



邻菲罗啉单氮氧化物与钪(III) 钇(III)配合物的合成与性质

刘伟生 谭民裕

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

关键词: 钪 钇 邻菲罗啉单氮氧化物 配合物

邻菲罗啉单氮氧化物(PhenNO), 分子内存在较大的共轭 π 键, 对过渡金属离子具有良好的配位性能, 其中某些配合物具有荧光。迄今为止, Sc、Y 与该配体的配合物尚未见文献报道。本文在非水介质中合成出 Sc(III)、Y(III)盐与 PhenNO 的五个新配合物, 研究了它们的组成及其有关性质。由于 Sc(III)和 Y(III)的离子半径不同, 它们的配位行为及其配合物的性质应有差异, 试验结果证实了预测的结果。

一、配合物的合成与组成 PhenNO^[1] 及钇的乙酰丙酮盐^[2] 分别按文献方法合成。Sc(PhenNO)₃Cl₃(I)和 Y(PhenNO)₃Cl₃(II): 0.5m mol 相应的氯化物溶于 5ml 无水乙醇, 滴加溶有 1.5mmol PhenNO 的无水乙醇溶液, 搅拌 4h 后滴加乙醚使析出沉淀, 过滤, 用无水乙醇和乙醚 (1:3) 的混合液洗涤产物, P₂O₅ 真空干燥; Sc(PhenNO)₄(SCN)₃(III)和 Y(PhenNO)₄(SCN)₃(IV): 将相应的氯化物和硫氰酸钾按摩尔比 1:3 溶于水, 用乙醚萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥得硫氰酸盐的乙醚溶液。另取 1.5mmol PhenNO 溶于无水乙醇, 搅拌下滴加含 0.3m mol 相应硫氰酸盐的乙醚溶液, 有沉淀生成, 继续搅拌 8h, 过滤, 产物分别用无水乙醇及乙醚洗涤, 干燥方法同上; Y(PhenNO)(acac)₃(V): 0.5mmol 乙酰丙酮钇盐溶于 10ml 无水乙醇, 搅拌下滴加含 0.5mmol PhenNO 的 5ml 无水乙醇溶液, 有沉淀析出, 继续搅拌 2h, 过滤, 用冷无水乙醇洗涤沉淀, 真空干燥至恒重。配合物的元素分析结果列于表 1。

表 1 配合物的元素分析结果及热分解温度

Table 1 Elemental Analysis and Decomposing Point of Complexes

complex	C%		H%		N%		M%		decomposing point(°C)
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	
I	58.43	58.51	3.27	3.33	11.36	11.47	6.08	6.32	278
II	55.16	55.34	3.09	3.11	10.72	10.82	11.34	11.69	283
III	61.01	61.26	3.21	3.36	15.35	15.41	4.48	4.43	249
IV	58.45	58.49	3.08	3.24	14.71	14.93	8.48	8.62	253
V	55.68	55.64	5.02	4.95	4.87	4.81	15.26	15.65	221

本文于1990年1月17日收到。

二、热稳定性 在流动空气氛中测定了 PhenNO 及配合物的 TG 和 DSC。结果表明, PhenNO 在 171℃ 熔化, 200℃ 左右分解; 配合物无熔点, 分解温度见表 1。由表 1 可得出热稳定性次序如下: 配合物 > 配体; Y 配合物 > Sc 配合物; I, II > III, IV > V。

