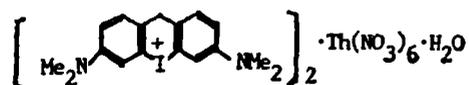


## 3,6-二-〔二甲氨基〕二苯并碘六环 六硝酸钍配合物的研究

王初华\* 陈淑英

(兰州大学化学系)

本文报道了在甲醇介质中以硝酸钍和碘杂环硝酸盐为原料合成了3,6-二-〔二甲氨基〕二苯并碘六环六硝酸钍配合物, 组成为:



研究了它的IR、TGA、DSC、UV、<sup>1</sup>H-NMR、X-射线粉末衍射等性质, 将新配合物的红外光谱和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、Cs<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>的相比较, 讨论了配合物中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>配位情况, 新配合物具有对光和热敏感而变紫色的性质。

**关键词:** 钍 二苯并碘六环

### 前 言

碘鎓化合物由于其光敏性质, 近年来已引起人们的兴趣, 尤其在高分子材料光引发反应方面的研究。这些具有光敏性质的碘鎓盐大多是体积较大的[AF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>的缔合盐, 主要类型有: [ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>][AF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A = Sb<sup>V</sup>、As<sup>V</sup> 和 P<sup>V</sup>), [ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>]BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, [4,4'-di-but-ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>][AF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A = As<sup>V</sup>、Sb<sup>V</sup>) 以及 [(Rph)<sub>2</sub>I<sup>+</sup>][AF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A = Sb<sup>V</sup>、As<sup>V</sup> 和 P<sup>V</sup>) 等<sup>[1-5]</sup>。

Nemcek等研究了碘鎓化合物光聚合组成<sup>[6]</sup>: [RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I<sup>+</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R']X<sup>-</sup>, (R, R' = H, Cl, MeO, NO<sub>2</sub>, X<sup>-</sup> = AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)。

金属配阴离子碘鎓盐的光敏性质研究甚少, Reherek, D. 等研究 [(RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sup>+</sup>]<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (R = H, p-Cl, p-Me) 的光氧化反应<sup>[7-8]</sup>, 配合物在固态和溶液状态下光解形成 [Mo(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>。我们用 3,6-二-〔二甲氨基〕二苯并碘六环作为阳离子, 合成硝酸钍配阳离子的碘鎓盐并研究了它的红外、核磁, 光敏, 热敏, 紫外, X-射线粉末衍射和差热等性质。迄今为止, 铜系元素配合物的碘鎓盐尚未见报道。

本文于1987年2月6日收到。

\* 系八三级硕士生, 现在华东化工学院化学系工作。

## 实 验 部 分

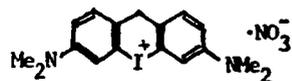
### 一、仪器、试剂和分析方法

金属分析：重量法，碳氢氮分析：1106一型元素分析仪，Perkin-Elmer 325型光栅红外分光光度计（4000~200 $\text{cm}^{-1}$ ，CsI压片），岛津-240紫外分光光度计，JNM-DMX60 SI—核磁共振仪，DuPont 1090型差热分析仪，日本岛津XD-3A型X-射线粉末衍射仪。

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  C.P. (上海)， $\text{CsCl}$  C.P. (北京)，4,4'-二-[二甲氨基]一二苯甲烷 C.P. (上海试剂三厂)，碘酸钠 C.P. (上海试剂厂)，碘化钾、碘、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  以及所用的其他试剂均为分析纯。

### 二、3, 6-二-[二甲氨基]二苯并碘六环六硝酸盐的合成

按文献〔9〕合成碘杂环甲酸盐 $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]\text{HCOO}^-$ ，将 $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]\text{HCOO}^-$ 溶于乙醇中，加入过量的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 水溶液，搅拌后，析出黄色晶体，过滤，用水充分洗涤，再用乙醇，丙酮各洗三次，粗产品在甲醇—乙醇溶液中重结晶，得到黄色晶体，其组成为：



是碘杂环的一种新的盐，未见文献报道。元素分析为：理论值 C%:46.27, H%:4.57, N%:9.52；实验值 C%:46.05, H%:4.60, N%:9.63。化合物不溶于水、丙酮和乙醚。在乙醇中溶解度较小，溶解于甲醇。

