

轻稀土硫氰酸盐与 2, 3, 11, 12, -四苯基-1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧-2, 11-十八环 二烯配合物的合成及 XPS 研究

王静秋 金 晔 陈彦明 秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

郑兆佳

(武汉工业大学材料研究室与测试中心, 武汉)

合成了六种轻稀土硫氰酸盐与标题不饱和冠醚的新固体配合物, 进行了元素分析, 摩尔电导率、DTA、UV、IR 和 XPS 等表征。对 $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot \text{L}$ 和 $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 的 XPS 研究中, 得到它们组成原子芯能级电子 ($\text{Ln}3d_{5/2}$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{S}2p$) 的结合能信息; 观察到除 $\text{Y}3d_{5/2}$ 外 $\text{Ln}3d_{5/2}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd , 和 Sm) 的伴峰结构, $\text{Ln}3d_{5/2}$ 结合能与原子序数呈线性关系, 并推断类似化合物 $\text{Pm}3d_{5/2}$ 结合能在 1035eV 附近。

关键词: 稀土硫氰酸盐 配合物 冠醚 XPS

以冠醚、窝穴化合物为配体的配合物的迅速发展, 已成为配位化学的一个新领域⁽¹⁾。目前这类配合物的研究不仅得到某些方面的应用, 而且将对配位化学理论作出贡献。

我们曾报导过许多稀土冠醚配合物的合成、性质及分子结构测定⁽²⁾, 并对 2, 3, 11, 12-四苯基-1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧-2, 11-十八环二烯 (L) 的稀土硝酸盐、高氯酸盐和氯化物的配合物进行了系统和比较深入的研究^(3,4)。合成稀土硫氰酸盐的配合物是要研究稀土离子、硫氰酸根与不饱和冠醚 L 的配位作用。

实 验 部 分

一、试剂

稀土氧化物的纯度为 99.99%。其他无机试剂均为分析纯试剂。

苯和乙腈按常规方法脱水、重蒸处理。

稀土硫氰酸盐按文献[5]的方法制取 $\text{Ln}(\text{SCN})_3$ 溶液, 减压浓缩后置于装有硅胶的真空干燥器中, 抽真空放置干燥一周以上, 直到析出晶体, 再过滤, 压干, 将 $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体备用。

二、配合物的合成

称取稍多于 0.4mmol 的 $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，溶解在 15ml 乙腈中，并小心加到含 0.4mmol 不饱和冠醚的 40ml 热苯溶液内。再回流 4 小时以上，逐渐析出粉末状晶体。如沉淀太少，可减压浓缩到一半的溶剂。静置并在手套箱中过滤，用石油醚 (30–60℃) 洗涤沉淀两次。将产品置于装有硅胶的真空干燥器中 (抽干) 一天以上，备用。

三、测试仪器

1、元素分析：碳、氢、氮的分析是在 PERKIN-ELMER MODEL 204B 型元素自动分析仪上进行的。稀土离子是用硝化法分解后，进行 EDTA 配位滴定。

2、结构表征仪器、摩尔电导率用 DDS-1 电导率仪。DTA 是岛津 DT-30B-GC-6AM 差热分析仪。NICOLET FT-IR, KBr 压片。UV-240。XPS 用 XSAM800 型电子能谱仪， $\text{MgK}\alpha$ 射线 (1253.6eV) 作激发源，以 $\text{Cl}1s$ 285.0eV 为结合能内标。

结果与讨论

一. 配合物的组成、类型和热稳定性

表 1 看出，在合成的六种新配合物中，配体 L 与 $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 是按 1:1 的化学配比结合的。它们的摩尔电导率小于或等于 $24 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，均在乙腈中不电离，属非电解质。硫氰酸根应在配合物的内界，化学式为 $[\text{SCN}]_3\text{LnL}$ 。

配合物 I–V 的热稳定性较为相似，在 275–280℃ 强而尖锐的放热峰是相应配合物的分解温度。在 545–550℃ 较钝，是残存 $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 放热分解温度。

表 1 配合物的组成和特征

Table 1 Elemental Analysis and Some Characteristics

complex color	found (calcd.)%				Δm° DTA(°C)		
	C	H	N	Ln			
I white	53.36	4.13	4.29	15.82	21.7	280	550
	(53.14)	(4.32)	(4.05)	(15.51)			
II white	53.29	4.13	4.78	14.89	24.0	280	550
	(53.72)	(4.32)	(4.30)	(14.63)			
III greenish	53.24	4.12	4.78	16.27	16.0	275	545
	(52.95)	(4.14)	(4.50)	(16.60)			
IV violetish	53.04	4.11	4.76	16.33	9.4	275	545
	(53.55)	(4.21)	(4.66)	(16.05)			
V yellowish	52.67	4.08	4.73	16.91	10.3	280	550
	(51.89)	(3.99)	(4.36)	(16.44)			
VI white	56.59	4.38	5.08	10.74	* unit: $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$		
	(56.38)	(4.40)	(4.89)	(10.77)			

