

希土与芳香胺及其氮氧化物 形成配合物的研究

X. 镧系元素高氯酸盐与 2,2'-二喹啉甲烷 固态配合物的合成及性质

何良友 王欣 甘新民 唐宁 谭民裕*

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文报道了除钽以外的镧系元素高氯酸盐与 2,2'-二喹啉甲烷 (Biqm) 所形成的新型固体配合物 $\text{Ln}(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0\sim 4$) 的合成方法, 以及通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热-热重分析、X 射线物相分析和电导测定等手段, 对配合物的组成和性质所进行的研究结果, 推测该类配合物的结构式为: $[\text{Ln}(\text{Biqm})_2\text{ClO}_4] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

关键词: 镧系元素配合物 2,2'-二喹啉甲烷 合成与性质

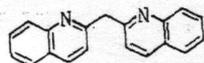
希土与芳香胺类配体所形成的配合物前人已做了许多工作, 其中的某些配合物所具有的荧光性质已引起人们的极大兴趣。我们曾对 2, 2'-联吡啶 -N,N'-二氧化物和 2,2'-联喹啉 -N,N'-二氧化物的希土配合物进行过较为详细的研究, 得到满意的结果^[1,2]。文献中有关 2, 2'-二喹啉甲烷 (简写作 Biqm) 与金属离子之间的配位作用的研究虽已有报道, 但仅仅局限于 *d* 过渡元素范围内, 而希土元素与该配体所形成的配合物至今未被研究。G.Scheibe 等在研究 Biqm 与二价过渡元素螯合物的基础上提出, 形成该类配合物的条件是: 中心离子的半径不能大于 0.07nm, 而且金属离子应具有形成四面体结构的能力^[3]。本工作旨在探讨 2,2'-二喹啉甲烷与离子半径较大、配位数较高的镧系离子形成稳定配合物的可能性进而合成具有荧光性质的镧系高氯酸盐与 Biqm 的固态配合物, 并对其某些物理化学性质进行研究。

实验部分

1. 试剂

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 将纯度大于 99.9% 的希土氧化物 (上海跃龙化工厂生产) 溶于高氯酸中, 小火蒸去过量酸, 冷却后置于五氧化二磷真空干燥器中干燥以除去残留水份, 备用。

2,2'-二喹啉甲烷, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$: 按文献^[4]方法自行合成, 产物为浅红褐色粉末并经元素分析和质谱验证, 其化学结构式为:



本文于1988年2月13日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

原甲酸三乙酯: 三级, 上海试剂三厂产, 使用前经减压蒸馏纯化。

其他试剂均为二级。

2. 分析方法及仪器

金属含量的测定: 将配合物灼烧成金属氧化物后, 用 1:1 的盐酸溶解, 再用 EDTA 配位滴定。

碳、氢、氮含量分析: 用意大利产 1106 型元素分析仪, 按常规定量法测定。

红外光谱: 用美国 PE-325 型红外分光光度计, KBr 压片, 在 $4000-200\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。

紫外光谱: 日本岛津 UV-240 型紫外分光光度计。

荧光光谱: 日立 M-850 型荧光分光光度计。

差热、热重分析: 日本理学公司 Thermoflex 热分析仪。

X 射线衍射物相分析: 日本理学 D-6C 型 X 射线衍射仪

电导测定: 国产 DDS-11A 型电导率仪。

3. 配合物的合成

将约 0.3 毫米摩尔的镧系高氯酸盐 (La-Nd) 溶于 25 毫升乙腈中, 加入 4 毫升脱水剂原甲酸三乙酯, 加热搅拌回流 2 小时后, 滴加溶有 0.8 毫米摩尔 Biqm 的氯仿溶液 25 毫升, 搅拌下加入析出剂乙醚使配合物析出并继续搅拌数小时, 过滤。产物用 1:3 的无水乙醇-乙醚混合液洗涤数次后, 置于五氧化二磷真空干燥器中 (~ 0.3 毫米汞柱) 干燥三天以上。

