

钍(IV)的 β -二酮三苯基氧化膦三元配合物合成、光谱和分子结构

朱文祥 赵继周 任颖杰 赵晓红

(北京师范大学化学系)

罗保生 谌了容

(武汉大学分析测试中心)

本工作合成了五个钍(IV)与 β -二酮、三苯基氧化膦的三元配合物。其化学式分别为 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{L})(\text{NO}_3)_3$ ($\text{L} = \text{dbm}, \text{bzac}, \text{bfac}, \text{TTA}$) 和 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{tfac})_2(\text{NO}_3)_2$, 以及一个中间配合物 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_4$ 。通过电导、热谱、紫外以及红外光谱的测试, 对它们的性质进行了研究。化合物 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{dbm})(\text{NO}_3)_3$ 为淡黄色晶体。晶体结构测定表明, 它属正交晶系; $P2_12_12_1$ 空间群; 晶胞参数为 $a = 15.5920(39) \text{ \AA}$, $b = 17.4189(62) \text{ \AA}$, $c = 17.9819(47) \text{ \AA}$; $z = 4$ 。3916个大于 $3\sigma(I)$ 的反射点参加最小二乘修正, 最终偏离因子 $R = 0.027$ 。该配合物中, 中心离子 Th^{4+} 的周围有十个氧原子与之配位, 三个硝酸根和三苯基甲酰甲烷均系双基配位。十个配位氧原子所构成的配位多面体是不规则多面体。

关键词: 钍 三元配合物 β -二酮 三苯基氧化膦 光谱 分子结构

三元配合物(混合配体配合物)的研究具有重要意义。已知在生物体内发生的许多重要过程都跟三元配合物的形成有关。三元配合物也是协同萃取过程的基础, 它在分离铀、钍与稀土方面具有应用前景。 f -区元素的三元配合物的研究较为鲜见^[1,2]。我们曾经合成并研究过 $\text{Ce}(\text{IV})$ 与 TPPO 分别和 dbm^[3]、TTA* 形成的三元配合物。由于 $\text{Th}(\text{IV})$ 与 $\text{Ce}(\text{IV})$ 有许多类似性, 且 $\text{Th}(\text{IV})$ 比 $\text{Ce}(\text{IV})$ 更稳定, 据此, 我们有理由能得到相应的 $\text{Th}(\text{IV})$ 配合物。实验结果表明 $\text{Th}(\text{IV})$ 与 β -二酮和 TPPO 可形成具有不同化学式 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{L})(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ 的三元配合物。

实验部分

一、仪器及试剂

PE-240型元素分析仪(英); LCT精密差热天平; 岛津UV-250型分光光度计

本文于1987年2月23日收到。

*将在“高等学校化学学报”上发表。

(日); Nicolet 170 SX型FT-IR红外光谱仪(美)。

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, A.R.(上海); α -噻吩甲酰三氟丙酮(TTA), A.R.; 二苯基甲酰甲烷(dbm), 化学纯; 三氟乙酰丙酮(tfac)化学纯(北京, 用前经重新蒸馏); 苯甲酰丙酮(bzac), 化学纯(上海); 苯甲酰三氟丙酮(bfac), A.R.(美国, Aldrich); 以及三苯基氧化磷(TPPO), 试剂纯(德国)。所用溶剂如正己烷、丙酮、无水乙醇和乙腈等均为A.R.试剂, 并在使用前用标准方法进一步提纯。

二、配合物的合成

1. $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_4$ 的合成

将0.590克(约1 mmol)的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.557克(2 mmol) TPPO分别溶于10ml 丙酮中, 混合以上两种溶液, 放置, 令其自然蒸发, 得一粘稠液体。加入正己烷并搅拌, 产物逐渐固化, 倾出正己烷, 再加入丙酮, 使其重新溶解, 蒸发, 重复用正己烷-丙酮交替处理, 最后得一白色粉末状固体, 78°C下真空干燥2小时。

2. $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{bzac})(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{bfac})(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{TTA})(\text{NO}_3)_3$ 的合成

将 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、TPPO和bzac(bfac、TTA)按1:2:4的摩尔比分别溶于适量丙酮中, 依次混合上述三种溶液, 放置, 令其自然蒸发, 得一粘稠液体。以正己烷-丙酮交替处理上述粘稠液, 最后得固体粉末。过量的 β -二酮经用正己烷萃取后除去(在萃取液中可检出bzac、bfac和TTA)。产物在78°C真空干燥2小时。