二. 光谱性质

I–V 的紫外光谱 (图 1) 的 λ_{max} 较相应冠醚向深色移动 2–3nm，是苯环 π 电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁，属 E_2 吸收谱带。双苯乙烯吸收峰 (294nm) 在 II–V 中向深色移动 1–3nm。I 在 273 和 298nm 有两个吸收峰。这是否是 $\pi-\pi^*$ 和振动效应引起的精细结构，还待进一步探讨。

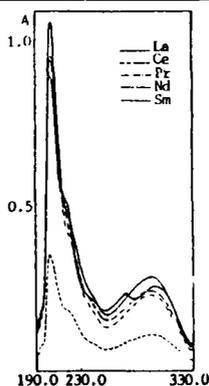


图1 配合物的紫外光谱

Fig.1 UV spectra of complexes

六种配合物的 IR 光谱十分近似。其特征吸收谱带 (ν_{C-O}, ν_{C-O-C}) 较游离冠醚的强度大为减弱, 并向低频移动 17cm^{-1} 以上。VI 与 I-V 不同, 在 1081cm^{-1} 处向高波数移动 8cm^{-1} (表 2)。硫氰酸根的 CN 伸缩振动频率在 $2047-2089\text{cm}^{-1}$ 处极强, 在 $832-840\text{cm}^{-1}$ 附近弱。这说明在配合物中 SCN^- 是 N 与希土离子相键合^[6]。

三、XPS

表 3 说明配合物的 O1s 结合能较之 L 上升 $0.4-0.5\text{eV}$ 。这是由于 $L \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ 形成偶级——离子性共价配键, 使配体中醚氧上 2p 电子向中心的希土离子空轨道转移, 引起配合物中氧原子的电子云密度降低, 电负性也增大的缘故。这样, C-O 间电子云就会偏向氧, 致使 C-O 键的强度变弱, 与红外光谱中 ν_{C-O} 向低频方向移动结果相一致。

表 2 红外和紫外光谱的特征吸收峰($\text{cm}^{-1}, \text{nm}$)

Table 2 Characteristic Absorption of IR and UV Spectra ($\text{cm}^{-1}, \text{nm}$)

	ν_{C-O}	ν_{C-O-C}	ν_{CN}	ν_{CS}	λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$)		
L	1264vs	1074vs	1148vs		203(6.03)	255(1.55)	294(2.30)
I	1265vw 1231m	1056s	1124w	2047vs 840w	205(8.65)	2.73(2.34)	298(2.54)
II	1267vw 1237m	1056s	1128w	2048vs 832w	205(7.37)		297(2.18)
III	1262vw 1238m	1058s	1129w	2048vs 834w	206(10.8)		295(2.62)
IV	1268vw 1237m	1057s	1129w	2050vs 833w	206(8.67)		297(2.18)
V	1260vw 1238m	1057w	1129w	2054vs 834w	206(10.16)		295(2.81)
VI	1264vw 1240m	1081w	1131w	2089vs 832w			

表 3 $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 及其配合物的组成原子芯能级电子的结合能(eV)

Table 3 Core-Electron BE of $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ Complexes (eV)

	$\text{Ln}3d_{5/2}$	ΔE	A_s / A_o^*	O 1s	O' 1s	S 2p
La(NCS) ₃	836.1 839.1	3	1.1		398.4	163.1
Ce(NCS) ₃	882.8 886.1	3.3	1.4		398.4	163.1
Pr(NCS) ₃	934.9 931.4	-3.5	0.49		398.5	163.2
Nd(NCS) ₃	983.2 980.4	-2.8	0.41		398.3	163.1
Sm(NCS) ₃	1083.8 1081.0	-2.8	0.17		398.3	163.0
Y(NCS) ₃	157.9 159.74*					
L				532.7		
I	835.4 838.3	2.9	2.4	533.1	397.8	162.5
II	882.1 885.6	3.5	1.98	533.1	397.8	162.4
III	934.3 930.9	-3.4	0.48	533.2	397.9	162.5
IV	982.9 979.9	-3.0	0.23	533.2	397.8	162.4
V	1083.7 1080.5	-3.2	0.16	533.1	397.8	162.3

* Y $3d_{5/2}$ ※ area ratio of the satellite and main peak

配合物的形成使稀土离子上的电子云密度增大。电负性相应降低，使 Ln-N 间的电子云偏向 N 原子，硫氰酸根中的 C 原子和 N 原子均受到影响。配合物中 S2p 电子结合能降低与其 N1s 结合能降低是一致的。

