

铽(III)的邻香兰素二胺类双希夫碱配合物的合成和表征

赵国良*

(浙江师范大学化学系, 金华 321004)

李彬 那崇武 刘国发

(吉林大学材料科学研究所, 长春 130023)

刘晓勋

(吉林大学测试中心, 长春 130023)

本文首次合成了邻香兰素(2-羟基-3-甲氧基苯甲醛)与乙二胺、联苯胺、对苯二胺缩合而成的双希夫碱(分别以 L^1 、 L^2 、 L^3 表示)的铽(III)配合物。用元素分析、红外光谱、摩尔电导、X-射线粉末衍射物相分析、X-射线光电子能谱、差热及热重分析近代物理化学测试手段, 确定了这些配合物的组成和键合情况, 并对其结构和某些物理化学性质进行了研究。

关键词: 邻香兰素 双希夫碱 铽配合物

引言

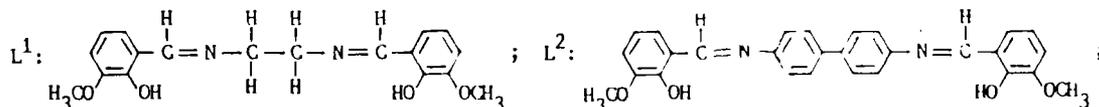
早期人们研究的是铜(II)、钴(II)、镍(II)等过渡金属的希夫碱配合物。进入六十年代中期, 人们开始研究希土的希夫碱配合物。报道较多的是关于水杨醛及其衍生物与单胺类、双胺类、多胺类形成的希夫碱的希土配合物。目前由于现代物理化学分析测试手段的应用, 希土希夫碱配合物的研究有了一定的进展。研究发现, 某些希土希夫碱配合物具有特殊的性质和应用^[1-3], 越来越受到人们的注意和重视。有关邻香兰素与乙二胺、联苯胺、对苯二胺的双希夫碱的铽配合物的研究尚未见报道。我们在非水体系中用硝酸铽(III)与这些希夫碱反应, 合成了固体配合物, 并对其组成、结构以及某些物理化学性质进行了研究。

实验部分

一、试剂

1. $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的制备: 称取一定量的纯度为 99.95% 的 Tb_4O_7 , 溶于稍微过量的浓硝酸中, 然后滴加几毫升 30% 的过氧化氢, 使其全部溶解。蒸发溶液至将干, 然后再加入几毫升蒸馏水, 再次蒸发至干, 得到硝酸铽(III)的水合物。

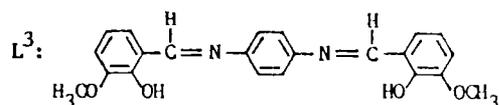
2. 希夫碱配体的制备^[4]: 由邻香兰素与乙二胺、联苯胺、对苯二胺以 2.02:1.0 的摩尔比在无水乙醇中进行缩合反应而制得双希夫碱



本文于1990年1月15日收到。

国家自然科学基金资助的课题。

* 通讯联系人



二、配合物的合成

在回流条件下, 将一定量的硝酸铽(Ⅲ)的无水乙醇溶液分别滴加到化学计量的 L^1 希夫碱无水乙醇溶液中, 或者在不断搅拌下, 缓慢地滴加到温热的 L^2 、 L^3 希夫碱苯溶液中, 立即有沉淀析出。趁热过滤, 洗涤, 将制得的配合物分别在干燥器中放置干燥。

三、配合物的测试

元素分析: 碳、氢、氮含量用美国 PE-240C 型自动元素分析仪测定, 铽的含量用重量法测定。红外光谱: 用美国 SDX-FT 红外光谱仪, KBr 压片法, 在 $4000-400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。X-射线粉末衍射物相分析: 用日本理学 D/MAX-III A 型 X-射线衍射仪分析, 2θ 为 $50^\circ-5^\circ$ 。X-射线光电能谱: 用英国 ESCALAB MK II 型光电能谱仪测量, X-射线源采用 $\text{AlK}\alpha$ 。摩尔电导: 用上海 DDS-11A 型电导率仪测量, 以二甲亚砜作溶剂, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。差热-热重分析: 用北京光学仪器厂 4·1 型精密差热天平记录差热及热重曲线。

