

α -异丙基、 β -异丁基丙烯酸希土配合物 的合成和配位性质研究

丁建平 杨燕生

(中山大学化学系, 广州 510275)

本文制备了 α -异丙基、 β -异丁基丙烯酸的 15 种希土配合物 $\text{RE}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COO})_3$, 用 X 射线多晶粉末衍射、电子光谱、红外光谱和热重差热分析方法研究了配合物中 $\text{RE}-\text{O}$ 键的成键性能以及羧基的配位性质。配合物中存在两种不同的羧基配位形式, 轻中希土配合物 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 中羧基具有不对称桥式双齿配位形式, 而重希土配合物 (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) 中羧基具有对称螯合双齿配位形式, 配位形式的不同使得希土配合物呈现两种不同的多晶衍射图和热分解过程。

关键词: 丙烯酸 希土配合物 配位作用 结构

α -位取代的支链化一元饱和羧酸和不饱和羧酸, 由于空间效应的影响, 对希土元素的萃取分离性能优于简单脂肪酸, 而且支链羧酸的希土盐在有机溶剂中的溶解度比同碳数的直链脂肪酸盐为大, 水溶性小, 化学稳定性高, 萃取容量大。我们对 Versatic 酸和 α -异丙基、 β -异丁基丙烯酸 (简称 α 、 β -丙烯酸) 对希土元素的萃取性能进行了研究^[1,2], 结果表明, α 、 β -丙烯酸对希土元素的萃取能力强于环烷酸、Versatic 911 和 Versatic 13, 特别对铈和轻重希土元素的分离具有较好的萃取分离效果。为了研究 α -位双键对羧酸与希土元素的配位性能的影响, 本文合成 15 种希土元素 (除铍以外) 的 α 、 β 丙烯酸配合物, 用 X 射线粉末衍射、电子光谱、红外光谱和热重差热分析方法研究了配合物的配位性质和结构。

实 验

一、试剂和仪器

希土氧化物为珠江冶炼厂和上海跃龙化工厂产品, 纯度高于 99.9%。 α -异丙基、 β -异丁基丙烯酸 (HA) 为实验室合成^[3]。正己烷为日本进口试剂, 其他为国产分析纯试剂。

Nicolet 5DX 红外光谱仪, 固体和液体样品分别用 KBr 压片和涂片法, Beckmann Du-8B 紫外可见分光光谱仪, DQ 型热重差热分析仪, D/max III 型多晶粉末衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 射线)。

二、 α -异丙基、 β -异丁基丙烯酸希土配合物的制备

由希土氧化物制得的希土氯化物配成水溶液, 在剧烈搅拌下滴加入等当量的 α 、 β -丙烯酸中, 生成配合物沉淀, 此时轻中希土配合物 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 呈团状, 重希土配合物 (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) 呈颗粒状。配合物以蒸馏水分散洗涤至水相无 Cl^- , 再以丙酮分散溶解, 减压浓缩后析出粉末状配合物, 在低于 50mmHg 真空干

本文于1988年8月14日收到。

本工作系国家自然科学基金资助课题。

燥箱中干燥至恒重 (80℃)。配合物中希土元素含量用 EDTA 配位滴定法测定, 碳、氢元素含量在 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪上测定, 热失重值在 900℃ 马弗炉中灼烧恒重后计算, 灼烧产物为 RE_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 。

结 果 与 讨 论

一、配合物的组成和晶形

配合物的组成分析结果列于表 1, 分析结果表明配合物的组成为 $RE(C_9H_{17}COO)_3$ 。

配合物以多晶粉末形态存在, 它们的电子衍射点阵呈现规则的六边形。X 射线多晶粉末衍射分析表明, 所有配合物均为单斜晶系, 但衍射图呈现两种不同的衍射类型, 其中轻中希土配合物 (La-Eu) 为一类, 重希土和钇的配合物 (Gd-Lu, Y) 为另一类。这可能是由于配体的不同配位类型导致不同的晶体结构。

表 1 配合物的组成(%)

