

# 1,8-萘啶氮氧化物钪(III)配合物的合成与性质

甘新民 唐宁 张文军 谭民裕\*  
(兰州大学化学系, 兰州)

在非水介质中合成出硝酸钪、高氯酸钪、硫氰酸钪和氯化钪与1,8-萘啶氮氧化物生成的固体配合物。通过元素分析、红外光谱、荧光光谱、摩尔电导测定和差热热重分析等方法研究了配合物的组成和性质。

关键词: 钪 1,8-萘啶氮氧化物 配合物

关于希土与芳香胺及其氮氧化物形成的配合物文献中已有不少报道, 某些希土与芳香胺及其氮氧化物的配合物具有荧光<sup>[1]</sup>。在人们寻找新型发光材料的过程中, 这类配合物引起了人们的重视。1,8-萘啶氮氧化物作为配体用于金属离子配合物的合成国外文献中尚未见报道。我们曾合成了镧系金属硝酸盐与1,8-萘啶氮氧化物的配合物。由于希土元素中钪的离子半径最小, 容易水解, 造成其配合物在合成上的困难, 因此迄今有关钪与芳香胺氮氧化物的配合物报道不多<sup>[2]</sup>。本文在非水介质中制备出四种钪盐与1,8-萘啶氮氧化物所形成的配合物, 并研究了配合物的组成和性质。

## 实验部分

### 一、试剂

氧化钪, 纯度大于99.8%; 2-氨基吡啶, 三级; 其余溶剂均为分析纯, 使用前经3A分子筛干燥处理。

### 二、仪器

意大利产1106型元素分析仪, 美国PE-325型红外分光光度计, 日本850型荧光分光光度计, 日本理学公司Thermoflex TG-DTA分析仪, 国产DDS-11A型电导率仪。

### 三、原料的制备

1,8-萘啶氮氧化物: 以2-氨基吡啶为原料, 按文献[3]的方法合成1,8-萘啶, 再参照文献[4]合成1,8-萘啶氮氧化物(简称为napyo\*\*)。产物经过元素分析及核磁共振谱验证。

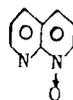
硝酸钪、高氯酸钪、氯化钪: 将氧化钪溶于相应的浓酸中, 小火加热浓缩至糊状, 冷却后置于P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>真空干燥器中长时间干燥备用。

硫氰酸钪: 将氯化钪和硫氰酸钾按摩尔比为1:3的比例溶于水中, 然后用乙醚萃取。弃去

本文于1987年7月26日收到。  
国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人

\*\* 结构式



(napyo)

水相，有机相用无水硫酸钠干燥，即得硫氰酸钪的乙醚溶液。

#### 四、配合物的合成

**硝酸钪配合物的合成：**将 0.3 毫摩尔硝酸钪溶于 10 毫升甲醇中，搅拌下慢慢滴加 10 毫升溶有 0.9 毫摩尔 1,8-萘啉氮氧化物的甲醇溶液。反应液中逐渐有沉淀生成，继续在室温下搅拌 8 小时，过滤，产物分别用乙醇和乙醚洗涤 5~6 次后，置于  $P_2O_5$  真空干燥器中干燥三天以上。

**高氯酸钪配合物的合成：**将高氯酸钪和 1,8-萘啉氮氧化物分别按 0.3 毫摩尔和 1.5 毫摩尔投料，其余操作步骤同上。

**氯化钪配合物的合成：**将 0.3 毫摩尔氯化钪溶于 2 毫升无水乙醇中，加入 1 毫升溶有 1.5 毫摩尔 1,8-萘啉氮氧化物的无水乙醇溶液，搅拌 20 分钟后滴入 15 毫升乙酸乙酯使配合物析出。继续在室温下搅拌 6 小时，过滤，用无水乙醇和乙酸乙酯(1:4)的混合液洗涤产物 5~6 次。干燥方法同上。

**硫氰酸钪配合物的合成：**将 1.5 毫摩尔 1,8-萘啉氮氧化物溶于 5 毫升无水乙醇中，搅拌下滴加溶有 0.3 毫摩尔硫氰酸钪的乙醚溶液，溶液中有沉淀生成，继续在室温下搅拌 10 小时，过滤，产物用无水乙醇洗涤 5~6 次，干燥方法同上。

