

镧系离子(Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+})同 1-苯基-3-甲基-4-二氯乙酰基吡唑酮-5 和二安替吡啉甲烷三元配合物的制备和超灵敏跃迁的研究

钱博 张进胜 赵忠顺

(陕西师范大学化学系,西安)

李聚源

(中国人民武装警察部队技术学院)

对 Ln^{3+} (Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+})-1-苯基-3-甲基-4-二氯乙酰基吡唑酮-5(HPMDCP)-二安替吡啉甲烷(DAM)体系乙醇,水溶液的分光光度法研究及对固态铽配合物的元素分析证实:三元配合物的组分为 $\text{Ln}^{3+}:\text{HPMDCP}:\text{DAM}=1:3:1$;研究了铽的配合物的红外吸收光谱和热稳定性;计算了相应配合物的超灵敏跃迁的振子强度,并讨论了振子强度的增值与配体数目的关系及振子强度间的线性关系。

关键词: 铽配合物 钬配合物 铒配合物 1-苯基-3-甲基-4-二氯乙酰基吡唑酮-5 二安替吡啉甲烷

前 言

对镧系离子(Ln^{3+})同 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(HPMBP)等 β 二酮和 DAM 所形成的三元配合物的超灵敏跃迁现象已有研究^[1,2,3]。我们合成了新的螯合剂 1-苯基-3-甲基-4-二氯乙酰基吡唑酮-5(HPMDCP)。本文研究了 Ln^{3+} 与 HPMDCP 和 DAM 体系的超灵敏跃迁现象;用分光光度法和固态铽三元配合物的元素分析确定了该配合物的组成;研究了固态铽三元配合物的红外吸收光谱,溶解性和热稳定性。

实 验 部 分

试剂:1. $1 \times 10^{-1} \text{M}$ NdCl_3 (HoCl_3 , ErCl_3) 溶液:准确称量氧化物(S.P.),用少量盐酸(G.R.)溶解,在水浴上蒸发近干。然后,溶于 95%的乙醇(A.R.),并用乙醇稀释到所需体积。

2. 0.1M HPMDCP 溶液:准确称取 HPMDCP (熔点 198°C),溶于无水乙醇(A.R.),并稀释至所需体积。

3. 0.15M 或 0.1M DAM 溶液:准确称取 DAM(C.P.)溶于 95%的乙醇(A.R.),并稀释至所需体积。

* 本文于1987年8月11日收到。

* 在 25 届国际配位化学会议报展。

4. 40%六亚甲基四胺缓冲溶液:称取一定量的六亚甲基四胺(A.R.),溶于去离子水,加入计算量的盐酸(A.R.),使其 pH 值等于 5.

仪器: 710UV 分光光度计,WFZ₈₀₀-D₂型 UV 分光光度计,PCT-2 差热天平,等.

试验方法:在一定体积的 $1 \times 10^{-1} \text{M} \text{LnCl}_3$ 溶液中,加入所需体积的 $1 \times 10^{-1} \text{M}$ HPMDCP 溶液和 0.1M(或 0.15M)DAM 溶液,再加入少量 95%的乙醇和 0.15 毫升去离子水.然后,加入 5 滴 40%六亚甲基四胺缓冲溶液,用 95%的乙醇稀释至 10 毫升.用 710 型分光光度计在相当于 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 的超灵敏跃迁范围(Nd^{3+} 为 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$, 550-600nm; Ho^{3+} 为 $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$, 430-460nm; Er^{3+} 为 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$, 500-540 nm)内记录吸收光谱.用平衡移动法和浓比递变法测定溶液中三元配合物的组成.

固态铈三元配合物的制备:将 10 毫升 0.1M NdCl_3 溶液和 30 毫升 0.1M HPMDCP 溶液混和,在搅拌下逐滴加入 20 毫升 0.15M DAM 溶液.在水浴上蒸发至体积约 10 毫升,加入 30 毫升乙醇-水溶液(1:1).冷却,抽滤,用 1:1 乙醇-水溶液洗涤.在乙醇中重结晶,抽滤.在红外灯下烘干.