三、红外光谱 自由 PhenNO 的 $\nu_{N \rightarrow O}$ 吸收峰(1273cm⁻¹, 1251cm⁻¹) 在四种二元配合物中向低频位移 8—14cm⁻¹(在配合物 V 中 $\nu_{N \rightarrow O}$ 被 acac 的强吸收所掩盖), $\delta_{N \rightarrow O}$ (810cm⁻¹) 及 γ_{CH} (843cm⁻¹, 710cm⁻¹) 在二元及三元配合物中均产生位移(816—820cm⁻¹; 846—761cm⁻¹, 708—709cm⁻¹), 五种配合物均出现了 $\nu_{M-O}(\text{PhenNO})$ (370—388cm⁻¹) 和 $\nu_{M-N}(\text{PhenNO})$ (284—291cm⁻¹), 表明 PhenNO 已参与配位^[3]。配合物 I、II 出现 ν_{M-Cl} 吸收峰(I: 239cm⁻¹, II: 231cm⁻¹)^[4], 反映出有 Cl⁻ 参与配位。SCN⁻ 的 ν_{CN} (~2060cm⁻¹) 未发生分裂, 表明配合物 III、IV 中的 SCN⁻ 未参与配位。Hacac 的 $\nu_{C=O}$ 及烯醇式的 ν_{OH} 在配合物 V 中均消失, 而产生 $\nu_{a, C=O}$ (1599cm⁻¹), $\nu_{a, C-O} + \delta_{CH}$ (1401cm⁻¹) 及 $\nu_{M-O}(\text{acac})$ (397cm⁻¹) 等吸收峰^[2], 表明 Hacac 以烯醇式负离子的形式与金属离子配位。

四、荧光光谱 配体及配合物均具有谱带较宽的发射峰, 其光谱数据见表 2。配合物的荧光谱带最大发射位置 $\lambda_{max, Em}$ 与 PhenNO 的 $\lambda_{max, Em}$ 相差较大, 而接近 PhenNO 荧光谱带的一个肩峰(485nm)。由于 Sc(III)、Y(III) 离子的电子构型为 ns^2np^6 , 其电子跃迁所需的能量较高, 因而配合物的荧光发射为中心离子微扰型的配体荧光。

表 2 荧光光谱数据及摩尔电导

Table 2 Fluorescence Spectra Data and Molar Conductance

compn.	PhenNO	I	II	III	IV	V
λ_{Ex} (nm)	400	405	412	410	407	402
$\lambda_{max, Em}$ (nm)	550*	483	479	490	478	480
relative intensity	0.02	0.046	0.62	0.091	0.82	0.23
Λ_m (S · cm ² · mol ⁻¹)		86.1	89.3	260	265	2.86
type of electrolyte ⁽⁵⁾		1:1	1:1	1:3	1:3	nonelectrolyte

* two shoulders at 485nm and 450nm

五、摩尔电导 25℃ 下配合物在硝基甲烷溶液(10⁻³mol · l⁻¹) 中的摩尔电导值及电离类型见表 2, 结果表明, 配合物 I、II 均有二个 Cl⁻ 参与配位, III、IV 分子中三个 SCN⁻ 均未参加配位, V 分子中的三个 acac⁻ 皆与中心离子配位。这与红外光谱的结果是一致的。

综上所述, Sc、Y 配合物具有类似的性质, 同时也存在着显著的差异: 在组成配体相同的情况下, Sc 配合物的热稳定性及荧光强度均小于 Y 配合物的, 且前者的荧光发射波长 $\lambda_{max, Em}$ 比后者大; 另外, 在和 Y (PhenNO)(acac)₃ 相同的实验条件下未能合成出 Sc(acac)₃ 与 PhenNO 的三元配合物。这都反映出 Sc(III)、Y(III) 离子半径不同, 使它们与配体的作用强弱也不同, 从而影响了配合物的性质。

参 考 文 献

- (1) Corey, E.J. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 288(1965).
(2) Misumi, S. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 550 (1967).
(3) Speca, A.N. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1119 (1976).
(4) 中本一雄著, 黄德如等译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 北京, 330 页 (1986).
(5) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF 1,10-PHENANTHROLINE-N-OXIDE WITH Sc(III) AND Y (III)

Liu Weisheng Tan Minyu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Five new complexes of Sc(III) and Y (III) salts with 1,10-phenanthroline-N-oxide (PhenNO) having the compositions $M(\text{PhenNO})_3\text{Cl}_3$, $M(\text{PhenNO})_4(\text{SCN})_3$ and $Y(\text{PhenNO})(\text{acac})_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}$; acac = acetylacetonate anion) were synthesized. The complexes were characterized by TG-DSC, IR spectra, fluorescence spectra and molar conductance. The difference in the properties of the complexes of Sc(III) and Y(III) salts was discussed in this paper.

Keywords: scandium yttrium 1,10-phenanthroline-N oxide complex