## 结果与讨论

### 一、配合物的组成

碳、氢、氮含量用常规定量法分析，金属含量按文献[2]的方法测定。分析结果与推定的配合物组成列于表 1。由表 1 可见，分析值与计算值一致。

表 1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

complex	C%		H%		N%		M%		colour
	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.	calcd.	found.	
$ScL_2(NO_3)_3$	36.73	36.83	2.31	2.24	18.74	18.19	8.59	8.19	white
$ScL_4(ClO_4)_3$	41.42	41.24	2.61	2.73	12.08	11.87	4.85	4.61	white
$ScL_4(SCN)_3$	52.30	52.33	3.01	3.01	19.17	18.97	5.59	5.44	yellow
$ScL_3Cl_3$	48.88	48.36	3.08	3.13	14.25	13.98	7.62	7.71	pale yellow

\* L = napyo

### 二、红外光谱

1, 8-萘啉氮氧化物及其配合物红外光谱中的一些特征振动吸收频率列于表 2。

表2 配体及配合物的红外光谱特征吸收频率

Table 2 Characteristic Frequencies in IR Spectra of Ligand and Complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )

compound	ring skeleton stretch	C-H out-of-plane twist	ligand N-O stretch	M-O stretch	coordinated $\text{NO}_3^-$ vibration	ionic $\text{ClO}_4^-$ vibration	M-Cl stretch	ionic $\text{SCN}^-$ stretch
napyo	1605m 1581s 1506s	828s 808s	1236s					
$\text{ScL}_2(\text{NO}_3)_3$	1619m 1600s 1512s	839s 821s	1208s	389m	1507s, 1310s 1038s, 816sh 730m			
$\text{ScL}_4(\text{ClO}_4)_3$	1621m 1604s 1518s	833s 820s	1210s	389m		1088s, b 624s		
$\text{ScL}_4(\text{ClO}_4)_3$	1621m 1604s 1517s	835s 822s	1210s	393m				2060s
$\text{ScL}_3\text{Cl}_3$	1620m 1602s 1514s	832s 820s	1209s	391m			235w	

由表2可知,形成配合物以后,配体的主要红外吸收频率均发生了位移,其中配体的N-O键伸缩振动吸收频率向低波数方向发生较大的位移,由原来的 $1236\text{cm}^{-1}$ 移至 $1208-1210\text{cm}^{-1}$ 。配体N-O键伸缩振动吸收频率的降低显然是由于金属离子与配体之间形成M-O键而使配体N-O键上 $\pi$ 键成分降低<sup>[5]</sup>,键力常数减小所致。配合物中金属离子与配体之间形成的M-O键红外振动吸收峰<sup>[2]</sup>出现在 $390\text{cm}^{-1}$ 附近。在硝酸钪配合物的红外光谱中出现了低对称性( $C_{2v}$ )配位型硝酸根的特征吸收峰<sup>[6]</sup>,表明硝酸根参加了配位。具有Td对称性的离子型高氯酸根的特征吸收峰<sup>[5]</sup>( $1088.624\text{cm}^{-1}$ )出现在高氯酸钪配合物的红外光谱中,说明高氯酸根未参加配位。氯化钪配合物红外光谱中 $235\text{cm}^{-1}$ 处出现的M-Cl键伸缩振动吸收峰<sup>[7]</sup>反映出配合物中有氯离子参加配位。硫氰酸根在 $2060\text{cm}^{-1}$ 出现的单一锐吸收带未发生分裂,表明硫氰酸钪配合物中的硫氰酸根没有参加配位<sup>[8]</sup>。由以上分析所得的结论与摩尔电导测定结果相符。

### 三、荧光光谱

硝酸钪和高氯酸钪配合物在紫外灯(254nm)照射下均发出强烈的蓝色荧光,而对于氯化钪和硫氰酸钪配合物则观察不到荧光。用荧光分光光度计测定了前两个配合物及配体的固体

荧光光谱(激发波长 345nm, 发射光记录范围为 360-660nm)。结果表明, 硝酸铈和高氯酸铈配合物的最大荧光峰位置(449, 455nm)与配体的最大荧光峰位置(444nm)相差不大, 但前两者的荧光强度(5.0, 1.4)比后者的荧光强度(0.106)大得多。由于铈离子的电子构型与惰性气体的电子构型相同, 其电子跃迁所需要的能量较高, 所以当它与配体所形成的配合物受到紫外光的激发后, 所产生的电子跃迁基本局限于配体的电子跃迁。因此, 配合物受到紫外光激发后, 所发出的荧光基本上是由配体的电子跃迁所产生的, 配合物的荧光光谱基本上只是受到中心离子微扰的配体的荧光光谱<sup>[9]</sup>。

探讨为什么硝酸铈配合物的荧光强度大于高氯酸铈配合物的荧光强度, 为什么在有氯离子和硫氰酸根离子存在时配合物无荧光等问题, 无疑是一项有意义的、有待进一步深入研究的工作。