对制得的固态铈三元配合物作了红外吸收光谱,差热分析和 C、H、N 的元素分析.

结果和讨论

一.镧系离子(Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+})及其同 HPMDCP 和 DAM 二元和三元配合物的光吸收特征变化

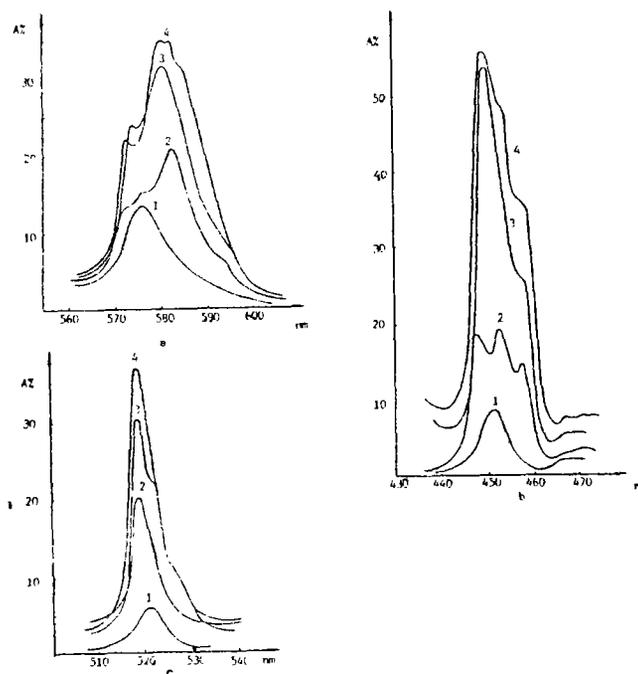


图1 镧系配合物的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of lanthanide coordination compounds

图1中 a,b,和 c 分别示出了Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ 的氯化物及其同 HPMDCP,DAM 的二元和三元配合物的吸收光谱。

从这些图形可看出,三元体系的超灵敏跃迁吸收峰值增大,其位置有所移动,吸收峰下的面积有所增大,所以,Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ 同 HPMDCP 和 DAM 能形成三元配合物。

Nd³⁺, Ho³⁺ 和 Er³⁺ 与 HPMDCP 和 DAM 形成配合物时,在最大吸收处,光吸收特征变化数据列于表1中。

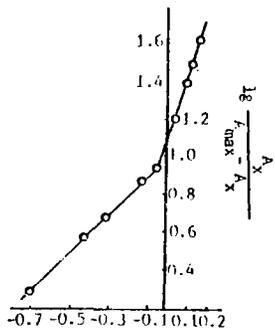


图2 用平衡移动法测定 Nd-HPMDCP-DAM 三元配合物中Nd³⁺ -HPMDCP 的组成比

Fig.2 Determination of the ratio Nd³⁺ -HPMDCP in ternary coordination compound by equilibrium shift method [Nd³⁺] = 4.5 × 10⁻³ M = 4.5 × 10⁻² M, λ = 583nm, l = 2cm.

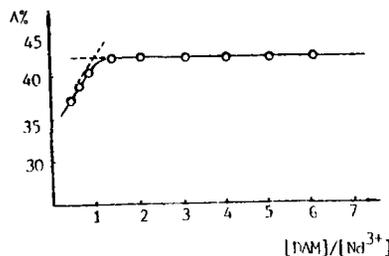


图3 用浓比递变法测定 Nd-HPMDCP-DAM 三元配合物中Nd³⁺ -DAM 的组成比

Fig.3 Determination of the ratio Nd³⁺ -DAM in ternary coordination compound by continuous-variation method [Nd³⁺] = 5 × 10⁻³ M, [HPMDCP] = 1.5 × 10⁻² M, λ = 583nm, l = 2cm.