结果和讨论

一、配合物的组成

配合物的元素分析结果见表 1。从表中数据可以看出, 元素分析结果与计算值基本吻合。即配合物分别由一个中心金属离子 Tb(Ⅲ)、一个希夫碱配体和三个硝酸根所组成。

表 1 配合物的元素分析和摩尔电导数据

Table 1 Elemental Analysis Data and Molar Conductance Data of Coordination Compounds

| complexes | C% | | H% | | N% | | Tb% | | \wedge_M $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------------------------------------------------------|
| | found | calcd. | found | calcd. | found | calcd. | found | calcd. | |
| $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot L^1$ | 31.76 | 32.11 | 3.17 | 2.99 | 10.21 | 10.40 | 22.66 | 23.60 | 99.3 |
| $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot L^2$ | 42.46 | 42.17 | 2.83 | 3.03 | 8.37 | 8.78 | 19.83 | 19.93 | 104.3 |
| $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot L^3$ | 36.01 | 36.63 | 2.41 | 2.79 | 9.28 | 9.71 | 21.62 | 22.03 | 104.6 |

二、X-射线粉末衍射物相分析

由配体、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和配合物的 X-射线粉末衍射物相分析可知, $\text{TbL}(\text{NO}_3)_3$ 的衍射线位置(2θ)及衍射相对强度(I/I_0)与 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和相应的配体 L 的显然不同, 也不是后两者衍射线的加合。由此可以证明 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot L(L=L^1, L^2, L^3)$ 是一类新的配合物。

三、X-射线光电能谱

表 2 列出了配体、硝酸铽和配合物的 X-射线光电能谱(XPS)数据。从表中可以看出, 配合物中配体的 $\text{N}1s$ 结合能大于相应自由配体的 $\text{N}1s$ 结合能, 化学位移为 $\Delta E_b^N = 1.40 \sim 1.50\text{eV}$ 。这一明显的化学位移, 说明了由亚胺基团中的 N 原子提供孤对电子形成 Tb-N 配位键, 因而使其 N 原子的正电性增大, 所以 $\text{N}1s$ 结合能增加。配合物 $\text{Tb}3d_{5/2}$ 结合能与硝酸铽 $\text{Tb}3d_{5/2}$ 结合能相比, 形成配合物后的 $\text{Tb}3d_{5/2}$ 结合能均降低, 化学位移为 $\Delta E_b^{\text{Tb}} = -(0.25 \sim$

0.65)。这是由于形成配位键,使中心离子 Tb^{3+} 外壳层负电荷增加,因而配合物 $Tb3d_{5/2}$ 结合能有所减小。

由标准谱图手册数据查出,硝酸根中的 $N1s$ 特征峰位为 407.70eV,从表 2 看出, $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的硝酸根中的 $N1s$ 的结合能与此吻合。而配合物的硝酸根中的 $N1s$ 为 407.20~407.30eV,谱峰均低于游离硝酸根的 $N1s$ 谱峰。证明配合物中含有配位硝酸根。407.25±0.05eV 处的谱峰是配合物中配位硝酸根和外界硝酸根的两种 $N1s$ 谱峰的叠合峰。利用电子计算机对配合物中硝酸根的 $N1s$ 谱峰进行拟合,将结果列于表 3 中。从表 3 可以看出,配位硝酸根 $N1s$ 谱峰面积近似等于外界硝酸根面积的两倍,即配合物中有两个硝酸根与中心离子 Tb^{3+} 配位,另一个硝酸根处于配合物的外界。

