

稀土元素与三甲胺氧化物配合物的 制备及光谱性质

高忆慈 史启祯 张伯彦
沈凤嘉 徐抗成
(兰州大学化学系)

尽管文献报道了三胺氧化物与 Mn、Co、Ni、Zn、Cd、Cu 等多种离子在有机溶剂中形成较稳定的配合物^[1]。但对其金属配合物的研究远不如芳香族杂环化合物那样引起人们广泛的注意。本文研究了它与稀土元素形成配合物的合成和光谱性质。

关键词: 三甲胺氧化物 稀土 配合物

将稀土高氯酸盐或硝酸盐的无水乙醇溶液缓慢滴入三甲胺氧化物的无水乙醇溶液中, 立即出现沉淀。搅拌一小时后加入乙醚, 静置, 吸取上层清液。再加入乙腈继续搅拌二小

表1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analyses of the Complexes									
complex	C%		H%		N%		RE%		molar conduct.
	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
$\text{LaL}_6(\text{ClO}_4)_3$	24.35	24.53	6.13	5.98	9.49	8.93	15.61	15.65	171.2
$\text{NdL}_6(\text{ClO}_4)_3$	24.20	24.47	6.09	6.05	9.41	9.17	16.16	16.49	179.6
$\text{SmL}_6(\text{ClO}_4)_3$	24.04	24.04	6.05	5.99	9.34	9.26	16.27	16.79	175.8
$\text{GdL}_6(\text{ClO}_4)_3$	23.86	23.85	6.01	5.73	9.27	8.92	17.35	17.67	156.9
$\text{YbL}_6(\text{ClO}_4)_3$	20.82	20.51	5.08	5.13	8.09	7.58	20.01	20.51	154.3
$\text{YL}_6(\text{ClO}_4)_3$	23.62	23.87	5.95	5.95	9.18	8.82	11.66	11.60	163.2
$\text{LaL}_3(\text{NO}_3)_3$	19.64	19.92	4.94	4.92	15.2	14.87	25.24	24.68	132.7
$\text{NdL}_3(\text{NO}_3)_3$	19.46	19.63	4.89	4.83	15.13	14.58	25.96	25.90	121.4
$\text{SmL}_3(\text{ClO}_3)_3$	19.24	18.99	4.84	4.58	14.95	13.94	26.77	28.95	129.4
$\text{GdL}_3(\text{ClO}_3)_3$	19.01	18.95	4.79	4.60	14.78	14.40	27.66	27.92	135.4
$\text{YbL}_3(\text{NO}_3)_3$	17.58	18.49	4.53	4.66	14.38	14.39	29.61	29.50	184.0

L = TMNO

时, 陈化过夜, 抽滤后用少量乙醇-乙醚混合溶剂洗涤。白色粉末状固体在真空干燥器内 (50℃) 干燥 12 小时以上至恒重。产率均在 80% 左右。稀土与 Me_3NO 的摩尔比在 1: 6 到

本文于1987年8月31日收到。

1: 12 范围内均得到同一种组成的配合物。

配合物中希土及碳、氢、氮的分析结果及推测的配合物组成见表 1。

表 2 列出配体及其配合物的红外光谱数据, 图 1~3 分别示出了 Me_3NO 、 $\text{Gd}(\text{TMNO})_6(\text{ClO}_4)_3$ 和 $\text{Gd}(\text{TMNO})_3(\text{NO}_3)_3$ 的拉曼光谱图。

表 2 Me_3NO 与它的钕配合物的部分红外吸收频率

Table 2 Observed IR Frequencies (cm^{-1}) of Me_3NO and Its Complexes of Nd

Me_3NO	$\text{NdL}_6(\text{ClO}_4)_3$	$\text{NdL}_3(\text{NO}_3)_3$	assignment
		1486(v.s.)	
		1376(v.s.)	
1240.6(s)	1248.6(s)	1243.7(s)	CH_3 rock
	1097(v.s.)	1035(m)	
		970(m)	
950(s)	946.4(s)	950(v.s.)	N-O str.
759(s)	772(s)	759(s)	C-N str. and N-O str.
	624(s)	711(m)	
465.6(m)	477.6(s)	468.7(s)	C-N-O def. and C-N-O def.