合成 Sm-Lu 的配合物时, 将氯仿换成乙腈, 析出剂改用环己烷, 其余操作同上。

所制得的镧系配合物均为浅棕黄色粉末, 产率约 70%。配合物在水中分解, 但可在有干燥剂的真空干燥器中长期保存。X 射线粉末衍射物相分析的结果表明, 该类镧系配合物的粉末衍射图不同于 Biqm, 均为一平滑曲线, 说明配合物均具有无定形结构。

结果与讨论

1. 配合物的组成

配合物的元素分析及由此而推测出的配合物组成列于表 1。从表 1 数据可以看出, 镧系高氯酸盐和 2, 2'-二喹啉甲烷形成了组成为 $\text{Ln}(\text{biqm})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La-Lu, Pm 除外; $n = 0 \sim 4$) 的配合物。

2. 红外光谱

系列配合物 $\text{Ln}(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱基本相似, 表 2 列出了配体及部分配合物的红外光谱主要吸收频率。由表中数据可知, Biqm 与镧系离子形成配合物以后, Biqm 本身的振动受到一定的制约, 使其特征吸收峰产生了位移和变形⁽⁵⁾。在配合物中, 由于配体喹啉环氮原子的孤对电子与镧系离子作用, 使喹啉环骨架特征振动频率向高波数方向位移。在远红外区, 配合物在 $340-380\text{cm}^{-1}$ 范围出现的新吸收峰相应于 M-N (Biqm) 键的伸缩振动, 从所得 M-N 键振动频率数值可以看出, 随着镧系元素原子序数的增加, $\nu_{\text{M-N}}$ 依次移向高波数, 这种变化趋势与文献报道的情况一致⁽⁶⁾。

配合物的红外光谱还反映出高氯酸根的配位情况。具有 Td 对称性的游离高氯酸根在其红外光谱中应有两个强特征吸收峰, 其位置分别在 1090cm^{-1} 和 620cm^{-1} 附近。若高氯酸根参与配位, 其对称性降低, 从而导致 1090cm^{-1} 处的吸收峰发生分裂, 另外在 930cm^{-1} 附近还会出

表1 配合物的元素分析结果及摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis and Mole Conductance of Complexes

complexes	C%	H%	N%	Ln%	mole conductance S · cm ² · mol ⁻¹	
					CH ₃ CN	CH ₃ NO ₂
La(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · 4H ₂ O	43.86 (43.43)	3.41 (3.41)	5.37 (5.33)	14.13 (13.23)	290	158
Ce(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	45.93 (45.73)	3.36 (3.01)	5.18 (5.62)	14.35 (14.05)	270	161
Pr(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	46.12 (45.69)	3.06 (3.01)	5.24 (5.61)	14.50 (14.12)	243	151
Nd(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	45.84 (45.54)	3.06 (3.00)	5.32 (5.59)	14.64 (14.40)	251	155
Sm(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	46.25 (45.26)	3.17 (2.98)	5.35 (5.56)	14.71 (14.91)	245	153
Eu(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	43.68 (44.40)	3.25 (3.12)	5.25 (5.45)	14.71 (14.80)	258	165
Gd(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	45.01 (44.95)	3.21 (2.96)	5.29 (5.52)	15.83 (15.51)	260	172
Tb(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	44.85 (44.88)	3.31 (2.95)	5.31 (5.51)	15.42 (15.64)	227	150
Dy(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	44.45 (44.72)	3.15 (2.94)	5.65 (5.49)	15.52 (15.64)	283	156
Ho(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃	46.23 (45.42)	3.07 (2.79)	5.08 (5.58)	16.18 (16.42)	251	142
Er(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	45.06 (44.51)	3.26 (2.93)	5.33 (5.47)	16.54 (16.33)	198	137
Tm(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	44.25 (44.44)	3.07 (2.92)	4.83 (5.45)	16.59(16.46)	227	170
Yb(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	45.68 (44.35)	3.06 (2.91)	5.57 (5.44)	17.28 (16.79)	248	132
Lu(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	44.74 (44.18)	3.01 (2.91)	5.49 (5.43)	16.87 (16.96)	212	146

