

# 1,5-二苯基-1,3,5-戊三酮( $H_2DBA$ )及邻菲咯啉(phen)、羟基离子( $[OH]^-$ )希土混配配合物的合成及性质研究

刘金霞 杨汝栋\*

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文在乙醇-水溶液中合成了  $H_2DBA$  及 phen、 $[OH]^-$  与希土离子的混配配合物  $Ln(HDBA)_2(OH)(phen) \cdot H_2O$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$ ) 十三个。通过化学分析, 元素分析及电导分析确定了配合物的组成; 研究了配合物的紫外、红外光谱及热行为, 并对可能的配合物结构进行了推测。

关键词: 1,5-二苯基-1,3,5-戊三酮 邻菲咯啉 希土 配合物

$\beta$ 、 $\delta$ -三酮由于其烯醇化程度不同, 可作为二齿或三齿配体与金属离子形成单核或双核配合物。1, 2-二苯基-1, 3, 5-戊三酮 ( $H_2DBA$ ) 是一典型的对称  $\beta$ 、 $\delta$ -三酮, 它与过渡金属离子的配位作用得到广泛研究, 可与二价或三价离子形成单核、双核配合物和双核吡啶加合物<sup>[1,2]</sup>; 也可与铀系  $UO_2^{2+}$  形成单核配合物<sup>[3]</sup> 和  $UO_2^{2+}$  与过渡金属的杂双核配合物<sup>[1]</sup>。然而迄今为止,  $H_2DBA$  与希土离子的作用却仅见于一篇快报<sup>[4]</sup>, Olivares 以  $H_2DBA$  的一钠盐与希土硝酸盐在乙醇-水溶液中合成了  $Ln^{3+}: HDBA^- = 1:3$  的配合物  $Ln(HDBA)_3$ , 发现与  $\beta$ -二酮类希土配合物不同, 该三酮配合物是无水的, 并指出这是由于配体  $H_2DBA$  中存在着体积较大的末端苯基的位阻效应所致。

基于这一事实, 可以设想, 在  $Ln(HDBA)_3$  的基础上再增加中性配体来形成三元配合物是有困难的; 但是如果把  $Ln^{3+}$  与  $HDBA^-$  的配比变成  $1:2$  则无疑是可减少位阻而留出空间, 此时中性配体及小阴离子或许就可参与配位, 形成混配配合物。本文正是基于这一分析设想, 研究了在乙醇-水介质中, 中性配体邻菲咯啉存在下,  $Ln^{3+}: HDBA^- = 1:2$  时希土离子 ( $La, Pr, Nd, Sm-Yb, Y$ ) 的配位情况, 制备了固态配合物, 通过性质研究和组成分析, 确定其组成为  $Ln(HDBA)_2(OH)(phen) \cdot H_2O$ , 研究了它们的光谱性质和热稳定性。

## 实 验 部 分

### 一. 仪器、试剂和分析方法

1106 型元素分析仪, DDS-11A 型电导率仪, CA-02 型微量水份测定仪, UV-730 分光光度计, NICOLET-5DX 红外光谱仪 (KBr 压片), PCT-2 差热天平。

$H_2DBA$  按文献<sup>[5]</sup> 合成, 其熔点和元素分析与文献值一致。  $LnCl_3$  用少量  $6mol \cdot l^{-1} HCl$

本文于1992年1月21日收到。

本课题系国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

加热溶解  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (99.99%) 制得。phen · H<sub>2</sub>O 及其他试剂为分析纯。

配合物中的希土含量是将一定量的配合物用少量 1 : 1 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 加热分解, 蒸发近干, 加水稀释, 调 pH 值 5-6, 在六次甲基四胺缓冲溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定而得。

水分子数 n 可定量称取 10-20mg 配合物于小瓷坩埚中, 由微量水份测定仪测得。C、H、N 元素分析按常规法测定。

## 二. 配合物的合成

将 1mmol  $\text{LnCl}_3$  水溶液加热浓缩至微干, 用 10ml 95% 乙醇溶解并转入 100ml 锥形瓶中, 搅拌下将 5ml 1mmol phen 乙醇液滴入其中, 几分钟后有白色沉淀析出<sup>[6]</sup>, 搅拌 2 小时。取 2mmol H<sub>2</sub>DBA 固体用 15ml 95% 乙醇加热溶解, 再与等摩尔的 NaOH 水溶液混合, 然后将此溶液滴入到  $\text{LnCl}_3$ -phen 体系中, 则沉淀立即转为鲜黄色, 继续搅拌反应 5-6 小时后抽滤分离, 用 1 : 1 乙醇-水混合液洗至无 Cl<sup>-</sup> 为止。最后用乙醚洗 2-3 次, 得鲜黄色粉末, 产品在 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上真空干燥至恒重, 产率在 75% 以上。

