

研究简报

铈钇硝酸盐的十八元六氮大环配合物 合成与性质研究

樊煜亭 陶京朝 刘长让

(郑州大学化学系)

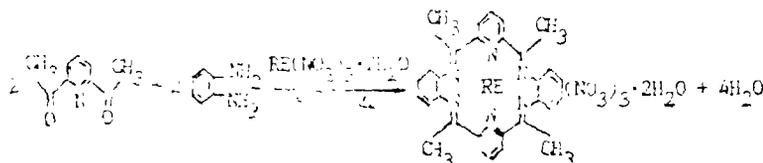
本文用模板合成的方法,以2,6--二乙酰吡啶和邻苯二胺作为起始物质,在铈(Ⅱ)、钇(Ⅲ)离子的模板作用下,缩合得到了铈、钇的十八元六氮大环配合物,并对其红外和紫外光谱、摩尔电导及热稳定性等性质进行了讨论。

关键词: 铈 钇 合成 配合物

稀土元素含氮大环配合物是最近几年才合成出来的一类新化合物,某些稀土元素的十四元、十八元环的含氮大环配合物已相继合成出来^[1,2]。本文报道铈(Ⅱ)、钇(Ⅲ)的十八元环六氮大环配合物的合成与性质。

一、配合物的合成

在铈、钇(Ⅲ)离子的模板作用下,2,6--二乙酰吡啶和邻苯二胺在乙腈溶剂中可缩合成环,其反应为:



先按照文献方法合成2,6--二乙酰吡啶^[3]。然后将1.0mmol的硝酸铈(或钇)的2.0mmol的2,6--二乙酰吡啶分别溶于10ml无水乙腈中,将二者混合后,在回流、搅拌下逐滴加入15ml含有2.0mmol邻苯二胺的无水乙腈溶液中,继续回流、搅拌约22小时,有棕红色沉淀生成。将上述反应液冷却、过滤,产物分别用无水乙腈和乙醚洗涤数次,室温下(在五氧化二磷存在下)真空干燥数小时,得棕红色粉状产物。

二、分析方法及仪器

元素分析:金属含量用重量法测定;碳、氢、氮用意大利产1106型元素分析仪,按常

规定量法进行测定；红外光谱：用日本岛津IR—435型红外分光光度计，KBr压片，在4000—400 cm^{-1} 范围内摄谱；紫外光谱：用日本日立220A型分光光度计测定；电导测定：用国产DDS—11A型电导率仪进行测定；差热热重分析：用日本Rigaku热分析仪进行测定。

三、结果和讨论

钪(Ⅲ)钇(Ⅲ)的配合物均为棕红色粉末，两个配合物的元素分析数据见表1。根据元素分析结果和红外光谱及热分析所提供的信息，推测配合物的组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{L} = \text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_6$ 十八元六氮大环)。

表1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of Coordination Compounds

coordination compound		elemental analysis			
		C%	H%	N%	RE%
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	found	49.13	3.81	16.66	6.45
	calcd.	48.85	4.07	17.10	6.10
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	found	45.93	3.47	16.53	11.71
	calcd.	46.09	3.84	16.13	11.38

两个配合物的红外光谱基本相似，主要吸收峰的峰形和相对强度的变化规律也大致相同，但波数稍有差异。配合物的红外光谱数据见表2，图1是配合物 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图。

表2 配合物的红外光谱数据

Table 2 Infrared Spectral Data of Coordination Compounds

coordination compound	main infrared absorption frequencies (cm^{-1})
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3405s.b. 2919m.sp. 1625s. 1596s. 1443m. 1384v.s. 1294m. 1023m. 830w. 764m. 640w. 418w.
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3333s.b. 2424w. 1617s. 1585s. 1446m. 1384v.s. 1291w. 1016w. 813w. 752m. 963m. 664w. 432w.

note: v.s.very strong; s.strong; m.middle; w.weak; br.broad; sp.sharp

在两个配合物的红外光谱中，作为起始物质2,6—二乙酰吡啶的羰基特征吸收峰($\sim 1700\text{cm}^{-1}$)和邻苯二胺的特征吸收峰($\sim 3200\text{cm}^{-1}$)均已消失，而分别在1625和1596 cm^{-1} (钪的配合物)、1617和1585 cm^{-1} (钇的配合物)出现苯环 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和吡啶环 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 的强的新峰，说明2,6—二乙酰吡啶和邻苯二胺已缩成大环^(1,2)。另外，钪和钇的配合物分别在1596 cm^{-1} 和1585 cm^{-1} 处出现强的吸收峰，并在764、640、418 cm^{-1} 和752、

664、432 cm^{-1} 附近出现弱的吸收峰,说明在两个配合物中存在苯环或吡啶环 $\nu_{\text{C-C}}$ (或 $\nu_{\text{C-N}}$)的高波数振动带和低波数振动带,进一步为配合物中大环的存在提供了证据。

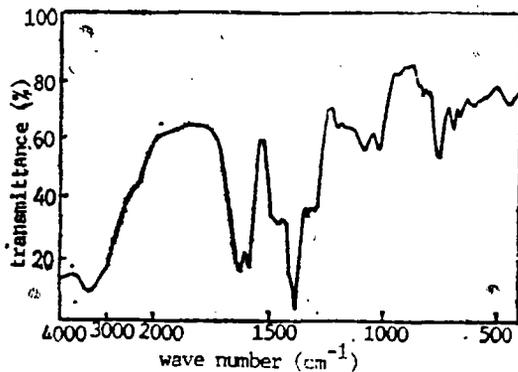


图1 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

钪的配合物在1443、1384、1294、1023、830 cm^{-1} , 钇的配合物在1446、1384、1291、1016、813 cm^{-1} 处出现 NO_3^- 特征吸收峰,证实了配合物中 NO_3^- 的存在⁽⁴⁾。另外钪和钇的配合物分别在3405和3333 cm^{-1} 处出现水的强特征吸收峰,说明配合物中含有水分子。