表2 配体及部分配合物红外光谱主要吸收频率 (cm⁻¹)

Table 2 The Main IR Absorption Frequencies in Ligand and Complexes

La(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · 4H ₂ O	Pr(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	Ho(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃	Yb(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	Biqm	assign- ment
3450 s.b	3450 m.b		3450 m.b		ν _{O-H}
1629 m	1610 m		1631 m		δ _{H-O-H}
3051 m	3042 m	3050 m	3048 m	3049 s	ν _{C-H}
1595 vs	1598 vs	1596 vs	1596 vs	1594 vs	ring
1563 w	1568 w	1568 w	1567 w	1561 s	skeleton
1502 s	1510 s	1509 s	1509 s	1500 s	vibration
1142 m	1142 m	1145 m	1145 m		ClO ₄ ⁻ vibration
1090 vs	1086 vs	1085 vs	1090 vs		
1028 m	1018 m	1020 m	1020 m		
928 m	928 m	930 m	930 m		
620 vs	620 vs	620 vs	620 vs		
343 w	362 w	369 w	370 w		ν _{M-N}

现由红外非活性向红外活性转化(即由离子型 $\text{ClO}_4^- \rightarrow$ 配位型 ClO_4^-) 所引起的新吸收峰⁽⁷⁾。表 2 数据反映出在配合物红外光谱中均有配位型高氯酸根的特征吸收峰 ($1142 \sim 1145 \text{ cm}^{-1}$, $1018 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, $928 \sim 930 \text{ cm}^{-1}$) 和离子型高氯酸根的特征吸收峰 ($1085 \sim 1090 \text{ cm}^{-1}$)，说明配合物中的部分高氯酸根参与配位，这一结果与摩尔电导的测定值基本相符。此外，除钛而外的其余镧系配合物红外光谱均有水的特征吸收 (3450 cm^{-1} 和 $1610 \sim 1631 \text{ cm}^{-1}$)，说明配合物中水分子的存在，这与元素分析的结果一致。

3. 紫外光谱

十四个配合物的紫外吸收光谱基本一致，并且都以配体 Biqm 的紫外吸收为其主要特征。图 1 是配体及铕配合物的紫外吸收光谱，由图可见，形成配合物后，喹啉环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁⁽⁸⁾ 所引起的紫外吸收峰均发生蓝移，即由 236, 302, 318 nm 移动到 232, 300, 315 nm。蓝移现象说明在 2, 2'-二喹啉甲烷分子中的共轭效应有所减弱，这主要是由配体中的氮原子与镧系离子的成键作用所引起的。

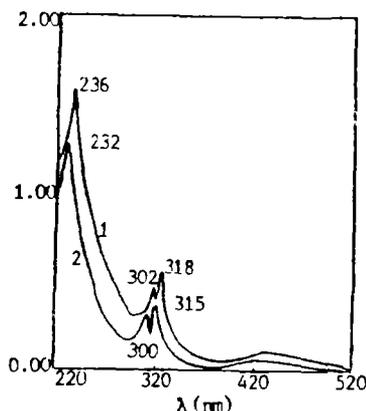


图 1 Biqm (1) 和 $\text{Eu}(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) 的紫外光谱

Fig. 1 UV spectra of Biqm (1) and $\text{Eu}(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

4. 差热、热重分析

从配体和部分配合物的差热、热重分析数据(表 3) 可以看到，配体的热谱与配合物的有明显的区别。配体 Biqm 的差热曲线上分别有一个吸热峰和四个放热峰，其中 102°C 处的吸热峰相对应的热重曲线上无失重现象，表明这是配体的熔点，然后于 304°C 配体开始分解，并经 $401, 548, 591^\circ\text{C}$ 三步放热过程分解完全。所有配合物均无熔点，故其热谱中没有溶化吸热峰，而 $135 \sim 276^\circ\text{C}$ 范围的吸热峰相应于配合物的失水过程，以后 $324 \sim 540^\circ\text{C}$ 范围的放热峰则为配合物的氧化分解过程。钛配合物分子中不含水，故其热谱中不存在相应于失水过程的吸热峰。