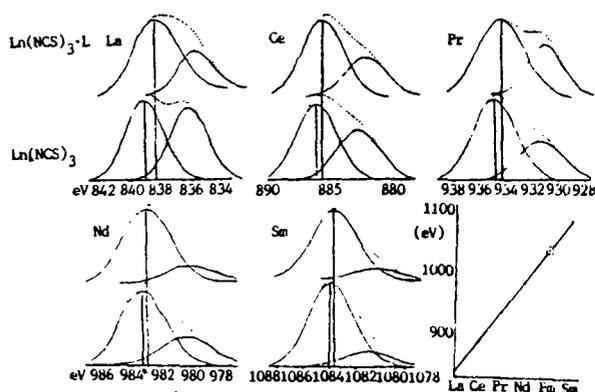


图3 Ln3d_{5/2}的XPS及其与原子序数的关系

Fig.3 Ln3d_{5/2}XPS and relation of atomic number

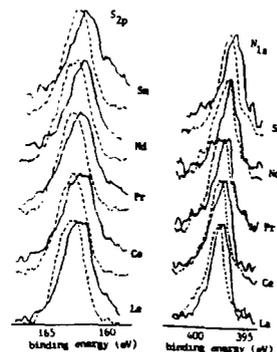


图2 N1s和S2p的XPS谱图

Fig.2 N1sand S2pXPS

---Ln(NCS)₃

—Ln(NCS)₃L

稀土化合物伴峰现象的产生从理论和归属方面研究较多^(7,8,9)。以上五种新配合物XPS伴峰现象比较明显(图3)。配合物中Ln3d_{5/2}结合能降低0.8-0.1eV(见表3)。以Ln3d_{5/2}结合能为纵坐标,对稀土元素的原子序数作图,得到一条直线。从这一直线中我们可以找到类似Pm化合物中Pm3d_{5/2}的结合能在1035eV,这还有待今后去证实。Y3d的光电子能谱没有伴峰现象,这与Uwamino等⁽⁹⁾的结果相一致。

参考文献

- [1] Bunzli, J-C. G., Wessner, D., *Coordination Chem. Rev.*, **60**, 191 (1984).
- [2] 姚精文、罗保生、王静秋、张绍辉, *高等学校化学学报*, **8**(6), 559(1987).
- [3] 王静秋、付丽娟、秦子斌, *无机化学学报*, **3**(2), 17(1987).
- [4] 王静秋、郑兆佳、司玲, *化学学报*, **47**, 543 (1989).
- [5] 张若桦、姚心侃, *化学试剂*, **30**(1982).
- [6] 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, *无机和配位化合物的红外和拉曼光谱*, 化学工业出版社, 279页(1986).
- [7] 李振祥、倪嘉缙, *科学通报*, **(3)**, 191 (1987).
- [8] Tatsumi, K., Tsutsui, M., *J. Electron Spec. Relat Phenomena*, **16**, 113 (1979).
- [9] Uwamion, Y., Ishizuka, T., *J. Electron Spec. Phenom.*, **34**, 67 (1984).

**SYNTHESIS AND XPS SATELLITE PHENOMENA OF
COMPLEXES OF THE LIGHT RARE EARTH ISOTHIOCYANATE
WITH 2,3,11,12-TETRAPHENYL-1,4,7,10,13,
16-HEXAOXA-2,11-CYCLOOCTADECADIENE**

Wang Jingqiu Jin Ye Chen Yanming Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wahan University, Wuhan 430072)

Zheng Zhaojia

(The Centre of Research and Analysis of Materials, Wuhan Polytechnical University, Wuhan)

Six new complexes of the titled unsaturated crown ether (L) with the light rare earth (III) isothiocyanate have been synthesized in the mixed solvent. These complexes were characterized by elemental analyses, molar conductance, UV, IR and DTA.

The core-electron ($\text{Ln } 3d_{5/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{N } 1s$ and $\text{S } 2p$) of the new complexes and $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ and Y) has been studied by X-ray photoelectron spectra. Except for Y , the satellite phenomena have been observed for $\text{Ln } 3d_{5/2}$ signals in rare earth isothiocyanate and its complexes. The binding energies (BE) of the $\text{Ln } 3d_{5/2}$ peaks increase with an increase in the atomic number of the rare earth element. The relationship between the BE of $\text{Ln } 3d_{5/2}$ peaks for the complexes I-V and $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ and their atomic number is an inclined line. We are to infer from the inclined line that the BE of $\text{Pm } 3d_{5/2}$ peak will be about 1035eV.

Keywords: rare earth isothiocyanate complex crown ether XPS