### 三、 $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物的合成

在0.004 mol  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]\text{NO}_3^-$  的饱和甲醇溶液中，加热搅拌下加入0.002 mol  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  的饱和甲醇溶液。搅拌加热回流半小时后停止加热，搅拌至大批橙黄色的沉淀产生。过滤，用甲醇、乙醚各洗三次，配合物用  $\text{CaCl}_2$  真空干燥48小时以上，宜避光保存。

### 四、 $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ 的制备

1)  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  的制备：0.002 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液中加入0.001 mol  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液，加热浓缩至近干，放置数天，得到白色固体，过滤，丙酮洗涤，110 $^\circ\text{C}$  下烘干。经金属分析和IR谱鉴定，产物为  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ ，Th% 理论值36.25，实验值36.57。产物溶于水、甲醇和丙酮等许多溶剂。

2)  $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  的制备：按参考文献〔10、11〕，0.002 mol  $\text{CsCl}$  用  $\text{AgNO}_3$  转化成  $\text{CsNO}_3$  后，加入0.001 mol  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液，滤液浓缩至白色固体析出，过滤，水，丙酮洗涤数次，110 $^\circ\text{C}$  烘干，经金属分析和IR谱鉴定，产物为  $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ ，Th% 理论值：26.67，实验值26.36。

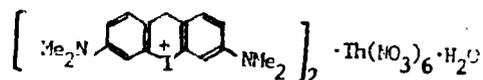
## 结 果 与 讨 论

配合物的组成分析如下：

理论值 Th% 16.81 C% 25.58 N% 10.15 H% 3.07

实验值 Th% 16.95 C% 25.65 N% 10.07 H% 3.06

根据元素分析, 配合物的组成是:



在合成过程中, 我们改变反应物的摩尔比,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]\text{NO}_3^-$  和  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比为 1:1, 2:1 和 3:1, 同样条件下反应得到的产物均为 2:1 型配合物:  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 说明碘杂环阳离子, 由于具有一定的体积和空间构型, 对形成的配合物的体积、构型和对称性有选择作用。大阳离子易与体积、空间构型相近的配阴离子形成配合盐, 大阴离子也是如此<sup>[12]</sup>。我们用碘杂环阳离子得到对称性较高的六硝酸钍配合物, 这与季铵盐  $\text{R}_4\text{N}^+$  得到四价金属  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{Ge}(\text{IV})$ ,  $\text{Pb}(\text{IV})$ ,  $\text{U}(\text{IV})$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{Hf}(\text{IV})$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$  和  $\text{Hf}(\text{IV})$  的六硝酸配合物的情况相似<sup>[13]</sup>。

配合物  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  对光热敏感。光照或受热均变紫色。为了探讨配合物变色是否伴随分解, 我们将配合物在  $140^\circ\text{C}$  加热 3~4 小时, 得到深紫色的粉末。经 IR、 $^1\text{H-NMR}$  和 UV 光谱鉴定, 加热后的紫色粉末与  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的一样, 说明配合物见光或受热变紫色, 没有分解。紫色粉末溶于醇、DMF、DMSO 等溶剂后变成原来的黄色。在光和热作用消失后, 紫色粉末不能恢复原状。其原因可能是阳离子的电子云的迁移, 尤其是苯环上  $\pi$  电子的迁移。另外发现这种阳离子的其他配合物也有类似现象, 这个问题将有待于深入研究。

配合物溶于甲醇、乙醇、DMF、DMSO 和氯仿等溶剂中, 在丙酮中溶解度特别大, 不溶于乙醚。配合物的甲醇溶液经放置缓慢蒸发则析出碘杂环硝酸盐的单晶。我们测定了配合物甲醇溶液的 UV 光谱。在 265nm 处有最大吸收峰,  $\sim 317\text{nm}$  有一弱峰, 是以碘杂环的 UV 吸收为特征。这由于碘杂环阳离子的吸光系数很大造成它们的 UV 光谱都相似 (见图 1)。

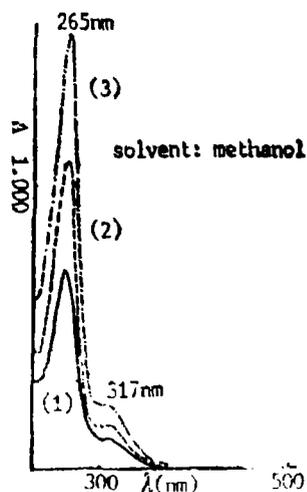


图 1 UV 光谱  
Fig.1 UV spectrum

(1)  $-\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+\text{HCOO}^-$ , (2)  $-\text{complex}$ , (3) violet complex

