

稀土 8-羟基喹啉醋酸盐的合成与性质*

王积涛 周晓欣**
(南开大学化学系, 天津)

关键词: 稀土 8-羟基喹啉

稀土元素能通过氮、氧等杂原子的配位与许多有机化合物形成配合物。R. G. Charles 合成了 β -二酮醋酸铈。在这一化合物中, 醋酸根是很好的离去基团, 它被许多有机金属负离子 (如 $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$, $-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 和碳负离子 ($-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 取代生成 RE-M 键和 RE-C 键^[1,2,3], 因而具有相当的研究价值。我们合成了稀土 8-羟基喹啉醋酸盐, 测试了它们的热稳定性、磁性和红外光谱。

实 验

以上海跃龙化工厂生产的纯度为 99.9% 的稀土氧化物为原料, 制成相应的氯化物。1.1 g (7.5 mmol) 8-羟基喹啉溶于 100 ml 95% 乙醇, 加热至回流。3 mmol 稀土氯化物溶于 10 ml 水中, 2.5 g 醋酸钠溶于 15 ml 水中, 混合后滴入 8-羟基喹啉乙醇溶液中, 搅拌回流反应四小时, 放置过夜。过滤并洗涤。真空干燥后得黄色固体产物。产率约为 80%。化合物的分解温度高于 200℃, 其元素分析结果见表 1。

热分析在空气中进行, 升温速度 5℃/分, 红外光谱使用 Nicolet 富里埃变换红外光谱仪测定。4000-400 cm^{-1} 范围采用 KBr 压片法; 400-100 cm^{-1} 范围采用石蜡油调糊法。稀土元素定量分析采用 EDTA 滴定法。

结 果 与 讨 论

这些化合物中心原子不同, 但其物理性质十分相似, 都具有较高的热稳定性和很差的溶解性。它们仅微溶于二甲基甲酰胺。

以 8-羟基喹啉醋酸铈为例研究化合物的热稳定性。热重分析曲线表明失重温度高于 300℃, 明显高于 Charles 的二苯甲酰甲烷醋酸铈。高温分解时发生放热效应, 这与其他

本文于1987年9月18日收到。

* 国家教委高等学校科学技术基金资助课题。

** 通讯联系人, 现在天津理工学院材料物理所。

表1 (QL)₂REO₂CCH₃系列化合物的组成
Table 1 Elemental Analyses of (QL)₂REO₂CCH₃

RE	C%	H%	N%	RE%
La	48.94(49.40)	2.84(3.11)	5.89(5.76)	28.68(28.57)
Pr	49.92(49.20)	2.90(3.10)	5.70(5.73)	29.17(28.86)
Nd	49.09(48.87)	2.79(3.08)	5.65(5.70)	28.96(29.34)
Sm	49.15(48.27)	2.83(3.04)	5.60(5.63)	30.60(30.21)
Eu	47.97(48.11)	2.86(3.02)	5.47(5.61)	29.98(30.43)
Gd	47.84(47.61)	3.14(3.00)	5.96(5.55)	30.86(31.16)
Tb	47.50(47.49)	3.02(2.99)	5.25(5.53)	30.73(31.39)
Dy	46.67(47.12)	2.76(2.96)	5.53(5.49)	31.26(31.87)
Ho	46.62(46.89)	2.62(2.95)	5.51(5.47)	32.08(32.20)
Er	47.48(46.68)	3.16(2.94)	5.84(5.44)	32.62(32.50)
Tm	46.82(46.56)	2.86(2.93)	5.58(5.43)	32.90(32.74)
Yb	46.79(46.16)	2.89(2.91)	5.57(5.38)	33.65(33.25)

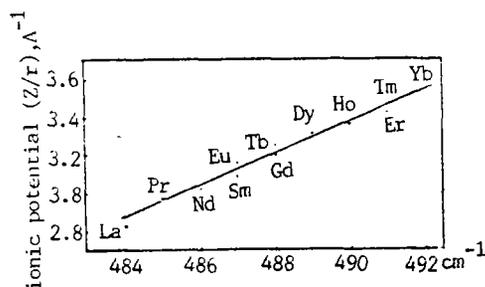
QL: 8-hydroxyquinoline

表2 (QL)₂REO₂CCH₃的摩尔磁化率 (X_m), 有效玻尔磁子数 (μ_{eff}) 和电离势 (I)

