

希土高氯酸盐与直链醚配合物的合成与性质

蔡乐真 姚克敏

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

本文首次合成了十五种希土高氯酸盐与三缩四乙二醇(EO_4)的配合物。很有意义地见到金属: EO_4 的摩尔比均为 1:2。通过元素分析、摩尔电导、热重-差热分析及红外光谱等表征, 确证其组成为 $\text{Ln}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}, n=2$; $\text{Ln} = \text{Tb}-\text{Lu}, \text{Y}, n=3$)。文中探讨了不同溶剂、不同阴离子等对配位性质的影响, 并与相应的冠醚配合物进行了比较。

关键词: 希土高氯酸盐 三缩四乙二醇 希土配合物

前言

自 Pederson⁽¹⁾ 1967 年首次报道大环冠醚类化合物具有对碱金属、碱土金属阳离子的特殊配位作用后, 有关希土离子与冠醚的成配研究已有不少报道。七十年代, Vogtle 等⁽²⁾ 开展了直链醚的研究。直链醚除保留有冠醚选择配位阳离子的能力外, 具有易合成、产率高、成本低、毒性小的优点, 更有其应用前景。有关碱金属、碱土金属离子与直链醚的成配作用已有综述⁽³⁾, 但相应的希土配合物的研究报道却为数较少^(4,5,9)。我们合成了迄今文献中未见报道的一系列希土高氯酸盐与直链醚的配合物, 见到阴离子不同对配合物组成起重要作用。对它们的组成、性质及影响因素等作了讨论。

实验部分

一、试剂

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$): 由相应希土氧化物 (纯度 > 99.5%, 上海跃龙化工厂) 溶于高氯酸 (溶解 CeO_2 时需加 H_2O_2 还原), 除去过量游离酸后置真空干燥器抽干后制得。三缩四乙二醇(EO_4): 化学纯, 上海试剂三厂。用前减压蒸馏纯制收集所需馏分。无水乙酸乙酯: 化学纯或分析纯。用前经 P_2O_5 干燥脱水处理, 蒸馏收集所需馏分。无水乙腈: 分析纯, 用无水硫酸镁及 P_2O_5 先后脱水干燥, 常压蒸馏收集所需馏分。其余试剂均为分析纯。

二、分析及仪器

元素分析: 碳、氢含量用美国 Perkin-Elmer 240C 或意大利 Carlo Erba 元素分析仪测定, 希土含量用 EDTA 配位滴定法分析。

电导测定: 国产 DDS-11 型电导率仪, DJS-1 型铂黑电极于 18℃ 下测定。样品浓度为 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

热重-差热分析: 北京光学仪器厂 PCT-1 型差热分析仪, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比, 升温速度

本文于1988年7月21日收到。

国家自然科学基金资助项目。

10℃/分(空气气氛)。

红外光谱: 美国 Nicolet 5DX 付里叶变换红外光谱仪, 固体样品采用 KBr 压片法, 在 380–400 cm^{-1} 范围内自动扫描摄谱。

三、配合物的合成

往约含 1m mol $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 20ml 无水溶剂中加入相同溶剂但含摩尔比过量 10% 的等体积配体 EO_4 溶液。隔绝湿气, 加热回流半小时, 抽滤。产物用少量溶剂洗数次后, 置真空干燥器中抽干至恒重。所得配合物颜色与相应稀土离子类似, 在空气中易吸水潮解, 但可长期保存于真空干燥器内。

结 果 与 讨 论

一、稀土高氯酸盐与 EO_4 的固体配合物

1. 溶剂选择: 选择无水乙酸乙酯、异丙醇、丙酮及乙醇等溶剂进行钕配合物合成以作比较。结果表明, 不同溶剂均得到相同产物 $\text{Nd}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而且随着溶剂介电常数的增加, 反应产率由乙酸乙酯的 98% 下降至乙醇的 62%。综合考虑反应产率及试剂价格后, 选取乙酸乙酯进行系列配合物的合成。