3. $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{tfac})_2(\text{NO}_3)_2$ 的合成

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 TPPO 按1:2摩尔比分别溶于适量绝对乙醇中, 混合上述二溶液, 得一白色沉淀。过滤并以乙醇洗涤三次。于沉淀的乙醇悬浮液中加入四倍于理论量的tfac。搅拌2小时, 沉淀逐渐溶解, 过滤, 于滤液中加入正己烷, 至不再析出沉淀为止。过滤, 以正己烷洗涤两次。常温下, 于 P_2O_5 上真空干燥2小时, 得一白色固体粉末。

4. $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{dbm})(\text{NO}_3)_3$ 的合成

将0.60克 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (约1 mmol)和0.60克TPPO(约2 mmol)分别溶于5 ml丙酮中, 混合上述两种溶液得一浅黄绿色溶液。然后加入5 ml含有0.45克(约2 mmol) dbm的丙酮溶液, 溶液变为柠檬黄色。静置后析出浅黄色晶体。选取 $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 的晶体作单晶分析。其余经过滤, 洗涤后, 再在78°C真空干燥2小时。

上述六个化合物的C、H、N元素用PE-240型元素分析仪测定; 金属含量用灼烧-重量法测定; P用 H_2SO_4 - HNO_3 氧化, 钼蓝显色分光光度法测定。分析结果列于表1中。

三、晶体结构测定

挑选大小为 $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 的晶体用于晶体分析。测得的结晶学参数为: 正交晶系; $P2_12_12_1$ 空间群; 晶胞参数: $a = 15.5920(39) \text{ \AA}$, $b = 17.4189(62) \text{ \AA}$, $c = 17.8919(47) \text{ \AA}$; 晶胞体积 $V = 4883.80 \text{ \AA}^3$, 分子数/晶胞 $Z = 4$, 晶体计算密度 $D_{\text{calc}} = 1.628 \text{ g/cm}^3$ 。衍射数据是在CAD4型衍射仪上收集的。采用石墨单色化 MoK_α 辐射($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$), 以 $\omega/2\theta$ 方式, 在 $0^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内共收集到独立衍射点4786点, 其中大于 $3\sigma(I)$ 的3916个衍射点参加最小二乘修正, 结构由直接法和Fourier合成解出。最终偏离因子

R = 0.027。

表1 配合物的元素分析结果(%)

Table 1 Elemental Analysis of Coordination Compounds (%)

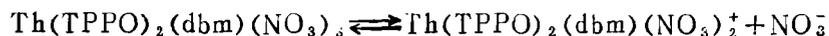
coordination compound	colour	C	H	N	P	Th
Th(TPPO) ₂ (dbm)(NO ₃) ₃	pale yellow	50.97 (51.09)	3.38 (3.45)	3.40 (3.50)	5.10 (5.17)	19.05 (19.35)
Th(TPPO) ₂ (bzac)(NO ₃) ₃	white	48.45 (48.64)	3.50 (3.46)	3.60 (3.70)	5.55 (5.45)	20.38 (20.43)
Th(TPPO) ₂ (bfac)(NO ₃) ₃	white	46.52 (46.44)	2.99 (3.05)	3.46 (3.53)	5.10 (5.21)	19.39 (19.50)
Th(TPPO) ₂ (TTA)(NO ₃) ₃	pink	43.83 (44.19)	2.63 (2.87)	3.59 (3.51)	5.02 (5.18)	19.28 (19.40)
Th(TPPO) ₂ (tfac) ₂ (NO ₃) ₂	white	45.43 (45.33)	3.23 (3.14)	2.38 (2.30)	4.98 (5.08)	19.13 (19.04)
Th(TPPO) ₂ (NO ₃) ₄	white	41.67 (41.71)	2.87 (2.92)	5.20 (5.41)	5.36 (5.97)	23.04 (22.38)

note: calculated values are given in parentheses

结果与讨论

一、配合物的一般性质

上述六种配合物,在空气中均很稳定,不吸潮, Th(TPPO)₃(TTA)(NO₃)₃显浅粉色, Th(TPPO)₂(dbm)(NO₃)₃为浅黄色,其余均为白色固体。Th(TPPO)₂(dbm)(NO₃)₃难溶于丙酮、乙醇、甲醇和乙腈中,仅易溶于DMSO中,在DMSO中测得的摩尔电导为55 S cm² mol⁻¹,说明它在该溶剂中为1:1型电解质⁽⁴⁾。结构测定(见后)表明,有一个NO₃⁻与Th⁴⁺的结合较其余两个为弱,故可认为该配合物在DMSO中按下式电离:



其余五个化合物易溶于丙酮、乙腈、氯仿和DMSO中,难溶于乙醇和不溶于正己烷中。它们在乙腈中测得的摩尔电导值(10.5°C,单位: S cm² mol⁻¹)为: Th(TPPO)₂(dbm)(NO₃)₃, 30; Th(TPPO)₂(bzac)(NO₃)₃, 44; Th(TPPO)₂(bfac)(NO₃)₃, 34; Th(TPPO)₂(TTA)(NO₃)₃, 29; Th(TPPO)₂(tfac)₂(NO₃)₂, 24; Th(TPPO)₂(NO₃)₄, 48。这表明它们在乙腈中均为非电解质⁽⁴⁾。

二、配合物的热稳定性

五个三元配合物的DTA曲线表现出一定程度的相似性。它们都具有两个宽而强的放热峰,以及夹在两个强放热峰之间的一个弱吸热峰。二元配合物Th(TPPO)₂(NO₃)₄跟它们不同,除了在249°C处有一尖锐的吸热峰(熔点)外,只在494°C处出现一个强的放热峰。对比它们的热谱图,可以认为三元配合物的两个强放热峰分别对应于由两个不同配体β-二酮和TPPO所引起的分解作用。而中间坡度很缓的弱吸热峰,可能是由中间

产物的相变过程引起的。如果我们按第一个放热峰的温度排列, 则可得如下顺序(见图1):

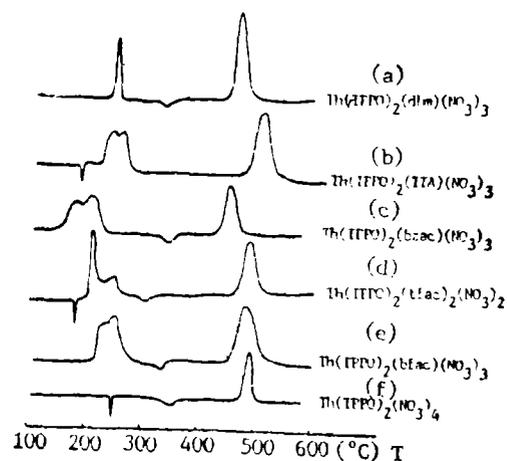


图1 配合物的DTA曲线

Fig. 1 DTA curves of the complexes

comp. (b) (261°C) > comp. (e) (259°C) ~ comp. (d) (256°C) > comp. (a) (246°C)
> comp. (c) (209°C)。

就是说按β-二酮与Th(V)结合的牢固程度而言, 最稳定的三元配合物是Th(TPPO)₂(TTA)(NO₃)₃, 最不稳定的是Th(TPPO)₂(bzac)(NO₃)₃。

三、配合物的紫外吸收光谱

配合物在可见光区均无吸收, 这跟Th(V)的电子构型([Rn]7s²6d⁰5f⁰)相吻合。它们在紫外区均有较强的吸收, 其光谱数据汇列于表2中(溶剂为MeCN)。

表2 配合物和配体的紫外吸收光谱(在MeCN中, λ_{max}/nm(ε/L mol⁻¹ cm⁻¹))

Table 2 UV Absorption Bands of Complexes and Ligands (in MeCN, λ_{max}/nm, (ε/L mol⁻¹ cm⁻¹))

Th(TPPO) ₂ (dbm)(NO ₃) ₃	356(16,800), 260~270(11,200), 226(46,500)
dbm	340(23,200), 247(9,410), 224(7,760)
Th(TPPO) ₂ (bzac)(NO ₃) ₃	332(8,050), 260~270(6,500), 227(46,700)
bzac	306(12,860), 244(6,640), 222(4,930)
Th(TPPO) ₂ (bfac)(NO ₃) ₃	332(23,400), 260~270(13,500)225(47,400)
bfac	327(14,700), 254(4,550), 226(3,770)
Th(TPPO) ₂ (TTA)(NO ₃) ₃	344(19,500), 260~270(9,110), 147(44,300)
TTA	327(12,100), 268(6,160)
Th(TPPO) ₂ (tfac)(NO ₃) ₂	298(16,400), 260~270(6,940)224(46,400)
tfac	285(6,370), 222(861)
Th(TPPO) ₂ ((NO ₃) ₄)	260~270(2,770), 227(39,650)

