

稀土硝酸盐与 TTA 和 TPPO 三元配合物的合成、表征和晶体结构

朱文祥 冯 暄 章异群

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

罗保生 谌了容

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

关键词: 稀土 三元配合物 TTA TPPO 晶体结构

本文报道在无水乙醇中合成了 TTA 和 TPPO 与除 Tm 和 Lu 外的整个系列稀土离子的三元配合物。实验发现, 对于 La、Ce 形成组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ 的配合物; 而对于其余稀土离子则得到组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ 的配合物。培养出了 $\text{Pr}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ 配合物的单晶, 测定了它的分子和晶体结构。根据结构数据讨论了配合物的红外和紫外光谱。

实 验 部 分

一. 仪器及试剂

PE-240 型元素分析仪(英); 岛津 UV-250 型分光光度计 (H); Nicolet 170SX 型 FT-IR 红外光谱仪(美)。稀土氧化物, 纯度 99.95% (上海跃龙), 其他试剂及溶剂均为 A.R. 试剂, 并在使用前经进一步干燥和提纯。

二. 配合物的合成和组成分析

以 1:3:3 摩尔比分别称取反应物 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TTA 和 TPPO, 溶解于适量的无水乙醇中, 将 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液在搅拌下缓慢加入 TTA 和 TPPO 的混合溶液中, 继续搅拌 30min (必要时过滤), 然后放置, 令其自然蒸发浓缩, 各相应配合物逐渐析出晶体。过滤分出晶体, 并以少量无水乙醇洗涤晶体 2-3 次, 抽干, 于 P_2O_5 下 78℃ 真空干燥 3h。对于 Ce (III) - 配合物, 需在通 N_2 气条件下合成, 过滤、干燥操作同前。配合物的 C、H、N 元素用 PE-240 型元素分析仪测定; 金属含量用 EDTA 配位滴定法在 DMSO 中测定。分析结果表明, 对于 La、Ce, 组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$, 对于其余元素, 组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ 。

三. 晶体结构测定

测得的结晶学参数为: 三斜晶系, 空间群 $P1$, $FW=993.68$, 晶胞参数: $a=11.0359(10)$, $b=11.8660(36)$, $c=12.6230(22)\text{\AA}$, $\alpha=65.58(2)$, $\beta=77.91(1)$,

$\gamma = 62.07(2)^\circ$; $V = 1329.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.241 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 604$. 衍射数据在 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上收集, 采用石墨单色化 $\text{MoK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 以 $\theta/2\theta$ 方式在 $1^\circ < \theta < 26^\circ$ 范围内收集到独立衍射点 5487 个, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的 5417 个衍射点参加最小二乘修正, 结构由直接法和 Fourier 合成解出. 最终偏离因子 $R = 0.063$.

结 果 与 讨 论

一. 配合物的一般性质

上述 13 种配合物, 在空气中均很稳定, 不吸湿. 除 La、Dy、Y 配合物外均显很浅的颜色. 这些配合物易溶于氯仿、丙酮、甲醇、二甲基亚砷中, 不溶于水中, 微溶于乙醇、苯和乙腈中. 电导测定表明它们在 CH_3CN ($13 \sim 16 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) 和 CHCl_3 ($0.05 \sim 0.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) 中均为非电解质.

二. 配合物的紫外吸收光谱

在氯仿中测定了配合物的电子吸收光谱. 实验表明, 配合物的吸收带均来自 TTA 和 TPPO 配体分子. 各配合物的 UV 光谱非常相似, 都是由 3 个吸收带构成. 图 1 为 TTA, TPPO 和 Pr 的三元配合物的紫外吸收图. 从图可知, 配合物的吸收光谱既包括有 TTA 的特征吸收, 也包括有 TPPO 的特征吸收, 说明它们是含有 TTA 和 TPPO 两种配体的混合配体配合物.

