

研究简报

希土离子-pmap-吡啶氧化物混配 配合物的制备及性质研究

陈伯涛 任丽萍

(北京师范大学化学系)

合成了 $\text{Ce}(\text{pmap})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pmap = 1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-吡啶酮-5); $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$, $x = 1$; $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}-\text{Lu}$, $x = 0$) 以及 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}$; $\text{L} = \text{pyno}$, 3picno , 4picno) 等固体配合物, 并对它们进行了热谱、电导、红外和可见—紫外光谱等的测试工作。观察到镧系收缩; 吡啶氧化物上甲基的取代位置对混配配合物热稳定性的影响; Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} 离子配合物在可见区有超灵敏跃迁现象; 从 XPS 光谱知不同希土离子结合能的对数值与原子序数间有直线关系。

关键词: 镧系元素 希土 β 二酮配合物 热稳定性

希土混配配合物的合成

由于无市售 pmap 商品, 按照文献的方法合成了该整合剂。熔点测定 ($67 \sim 68^\circ\text{C}$) 和元素分析结果均符合文献值。且在红外光谱上观察到 $1635\text{cm}^{-1} (\nu_{\text{C}=\text{O}})$, $2200 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的弱而宽的 $\text{OH} \cdots \text{O}$ 吸收, 充分证明黄色晶体为 pmap 。

一、 $\text{Ce}(\text{IV})$ - pmap 配合物的合成

将 10mmol pmap 溶于 65ml 95% 乙醇中, 加入 0.5N NaOH 溶液 20ml 、放置过夜, 使之完全转化为钠盐。调 pH 值至 $3 \sim 4$ 。将 2.5mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 95% 乙醇中, 再将此溶液在搅拌下缓慢地加到上述 pmap 的钠盐溶液中, 混合溶液立即变为黑色, 继续搅拌两小时, 放置一段时间, 有晶体析出。抽滤, 沉淀用 95% 乙醇洗三次。得到固体物, 在红外灯下烘干, 保存在保干器中。由元素分析, 红外光谱结果证明所得配合物为 $\text{Ce}(\text{pmap})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

二、三价希土离子配合物的合成

三价希土离子配合物采用 Kofler 法^[1]合成。元素分析、红外光谱, 核磁共振谱测定证明组成为:

$$\begin{array}{ll} \text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} & \text{Ln} = \text{La}-\text{Nd} \\ \text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & \text{Ln} = \text{Sm}-\text{Lu} \end{array}$$

三、希土混配配合物的合成

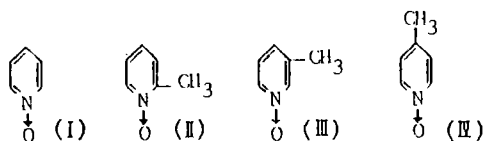
称取计量的 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($x = 0$ 或 1) 和另一种配体 L ($\text{L} = \text{pyno}$

吡啶氧化物; 3picno, 3 皮考啉氧化物; 4picno、4 皮考啉氧化物)分别溶在丙酮中, 两种溶液混在一起, 产生沉淀, 抽滤, 用丙酮洗沉淀三次, 干燥。产物经分析证明为 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

结 果 与 讨 论

在合成各种混配配合物的过程中, 发现对同一希土离子的 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 来说, L 不同, 产物生成由难到易:

$\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{picno} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (未制得) $> \text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 3\text{picno} \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{pyno} \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 4\text{picno} \cdot \text{H}_2\text{O}$



此系由吡啶氧化物的不同位置的取代基导致它们的配位能力不同。超共轭效应和诱导效应的结果, 使 II、IV 两种结构中氧上的负电荷密度最大, 供电子能力比较强。I、III 的供电能力相对较弱, 但由于空间位阻的影响, 它们的配位能力 IV $\gg$ II, I $>$ III, 这与实验结果一致。II 式位阻最大, 难以形成配合物。

对同一吡啶氧化物的混配配合物的生成难易依 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 逐渐变难, 这正是镧系收缩现象的体现。