表 2 配体、硝酸钺和配合物的 XPS 数据

Table 2 Binding Energy of Ligand,

 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and Complexes

| compound | $N1s(eV)$ | $\Delta E_b^{N^*}$ (eV) | $Tb3d_{5/2}$ (eV) | $\Delta E_b^{Tb^{3+}}$ (eV) |
|--------------------------|---------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|
| L ¹ | 399.00 | | | |
| L ² | 399.35 | | | |
| L ³ | 399.30 | | | |
| $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | 407.70 | | 1243.55 | |
| $TbL^1(NO_3)_3$ | 407.30 400.50 | 1.50 | 1242.90 | -0.65 |
| $TbL^2(NO_3)_3$ | 407.25 400.85 | 1.50 | 1243.30 | -0.25 |
| $TbL^3(NO_3)_3$ | 407.20 400.70 | 1.40 | 1243.10 | -0.45 |

* $\Delta E_b^{N^*}$ (chemical shift)= $N1s(\text{ligand of complex}) - N1s(\text{free ligand})$ * * ΔE_b^{Tb} (chemical shift) = $Tb3d_{5/2}(\text{complex})$ - $Tb3d_{5/2}(Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ 表 3 配合物中硝酸根的 $N1s$ 谱峰拟合数据Table 3 Imitation Data of $N1s$ Binding EnergyPeak of NO_3^- in Complexes

| complex | coordination NO_3^- | | ionization NO_3^- | |
|-----------------|-----------------------|---------|---------------------|---------|
| | $N1s(eV)$ | area(%) | $N1s(eV)$ | area(%) |
| $TbL^1(NO_3)_3$ | 407.07 | 66.90 | 407.93 | 33.10 |
| $TbL^2(NO_3)_3$ | 407.14 | 67.25 | 408.04 | 32.75 |
| $TbL^3(NO_3)_3$ | 407.09 | 66.55 | 408.17 | 33.45 |

四、配合物的摩尔电导

25℃时, $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的二甲亚砷溶液的摩尔电导值列于表 1 中。由表中数据可知,配合物为 1:1 型电解质^[5],表明有两个硝酸根在配合物的内界,一个硝酸根在外界。这与 X-射线光电子能谱对配合物中硝酸根的测定结果相一致。

五、红外光谱

配体和配合物的主要红外光谱频率列于表 4 中。从表中数据得到,配合物中的 $C=N$ 伸缩振动带与相应自由配体中的 $C=N$ 伸缩振动带相比较,蓝移了 $13.5 \sim 22.5 \text{cm}^{-1}$,自由配体中苯环上酚羟基和伸缩振动频率 ν_{OH} 与相应配合物中的 ν_{OH} 比较,红移了 $16 \sim 43 \text{cm}^{-1}$ 。这些事实表明了希夫碱中亚胺基的氮原子和酚羟基中的氧原子参与配位,形成了 $Tb-N$ 和 $Tb-O$ 配位键。另外,在配合物的红外谱图上还出现了具有 C_{2v} 对称性的配位硝酸根的五個红外活性带: $\nu_1(NO_2$ 伸缩振动频率)、 $\nu_4(NO_2$ 反对称伸缩振动频率)、 $\nu_2(NO_2$ 对称伸缩振动频率)、 $\nu_3(NO_2$ 对称弯曲振动频率)、 $\nu_5(NO_2$ 反对称弯曲振动频率)。其中 ν_1 和 ν_4 相差 $197 \sim 203 \text{cm}^{-1}$,表明配位硝酸根与钺离子是以双齿形式发生配位^[6-9]。

表4 配体和配合物的主要红外光谱频率(cm^{-1})
Table 4 Main Absorption Peaks in IR for Ligand and Complexes (cm^{-1})

| compound | $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ | $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ | ν_{OH} | NO_3^- | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|-----------|-----------|----------|----------|
| | | | | ν_1 | ν_4 | ν_2 | ν_3 | ν_5 |
| L^1 | 1632.4(s) | 1251.6(s) | 3443.0(w) | | | | | |
| $\text{TbL}^1(\text{NO}_3)_3$ | 1645.9(s) | 1221.8(s) | 3418.7(w) | 1498.4(s) | 1295.6(s) | 1032.8(w) | 818.8(w) | 742.5(m) |
| L^2 | 1614.2(s) | 1257.1(s) | 3443.0(w) | | | | | |
| $\text{TbL}^2(\text{NO}_3)_3$ | 1636.7(s) | 1244.9(s) | 3427.0(w) | 1499.2(s) | 1302.3(s) | 1039.8(w) | 826.6(w) | 744.5(m) |
| L^3 | 1606.7(s) | 1253.2(s) | 3427.0(w) | | | | | |
| $\text{TbL}^3(\text{NO}_3)_3$ | 1623.8(s) | 1237.6(s) | 3384.2(w) | 1503.9(s) | 1303.3(s) | 1029.4(w) | 816.2(w) | 741.7(m) |