2. 配合物组成的确定: 以钕为代表, 改变 $\text{Nd}:\text{EO}_4$ 摩尔比进行配合物合成。通过分析, 很有意义地见到, 在 $\text{Nd}:\text{EO}_4 = 1:0.5 \sim 1:10$ 的较大范围内, 均只生成 $\text{Nd}:\text{EO}_4 = 1:2$ 的配合物。从产率考虑, 配合物的合成中配体均过量 10%。元素分析结果见表 1。

表 1 配合物组成、元素分析数据*及摩尔电导值

Table 1 Analytical Data*, Composition of Complexes and Molar Conductivity in CH_3CN (18℃)

composition of complexes	Ln%	C%	H%	$\wedge (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{La}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.05(16.12)	22.04(22.30)	4.23(4.69)	410
$\text{Ce}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.49(16.24)	22.04(22.27)	4.31(4.68)	390
$\text{Pr}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.36(16.31)	22.38(22.25)	4.29(4.68)	410
$\text{Nd}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.62(16.63)	22.11(22.16)	4.31(4.66)	410
$\text{Sm}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.40(17.22)	21.78(22.01)	4.28(4.63)	390
$\text{Eu}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.89(17.98)	22.05(21.97)	4.29(4.62)	390
$\text{Gd}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.78(17.87)	21.48(21.83)	4.12(4.59)	420
$\text{Tb}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17.74(17.66)	21.55(21.34)	4.23(4.71)	400
$\text{Dy}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18.17(17.99)	21.43(21.25)	4.27(4.70)	390
$\text{Ho}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18.49(18.21)	20.91(21.20)	4.59(4.68)	390
$\text{Er}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18.51(18.42)	20.97(21.14)	4.28(4.67)	410
$\text{Tm}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18.54(18.57)	20.94(21.10)	4.49(4.66)	390
$\text{Yb}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18.82(18.93)	20.40(21.01)	4.23(4.64)	380
$\text{Lu}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.26(19.10)	21.38(20.96)	4.50(4.63)	410
$\text{Y}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.69(10.71)	23.29(23.14)	5.11(5.11)	370

* data in brackets are calcd.

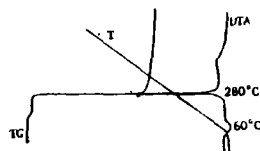
3. 配合物的溶解性能: 钕配合物的溶解试验表明: 配合物在苯、乙醚、THF 等介电常数较小的溶剂中不溶而微溶于介电常数较大的丙酮、乙醇中。在介电常数大于 30 的甲醇、乙腈、 CH_3NO_2 及 DMSO 等有机溶剂中却极易溶解。

4. 配合物的摩尔电导: 配合物的摩尔电导测定结果见表 1。在乙腈中所有配合物均为 1:3 型电解质^[6]。

5. 热重-差热分析: 各配合物的 TG-DTA 曲线类似。配合物在约 60℃ 有一小的脱水吸热峰, 由失重率算得的晶格水结果与元素分析相近。继续升温至约 280℃ 有一大失重的强放热峰, 配合物发生爆炸性分解, 然后逐渐的转变成相应的希土氧化物。典型图谱示于图 1。

图 1 $\text{Nd}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热谱

Fig.1 TG-DTA analysis of $\text{Nd}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



6. 配合物的红外光谱: 所有配合物的红外谱图十分相似, 典型图谱见图 2。

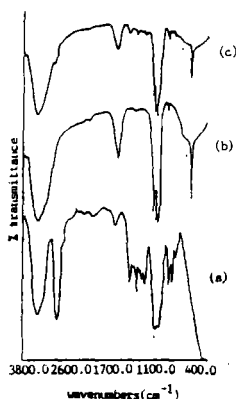


图 2 $\text{EO}_4(\text{a})$, $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{b})$ 和 $\text{Y}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ 的 IR 谱

Fig.2 Typical IR spectra of $\text{EO}_4(\text{a})$, $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{b})$ and $\text{Y}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{c})$

配体的 $1070 \sim 1122\text{cm}^{-1}$ 的 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 伸缩振动宽峰在配位后为 ClO_4^- 的 ν_3 峰所淹没; 而在 2900cm^{-1} 左右的 ν_{CH_2} 伸缩振动强峰配位后强度剧减, 但还保留着一个弱峰, 这是配合物形成的重要信息之一, 它也是配合物与 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 明显不同之处。配合物在 $500 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 及 $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内无强的配位水吸收峰^[7], 排除了水参与配位的可能性。