由热谱分析知 $\text{Ce}(\text{pmap})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 无熔点, 317°C 有失重现象, 但失重曲线上无折点, 无分步热解现象。至 573°C 配合物分解完成, 产物为 CeO_2 。 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在小于 170°C 开始失重, 而 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (除 La 外) 则在大于 200°C 才开始失重。从失重数据知对 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系列, 大多数在第一吸热峰时失去二个水分子, 随后缓慢失去 pmap 分子, 并伴有分解产物的氧化。对混配的 $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系列, 大部分在第一吸热峰处一次失去水及各种 picno 化合物, 紧接着失去 pmap 分子, 到 400°C 以上有折点, 说明 pmap 分子的失去是分步的。

各种配合物在不同溶剂中的摩尔电导值均证明以中性分子状态存在。 Λ_m 值均在 $2.5 \sim 5.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ 范围内。

比较自由配体和配合物的红外光谱得知 $2200 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ 处的配体宽而弱的吸收峰在配合物中消失, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (伸缩振动) 由配体的 1630cm^{-1} 移至 1605cm^{-1} 说明以 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}$ 配位。配合物在 496cm^{-1} 处出现新峰, 说明配位体通过氧原子配位^[2]。在 3400cm^{-1} 处出现强而宽的吸收峰证明水分子的存在。 $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ 向低波移动 $10 \sim 40 \text{cm}^{-1}$, 说明 $\text{Ln}=\text{O}$ 键的形成。且说明配位能力为 $4\text{picno} > \text{pyno} > 3\text{picno}$ 。与配合物生成难易和热稳定大小是一致的。

从紫外可见光谱可见 Pr^{3+} 离子在 483nm、467nm 处, Nd^{3+} 在 581、523nm 处, Er^{3+} 在 519、377.5nm 处、 Ho^{3+} 离子在 520、450nm 处, 在形成配合物后有明显的超灵敏跃迁现象(图 1)。

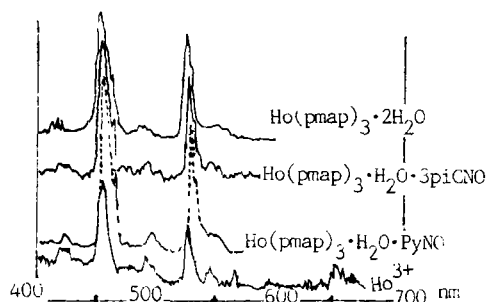


图 1 $\text{Ho}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的可见吸收光谱

Fig.1 Visible absorption spectrum of $\text{Ho}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$

各个配合物的 XPS 谱说明若以 $\text{Ln}3d_{5/2}$ 的结合能对原子序数(或 4f 电子数)作图可得一直线。也可知随原子序数的增加, $\text{Ln}^{3+} - \text{L}$ 间键的离子性增强。

参 考 文 献

- [1] Okafar, E.C., *Polyhedron*, 2, 5 (1983).
[2] 陈伯涛、王明昭, 无机化学学报, 3(1), 30 (1987).

STUDY ON SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TERNARY COORDINATION COMPOUND OF RARE EARTHS-PMAP-PYRIDINE OXIDE

Chen Botao Ren Liping

(Department of Chemistry, Beijing Normal University)

The coordination compound $\text{Ce}(\text{pmap})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the ternary coordination compounds of rare earths-pmap-pyridine oxide (where pmap = 4-phenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolone-5), $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ln}(\text{pmap})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$, $x = 1$; $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Lu}$, $x = 0$; $\text{L} = \text{pyno}, 3\text{picno}$ or 4picno) have been synthesized. The molar conductivities, thermogravimetric curves, IR spectra, electronic spectra and XPS spectra of the obtained coordination compounds have been examined. The phenomenon of Lanthanide contraction has been observed through the thermoeffect values for the same type of coordination compounds and the degree of difficulty of synthesis. The order of thermostability, the phenomenon of hypersensitivity of the Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} coordination compounds and the influence of CH_3 -group position in the pyridine rings on the thermostabilities also have been observed. The plotting of binding energy ($\text{Ln} 3d_{5/2}$) against atomic number shows linear relation.

Keywords: lanthanide thermostability rare earth-diketonate coordination compound