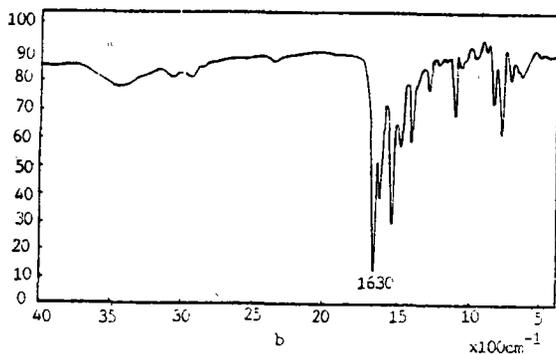


图4 a:HPMDCP 的红外光谱

b:Nd(PMDCP)₃ · DAM 的红外光谱

Fig.4 a: Infrared spectra of HPMDCP

b:Infrared spectra of Nd (PMDCP)₃ · DAM

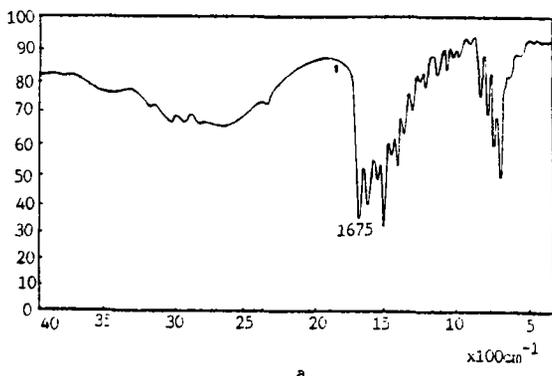


表1 Nd^{3+} , Ho^{3+} 和 Er^{3+} 与 HPMDCP, DAM 的二元和三元配合物的光吸收特征变化.Table 1 The Characteristic Changes of Spectroscopic Absorption of Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Their Coordination Compounds with HPMDCP, DAM and with HPMDCP+DAM

Ln^{3+}	λ_{max} (nm)				ϵ_{max}			
	chloride	coordination compounds			chloride	coordination compounds		
		with HP-MDCP	with DAM	with HP-MDCP+DAM		HPMDCP	DAM	HPMDCP+DAM
Nd^{3+}	576	581	583	583	6.3	17	10	19
Ho^{3+}	450	449	450	453	3.4	33	14	35
Er^{3+}	521	520	519	520	2.6	16	8	20

从表1中数据得知,形成配合物时,铈的超灵敏跃迁最大吸收峰向红移动,铈与HPMDCP, DAM形成三元配合物时,最大吸收峰亦向红移动,其余未发现明显移动.在形成三元配合物时,摩尔消光系数(ϵ)均增大.

二.用分光光度法测定三元配合物的组成

用平衡移动法(图2)和浓比递变法(图3)测定了 Nd^{3+} -HPMDCP-DAM三元体系配合物的组成比.图2中当 $Nd^{3+} : HPMDCP \leq 2$ 时,直线斜率为3.0;当 $Nd^{3+} : HPMDCP > 2$ 时,直线斜率为1.0.图3中最大吸收是在 DAM:Nd = 1:1 处.故在试验条件下,所得三元配合物的组成比为 $Nd^{3+} : HPMDCP : DAM = 1:3:1$.

三.固态铈三元配合物的组成,红外吸收光谱和性质

固态 $Nd(PMDCP)_3 \cdot DAM$ 中 C、H、N 含量的计算值和元素分析值列于表2中.

表2 $Nd(PMDCP)_3 \cdot DAM$ 的元素分析数据Table 2 The Elemental Analysis Data of $Nd(PMDCP)_3 \cdot DAM$

element	C%	H%	N%
calcd. value	51.16	3.71	10.12
found value	50.32	3.68	9.14

从表 2 中数据可知,元素分析和光度法确定的铈三元配合物的组成是相同的。

图 4 示明了螯合剂 HPMDCP 和固态铈三元配合物的红外吸收光谱。

从图 4 可以看出,HPMDCP 中位于 $2400-2800cm^{-1}$ 的 羟基吸收带在配合物的红外吸收光谱中消失,说明它的烯醇式同铈配合。配体 HPMDCP 的 $1675cm^{-1}$ 和配体 DAM 的 $1660cm^{-1}$ 的羰基吸收峰红移到 $1630cm^{-1}$,说明它的羰基同 Nd^{3+} 配合。其配合反应为:

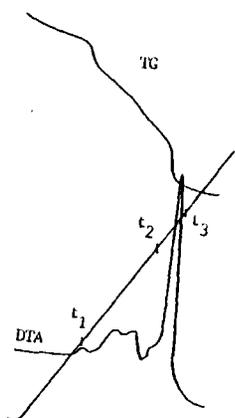
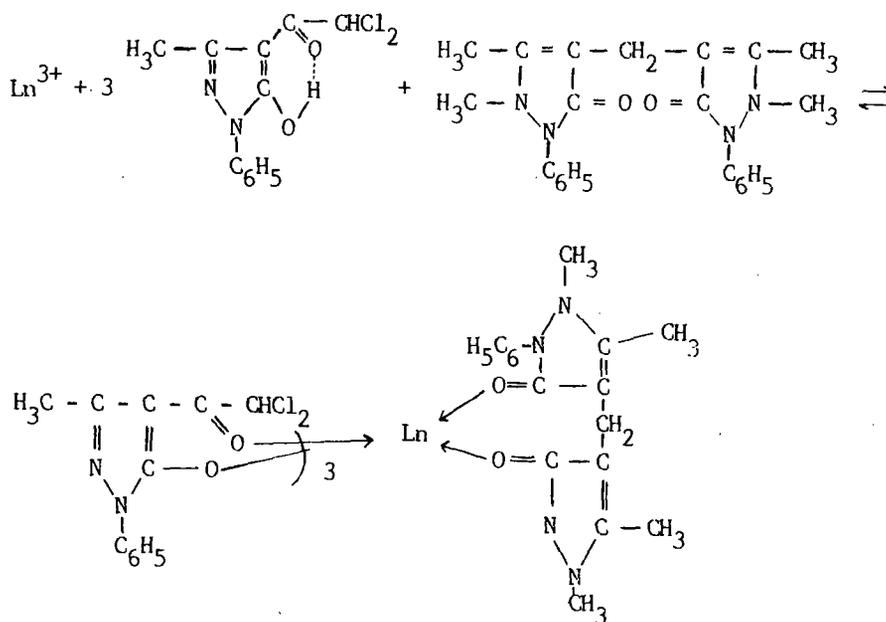


图 5 $Nd(PMDCP)_3 \cdot DAM$ 的热谱图

Fig.5 Thermal spectrogram of

$Nd(PMDCP)_3 \cdot DAM$

$t_1 = 236^\circ C$ $t_2 = 445^\circ C$ $t_3 = 516^\circ C$

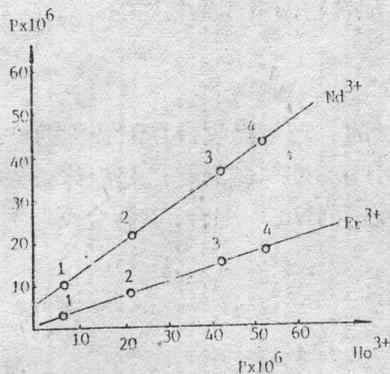


图6 Nd^{3+} (Er^{3+}) 与 Ho^{3+} 离子振子强度之间的线性关系

Fig.6 Linear relation between the P values of Nd^{3+} (Er^{3+}) and Ho^{3+}

1-aquated ion, 2-DAM ligand
3-HPMDCP ligand 4-HPMDCP+DAM ligand

配体中位于 1590cm^{-1} 的苯环吸收峰和 760cm^{-1} 的苯环碳氢键的振动吸收峰均未变动。

钕三元配合物的热稳定性:图5是 $\text{Nd}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}$ 的差热和热重图。