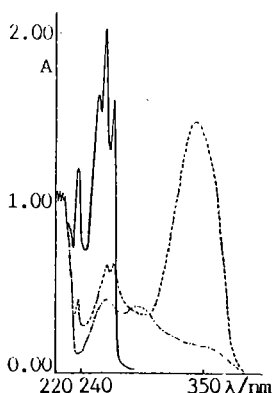


图 1 配体 TTA, TPPO 和 Pr 的配合物的紫外吸收光谱

Fig.1 UV spectra of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ -

$(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$,

TTA and TPPO

..... $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$

$(3.97 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$

-----TTA $(4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$

——TPPO $(1.03 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$

三. 配合物的红外吸收光谱

三元配合物的红外吸收光谱包含着 3 种配体的特征吸收带. 在所有配合物中都能观测到配位 NO_3^- 的特征吸收. 游离 TTA 中的 >C=O 的 2 个吸收带分别为 1662 和 1645 cm^{-1} , 在 Tb-配合物中降至 1631 和 1610 cm^{-1} . 游离 TTA 中的 $\nu_{\text{S}(\text{C}=\text{C})}$ 为 1209 和 1175 cm^{-1} , 在 Tb-配合物中降至 1177 和 1140 cm^{-1} . 对于 $\nu_{(\text{P}-\text{O})}$ 键, 在游离配体 TPPO 中为 1190 cm^{-1} , 在 La 和 Tb 的配合物中分别降低将近 100 cm^{-1} . 在低频区段, 于 $\sim 461 \text{ cm}^{-1}$ 处均可观测到中等强度的 $\text{M}-\text{O}$ 配位键的吸收.

四. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ 的分子结构

配合物的分子结构及晶胞结构见图 2 和图 3. 分子中 2 个 TTA, 2 个 TPPO, 一个双齿配位的 NO_3^- , 一共 8 个氧原子参与跟 Pr^{3+} 配位. 2 个 TTA 阴离子和 2 个 TPPO 分子俩俩成对地

分布在 Pr 的两边, 它们的 6 个配位氧原子形成一个变形的八面体。

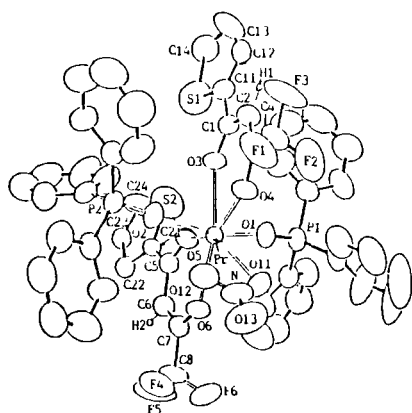


图 2 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_3$ 的分子结构

Fig.2 Molecular configuration of $\text{Pr}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$

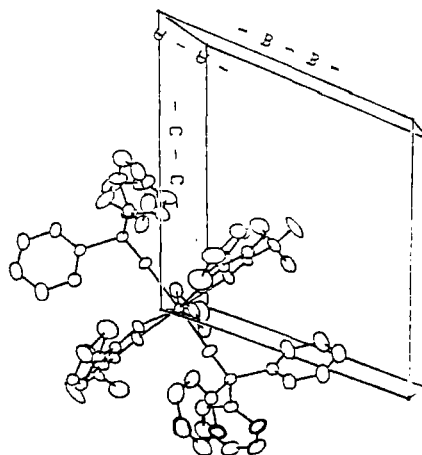


图 3 晶胞图

Fig.3 Unit cell

参考文献

- [1] Perrin, D. D. et al., *Purification of Laboratory Chemicals* 3rd ed., Pergamon Press, 1988.
[2] 施 肅等,应用化学, 1(2), 48(1984).
[3] Brezina, F., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **37**, 3174(1972).
[4] Addison, C. C. et al., *J. Chem. Soc.*, **2**, 598(1965).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF TERNARY COMPLEXES OF RARE EARTH NITRATES WITH TTA AND TPPO

Zhu Wenxiang Feng Xuan Zhang Yiqun

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Luo Baosheng Chen Liaorong

(Analysis and Testing Centre, Wuhan University, Wuhan 430072)

A series of ternary complexes of $\text{RE}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}$) and $\text{RE}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ ($\text{RE}=\text{Pr}-\text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$) have been prepared. Their physico-chemical properties have been studied with conductance, UV and IR spectroscopies. The crystal structure of $\text{Pr}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ has been determined. It is triclinic, space group $P1$, $FW=993.68$; $a=11.0359(10)$, $b=11.8660(36)$, $c=12.6230(22)\text{\AA}$, $\alpha=65.58(2)$, $\beta=77.91(1)$, $\gamma=62.07(2)^\circ$; $V=1329.6\text{\AA}^3$, $Z=1$, $D_c=1.241\text{g/cm}^3$. $F(000)=604$, final R is 0.063.

Keywords: rare earth ternary complex TTA TPPO spectra crystal structure