Th(TPPO)₂(TTA)(NO₃)₃、配体TTA和中间体Th(TPPO)₂(NO₃)₄的吸收光谱对比于图2中。

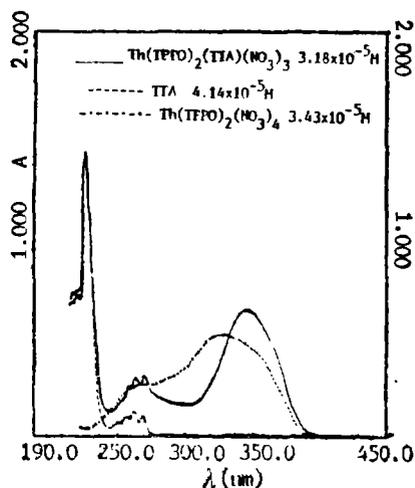


图2 Th(TPPO)₂(TTA)(NO₃)₃、TTA和Th(TPPO)₂(NO₃)₄的UV吸收光谱
Fig. 2 UV spectra of Th(TPPO)₂(TTA)(NO₃)₃, TTA and Th(TPPO)₂(NO₃)₄

从表2的数据和图2可以看出：(1)配合物的吸收谱图既包括有β-二酮的特征吸收，也包括有中间体Th(TPPO)₂(NO₃)₄的特征吸收。这无疑说明配合物是含有配体β-二酮和三苯基氧化磷的混合配体配合物。(2)各配合物中相应于β-二酮共轭体统的π→π*跃迁吸收(各配合物的第一吸收带)，均发生了显著的红移，而且除了Th(TPPO)₂(dbm)(NO₃)₃和Th(TPPO)₂(bzac)(NO₃)₃外，其吸收强度也有明显增加。(3)配合物的第二吸收带表现为三个等间隔的小峰，这是苯环的B吸收带通常表现出来的振动精细结构，其波长变化不大，但吸收强度有明显增加。配合物的第三吸收带(224~227nm)应归属于苯环的π→π*E₂吸收^[6]。它们在各配合物中的波长、强度都很接近，说明TPPO的苯环体系受中心Th⁴⁺离子和β-二酮的影响较小。

四、配合物的红外吸收光谱

表3汇列了几种配合物的中红外区的特征吸收带。三元配合物的红外吸收光谱比较复杂。因为它包含着三种配体的特征吸收带。我们参照前人对相应的二元配合物的红外光谱研究结果^[6-10]对三元配合物的红外光谱作如下讨论。

由表中数据可知，在所有配合物中，都能观测到配位硝酸根的吸收1440~1500cm⁻¹(ν₁)，1280~1300cm⁻¹(ν₄)，~1025cm⁻¹(ν₂)，746~810(ν₃)，~726(ν₆)，和~692cm⁻¹(ν₅)^[10,11]。对于羰基和不饱和—C=C—键的吸收，β-二酮不同时，配合物中相应的吸收带也不同。

例如对于游离TTA，>C=O的两个吸收带(由于取代基 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$ 和—CF₃不同而引起的)分别为1662cm⁻¹和1645cm⁻¹，在配合物中降至1592cm⁻¹和1580cm⁻¹，分别向低频方向移动了70cm⁻¹和65cm⁻¹。对于ν₃(C=C)，在TTA中为120₀和1175cm⁻¹，在配合物中降至1148cm⁻¹和1123cm⁻¹。在游离bzac中，>C=O的两

表3 配合物的中红外区特征吸收频率(cm^{-1})
Table 3 Characteristic Frequencies of IR Spectra of the Complexes

