固体0.27克,产率61.3%。其余各配合物的制备方法同此。

参 考 文 献

- [1] Trofimenko, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1842(1966).
- [2] Siddiqi, K.S., Neyazi, M.A. and Zaidi, S.A.A., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **11**(3), 253-265(1981).
- [3] Siddiqi, Z.A., Khan, S. and Zaidi, S.A.A., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12**(4), 433-453(1982).
- [4] Trofimenko, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3170(1967).
- [5] Chao, S. and Moore, C.E., *Analyt. Chim. Acta.*, **100**, 457(1978).
- [6] Bagnall, K.W. and Tempest, A.C., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 555(1976).
- [7] Bagnall, K.W., Edwards, J., Du Preez, J.G.H. and Warren, R.F., *J. Chem. Soc. Dalton*, 140(1975).
- [8] Bagnall, K.W., Beheshti, A., Edwards, J., Heatley, F. and Tempest, A.C., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1211(1979).
- [9] 吴泰文, 硕士学位论文, 武汉大学, 1985.
- [10] Cyori, B., Emri, J. and Szarvas, P., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **86**(3), 235-48(1975).
- [11] Marks, T.J. and Kolb, J.R., *Chem. Rev.*, **77**, 263(1977).
- [12] Lappert, M.F., Singh, Atwood, J.L. and Hunter, W.E., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 206(1983).
- [13] Hart, F.A. and Laming, F.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 579(1964).

STUDY ON RARE EARTH HYDRO- BORON COMPOUNDS

Ⅶ. 1,1-PHENANTHROLINE COMPLEXES OF RARE EARTH(Ⅱ) DIHYDROBIS(1-PYRROLYL)BORATES

Ding Zirong Wu Taiweng Liu Lingfang Zhang Lun

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan*)

The 1,10-phenanthroline(phen) complexes of rare earth dihydrobis(1-pyrrolyl)borates have been synthesized via the reactions between $\text{Me}_4\text{NBH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ and $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ in methanol-water medium. These complexes are characterized by elementary analysis, molar conductivity, IR, ^{11}B NMR and TG-DTA. They have the following formula $\text{Ln}(\text{phen})_4\text{-BH}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd, Dy, Tm, Yb}$; phen = phenanthroline). The ligand phen is bonded to the rare earth via the nitrogen atoms. The molar conductivity data indicate that these complexes are not typically ionic compounds in DMF and MeOH. IR and ^{11}B NMR spectra show the coordination of boron atom with Ln^{3+} by B-H-Ln bond. After a long time exposure to air at room temperature, the color of these complexes becomes darken. Their thermal stability are described.

Keywords rare earth complex dihydrobis(1-pyrrolyl) borate
1,10-phenanthroline