

希土二氯醋酸盐与邻菲罗啉(phen) 混配配合物合成和表征

董 南 朱龙观

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

本文采用一种新的合成方法在水、乙醇和四氢呋喃混合溶剂中合成了6种希土二氯醋酸盐与邻菲罗啉(phen)混配配合物, 通过元素分析、红外光谱、差热-热重和紫外光谱等分析测试手段研究了配合物的性质, 并确定配合物的组成为: $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$] 和 $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [$\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$].

关键词: 希土 二氯醋酸 邻菲罗啉 合成 配合物

迄今对希土二氯醋酸盐化合物研究不多⁽¹⁻²⁾, 至于希土二氯醋酸盐混配配合物的研究更少。Spacu等⁽³⁾曾在乙醇中合成了5个希土二氯醋酸盐与phen的配合物, 组成为 $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3\text{phen}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$]; 亦有文献报道⁽⁴⁾, 在萃取体系中有组分 $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2$ 存在, 但未获固体产物。希土取代羧酸盐及其配合物在希土分离和分离过程的配位机理方面的研究日益受人重视⁽²⁾, 对此研究有一定意义。希土双啉杂环胺配合物以往在中等极性的非水溶剂中合成⁽⁵⁾; 在水存在下, 一般认为很难合成, 因为 $\text{Ln}-\text{H}_2\text{O}$ 的作用力很强含氮配体很难配位⁽⁵⁾。但我们在含水有机溶剂中合成了希土二氯醋酸盐与二份phen配位的配合物。

实 验 部 分

一.试剂 希土氧化物纯度大于99.9%, 上海跃龙化工厂生产。二氯醋酸, 化学纯, 金山化工厂出品, 使用时配成浓度为50%。其余试剂均为分析纯。

二.希土二氯醋酸盐合成 文献⁽¹⁻²⁾报道采用希土碳酸盐与二氯醋酸反应制得。本工作以希土氧化物直接加入稍过量的二氯醋酸溶液, 80~90℃下回流(25ml小烧杯盖上表面皿)溶解, 蒸发至干, 经氯仿和乙醇混合溶剂重结晶二次, P_4O_{10} 干燥器干燥。元素分析表明组成为 $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

三.配合物合成 称取希土醋酸盐0.2mmol, 加入水、乙醇和四氢呋喃混合溶剂(体积比1:1:2)4ml; 另称取0.4mmol邻菲罗啉, 加入4ml混合溶剂。混合二溶液于25ml三角烧瓶中, 放置。约10天析出晶体产物, 过滤, 乙醇洗涤, P_4O_{10} 干燥器干燥。

结果与讨论

一.配合物组成 希土含量以 EDTA 滴定法分析, C、H、N 含量使用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定。配合物元素分析结果见表 1。从元素分析结果推知 Pr、Nd 配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Gd、Tb、Er 和 Yb 配合物组成为 $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。配合物在二甲基甲酰胺、吡啶和二甲基亚砷中易溶; 在水、乙醇、甲醇和丙酮中微溶; 在乙醚、苯、氯仿、四氯化碳和硝基甲烷中不溶。25℃, $0.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 下在甲醇中测得配合物的摩尔电导值在 $67.1 \sim 72.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明配合物是 1:1 类型的电解质^[6]。

表 1 配合物元素分析结果和摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis Data and Molar Conductance of the Complexes

Complexes	color	C%	H%	N%	Ln%	molar conductance $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Pr}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	green	40.31 (40.49)	2.73 (2.87)	5.82 (5.90)	14.97 (14.84)	67.1
$\text{Nd}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	light violet	40.28 (40.35)	2.82 (2.86)	5.76 (5.88)	15.32 (15.14)	71.3
$\text{Gd}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	white	38.54 (38.44)	2.44 (2.47)	5.86 (5.98)	16.80 (16.77)	72.0
$\text{Tb}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	white	38.24 (38.37)	2.37 (2.47)	5.84 (5.96)	16.80 (16.92)	71.2
$\text{Er}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	light violet	37.90 (38.03)	2.34 (2.45)	5.70 (5.91)	17.73 (17.65)	70.8
$\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	white	37.77 (37.80)	2.32 (2.43)	5.64 (5.88)	17.96 (18.15)	72.4

* $\text{L} = \text{CCl}_2\text{HCOO}^-$; data in brackets are calcd.