complex	assignment						
	C...O	C=C	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	$\nu(\text{P}-\text{O})$	NO_3^-	Th—O
Th(TPPO) ₂ (dbm)· (NO ₃) ₃	1593(s)	1547(s) 1517(vs)	1133(vs)		1078(s)	1481(s) 1300(s) 1026(s) 812(m) 726(s) 692(s)	447(w) 416(w)
Th(TPPO) ₂ (bzac)· (NO ₃) ₃	1526(s) 1515(s)	1490(s)	1124(vs)	1320(s)	1063(s)	1438(s) 1283(vs) 1025(m) 810(m) 726(s) 692(s)	400(w)
Th(TPPO) ₂ (bfac)· (NO ₃) ₃	1611(s) 1576(s)	1515(s)	1142(vs)		1073(s)	1439(s) 1292(vs) 1026(m) 746(m) 727(s) 693	461(w)
Th(TPPO) ₂ (TTA)· (NO ₃) ₃	1592(s) 1580(s)	1530(s)	1148(s) 1128(s)		1071(s)	1514(s) 1302(vs) 1026(s) 802(m) 726(s) 692(s)	414(w)
Th(TPPO) ₂ (tfac) ₂ · (NO ₃) ₃	1642(s) 1625(s)	1506(s)	1139(vs)	1299(vs)	1083(s)	1438(s) 1299(vs) 1029(m) 747(m) 727(s) 693(s)	415(w)
Th(TPPO) ₂ · (NO ₃) ₄		1529(vs)	1124(vs)		1059(s)	1529(vs) 1279(vs) 1023(s) 808(m) 728(s) 692(s)	417(w) 400(w)

note, vs=very strong, s=strong, m=medium w=weak

个吸收带分别为 1600cm^{-1} 和 1571cm^{-1} , 而在配合物中分别向低频方向移至 1526cm^{-1} 和 1515cm^{-1} . 在其余三个配合物中, $\nu_{\text{C=O}}$ 频率均有程度不同的红移发生 (如在 Th-tfac 中移动了 $\sim 50\text{cm}^{-1}$, Th-bfac 中 $\sim 60\text{cm}^{-1}$, Th-dbm 中 $\sim 20\text{cm}^{-1}$). 此外, 在 460cm^{-1} 以下的区域内还可观测到 Th-O 配位键的吸收. 图 3 示出配体 TTA, 中间体 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_3$ 和三元配合物 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{TTA})(\text{NO}_3)_3$ 中的红外吸收光谱.

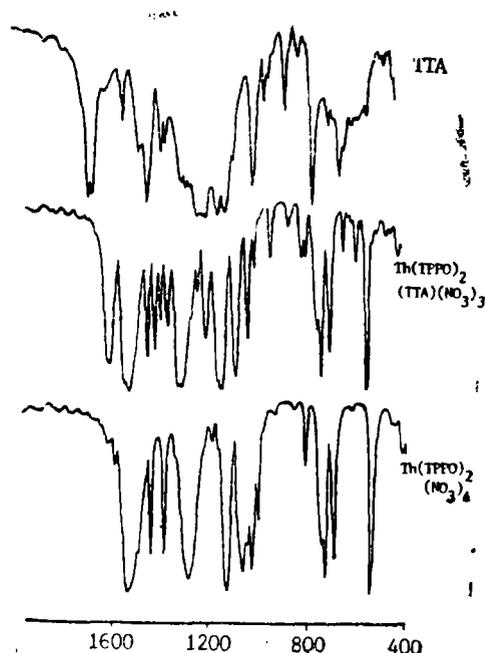


图3 TTA、 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{TTA})(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_4$ 的红外吸收光谱
Fig. 3 IR spectra of TTA, $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{TTA})(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_4$

五、 $\text{Th}(\text{TPPO})_2(\text{dbm})(\text{NO}_3)_3$ 的分子结构

晶体结构分析表明, 在该三元配合物中, Th^{4+} 离子的配位数为 10, 分子构型见图 4。

三个硝酸根均为双齿配位, 其中一个 NO_3^- 的 Th-O 配位键键长 ($2.580(8)\text{Å}$, $2.639(8)\text{Å}$) 大于其余二个 NO_3^- 的 Th-O 配位键键长 ($2.569(7)\text{Å}$, $2.616(8)\text{Å}$; $2.583(8)\text{Å}$, $2.592(8)\text{Å}$)。硝酸根中 N 原子与三个氧原子的距离是不等同的, 其中 N-O (配位) 平均键长 (1.28Å) 略大于 N-O (未配位) 的平均键长 (1.21Å)。其 N-O 键之间的键角 O (配位)-N-O (配位) 约为 115° , 而 O (配位)-N-O (未配位) 约为 122° , 这些结果与 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构相吻合^[12]。

二苯基甲酰甲烷中, 除两个苯基外, 其余的 $\text{O}_8, \text{O}_{10}, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ 五个原子呈平面结构, 形成了一个共轭平面。其中 C-O 和 C-C 键长都已平均化了, 该配体以两个氧与中心 Th^{4+} 离子螯合成环。Th-O 键长分别为 $2.354(7)\text{Å}$ 和 $2.382(6)\text{Å}$ 。配体中的两个环为了减小斥力, 分别向共轭平面上、下偏离。两个三苯基氧化膦分子系单齿配体。两个 Th-O 配位键键长相等为 $2.367(5)\text{Å}$, 两个 P-O 键键长平均为 1.51Å , 且几乎处于相对位置