#### 四、溶解性及摩尔电导

四种配合物在一些有机溶剂中的溶解情况详见表 3。由 25℃ 下测得配合物在硝基甲烷中的摩尔电导值(见表 3)可知<sup>[10]</sup>。硝酸铈配合物属非电解质, 说明配合物中的硝酸根全部参加了配位; 高氯酸铈和硫氰酸铈配合物属于 1:3 电离类型, 反映出该二配合物中的阴离子都没有参加配位; 氯化铈配合物属于 1:1 电离类型, 据此推测该配合物中有一个氯离子处于配位层的外界而没有参加配位。

表 3 配合物的溶解性、摩尔电导值(25℃)及热分解温度

Table 3 Solubility, Molar Conductance and Decomposing Point for Complexes

$\text{ScL}_2(\text{NO}_3)_3$	$\text{ScL}_4(\text{ClO}_4)_3$	$\text{ScL}_4(\text{SCN})_3$	$\text{ScL}_3\text{Cl}_3$	
-	-	-	-	acetone
-	-	-	-	ethyl acetate
-	-	+	-	acetonitrile
+	+	++	+	nitromethane
-	-	-	++	ethanol
+	+	+	++	methanol
++	++	++	++	dimethyl formamide
++	++	++	++	dimethyl sulfoxide
21.2	243.8	252.6	82.7	molar conductance ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
262	356	246	272	decomposing point(℃)

\* "-": hardly; "+": slightly; "++": easily

#### 五、差热热重分析

对自由配体和四个配合物所进行的差热热重分析, 进一步证明全部配合物中均不存在结晶水和配位水。配体的熔点为 132℃, 分解温度为 254℃。配合物均无熔点, 分解温度列于表 3。从表 3 可以看出, 所有配合物的分解温度都在 240℃ 以上, 表明它们具有较好的热稳定性。

## 参 考 文 献

- [1] Forsberg, J.H., *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 195(1973).  
[2] Crawford, N.P., Melson, G.A., *J. Chem. Soc., A*, (1), 141(1970).  
[3] Voegtlic, F., Foerster, H., *Chem.-Ztg.*, **97**, 386(1973).  
[4] Kobayashi, Y. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 2097(1974).  
[5] Mehs, D.M., Madan, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3017(1968).  
[6] 梁映秋等, 化学学报, **41**(3), 198(1983).  
[7] 中本一雄著、黄德如等译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 北京, P.330(1986).  
[8] Crawford, N.P., Melson, G.A., *J. Chem. Soc., A*(3), 427(1969).  
[9] 陈国珍, 荧光分析法, 科学出版社, 北京, P.29 (1975).  
[10] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).

## SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF 1,8-NAPHTHYRIDINE-N-OXIDE SCANDIUM(III) COMPLEXES

Gan Xinmin    Tang Ning    Zhang Wenjun    Tan Minyu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

The complexes of scandium (III) salts with 1,8-naphthyridine-N-oxide (napyo) having the composition  $\text{Sc}(\text{napyo})_2(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sc}(\text{napyo})_4(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Sc}(\text{napyo})_4(\text{SCN})_3$  and  $\text{Sc}(\text{napyo})_3\text{Cl}_3$  have been synthesized in nonaqueous medium. The IR spectra of the complexes provide two evidences for the coordination of napyo with scandium ions: one is that the  $\nu(\text{N-O})$  band is shifted from  $1236\text{cm}^{-1}$  in the free ligand to  $1208-1210\text{cm}^{-1}$  region in the complexes and the other is that the new bands assigned to  $\text{M-O}(\text{napyo})$  stretch ( $389-393\text{cm}^{-1}$ ) are observed in the spectra of complexes. When irradiated with ultraviolet lamp (254nm) the scandium nitrate and perchlorate complexes exhibit intense blue fluorescence but the scandium chloride and thiocyanate complexes exhibit no fluorescence. It is known from the fluorescence spectra that the strongest fluorescence peak wavelengths are 444, 449 and 455nm and the fluorescence intensities are 0.106, 5.0 and 1.4 for napyo,  $\text{Sc}(\text{napyo})_2(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Sc}(\text{napyo})_4(\text{ClO}_4)_3$  respectively. The molar conductance data measured in nitromethane solution indicate that the complexes of scandium chloride, perchlorate, thiocyanate and nitrate are 1:1, 1:3, 1:3 electrolyte and nonelectrolyte respectively. The results of DTA-TG analyses show that all the complexes are stable below  $240^\circ\text{C}$ .

keywords: scandium    1,8-naphthyridine-N-oxide    complex