配合物的 IR 谱还反映出 ClO_4^- 是否参与配位的情况。(b)、(c)图除上述不同外, 对应的 ClO_4^- 特征峰如 1100cm^{-1} 左右强宽峰(ν_3)、 630cm^{-1} 中强峰(ν_4)及 940cm^{-1} 的弱峰(ν_1) 在配位 EO_4 前后均不改变。这些事实表明 ClO_4^- 在反应前后与希土离子的结合方式是相同的, 都是离子型, 属 T_d 对称^[8], 即 ClO_4^- 不参与配位, 这点与摩尔电导测定结果一致的。

二、阴离子的影响

在 $\text{Ln}^{3+}-\text{EO}_4-\text{X}$ 类配合物中: 若 $\text{X}=\text{NO}_3^-$ 、 Cl^- 、 NCS^- , 则均生成 $\text{Ln}:\text{EO}_4=1:1$ 的配合物^[4,5,9], 阴离子 Cl^- 、 NCS^- 为单齿而 NO_3^- 则以单齿或双齿参与配位。本文选择 X 为 ClO_4^- , 很有意义地见到 Ln^{3+} 必须采取 $\text{Ln}:\text{EO}_4=1:2$ 才满足希土离子配位数的需要, 同时排挤了弱配位的 ClO_4^- 及 H_2O 分子参与配位。显然, 共存阴离子的不同直接影响配合物的性质与类型。

三、与相应冠醚配合物比较

希土高氯酸盐与 15-冠-5(15-c-5)的固态配合物早在 1980 年即由 Bunzli, Jean-Claude G.等⁽¹⁰⁾分离得到,其组成为 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3(15\text{-c-5})_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Eu}$), 合成条件较苛刻(N_2 气氛下, 加热回流 24 小时, 再蒸发浓缩才能得到粗产品), 且产率较低 (15-40%), 但相应的希土直链醚 EO_4 配合物则有合成简便、产率高的特点。与刚性环的冠醚相比, 直链醚具有结构的柔软弯曲性, 在配位时有较大的自由度, 当配合物组成中配体摩尔比增大时, 可采取较佳的空间排列方式与阳离子配位, 从而使得直链醚配合物能较方便地得到。

参 考 文 献

- (1) Pederson, G.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- (2) Weber, E., Vogtle, F., *Tetrahedron Lett.*, **75**, 2415 (1975).
- (3) Vogtle, F., Weber, E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 753 (1979).
- (4) Hirashima, Y., Shiokawa, J., *Chem. Lett.*, **79**, 463 (1979).
- (5) Hirashima, Y., Ito, K., Shiokawa, J., *Chem. Lett.*, **83**, 9 (1983).
- (6) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- (7) Drew, M.G.B., Othman, A.H., *J. Chem. Soc. Dalton*, **77**, 439 (1977).
- (8) Hathaway, B. J., Underhill, A.E., *J. Chem. Soc.*, **N61**, 3091 (1961).
- (9) Ni, Z.A., Zhu, J.J., XXV ICCC, Book of Abstracts, C3-596 (1987).
- (10) Bunzli, Jean-Claude G., Oanh, H. T., Gillet, B., *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L219 (1981).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE COMPLEXES OF RARE EARTH PERCHLORATES WITH TETRAETHYLENE GLYCOL

Cai Lezhen Yao Kemin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

The fifteen complexes of rare earth perchlorates with tetraethyleneglycol(EO_4) have been synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductivity, thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) and infrared spectrum (IR). The chemical composition is $\text{Ln}(\text{EO}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$, $n = 2$; $\text{Ln} = \text{Tb-Lu, Y}$, $n = 3$). It is interesting that all the molar ratios of $\text{Ln}:\text{EO}_4$ in complexes are 1:2. The influence of solvents and counter anions is discussed.

Keywords: rare earth perchlorate tetraethylene glycol rare earth coordination compound