($\angle O_1ThO_2$ 为 159.18°)。Th与上述十个配位氧原子所构成的配位多面体是一不规则多面体。

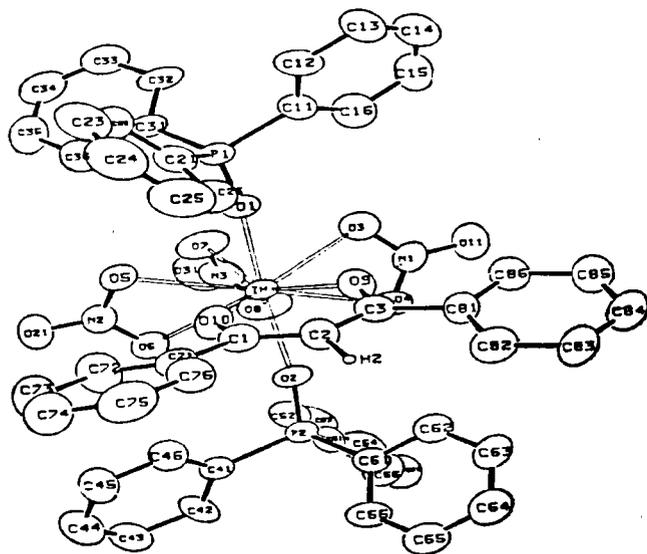


图4 $Th(TPPO)_2(dbm)(NO_3)_3$ 的分子构型

Fig. 4 Molecular configuration of $Th(TPPO)_2(dbm)(NO_3)_3$

参 考 文 献

- [1] Ferraro, J.R., Heeley, T.V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1463(1962).
- [2] 徐广智等, 科学通报, **26**, 474, (1981).
- [3] 朱文祥等, 高等学校化学学报, **5**(4), 460(1984).
- [4] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [5] Silverstein, R.M. et al., *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 4th ed. John Wiley & Sons, New York P 321(1981).
- [6] Brezina, F., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **37**, 3174(1972).
- [7] Behnke, G.T. et al., *Inorg. Chem.*, **6**, 433(1967).
- [8] Nakamoto, K. et al., *J. Phys. Chem.*, **66**, 346(1962).
- [9] 施蕙等, 应用化学, **1**(2), 48, (1984).
- [10] Addison, C.C., Simpson, W.B., *J. Chem. Soc.*, 598(1965).
- [11] Bunzli, J-C.G., Wessner, D., *Helv. Chem. Acta*, **64**, 582(1981).
- [12] Johansson, G., *Acta Chem. Scan.*, **22**, 389(1968).

SYNTHESIS, SPECTROSCOPY AND MOLECULAR
STRUCTURE FOR TERNARY COMPLEXES
OF Th(IV) WITH SOME β -DIKETONES
AND TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE

Zhu Wenxiang Zhao Jizhou Ren Yingjie Zhao Xiaohong

(*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing*)

Luo Baosheng Chen Liaorong

(*Analysis and Testing Centre, Wuhan University, Wuhan*)

Five ternary complexes of Th(IV) with some β -diketones and triphenylphosphine oxide have been prepared. They have formulae of Th(TPPO)₂(L)(NO₃)₃ (TPPO = triphenylphosphine oxide, L: dbm = dibenzoylmethane, bzca = benzoylacetone, bfac = benzoyltrifluoroacetone, TTA = thenoyltrifluoroacetone) and Th(TPPO)₂(tfac)₂(NO₃)₂ (tfac = trifluoroacetylacetone). The UV and IR spectra of the complexes have been recorded, its properties have also been studied with conductometry and thermal analysis.

The crystal structure of Th(TPPO)₂(dbm)(NO₃)₃ was determined by three dimensional X-ray data. The orthorhombic crystal has a space group $P_{2_1}2_12_1$, $a = 15.5920(39) \text{ \AA}$, $b = 17.4189(62) \text{ \AA}$, $c = 17.9819(47) \text{ \AA}$, $V = 4883.80 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods using Fourier syntheses, and refined by block-diagonal and full matrices least squares techniques to a final R of 0.027 for 3916 independent reflections.

Keywords Th ternary complex β -diketone TPPO
spectroscopy molecular structure