$^1\text{H-NMR}$  以氘代丙酮作溶剂, 测定了加热前后配合物的  $^1\text{H-NMR}$ , 发现两者完全相同, 化学位移如表 1 所示, 与文献<sup>[14]</sup>一致。

表 1  $^1\text{H-NMR}$  的化学位移  $\delta$  (ppm)

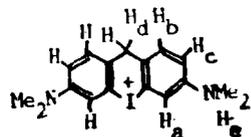
Table 1 Chemical Shifts of  $^1\text{H-NMR}$  Spectrum  $\delta$  (ppm)

|  | H <sub>a</sub> | H <sub>b</sub> | H <sub>c</sub> | H <sub>d</sub> | H <sub>e</sub> | H <sub>f</sub> | H <sub>H<sub>2</sub>O</sub> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]\cdot\text{HCOO}^-$ * | 7.57,<br>7.54  | 7.28,<br>7.23  | 6.74           | 6.63           | 3.84           | 2.93           | 8.7                         |
| compound   | 7.58           | 7.44           | 6.96,<br>6.91  | 6.81,<br>6.77  | 4.04           | 2.94           | ~3.15                       |
| violet compound  | 7.61           | 7.47           | 6.98,<br>6.94  | 6.84,<br>6.80  | 4.05           | 2.95           | 3.17                        |

\* solvent:  $\text{CDCl}_3$

note:  $\delta_{\text{HCOO}^-} = 8.7$  ppm

碘杂环阳离子与硝酸钍配阴离子缔合后, H<sub>b</sub>、H<sub>c</sub>、H<sub>d</sub> 的化学位移  $\delta$  值向低场移动 0.2ppm 左右, 这由于硝酸钍配阴离子的极化作用, 使碘杂环中碘鎓离子 ( $\text{I}^+$ ) 的吸电子作用增强, 苯环上的  $\pi$  电子云向碘鎓离子这边偏移, 使得 H<sub>b</sub>、H<sub>c</sub>、H<sub>d</sub> 周围电子云密度降低,  $\delta$  值增加, H<sub>a</sub>、H<sub>e</sub> 周围环境变化不大。这和碘杂环钪 EDTA 配合物的情况相



似, 见光、受热变色现象可能与苯环上电子云的偏移程度有关。

IR 光谱  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ , 加热前后的配合物  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  的 IR 光谱振动频率数据列于表 2, 归属参考文献<sup>[15-19]</sup>。

a.  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  (单位  $\text{cm}^{-1}$ ): 3250—3100 s.  $\text{NH}_4^+$  的  $\nu_{\text{N-H}}$ ; 1550—1520 vs.  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ ; 1402 s.  $\text{NH}_4^+$  的  $\delta_{\text{N-H}}$ ; 1275 vs.  $\nu_4(\text{NO}_3^-)$ ; 1030 vs.  $\nu_2(\text{NO}_3^-)$ ; 808 vs.  $\nu_6(\text{NO}_3^-)$ ; 742 vs.  $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ ; 705 w  $\nu_6(\text{NO}_3^-)$ ; 225 s.  $\nu_{\text{Th-O}}$ 。

b.  $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  (单位  $\text{cm}^{-1}$ ): 1550—1520 vs.  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ ; 1347 s.  $\nu_4$  (离子型  $\text{NO}_3^-$ ); 1268—1280 s.  $\nu_4$  (共价型  $\text{NO}_3^-$ ); 1029 vs.  $\nu_2(\text{NO}_3^-)$ ; 833 m.  $\nu_6$  (离子型  $\text{NO}_3^-$ ); 808 vs.  $\nu_5$  (共价型  $\text{NO}_3^-$ ); 740 vs.  $\nu_3$ ; 704 w  $\nu_6(\text{NO}_3^-)$ ; 220 s.  $\nu_{\text{Th-O}}$ 。