5. 荧光光谱

配体及部分配合物的丙酮溶液室温下的荧光光谱数据(表 4) 表明，配合物的最大荧光峰位置与配体的相比均向短波方向移动。这类配合物荧光的产生通常被认为是配合物在紫外光照射下，电子从配体的基态跃迁到激发态，然后再从配体的第一激发态回到配体基态而发出荧光，即属 $L-L^*$ 发光。这是由于在这类配合物中 $m \rightarrow m^*$ 跃迁一般是微弱的，因此其荧光光谱基本上是只受到金属离子微扰的配体荧光光谱⁽⁹⁾。配合物最大荧光峰位置向短波方向的移动可能是 Ln-N 配键的形成影响到配体共轭程度的结果。

表3 配体及部分配合物的差热、热重分析数据

Table 3 Thermal Analysis Data of Ligand and Complexes

compounds	m.p.($^{\circ}\text{C}$)	endothermic peak ($^{\circ}\text{C}$)	exothermic peak ($^{\circ}\text{C}$)
Biqm	102	102*	304,401,548,591
La(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · 4H ₂ O		135,176	405
Pr(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O		222,276	328,517
Nd(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O		220	350,450,530
Ho(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃			364,437
Er(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O		223	385,495
Yb(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O		158,172	324,540

* no loss of weight

表4 配体及部分配合物的荧光光谱数据

Table 4 Fluorescence Spectra Data of Ligand and Complexes

compounds	λ_{ex} (nm)	fluorescence peak (nm)	fluorescence colour
Biqm	410	530	yellow-green
La(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · 4H ₂ O	403	459	blue
Ce(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	405	461	blue
Nd(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	422	524	green
Eu(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	411	475	blue
Gd(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	410	469	blue
Ho(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃	390	504	green
Tm(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	404	463	blue
Lu(Biqm) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	408	510	green

6. 摩尔电导

所有配合物均易溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈、丙酮、硝基甲烷、甲醇和乙醇，难溶于乙醚、石油醚、环己烷和四氢呋喃。20 $^{\circ}\text{C}$ 下，配合物在乙腈和硝基甲烷中的摩尔电导值(表1)表明。配合物在该二溶剂中均属1:2型电解质⁽¹⁰⁾，表明配合物中有一个ClO₄⁻参与配位。结合红外光谱的分析，可推测出配合物结构式为： $[\text{Ln}(\text{Biqm})_2\text{ClO}_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

参 考 文 献

- (1) 谭民裕等，高等学校化学学报 6, 7,577(1985).
- (2) 谭民裕、袁景利，中国稀土学报，4, 1(1986).

- (3) Scheibe, G., Friedrich, H.J., *Angew. Chem.*, **73**, 273(1961).
- (4) Hamana, M. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 415(1963).
- (5) Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Third edition, London (1975).
- (6) Forsberg, J.H. et al., *Inorg. Chem.*, **8**, 883(1969).
- (7) 中本一雄著、黄德如译, 无机和配合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 244-249 (1986).
- (8) 陈国珍等, 紫外-可见分光光度法, 原子能出版社, 北京, 30 (1983).
- (9) 陈国珍, 荧光分析法, 科学出版社, 29 (1975).
- (10) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID COMPLEXES OF RARE EARTH PERCHLORATES WITH BIS-QUINOLYLMETHYLENE

He Liangyou Wang Xin' Gan Xinmin Tang Ning Tan Minyu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The solid complexes of rare earth perchlorates with bis-quinolymethylene(Biqm) having the composition $\text{Ln}(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, n = 0-4$) have been synthesized in non-aqueous solvents. These complexes have been characterized by elemental analysis, IR and UV spectra, DTA and TG analysis, X-ray powder diffraction, fluorescence spectra and molar conductance.

Keywords: complexes of lanthanon 2,2'-bis-quinolymethylene
synthesis and characterization