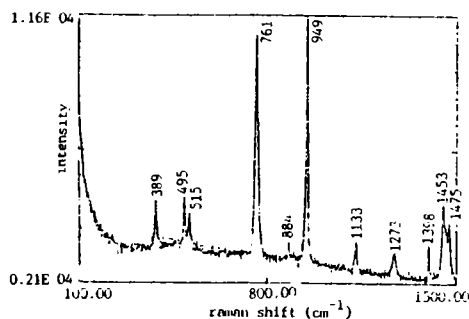


图 1 Me_3NO 的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectrum of Me_3NO

的 ClO_4^- 的特征吸收: 992(La)、997(Gd) 和 997(Yb) cm^{-1} 则应归属为配位 ClO_4^- 的振动频率。在 943 cm^{-1} 的分裂和 932 cm^{-1} 附近的加强均表明, $\text{RELx}(\text{ClO}_4)_3$ ($x = 5$ 或 6) 配合物内同时存在配位和未配位的 ClO_4^- [2]。不参与配位的硝酸根具有 D_{3h} 对称, 在 1046 ~

从光谱数据可以得到如下结果: $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与芳香族胺氧化物(如吡啶氧化物)不同, 配位后的 N-O 键伸展振动频率没有向低频移动的明显倾向, 这是因为 N-O 键不含共轭双键之故。可以预示, 出现在 950 cm^{-1} 处的红外谱带的 943 cm^{-1} 附近(见图 1~3)拉曼谱带主要是 N-O 键的伸缩振动所做的贡献, 同时也含其他模式振动的贡献。

ClO_4^- 主要振动谱发生在 1097 cm^{-1} 附近(见图 2)分别在 636(La)、628(Gd) 和 627(Yb) cm^{-1} 出现一个谱带为未配位

1055cm^{-1} 和 $991 \sim 998\text{cm}^{-1}$ 范围内出现特征吸收(见图 3), 而硝酸根参与配位将使它的对称性降低到 C_{2v} 。从 IR 光谱中 711 、 759 、 970 、 1035 、 1376 和 1486cm^{-1} 处出现 6 个吸收峰, 拉曼光谱中在 722 、 171cm^{-1} 处出现了两条新谱线等均可得到证明^[3]。不过关于它们的精确结构尚需进一步研究。

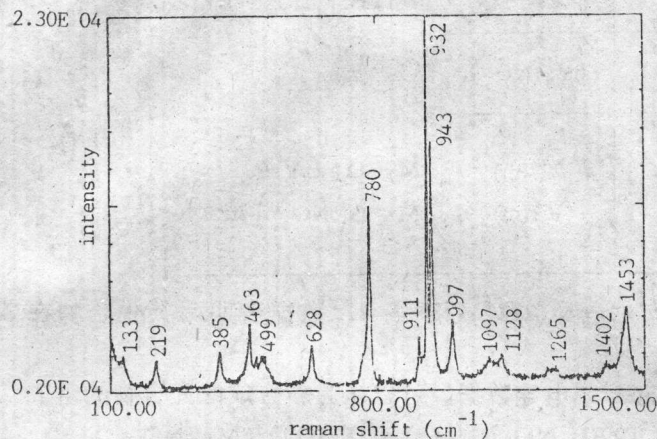
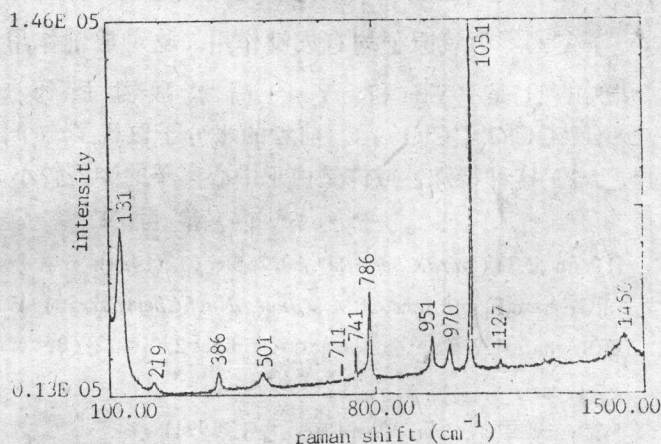


图 2 $\text{Gd}(\text{TMNO})_6(\text{ClO}_4)_3$ 的拉曼谱图

Fig. 2 Raman spectrum of
 $\text{Gd}(\text{TMNO})_6(\text{ClO}_4)_3$

图 3 $\text{Gd}(\text{TMNO})_3(\text{NO}_3)_3$
拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of
 $\text{Gd}(\text{TMNO})_3(\text{NO}_3)_3$



比较不同稀土配合物(指 La、Gd 和 Yb)的 M-O 键的振动频率(表 3), 可以发现两个系列的化合物均存在着相同的趋势: 振动频率随着金属离子半径的减小而增大, 这和稀土元素配合物的一般规律是吻合的。这一实验观察在相应配合物的热稳定性测定时也得到了重现。