从图5可看出,钕的三元配合物在 236°C (t_1) 开始氧化分解,在 445°C (t_2) 显著氧化分解, 516°C (t_3) 氧化分解完毕。

钕三元配合物的溶解性:它溶于乙醇、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、乙醚、四氯化碳、三氯甲烷、正庚烷、乙酸乙酯等有机溶剂,不溶于水。

四.超灵敏跃迁的振子强度

根据图1中各吸收曲线下的面积,求出 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 离子在形成二元和三元配合物时的超灵敏跃迁振子强度,其数据列于表3。

表3 Ln^{3+} 及其二元和三元配合物的超灵敏跃迁的振子强度 $P \times 10^6$

Table 3 Oscillator Strength ($P \times 10^6$) of Hypersensitive Transition in Ln^{3+} and Their Binary and Ternary Coordination Compounds

name	Nd^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}
aquated ion	9.76	6.0	2.89
$\text{Ln}(\text{PMDCP})_3$	36.4	44.0	15.4
$\text{Ln}(\text{DAM})_2$	21.7	21.4	8.0
$\text{Ln}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}$	42.1	51.4	18.5

从表3中数据可知,由水合离子转变成三元配合物时,超灵敏跃迁的振子强度均增大。从 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 离子与上述配体形成的配合物溶液中超灵敏跃迁的振子强度值,可得出结论:随着一种元素 P 值的增大,其他元素成正比的增大^[4]。图6示明了在含不同配体的

配合物溶液中, Nd^{3+} (Er^{3+}) 离子的振子强度与 Hc^{3+} 离子的线性关系。这种关系说明镧系元素形成的配合物中, 存在相同的配体场作用。

从表 3 中数据可知, 当 Ln^{3+} 离子形成三元配合物时, 超灵敏跃迁振子强度的增大仅与配体的数目有关, 并且一个配体在形成二元或三元配合物时所引起振子强度的增大值几乎是相等的^[5]。因此, 在不形成多核配合物的情况下, 如果已知二元配合物的组成及单个配体所引起振子强度的增大值(ΔP), 就可能根据三元配合物的振子强度计算三元配合物组成, 而不必测定三元配合物的配合比, 同时还可以核对 Ln^{3+} 的三元配合物的组分比是否正确, 确定一些难以测定的组成。如果已知三元和某二元配合物的组分比, 同理可求另一二元配合物的组分比。在 Nd^{3+} (Ho^{3+} , Er^{3+}) - HPMDCP - DAM 体系中, 已知二元配合物中 Nd^{3+} : HPMDCP = 1:3。如果, Nd^{3+} : DAM = 1:2, 那么由表 3 中数据和超灵敏跃迁 P 值的增大规律, 得到 $1/2[P_{(\text{DAM})_2} - P_{\text{Nd}^{3+}}] = 5.97 \times 10^{-6}$, 当 m (三元配合物中的 DAM 数) = 1, 求得 $1/m = [P_{\text{Nd}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}} - P_{\text{Nd}(\text{PMDCP})_3}] = 5.7 \times 10^{-6}$ 。还可求得 $1/3[P_{\text{Nd}(\text{PMDCP})_3} - P_{\text{Nd}^{3+}}] = 8.88 \times 10^{-6}$, 当 n (三元配合物中 HPMDCP 数) = 3, 求得 $1/n[P_{\text{Nd}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}} - \frac{1}{2}P_{\text{Nd}(\text{DAM})_2} - \frac{1}{2}P_{\text{Nd}^{3+}}] = 8.77 \times 10^{-6}$ 。因此, 可证实三元配合物的分子式为 $\text{Nd}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}$, 即 $\text{NdC}_{59}\text{H}_{51}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_6$, 这与实验测得的相同, 也证实了 Nd 与 DAM 二元配合物的组成比。 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 可得到相同的结果。其数据列于表 4。

表 4 形成配合物时, P 的增值($\Delta P \times 10^6$)与配体数目的关系

Table 4 The Relation between the Increment of P ($\Delta P \times 10^6$) and the Number of Ligands due to