note: s, strong; m, middle; w, weak

综上所述, 在每一配合物中, 中心离子 Tb^{3+} 与双希夫碱配体中的两个氮原子和两个氧原子以及两个硝酸根中的四个氧原子配位, 配位数为八。

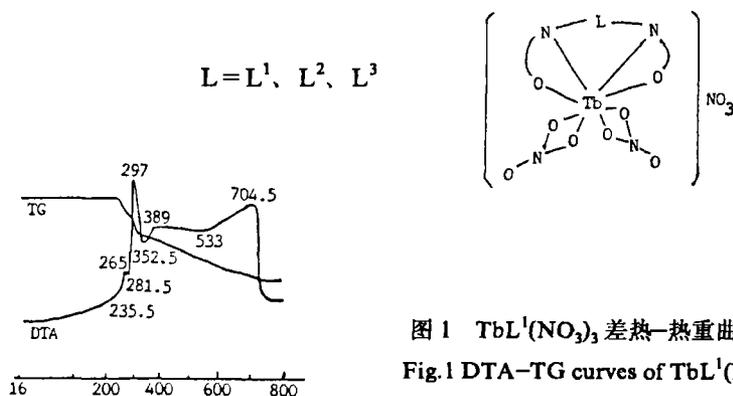


图1 $\text{TbL}^1(\text{NO}_3)_3$ 差热-热重曲线

Fig.1 DTA-TG curves of $\text{TbL}^1(\text{NO}_3)_3$

六、配合物的热稳定性

根据配合物的差热-热重分析曲线(见图1)得出, 所有配合物在 230°C 以前无任何失重, 这一事实说明配合物中无配位水分子或配位乙醇分子, 也无结晶水, 这与元素分析和红外光谱的结果完全吻合。在 $235\text{--}297^\circ\text{C}$ 开始分解, 700°C 左右分解完全, 最终产物为 Tb_4O_7 。

参 考 文 献

- [1] Salecm, L.M.N., *Organic Magnetic Resonance*, 19(4), 176(1982).
- [2] U. S., 3484380, 1969.
- [3] 苏 锵, 发光学报, 7(1), 1(1986).
- [4] 那崇武、赵国良等, 吉林大学自然科学学报, 2, 103(1988).
- [5] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81(1971).
- [6] 梁映秋、赵永年等, 化学学报, 41(3), 198(1983).
- [7] Ferraro, J.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 319(1959).
- [8] Curtis, N.F., Curtis, Y.M., *Inorg. Chem.*, 4(6), 804(1965).
- [9] Carrall, W.T. et al., *Inorg. Chem.*, 12(3), 560(1973).

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TERBIUM(III)
COMPLEXES OF BIS-SCHIFF BASES FROM *O*-VANILLIN
AND SOME DIAMINES**

Zhao Guoliang

(Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Li Bin Na Chongwu Liu Guofa

(Institute of Material Science, Jilin University, Changchun 130023)

Liu Xiaoxiun

(Center of Measurement, Jilin University, Changchun 130023)

The new solid complexes $TbL(NO_3)_3(L = L^1, L^2, L^3)$ of terbium(III) nitrate hydrate with bis-Schiff bases derived from *o*-vanillin and ethylenediamine, benzidine, *p*-phenylenediamine have been synthesized and characterized by elemental analysis, infrared spectra, molar conductance, X-ray powder diffraction analysis, X-ray photoelectron spectra, thermogravimetric(TG) and differential thermal analysis(DTA). The possible structures and some properties were studied.

Keywords: *o*-vanillin bis-Schiff base terbium complex