图 2 是配合物的 IR 光谱。从表 2 数据可得出, 加热前后的配合物 IR 光谱完全一样, 说明两者是同一种物质, 140℃ 加热 3~4 小时后, 配合物仍含有水分子, 有较弱的  $\nu_{\text{Th-OH}_2}$  吸收, 说明配合物有水分子配位。  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  中六个硝酸根有二种配位行为。红外光谱中出现  $\nu_4$  分裂: 如  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{4a}$  1355  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{4b}$  1275~1295  $\text{cm}^{-1}$ , 二个吸收峰,  $\nu_1 - \nu_{4a} = 145 \sim 165 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 - \nu_{4b} = 205 \sim 245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 - \nu_4 > 200 \text{ cm}^{-1}$  为二齿配位  $\text{NO}_3^-$ , 共价型,  $\nu_1$

表2 配合物IR光谱主要吸收频率( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 2 Main Absorption Frequencies of IR Spectrum of Coordination Compound

| compound            | violet compound     | reference   | compound | violet compound | reference   |
|---------------------|---------------------|---|----------|-----------------|---|
| ~3410<br>m. br.     | ~3410<br>m. br.     | $\nu_{\text{O-H}}$ of $\text{H}_2\text{O}$  | 947 s    | 947 m           | $\delta_{\text{C-H}}$ of $-\text{NMe}_2$              |
| 2880—2890<br>m      | 2880—2890<br>m      | $\nu_{\text{C-H}}$ of Ar-and<br>$-\text{CH}_2-$ group   | 833 m    | 830 w. sh       | out-plane bend<br>$\nu_5$ of ionic $\text{NO}_3^-$    |
| 2800<br>m           | 2800<br>m           | $\nu_{\text{C-H}}$ of $-\text{NMe}_2$   | 822 m    | 820 m. sh       | out-plane bend<br>$\delta_{\text{C-H}}$ of Ar-H       |
| 1601<br>vs          | 1602<br>vs          | benzene ring<br>vibration   | 808 s    | 808 m           | out-plane bend $\nu_3$<br>of covalent $\text{NO}_3^-$ |
| 1500—1520<br>vs. br | 1500—1520<br>vs. br | ring vibr of benzene<br>and $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  | 800 m    | 800 m           | out-plane<br>$\delta_{\text{C-H}}$ of Ar-H            |
| 1439<br>s           | 1439<br>s           | $\delta_{\text{C-H}}(-\text{NMe}_2)$  | 742 s    | 742 m           | in-plane bend<br>$\nu_3$ of $\text{NO}_3^-$           |
| 1355<br>vs          | 1355—1360<br>vs     | $\nu_{\text{C-N}}$ $\nu_{\text{C-C}}$ $\delta_{\text{CH}_3}$<br>$\nu_{4a}(\text{NO}_3^-)$ (ionic) | 719 m    | 719 w           | out-plane $\delta_{\text{C-H}}$<br>of Ar-H            |
| 1270—1295<br>vs. br | ~1290<br>vs. br     | $\nu_{4b}(\text{NO}_3^-)$<br>covalent)  | 705 w    | 705 w           | in-plane bend<br>$\nu_6$ of $\text{NO}_3^-$           |
| 1228<br>s           | 1227 m              | in-plane $\delta_{\text{C-H}}$ of<br>1, 2, 4-tri-<br>substitute<br>benzene ring                   | 659 m    | 659 w           | $\delta_{\text{C-H}}$ and ring<br>breathe vibration   |
| 1175<br>m           | 1172 m              |   | 584 m    | 585 w           | $\nu_{\text{C-I-C}}$                                  |
| 1127<br>w           | ~1127 m             | in-plane $\delta_{\text{C-H}}$ of<br>group Ar, $\text{CH}_2$                                      | 435 w    | 435 w           | other   |
| 1030<br>m           | 1030 m              | in-plane $\delta_{\text{C-H}}$ of<br>1, 2, 4-tri-<br>substitute<br>benzene ring                   | 389 w    | 390 w. b        | $\nu_{\text{Th-OH}_2}$                                |
| 1062<br>w           | 1060 w              |   | 218 s    | 218 m           | $\nu_{\text{Th-ONO}_2}$                               |
| 1000<br>m           | 1000<br>m           | $\nu_2(\text{NO}_3^-)$  |          |                 |   |