二.红外光谱分析 红外光谱使用 Perkin Elmer 683 型红外光谱仪测定, KBr 压片。配合物的谱图基本相似。Pr、Nd 配合物红外光谱与 Gd、Tb、Er 和 Yb 配合物的红外光谱比较还显示出乙醇的特征吸收峰。自由 phen 的 C-H 面外弯曲振动位于 739cm^{-1} 和 851cm^{-1} ^[7], 形成配合物后分别位移至 $\sim 726\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 844\text{cm}^{-1}$ 处; phen 的环伸缩振动峰 1561cm^{-1} , 形成配合物后位移至 $\sim 1525\text{cm}^{-1}$, 这些信息表明 phen 与希土离子是配位的。

配合物中 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 位于 $\sim 1640\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 则位于 $\sim 1380\text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu \approx 260\text{cm}^{-1}$, 而在 $\text{CCl}_2\text{HCOONa}$ 中 $\Delta\nu$ 为 240cm^{-1} ^[8], 因此从配合物的 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 位移方向及 $\Delta\nu$ 大小并与 $\text{CCl}_2\text{HCOONa}$ 的有关值比较可以判断有单齿配位的 $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ ^[9]。而 $\sim 1395\text{cm}^{-1}$ 的肩峰以及 $\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 的宽峰并结合电导测定推知有一个 $\text{CCl}_2\text{HCOO}^-$ 未参与配位。

在 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰(δ_{OH} 峰因 $1600 \sim 1700\text{cm}^{-1} \nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 宽而强峰难以识别)表明配合物中含有水或乙醇分子, 与元素分析结果一致。

在 Pr、Nd 配合物的红外谱图中还显示 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的特征吸收峰, $\nu_{\text{C-O}}$ 出现在 $1058\text{cm}^{-1}(\text{Pr})$ 、 $1057\text{cm}^{-1}(\text{Nd})$ 弱峰; 在 $1408\text{cm}^{-1}(\text{Pr})$ 、 $1409\text{cm}^{-1}(\text{Nd})$ 处的中等强度的吸收峰为乙醇的 $\nu_{\text{C-H}}$ 面内弯曲振动吸收峰。而在 Gd、Tb、Er 和 Yb 的配合物谱图中均未出现上述二个吸收峰, 表明 Pr、Nd 配合物确实含有乙醇分子。这种推断亦得到晶体结构测定的证实, 在 $[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{phen} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ 中^[10] 的红外光谱图上, 亦有上述二个吸收峰。

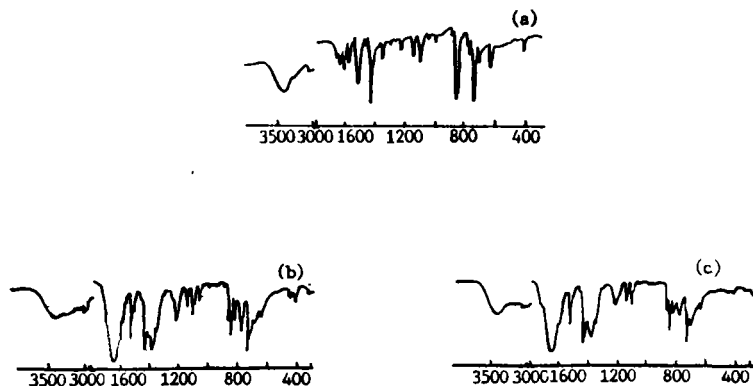


图 1 (a) $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Pr}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (c) $\text{Yb}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 红外光谱图

Fig.1 IR absorption spectra of (a) $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Pr}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (c) $\text{Yb}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

三.紫外光谱分析 配体和配合物的紫外光谱在乙醇中测定, 使用岛津 UV-210A 紫外可见分光光度计。Pr、Nd 配合物的紫外谱图相似; Gd、Tb、Er 和 Yb 配合物的紫外光谱图亦相似。配合物的紫外光谱主要体现配体的性质。邻菲罗啉环 $n \rightarrow \pi^*$ 与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁引起的紫外吸收峰(200.0nm、230.0nm、263.6nm 和 323.2nm)除了 200.0nm 处的吸收峰蓝移 0.4~2nm 外(轻稀土较重稀土蓝移程度大), 其余吸收峰位移不大(在配合物中 323.2nm 处无吸收峰)。Pr、Nd 配合物的 UV 谱在 224.4nm (Pr) 和 223.4nm (Nd) 处新出现一个吸收峰。从配合物的 UV 谱图看出, 形成配合物后 phen 环的共轭程度稍减弱, 但减弱程度较小。

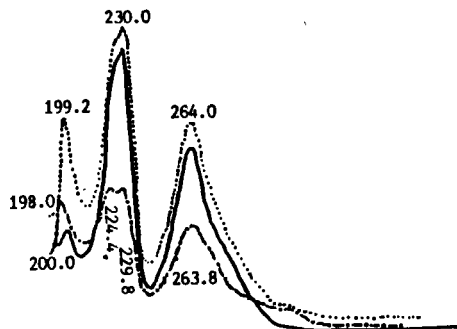


图 2 $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}(-)$, $\text{Pr}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(- - - -)$ 和 $\text{Tb}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\cdots)$ 紫外光谱图

Fig.2 UV spectra of $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}(-)$, $\text{Pr}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(- - - -)$ and $\text{Tb}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\cdots)$

