

研究简报

希土高氯酸盐与 N,N'-二(2-吡啶亚甲基)-1,2-乙二胺配合物的合成及性质研究

王长青 谭民裕* 甘新民 唐宁

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

关键词: N,N'-二(2-吡啶亚甲基)-1,2-乙二胺 希土高氯酸盐 配合物

自六十年代以来, 希土离子与芳香胺及其衍生物的配合物研究受到人们的普遍重视。文献工作表明, N,N'-二(2-吡啶亚甲基)-1,2-乙二胺(简称为 bpme)可与希土离子形成 1: 1 型的配合物^[1,2], 但希土离子与该配体的 1: 2 型固体配合物文献中尚未报道。为了探讨 bpme 与希土离子形成非 1: 1 型配合物的可能性, 我们在甲醇介质中合成出希土高氯酸盐与 bpme 的 1: 2 型固体配合物, 并对其性质进行了研究。

一、配合物的合成

将含有 0.5mmol 希土高氯酸盐的热甲醇溶液 20ml 在搅拌下加入含有 1.2mmol bpme^[3] 的 10ml 热甲醇溶液中, 反应液中逐渐有沉淀生成。继续搅拌 20 小时后, 静置、过滤, 用甲醇洗涤沉淀数次后, 将配合物置于 P₂O₅ 干燥器中干燥至恒重。(在合成 Gd-Er、Y 配合物时, 希土高氯酸盐甲醇溶液中需加入 5ml 原甲酸三乙酯并回流 3 小时)。所得配合物均为粉末状固体, 除铈配合物呈亮黄色外, 其余配合物均显相应希土离子的颜色, 而且在空气中比较稳定。

二、配合物的组成

元素分析结果列于表 1。从表中数据可知, 配合物的组成为 Ln(bpme)₂(ClO₄)₃ · nH₂O (n=1,2)。

三、红外光谱

由配体和配合物的红外光谱可知, 自由配体在 1646cm⁻¹ 处的侧链碳氮双键的吸收以及在 1589cm⁻¹ 和 1564cm⁻¹ 处的吡啶环伸缩振动吸收带^[4] 在形成配合物后分别位移至 1649-1656cm⁻¹、1595-1599cm⁻¹ 和 1569-1571cm⁻¹ 处。而吡啶环的三个呼吸振动吸收也由 992、979 和 968cm⁻¹ 分别位移至 1002-1010cm⁻¹、981-984cm⁻¹ 和 949-960cm⁻¹ 处。在 289-312cm⁻¹ 处还出现了新的 Ln-N 键伸缩振动吸收带。上述红外光谱的变化可作为配合物形成的佐证。此外, 配合物的红外光谱在 1090cm⁻¹ 及 620cm⁻¹ 处存在着离子型高氯酸根的特

本文于1988年10月10日收到。

国家自然科学基金资助课题

* 通讯联系人

征吸收带,说明配合物中的高氯酸根离子未参加配位⁽⁵⁾。

表1 配合物的元素分析与组成

Table 1 Elemental Analyses and Composition of the Complexes

complexes	N%		C%		H%		RE%	
	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found
La(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	12.03	11.88	36.08	36.64	3.25	3.23	14.91	15.25
Ce(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	12.01	11.86	36.03	35.87	3.25	3.18	15.02	15.30
Pr(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	12.00	11.74	36.01	35.76	3.24	3.17	15.09	15.27
Nd(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	11.96	11.43	35.88	35.28	3.23	3.23	15.39	15.55
Sm(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	11.88	11.96	35.65	35.70	3.21	3.03	15.94	15.87
Eu(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	11.86	11.84	35.59	35.66	3.21	3.21	16.08	15.98
Gd(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	11.79	11.20	35.38	34.92	3.19	3.01	16.55	16.75
Tb(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · H ₂ O	11.77	11.42	35.32	35.74	3.18	2.97	16.70	16.97
Dy(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	11.51	11.24	34.54	35.09	3.31	3.04	16.70	16.94
Ho(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	11.48	11.15	34.45	33.98	3.31	3.12	16.90	17.13
Er(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	11.45	10.87	34.36	34.03	3.30	2.95	17.09	17.22
Y(bpme) ₂ (ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	12.45	11.63	37.36	37.00	3.59	3.36	9.88	10.01

四、紫外光谱

配体及镧、铈配合物的紫外光谱表明,形成配合物以后,自由配体三个吸收带(203nm, 235nm, 272nm)中的后两个吸收带发生紫移,且272nm处的谱带发生分裂。该谱带相对强度较弱且配体中的氮原子含有孤对电子,故推测这一谱带是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的紫外吸收。当配体中的氮原子与希土离子配位后,静电作用的影响降低了 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基态能量,因而使该谱带发生紫移。

五、热重-示差扫描量热分析

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比,在流动空气中作了 bpme、Nd(bpme)₂(ClO₄)₃ · H₂O 和 Er(bpme)₂(ClO₄)₃ · 2H₂O 的热重-示差扫描量热图谱。结果表明,配体在67℃熔融,于213℃氧化放热分解。配合物的热分解过程与配体明显不同。钕、铒配合物无熔化吸热峰,并分别于120.1℃和131.1℃吸热脱水,接着分别于299.3℃和290℃氧化放热分解。热谱分析结果表明,配合物的热稳定性高于配体。

六、溶解性与摩尔电导

配合物不溶于四氯化碳、环己烷等非极性溶剂,微溶于丙酮、甲醇、乙醇等溶剂,易溶于乙腈。在甲醇和乙腈中配合物的摩尔电导值分别在 $254.8 \sim 291.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $398.4 \sim 423.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内,表明配合物在这两种介质中均表现为1:3电离类型⁽⁶⁾,说明配合物中高氯酸根均未参加配位,这与红外光谱的分析结果一致。

参考文献

- (1) Smith, G.D. et al., *Inorg. Chem.*, 12(11), 2654 (1973).
- (2) Arif, M. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2449 (1984).

- (3) Daryle, H. B. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1137 (1956).
(4) Durham, D. A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 145 (1969).
(5) Scholer, R. P. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 15(1), 15 (1975).
(6) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE COMPLEXES OF RARE EARTH PERCHLORATES WITH N,N'-BIS(2- PYRIDYLMETHYLENE)-1,2-ETHANEDIAMINE

Wang Changqing Tan Minyu Gan Xinmin Tang Ning

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The solid complexes of rare earth perchlorates with N,N'-bis(2-pyridylmethylene)-1,2-ethanediamine (bpme) having the formula of $\text{Ln}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$, $\text{Sm}-\text{Er}$, Y ; $n = 1, 2$) have been prepared in methanol. Their composition and properties have been studied by elemental analysis, IR and UV spectra, TG-DSC and molar conductance.

Keywords: N,N'-bis(2-pyridylmethylene)-1,2-ethanediamine rare earth perchlorate complex