Table 1 Composition of Compounds(%)

compounds	RE		C		H		thermogravity	
	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.
La	21.46	21.49	55.47	55.73	8.01	7.95	74.69	74.80
Ce	21.61	21.62	55.49	55.61	8.01	7.96	73.51	73.44
Pr	21.67	21.72	55.48	55.54	8.02	7.95	73.91	73.76
Nd	22.11	22.12	55.16	55.25	7.99	7.90	74.23	74.20
Sm	22.85	22.85	54.74	54.73	7.91	7.82	73.49	73.51
Eu	23.02	23.03	54.24	54.60	7.79	7.81	73.58	73.33
Gd	23.62	23.64	54.14	54.17	7.81	7.74	72.47	72.75
Tb	23.85	23.83	53.73	54.03	7.71	7.72	71.54	71.97
Dy	24.25	24.24	53.45	53.74	7.65	7.68	72.09	72.18
Ho	25.51	25.71	53.51	53.55	7.63	7.66	71.64	71.92
Er	24.92	24.78	53.14	53.37	7.64	7.63	71.21	71.67
Tm	24.95	24.96	53.25	53.24	7.74	7.61	71.23	71.49
Yb	25.41	25.42	52.07	52.92	7.42	7.57	70.83	71.06
Lu	25.62	25.63	51.63	52.77	7.43	7.54	70.46	70.86
Y	14.89	14.90	60.36	60.38	8.82	8.63	80.91	81.08

二、配合物的电子光谱

表 2 列出了希土配合物在正己烷溶液(浓度 10mg/ml)中配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰波长以及近似的消光系数。在 α 、 β -丙烯酸中, 生色基团双键和羧基构成的大 π 共轭体系 $C=C-COOH$ 在 220nm 出现强的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰。在配合物中, 羧基与希土离子的配位成键减弱了羧基中 $C=O$ 键的双键成分, 增加了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 能级间的能量间隔, 致使配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带向短波方向移动至 214~218nm。这种兰移可以作为配合物中生成 $RE-O$ 键的一个佐证⁽⁴⁾。

表2 配体和配合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰(nm)Table 2 $\pi \rightarrow \pi^*$ Absorption Band of Ligand and Complexes

complex	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
$\lambda_{\max}$	216.3	217.5	217.1	216.3	217.5	217.5	216.7	215.0	216.7	217.5
$\log \epsilon$	4.49	4.83	4.64	4.62	4.40	4.91	4.48	4.57	4.47	4.64

Er	Tm	Yb	Lu	Y	HA
214.6	217.5	217.5	216.7	216.7	220.0
4.40	4.17	3.83	3.86	3.76	4.11

配合物在乙酸溶液和希土氯化物在水溶液中的 $f-f$ 跃迁吸收光谱, 以 Pr、Nd、Ho、Er 为例列于表 3。分析 $\text{Nd}^{3+} ({}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{5/2})$ 、 $\text{Ho}^{3+} ({}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_6)$ 、 $\text{Er}^{3+} ({}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{11/2}, {}^4\text{G}_{11/2})$ 的超灵敏跃迁吸收峰强度(跃迁选择规则符合 $|\Delta J| < 2, |\Delta L| < 2, \Delta S = 0$)。可以看出配合物中希土离子的吸收比水合离子增强 2~3 倍, 而且超灵敏吸收的位移大于非超灵敏吸收, 即超灵敏吸收受环境的影响更大。除 Sm 和 Er 的配合物的 $f-f$ 跃迁吸收峰相对于水合离子发生蓝移外, 其他希土配合物都发生红移, 与文献⁽⁵⁾报道结果相一致。这表明, 镧系离子的 4f 轨道在空间上受 5s、5p 轨道的屏蔽是不完全的, 配位场对 4f 电子的作用仍不可忽略⁽⁶⁾。

表3 希土离子的 $f-f$ 跃迁吸收峰(nm)Table 3 $f-f$ Transition Absorption Bands of Rare Earth Ions

RE	aq. ion		complex		RE	aq. ion		complex	
	λ	ϵ_0	λ	ϵ_0		λ	ϵ_0	λ	ϵ_0
Pr	584.2	2.10	590.0	1.60	Nd	860.0	3.79	870.8	2.81
	476.7	4.11	482.5	3.15		795.8	6.06	798.3	8.99
	463.3	4.77	469.2	3.52		735.0	6.90	743.3	6.54
	438.3	10.26	444.2	7.84		726.7	5.31	735.0	5.47
	216.7	14.37	/	/		570.0	6.60	582.6	9.52*
Ho						516.7	4.13	524.2	3.90
						348.3	4.19	355.8	3.96
						340.8	2.77	348.0	3.12
					Er	654.2	2.34	651.7	2.34
						525.0	3.51	520.0	8.27*
						489.2	2.22	486.7	2.33
						380.8	6.02	377.5	14.94*
						365.8	2.18	364.2	3.52
						/	/	/	/
RE	aq. ion		complex		RE	aq. ion		complex	
	λ	ϵ_0	λ	ϵ_0		λ	ϵ_0	λ	ϵ_0
Ho	635.0	3.36	643.3	3.56	Er	654.2	2.34	651.7	2.34
	531.7	4.80	536.7	3.90		525.0	3.51	520.0	8.27*
	480.0	/	484.2	2.21		489.2	2.22	486.7	2.33
	446.7	4.17	450.0	11.30*		380.8	6.02	377.5	14.94*
	410.8	2.70	415.8	2.69		365.8	2.18	364.2	3.52
	356.0	/	360.0	5.72		/	/	/	/