Table 2 Molar Magnetic Susceptibilities(X_m), Effective Bohr Magnetron Number (μ_{eff}) and Ionic Potential(I) of (QL)₂REO₂CCH₃

RE ³⁺	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$X_m \cdot 10^3$		4.218	4.594	0.996	3.859	21.48	38.33	42.53	40.40	38.42	22.35	7.56
μ_{eff} (found)		3.21	3.35	1.52	3.08	7.06	9.43	9.96	9.68	9.47	7.20	4.25
μ_{eff} (RE ³⁺)		3.5	3.5	1.56	3.4	8.0	9.5	10.7	10.3	9.5	7.3	4.5
I	2.83	2.97	3.02	3.08	3.16	3.20	3.25	3.30	3.36	3.41	3.45	3.50

图1 RE-O键的振动频率和电离势之间的关系
Fig.1 Relationship between RE-O bond vibration frequency and the ionic potential



稀土配合物相同，是分解产物燃烧所致。

稀土离子最多可有七个未成对电子，因此除镧和镱外，都具有顺磁性。根据 Hund 和 Van Vleck 推导的公式，其顺磁化率取决于基态光谱项的总量子数 (J)，稀土离子的基态光谱项总量子数 (J) 随原子序数呈双峰状周期性变化，导致了配合物中稀土离子的有效玻尔磁子数 (μ_{eff}) 也有双峰状周期变化规律。由于重稀土 $J=L+S$ ，而轻稀土 $J=L-S$ ，所以第二个峰的峰高大于第一个峰。我们测定了这些化合物的摩尔磁化率 (X_m) 和有效玻尔磁子数 (μ_{eff}) (表 2)，符合双峰状规律。有效玻尔磁子数的测定值均小于文献报导的三价稀土离子的 (μ_{eff}) 值，这表明配位体与金属作用时，金属的 f -电子有微小变化。

所有化合物给出类似的红外光谱，仅在某些峰呈现有规律的变化。D. X. West 曾对 8-羟基喹啉的红外光谱做过归属。将这些化合物的红外谱图与 8-羟基喹啉比较， $\nu_{\text{C-O}}$ 伸缩振动吸收峰由单独配位体中的 1099 cm^{-1} 向高波数移到 1106 cm^{-1} 左右，并且此峰随稀土原子序增加略向低波数移动。配位体与稀土离子作用形成 RE-O 键，稀土的电负性小于氢，因而使氧原子的电荷密度较在单独配体中高。由于共轭效应， $\nu_{\text{C-O}}$ 键被加强，振动频率升高。

根据 Gordy 的经验公式^[4]， 490 cm^{-1} 的吸收峰被认为 RE-O 键伸缩振动吸收峰。它随稀土原子序增加而向高波数移动，并且稀土离子的电离势 (I) 与 RE-O 键振动频率之间有很好的线性关系 (见图 1)。这说明稀土离子与配位体的氧原子间的化学键是离子性的。RE-N 键不存在这种线性关系。

参 考 文 献

- [1] 王序昆、周晓欣等，科学通报，31，190，(1985)。
- [2] 王序昆、周晓欣等，化学学报，44，1155，(1986)。
- [3] 朱申杰等，高等学校化学学报，4，474，(1983)。
- [4] Gordy, W. T., *J. Chem. Phys.*, 14, 305, (1946)。

LANTHANIDES MIXED LIGAND COMPLEXES DERIVED FROM 8-HYDROXYQUINOLINE AND ACETATE ANION

Wang Jitao Zhou Xiaoxin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

In the presence of sodium acetate, 8-hydroxyquinoline reacts with lanthanide chloride to form $(\text{QL})_2\text{REO}_2\text{CCH}_3$ (QL: 8-hydroxyquinoline, RE: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). Thermostability of these complexes is higher than that of $(\text{dbm})_2\text{REO}_2\text{CCH}_3$. The magnetic susceptibility (χ_m) and μ_{eff} of these complexes show that they change periodically with two maxima of μ_{eff} as the atomic number of lanthanides (Z) increases. The IR absorption spectra were determined within a range of $4000-100\text{ cm}^{-1}$. A correlation of RE-O bond vibration frequencies with the ionic potential was obtained.

Keywords: lanthanides 8-hydroxyquinoline