制得的 11 种配合物中只有 $\text{YbL}_5(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中含有配位水分子, 这可以从该化合物中 321cm^{-1} 处出现的振动谱带得到说明(见表 3)。

在 DMF 溶剂中测得配合物的摩尔电导(21°C)列于表 1。数据表明两类化合物在 DMF 中的离子数比可能是 $1:2$ ^[4]。

根据元素分析、红外、拉曼光谱和摩尔电导数据, 可以认为新合成的配合物的组成为: $[\text{RELxClO}_4](\text{ClO}_4)_2$ ($x=5$ 或 6) 和 $[\text{REL}_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ 。RE(III) 与 Me_3NO 、 NO_3^- 或 ClO_4^- 中氧原子均有成键作用。这种成键作用随着稀土离子半径的减小而增强。需指出的是 Yb 和 Y 的高氯酸盐所形成的配合物的组成可能为 $[\text{YbL}_5\text{H}_2\text{OClO}_4](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{YL}_5\text{ClO}_4](\text{ClO}_4)_2$ 。前者的水分子取代了一个配体 L; 后者与同类配合物比, 配位数少 1。这种特殊性或许是由于中心离子的半径较小而引起的。

表 3 不同稀土配合物的 M-O 键的振动频率(cm^{-1})Table 3 Observed Frequencies (cm^{-1}) of M-O Bonds in Various Complexes

$\text{LaL}_6(\text{ClO}_4)_3$	$\text{GdL}_6(\text{ClO}_4)_3$	$\text{YbL}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	assignment
212(m)	219(m)	321(w)	M-O(OH_2) str.
121(w)	133(w)	228(m)	M-O(L) str.
		140(w)	M-O(ClO_4^-) str.
$\text{LaL}_3(\text{NO}_3)_3$	$\text{GdL}_3(\text{NO}_3)_3$	$\text{YbY}_3(\text{NO}_3)_3$	
206(m)	219(m)	227(m)	M-O(L) str.
113(s)	131(s)	171(m)	M-O(NO_3^-) str.

在 DMF 溶剂中测得配合物的摩尔电导(21°C)列于表 1。数据表明两类化合物在 DMF 中的离子数比可能是 1: 2^[4]。

根据元素分析、红外、拉曼光谱和摩尔电导数据, 可以认为新合成的配合物的组成为: $[\text{REL}_x\text{ClO}_4](\text{ClO}_4)_2$ ($x=5$ 或 6) 和 $[\text{REL}_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ 。RE(III) 与 Me_3NO 、 NO_3^- 或 ClO_4^- 中氧原子均有成键作用。这种成键作用随着稀土离子半径的减小而增强。需指出的是 Yb 和 Y 的高氯酸盐所形成的配合物的组成可能为 $[\text{YbL}_3\text{H}_2\text{OClO}_4](\text{ClO}_4)_2$ 。前者的水分子取代了一个配体 L; 后者与同类配合物比, 配位数少 1。这种特殊性或许是由于中心离子的半径较小而引起的。

参 考 文 献

- [1] Yan, L.T., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 255 - 67 (1984).
- [2] Graham, P. and Jaesten, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 531 (1970).
- [3] Bagnall, K.W., *Lanthanide and Actinides* 279 (1972) (Butterworths London: University Park Press).
- [4] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).

PREPARATION AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF TRIMETHYLAMINE OXIDE COMPLEXES OF RARE EARTH ELEMENTS

Gao Yici Shi Qizhen Zhang Boyan

Shen Fengjia Xu Kangcheng

(Department Of Chemistry, Lanzhou University)

coordination compounds of rare earth Elements (III) with trimethylamine oxide have been prepared in anhydrous alcohol. In contrast to aromatic amine oxide, N-O stretching frequencies for

trimethylamine oxide show little shift to lower frequency region after coordination to metal ions. This is attributed to the fact that no conjugated double bond exists in the molecule. The splitting of the Raman band at 943 cm^{-1} and the intensification in the vicinity of 932 cm^{-1} indicate that both coordinated and free perchlorate groups exist in $\text{REL}_x(\text{ClO}_4)_3$ ($x = 6, \text{ or } 5$) in complexes $\text{REL}_3(\text{NO}_3)_3$. The presence of free and coordinated nitrate groups is confirmed by the characteristic absorptions at $1046\text{--}1055$ and $991\text{--}998\text{ cm}^{-1}$ and the appearance of two new bands at 722 cm^{-1} 171 cm^{-1} respectively.

Keywords: trimethylamine oxide rare earth complex