\* br—broad, sh—shoulder w—weak, m—middle s—strong vs—very strong

$-\nu_4 < 200 \text{ cm}^{-1}$  为一齿配位  $\text{NO}_3^-$  离子型。除此之外, IR 中还可发现离子型 ( $\nu_5 = 833 \text{ cm}^{-1}$ ) 和共价型 ( $\nu_5 = 808 \text{ cm}^{-1}$ ) 的  $\text{NO}_3^-$  面外弯曲振动吸收峰。这样配合物中一齿、二齿配位的  $\text{NO}_3^-$  共存, 但不能确定其数目。同时也发现  $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  中存在一齿和二齿的  $\text{NO}_3^-$ , 与文献 [10, 18] 报道的不同。我们首次研究  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  的 IR 光谱,  $\text{NO}_3^-$  均以二齿配位, Th 配位数达 12。比较以上三种不同阳离子以及其他阳离子  $\text{M}^{\text{I}}$  和  $\text{M}^{\text{II}}$  的六硝酸钍配合物的 IR 光谱<sup>[18, 19]</sup> 可发现阳离子对  $\text{NO}_3^-$  配位的影响。较大体积阳离子如  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  等使大部分  $\text{NO}_3^-$  以一齿配位, 而  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,

$\text{CO}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等体积不大的阳离子, 钍配合物中  $\text{NO}_3^-$  全部以二齿配位, 而  $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  中二种配位情况的  $\text{NO}_3^-$  皆有, 从  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cs}^+ \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+$ , 随体积增大,  $\nu_{\text{Th-O-NO}_2}$  减小 ( $225 \rightarrow 218 \text{cm}^{-1}$ ), 这与  $[\text{Q}^+]_2\text{pbCl}_6$  的共价力常数的理论计算结果一致<sup>[20]</sup>。

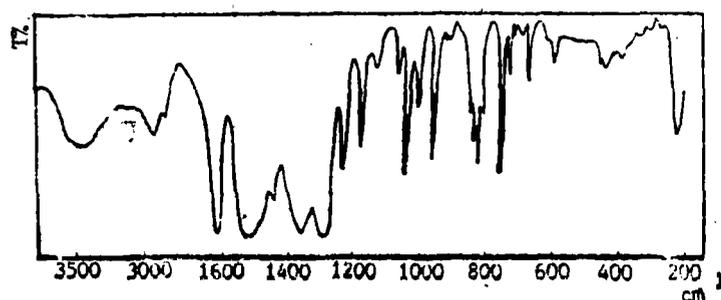


图2 配合物的IR光谱

Fig. 2 IR spectrum of coordination compound

TGA、DSC分析: 在  $\text{N}_2$  气氛中,  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  升温速度下, 测定了配合物  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}^+]_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的TG, TGA和DSC性质, 如图3和表3所示。

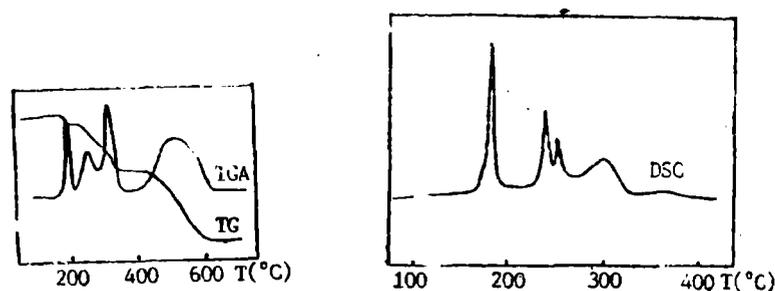


图3 配合物的TG、TGA和DSC曲线

Fig. 3 TG, TGA and DSC curve of coordination compound

表3 配合物的TGA、DSC温度和热效应

Table 3 Temperature and Thermic Effect of TGA, DSC of Coordination Compound

|     |                  |         |         |         |         |         |
|-----|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| TGA | temp. range (°C) | 191—196 | 197—287 | 288—332 | 425—617 |         |
|     | peak temp. (°C)  | 191.4   | 255     | 320.6   | 520.7   |         |
| DSC | temp. range (°C) | 175—192 | 232—244 | 247—260 | 266—324 | 340—400 |
|     | peak temp. (°C)  | 181.5   | 238.0   | 251.6   | 298.8   | ~360    |
|     | Q (J/g)          | +253    | +88.5   | +39.9   | +209    | litter  |

配合物热分解失重分五步,  $191\text{—}196^\circ\text{C}$  范围内配合物爆炸, 失重6.16%,  $197\text{—}287^\circ\text{C}$  范围有二次失重放热,  $288\text{—}332^\circ\text{C}$  区间第四次失重, 第五次失重在  $425\text{—}617^\circ\text{C}$  之间, 失重43.55%, 热效应很小, 可能是吸热和放热相抵消。配合物在  $<180^\circ\text{C}$ , 尽管颜色发