* supersensitive transition

三、配合物的红外光谱和羧基的配位类型

表4列出了配合物及其钠盐的红外光谱吸收峰及指认(C-H键的伸缩振动峰未列出)。在配合物中,宽而强的二聚羧酸的羟基伸缩振动峰 $2500\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 和羰基伸缩振动峰 1687cm^{-1} 均消失,而仅出现 C-H 键的伸缩振动峰 $2956, 2930, 2870\text{cm}^{-1}$, 以及 COO^- 的反对称伸缩振动峰 $1500\sim 1520\text{cm}^{-1}$ 和对称伸缩振动峰 $1400\sim 1425\text{cm}^{-1}$, 这表明配体的羧基与希土离子生成了 RE-O 键。在金属羧酸盐的红外光谱中,羧基反对称和对称伸缩振动频率差 $\Delta\nu$ 可以作为 RE-O 键成键强度的判据, $\Delta\nu$ 值越大, RE-O 键共价成份越多。在 α 、 β -丙烯酸配合物中 $\Delta\nu$ 值为 $96\sim 102\text{cm}^{-1}$, 钠盐为 154cm^{-1} , 这表明配合物中 RE-O 键主要为离子键特征⁽⁷⁾。但从 La 到 Lu 随着离子半径的减小, RE^{3+} 与 COO^- 间静电作用逐渐增加, $\Delta\nu$ 值并不呈线性变化,这也表明 RE 的 4f 电子参与了 RE-O 键的成键。

在金属羧酸盐中,羧基对金属离子的配位方式有单齿配位,桥式双齿配位(对称和不对称),螯合双齿配位(对称和不对称)等几种⁽⁸⁾。羧基的配位形式与它的反对称和对称伸缩振动频率及其差值 $\Delta\nu$ 有密切关系,单齿配位羧基由于消除了两个羧基氧的等价性,相对于全离子型羧酸盐(如钠盐), ν_{as} 向高波数方向移动,而 ν_{s} 向低波数方向移动, $\Delta\nu$ 值增大。桥式双齿配位和螯合双齿配位的羧基由于 C-O 键的键级改变较小,振动频率的位移较单齿配位为

表4 配合物的红外光谱吸收峰(cm^{-1})Table 4 IR Spectrum of Complexes (cm^{-1})

complex	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}}$	$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}}$	$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$		
Ligand	1629.55m	1687.41s	/	817.67m		761.74w
Na	1643.05m	1554.70s	1405.00s	809.96m		779.10w
La	1641.13m	1504.20s	1402.0s	809.96m	/	779.10w
Ce	1641.13m	1506.13s	1403.92s	811.88m	/	777.17w
Pr	1641.13m	1500.35s	1402.00s	809.96m	/	779.10w
Nd	1641.13m	1506.13s	1405.85s	811.88m	/	777.17w
Sm	1643.05m	1504.20s	1405.85s	813.81m	/	777.17w
Eu	1641.13m	1506.13s	1405.85s	813.81m	/	777.17w
Gd	1644.98m	1509.99s	1413.57s	815.74m	794.53w	777.39w
Tb	1643.05m	1511.92s	1413.57s	815.74m	794.53w	773.32w
Dy	1643.05m	1511.92s	1415.49s	815.74m	794.53w	771.39w
Ho	1643.05m	1513.85s	1417.42s	819.60m	794.53w	769.46w
Er	1643.05m	1515.77s	1417.42s	817.67m	794.53w	771.39w
Tm	1643.05m	1517.70s	1419.35s	819.60m	796.46w	769.46w
Yb	1641.13m	1510.90s	1412.50s	811.88m	796.46w	779.10w
Lu	1643.05m	1519.63s	1421.28s	819.60m	796.46w	769.46w
Y	1643.05m	1517.70s	1419.35s	819.60m	796.46w	771.39w

δ_{COO^-}			$\Delta\nu$	S_{as}^*	S_{s}^*
670.0w	649.89w				
673.03w	/	490.0w	154.7	/	/
659.54w	649.89w	501.40w	102.20	L	S
675.93w	649.89w	501.40w	102.21	L	S
661.46w	649.89w	501.40w	98.35	L	S
673.03w	649.89w	503.33w	100.28	L	S
673.03w	649.89w	503.33w	98.35	L	S
/	649.89w	503.33w	100.28	L	H
673.03w	/	503.33w	96.42	L	H
659.54w	/	501.40w	98.35	L	H
655.68w	/	501.40w	96.43	L	H
657.61w	/	501.40w	96.43	L	H
653.75w	/	501.40w	98.35	L	H
655.68w	/	501.40w	98.35	L	H
651.82w	/	501.40w	98.40	L	H
655.68w	/	501.40w	98.35	L	H
653.65w	/	501.40w	98.35	L	H