两个配合物的紫外光谱数据和摩尔电导值见表3和图2。结果表明,两个配合物在紫外区出现的强吸收,是由于配合物中大环的吸收,相当于大环配体 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结果^(1,2)。表3的摩尔电导数据表明,钪和钇的配合物在甲醇溶液中属于1:2类型的电解质⁽⁵⁾,说明 NO_3^- 既与金属离子配位,又以自由离子的形式存在于配合物中。

表3 配合物的紫外光谱数据和摩尔电导

Table 3 UV Absorption Spectral and Molar Conductance Data of Coordination Compounds

coordination compound	solvent	mol concn. (M/L)	UV absorption spectral data(nm)	mol cond. ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	methanol	1.94×10^{-5}	209 267 310	
	methanol	1.94×10^{-4}		149
	water	2.39×10^{-4}		513
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	methanol	1.06×10^{-5}	213 280 327	
	methanol	1.06×10^{-4}		164
	water	1.49×10^{-4}		328

两个配合物难溶于乙醚、环己烷、四氯化碳等非极性溶剂中,不同程度的溶于氯仿、乙腈、丙酮、甲醇及乙醇中,但可溶于二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中。

两个配合物在空气中能够稳定存在。图3的热分析曲线表明, 钪的配合物于60℃附近开始失水, 并于390℃附近开始氧化分解, 直到540℃开始恒定, 其间432℃和480℃呈现强的放热效应, 在热重曲线上并伴随相应的质量损失。

钇的配合物则于116℃附近开始失水。在DTA曲线上, 于232℃、365℃、510℃有三个放热峰出现, 在TG曲线上并伴随相应的质量损失, 直到550℃开始恒定。说明钪和钇的配合物是逐级氧化分解的最终产物为希土氧化物。

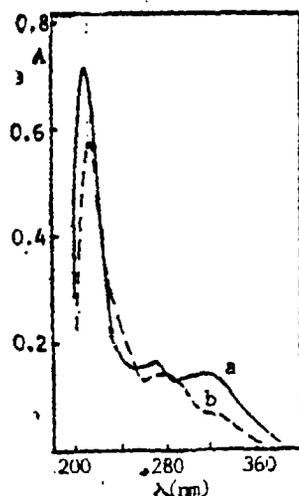


图2 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a)和
 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)的紫
外光谱图

Fig.2 UV absorption spectra
of coordination compounds
 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and
 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

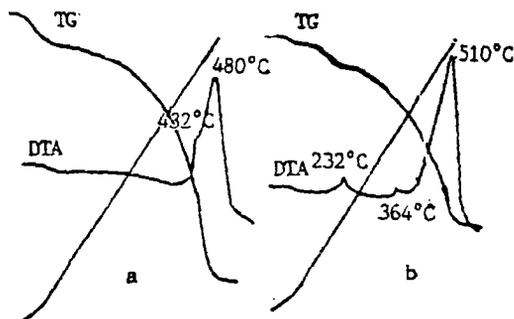


图3 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)的差热热重曲线

Fig.3 DTA and TG curves of
coordination compounds $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and
 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

参 考 文 献

- [1] Radecka-Paryzek W., *Inorg.Chim.Acta*, 54, L251(1981).
- [2] 王耕霖、张若桦、姜宋慧, 高等学校化学学报, 4(5), 535(1983).
- [3] Singer A.W., Mcelvain S.M., *J.Amer.Chem.Soc.*, 57, 1135(1935).
- [4] 张若桦, 希土元素化学, 天津科学技术出版社, 天津, 218页(1987).
- [5] Geary, W.J., *Coord.Chem.Rev.*, 7, 81(1971).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Sc(III) AND Y(III) COORDINATION COM- POUNDS CONTAINING 18-MEMBERED HEXAAZA MACROCYCLIC LIGAND

Fan Yaoting Tao Jingchao Liu Changrang

(Department of Chemistry, Zhengzhou University)

Two novel coordination compounds of hexadentate nitrogen donor macrocycle, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6$, 18-membered hexaaza macrocycle), have been obtained by the template condensation of 2,6-diacetyl pyridine with *o*-phenylene diamine in the presence of Sc(III) and Y(III) ions. Their properties of IR and UV spectra, thermal stability and molar conductance etc. have been studied.

The IR spectra of two coordination compounds confirm the formation of the macrocyclic compound by the absence of the characteristic bands of carbonyl and amine groups in the starting materials and the appearance of a strong new peak $\nu_{\text{C-N}}$ at $1617 \sim 1625 \text{ cm}^{-1}$.

The UV spectra of $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in methanol solution exhibit three absorption bands at $209 \sim 213$, $267 \sim 280$ and $310 \sim 327 \text{ nm}$. Absorption in this region may be assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the macrocyclic ligand.

The TG and DTA studies show that these coordination compounds exhibit a few exothermic peaks from 230°C to 550°C , these heating effects corresponds to the oxidation of the macrocyclic compounds.

The molar conductance data indicate that two coordination compounds belong to 1:2 type electrolyte in methanol solution.

Keywords scandium yttrium synthesis coordination compound