生变化,但没有发生失重和热效应现象,说明化合物是稳定的,没有发生分解。

X-射线粉末衍射(Cu靶),测得配合物的粉末衍射图(见图4),结果如下:  
 $d(\text{\AA})(I/I_0)$  10.53(100.0); 7.08(1.2); 6.24(5.2); 5.72(4.4); 5.31(12.6); 4.31  
 (2.6); 3.82(1.5); 3.74(2.3); 3.58(3.1); 3.36(1.8); 2.67(2.3); 2.61(2.1);  
 2.24(5.7)。配合物的一系列 $d(\text{\AA})$ 值说明所合成的产物是一种新的化合物,而不是混  
 合物。

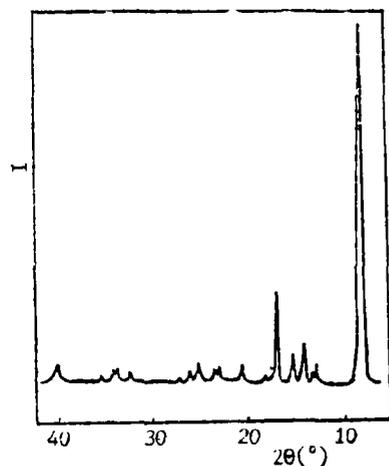


图4 X-射线粉末衍射图

Fig. 4 Graph of X-ray powder diffraction

### 参 考 文 献

- [1] Crivello, J.V., *J. Radiat. Curing*, 4(3), 2-6(1977).
- [2] Crivello, J.V., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 56, 389-95(1976).
- [3] Crivello, J.V., US 3981897(1976), CA.86: 30307y; US 4136102.(1979), CA.90: P187620a; Ger. Offen 251839, CA.84: P61400m; Ger. Offen 2618817, CA.86: 81764h.
- [4] Smith, George. H., US 4394403(1983) CA.99: P131373r.
- [5] Pappas, S. Peter, *Polym. Photochem.*, 5(1-6) 1-22(1984).
- [6] CA.85: 179144s; 102: P114580u; 103: P79496; 103: P96389e; 103: P96390w; 103: P106422; 103: P123418x.
- [7] Rehorek, D., *Proc. Conf. Coord. Chem.*, 7th 61-3 (1978).
- [8] Rehorek, D., Ger(east) 144972(1980) CA.95: 159914j.
- [9] 黄文魁, *化学学报*, 23, 438-446(1968).
- [10] Vagnall, K.W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 21, 2326-30(1973).
- [11] Молодкин, А.К., *Ж. Неор. Химии*, 16(6), 1582(1971).
- [12] Basolo, F., *Coord. Chem. Rev.*, 3, 213(1968).
- [13] Mcdaniel, D.H., *Annual Reports Inorg. and General Synthesis*, 293-307 (1972).

- [14] 宋茂森等, 高等学校化学学报, 6(7), 616—618(1985)  
[15] 陈耀祖, 有机分析, 高等教育出版社(1983).  
[16] Koji Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*(1982).  
[17] Kazuo Nakamoto, *Infrared of Inorg. and Coord. Compound*(1972).  
[18] Молодкин, А. К., *Ж. Неор. Химии*, 12(11), 2974(1967).  
[19] Молодкин, А. К., *Ж. Неор. Химии*, 21(9), 2465(1976).  
[20] Srivastava, B. B., *Z. Naturforsch.*, A29, 602-4(1974).

## STUDY ON SALT OF 3,6-DI-(DIMETHYLAMINO)- DIBENZOPYRIDIONIUM THORIUM HEXANITRATE

Wang Chuhua    Chen Shuying

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

It has been reported here that thorium nitrate reacted with 3,6-di-(dimethylamino)-dibenzopyridonium nitrate in methanol to produce 3,6-di-(dimethylamino)-dibenzopyridonium thorium hexanitrate. We have studied its properties by use of IR, TGA, DSC, UV, <sup>1</sup>H-NMR and X-ray powder diffraction etc. IR differences between the new compound and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, have been compared and the position of the ligand NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in new compound has also been discussed. The new compound is sensitive to heat and light, easily changing to violet colour.

**Keywords**    thorium    dibenzopyridonium