* $S_{\text{as}} = \nu_{\text{as}}(\text{complex}) - \nu_{\text{as}}(\text{Na})$, $S_{\text{s}} = \nu_{\text{s}}(\text{complex}) - \nu_{\text{s}}(\text{Na})$; L-Lower, H-Higher, S-Same

小, $\Delta\nu$ 值小于钠盐, 其中不对称桥式双齿配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 值分别低于和近似于钠盐的相应值; 对称桥式双齿配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 值都高于钠盐的相应值; 不对称螯合双齿配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 值分别近似和高于钠盐的相应值; 而对称螯合双齿配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 值则分别低于和高于钠盐的相应值⁽⁹⁾。据此我们认为 α 、 β -丙烯酸轻中希土配合物 (La-Eu) 中羧基可能以不对称桥式双齿配位形式存在; 而重希土配合物 (Gd-Lu, Y) 中羧基可能以对称螯合双齿配位形式存在。由于羧基配位形式的不同, 轻中希土配合物通过羧基的桥联作用而以双聚形式存在, 而重希土配合物则以单体形式存在, 在结晶学上呈现两种不同的多晶衍射图, 在热稳定性上呈现下面将要讨论的两种热分解过程。

四、配合物的热稳定性

配合物的热分解过程也以 Eu-Gd 为界分为两类, 重希土配合物从 150℃ 开始一步缓慢分解成希土氧化物, 在 DTA 曲线上伴有一强放热峰 (370~500℃)。而轻中希土配合物则从 150℃ 开始分三步失去有机配体, DTA 曲线上伴有一个吸热峰 (400~420℃) 和两个放热峰 (270~290℃; 470~510℃)。后者的热稳定性明显高于前者, 随着希土原子序数的增加, 配合物的热稳定性也呈现不连续的下降趋势, 其原因可能是轻中希土配合物以不对称桥式双齿配位的聚合形式存在, 相对较为稳定, 而重希土配合物以对称螯合双齿配位的单体形式存在, 稳定性较低。另外, 希土离子中 4f 电子的增加增强了 RE-O 键的强度, 相对减弱了羧基中 C-O 键的强度, 也使得重希土配合物容易分解。

参 考 文 献

- (1) 杨燕生, 中山大学学报(自), (3), 93(1981); (3), 98(1981); (2), 93(1982).
- (2) 杨燕生、丁建平, 中山大学学报(自), (3), 12(1986).
- (3) 丁建平、杨燕生, 化学试剂, 5, 262(1986).
- (4) 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用, 科学出版社(1981).
- (5) Heric, D.F. et al., *Coord. Chem. Rev.*, 18, 199(1976); 27, 223(1979).
- (6) 苏锵, 稀土离子的光谱性质, 中科院长春应化所编, (1982).
- (7) Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York, John Wiley & Sons Inc., p222(1970).
- (8) Deacon, G.B., *Coord. Chem. Rev.*, 33, 227(1980).
- (9) Manhas, B.S., Trikha, A.K., *J. Indian Chem. Soc.*, 2, 315(1982).

**SYNTHESIS AND COORDINATION PROPERTIES OF THE
RARE EARTH COORDINATION COMPOUNDS OF
 α -ISOPROPYL- β -ISOBUTYL ACRYLIC ACID**

Ding Jianping Yang Yansheng

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

The coordination compounds of α -isopropyl- β -isobutyl acrylic acid with fifteen rare earth (except promethium). $\text{RE}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COO})_3$, were synthesized. The bonding characteristics of RE-O bond and coordination properties of carboxylate were studied by UV-VS, IR spectra, TG-DTA thermal analysis and X-ray powder diffraction analysis. The RE-O bond of coordination compounds is mainly ionic, but with some covalent due to the participation of 4f electrons of lanthanide ions in bonding. There are two different carboxylate coordination modes, for the light and medium rare earth compounds (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), the carboxylate coordination is of the unsymmetric bridging bidentate binding mode, for the heavy rare earth compounds (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y), of the symmetric chelating bidentate binding mode. Thus, the coordination compounds appear in two different X-ray powder diffraction patterns and two different thermal decomposing processes, and the thermal stability of the compounds decreases uncontinually from La to Lu.

Keywords: acrylic acid rare earth complex coordination structure