Coordination Compounds Formation

ligand	ΔP	Nd^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}
HPMD	$\frac{1}{3}[P_{\text{Ln}(\text{PMDCP})_3} - P_{\text{Ln}^{3+}}]$	8.88	12.6	4.17
CP	$\frac{1}{3}[P_{\text{Ln}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}} - \frac{1}{2}P_{\text{Ln}(\text{DAM})_2} - \frac{1}{2}P_{\text{Ln}^{3+}}]$	8.77	12.5	4.30
DAM	$\frac{1}{2}[P_{\text{Ln}(\text{DAM})_2} - P_{\text{Ln}^{3+}}]$	5.97	7.70	2.55
	$P_{\text{Ln}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}} - P_{\text{Ln}(\text{PMDCP})_3}$	5.70	7.40	3.10

参 考 文 献

- [1]Гнщенко М.А.,ИДР.,*Ж.Неор.Хим.*,27(10),2495-2498(1982).
 [2]Полузтков Н.С.,ИДР.,*Там Же*,28 (4),863-866(1983).
 [3]钱博等,高等学校化学学报,7(9),770-772(1986).
 [4]ПолУзтков Н.С.,ИДр., *ДАН СССР*,206(6),1395(1972).
 [5]高锦章等,西北师范学院学报(自然科学版),(3),29-36(1984).

**STUDIES ON PREPARATION AND HYPERSENSITIVE
 TRANSITION FOR TERNARY COORDINATION COM-
 POUNDS OF LANTHANIDE FOR IONS (Nd^{3+} ,
 Ho^{3+} , Er^{3+}) WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-
 DICHLOROACETYL-PYRAZOLONE-5
 AND DIANTIPYRYL METHANE**

Qian Bo Zhang Jingsheng Zhao Zhongshun
 (Department of chemistry, Shanxi Normal University, Xian)

Li Juyuan

(The Technical Institute of the Chinese People's Armed Police Force, Xian)

The ternary coordination compounds of lanthanide ions with β -diketone and diantipyrylmethane (DAM) have been studied. Spectrophotometric methods were employed in the study of the ternary coordination compounds of lanthanide ions, Nd^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} , with 1-phenyl-3-methyl-4-dichloroacetyl-pyrazolone-5 (HPMDCP) and DAM in water-ethanolic solvent systems. Shift and increase in the absorption maxima for the hypersensitive transitions were observed for the water-ethanolic solutions of Ln^{3+} ($Ln = Nd, Ho, Er$) chlorides and their binary and ternary coordination compounds with HPMDCP and DAM. For the ternary coordination compounds in solution, the component ratio of $Ln^{3+} : HPMDCP : DAM = 1 : 3 : 1$ was determined using the methods of continuous variation and equilibrium-shift.

The corresponding coordination compound of neodymium was prepared and characterized in solid state. Elemental analyses of $NdC_{59}H_{51}N_{10}O_8Cl_6$ are calculated: C, 51.16; H, 3.71; N, 10.12, found: C, 50.32; H, 3.68; N, 9.14. Infrared spectrum shows disappearance of the $2400-2800\text{cm}^{-1}$ hydroxylic absorption for HPMDCP upon coordination and shift of the carbonyl absorption maximum toward lower frequency to 1630cm^{-1} . Thermogravimetric and differential thermal analyses show decomposition of $Nd(PMDCP)_3 \cdot DAM$ which starts at 236°C and completes at 516°C .

The oscillator strengths (P) for the hypersensitive transitions were calculated for these Ln^{3+} coordination compounds from the area under the corresponding absorption bands. The linear relation between the P values of Nd^{3+} (Er^{3+}) and those of Ho^{3+} was

studied. By means of the relation of the increase in the oscillator strength with the coordination ratio, the component ratio for $\text{Ln}(\text{PMDCP})_3 \cdot \text{DAM}$ was also reconfirmed.

Keywords: neodymium coordination compound holmium coordination compound
erbium coordination compound 1-phenyl-3-methyl-4-
dichloroacetyl-pyrazolone-5 diantipyryl methane