四.差热-热重分析 热分析使用理学 8150 型 DTA-TG 仪在空气气氛中进行, 以 Al_2O_3 为参比物, 升温速度为 $10^\circ\text{C} / \text{min}$, 研究范围为室温至 800°C 。配合物的热谱图相似。配合物的热

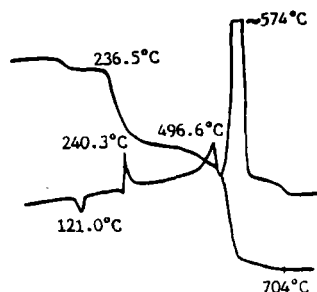
分解方式如下: 100℃~150℃脱水或脱去乙醇分子, DTA 谱上有一吸热峰, 从配合物脱水、脱醇温度较高可以推断水、乙醇分子是配位的; 从 240℃~300℃, 脱去一份 phen, 在未完全脱光 phen 的同时开始脱 $\text{CCl}_2\text{HCOO}^-$, 致使热分解过程复杂化; 300℃~550℃继续脱去 $\text{CCl}_2\text{HCOO}^-$, 而另一份 phen 也同时脱去, 这一温区失重缓慢; 550℃~600℃又有较大失重, 至~700℃配合物转变为 LnOCl 或 Ln_2O_3 , DTA 谱上~570℃有一猛烈放热峰。Pr、Nd、Er 配合物到 800℃残留物为 LnOCl ; Gd、Tb 配合物为 Ln_2O_3 ; Yb 配合物主要为 Yb_2O_3 并有少量 YbOCl 。以 X4 型显微熔点仪测定未找到熔点; 从热分析知, 配合物的热分解温度分别为: 240.9℃ (Pr)、232.7℃ (Nd)、224.3℃ (Gd)、222.8℃ (Tb)、236.5℃ (Er) 和 243.1℃ (Yb)。

表2 配合物热分析信息

Table 2 Thermal Analytical Information of the Complexes

contents items complexes	TG curves				DTA curves	
	loss H_2O or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		last residuum		endo- thermic peaks (℃)	exo- thermic peaks (℃)
	temp. range (℃)	% loss mass	resi- duum	% resi- duum		
$\text{Pr}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100.8– 116.9	5.75 (6.48)*	PrOCl	20.46 (20.26)	117.6	245.8, 464.1, ~ 533, 638.2
$\text{Nd}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	109.1– 124.3	6.75 (6.48)	NdOCl	20.57 (20.54)	101.5	233.6, 462.1, ~ 524, 625.8
$\text{Gd}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	121.3– 142.9	3.68 (3.84)	Gd_2O_3	19.01 (19.33)	120.8	229.2, 486.2, ~ 570
$\text{Tb}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120.5– 146.8	3.52 (3.84)	Tb_2O_3	20.0 (19.48)	117.9	223.2, 491.1, ~ 581, 630.6
$\text{Er}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	114.7– 127.8	3.68 (3.80)	ErOCl	24.00 (23.08)	121.0	240.3, 494.6, ~ 574
$\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	106.5– 118.1	3.73 (3.78)	Yb_2O_3	21.99 (20.67)	112.8	250.5, 494.6, ~ 570

* $\text{L} = \text{CCl}_2\text{COO}^-$; data in brackets are calcd.

图3 $\text{Er}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA-TG 谱Fig.3 DTA-TG curve of $\text{Er}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

参 考 文 献

- [1] Sing, M., Bhutra, M.P. et al., *Bull. Chem. Sol. Japan*, **51**(4), 1241(1978).
[2] 熊为森、吴淑荣、孟 艳, 化学学报, **45**, 426(1987).
[3] Spacu, P., Antonescu, E., *Rev. Roum. Chim.*, **14**, 201(1969); *Z. Chem.*, **7**(4), 163(1967).
[4] 沈富良、韩冬梅等, 杭州大学学报, **14**(2), 198(1987).
[5] Forsberg, J. H., *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 195(1973).
[6] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
[7] 张仲生、吴集贵、邓汝温, 高等学校化学学报, **11**(1), 7(1990).
[8] Spinner, E., *J. Chem. Soc.*, (11), 4217(1964).
[9] Deacon, G. B., Phillips, R. J., *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227(1980).
[10] 毛 龙等, 结构化学, **8**(1), 75(1989).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
MIXED LIGAND COMPLEXES OF RARE EARTH
DICHLOROACETATE WITH 1,10-PHENANTHROLINE

Dong Nan Zhu Longguan

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Six solid ternary coordination compounds of rare earth dichloroacetate with 1,10-phenanthroline were synthesized in aquo-organic solvents. They were characterized by elemental analysis, IR spectra, DTA-TG thermal analysis and UV spectra. The composition of these complexes are $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) and $\text{Ln}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$).

Keywords: rare earth dichloroacetic acid complex 1,10-phenanthroline synthesis