# 结果与讨论

## 一. 配合物的合成、组成及物理性质

氯化希土与邻菲咯啉作用, 条件稍有变化, 所得产物组成也不同<sup>[6]</sup>。我们将 phen · H<sub>2</sub>O 乙醇液滴入  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  乙醇液中,  $\text{LnCl}_3$  相对 phen 是过量的, 形成的白色沉淀可能是  $\text{LnCl}_3(\text{phen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup>。不改变反应物用量, 当溶液较稀时, 此沉淀往往不出现, 向此溶液中滴入 NaHDBA 液, 立即出现鲜黄色沉淀, 经同样的后处理, 也得到组成为  $\text{Ln}(\text{HDBA})_2(\text{OH})(\text{phen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  的混配配合物。向白色沉淀中再加入水, 沉淀因离解而表现为溶解<sup>[6]</sup>, 而 NaHDBA 体系介质是乙醇-水混合物 (体积比近 1 : 2), 由此, 我们推想反应过程为: 当含 NaHDBA 的乙醇-水溶液滴入  $\text{LnCl}_3$ +phen 体系后, 白色沉淀在离解、溶解的同时与 HDBA<sup>-</sup> 配位, 形成鲜黄色沉淀, 经分离提到组成单一的化合物。

配合物的元素分析、水分子数 n 及在二甲基亚砷中的摩尔电导值 (浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 列于表 1。从表中可推断出配合物的组成为  $\text{Ln}(\text{HDBA})_2(\text{OH})(\text{phen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

表 1 配合物的元素分析结果及摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis Data and Molar Conductance of Complexes

| complex                                             | C%     |       | H%     |       | N%     |       | RE%    |       | mole<br>of H <sub>2</sub> O<br>n | molar<br>conductance<br>(S · cm <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                                                     | calcd. | found | calcd. | found | calcd. | found | calcd. | found |                                  |                                                                    |
| La(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 62.45  | 62.91 | 4.22   | 3.71  | 3.17   | 3.67  | 15.70  | 15.45 | 1.02                             | 3.5                                                                |
| Pr(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 62.31  | 62.13 | 4.21   | 3.58  | 3.16   | 3.54  | 15.89  | 15.43 | 1.05                             | 6.3                                                                |
| Nd(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 62.08  | 62.24 | 4.19   | 3.57  | 3.15   | 3.53  | 16.20  | 16.13 | 0.98                             | 5.2                                                                |
| Sm(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 61.65  | 61.65 | 4.16   | 4.13  | 3.13   | 3.12  | 16.78  | 16.78 | 1.00                             | 4.5                                                                |
| Eu(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 61.54  | 61.79 | 4.15   | 3.64  | 3.12   | 3.60  | 16.93  | 17.08 | 1.01                             | 7.4                                                                |
| Gd(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 61.18  | 61.35 | 4.13   | 3.85  | 3.10   | 2.98  | 17.42  | 17.01 | 1.03                             | 2.7                                                                |
| Tb(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 61.07  | 61.27 | 4.12   | 3.63  | 3.10   | 3.48  | 17.56  | 17.20 | 0.97                             | 1.9                                                                |
| Dy(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 60.83  | 60.27 | 4.11   | 4.82  | 3.08   | 3.61  | 17.89  | 18.13 | 0.95                             | 2.8                                                                |
| Ho(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 60.66  | 60.76 | 4.10   | 3.52  | 3.08   | 3.59  | 18.11  | 18.18 | 1.06                             | 3.9                                                                |
| Er(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 60.51  | 60.58 | 4.08   | 3.50  | 3.07   | 3.50  | 18.32  | 18.76 | 0.96                             | 5.4                                                                |
| Tm(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 60.40  | 60.23 | 4.08   | 4.44  | 3.06   | 3.18  | 18.46  | 18.06 | 0.95                             | 8.9                                                                |
| Yb(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O | 60.13  | 59.86 | 4.06   | 3.50  | 3.05   | 3.54  | 18.83  | 18.45 | 1.02                             | 7.2                                                                |
| Y(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) · H <sub>2</sub> O  | 66.19  | 66.17 | 4.47   | 3.98  | 3.36   | 4.11  | 10.65  | 10.71 | 1.01                             | 6.5                                                                |

取少许配合物用  $\text{HNO}_3$  溶解, 加入  $\text{AgNO}_3$  溶液无沉淀生成, 证明配合物中无氯离子存在, 同时也检测不出  $\text{Na}^+$ , 由此说明配合物组成中电中性平衡小阴离子是羟基负离子而非氯离子。对比实验还证明, 在合成配合物时用  $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  替代  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  乙醇液, 所得固态配合物组成不变, 平衡小阴离子仍是羟基负离子 (因在合成过程中, 并未加入多余的  $\text{NaOH}$ , 配合物组成中的  $\text{OH}^-$  乃由溶液平衡、电中性原则要求及配位能力强弱综合所致, 为以示区别, 将其称为羟基负离子, 并表示为  $[\text{OH}]^-$ <sup>(9)</sup>)。另外, 保持  $\text{Ln}^{3+} : \text{HDBA}^- = 1 : 2$  配比不变, 使邻菲咯啉过量, 所得配合物组成仍为  $\text{Ln}(\text{HDBA})_2(\text{OH})(\text{phen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。所以, 多种实验证明, 我们合成的这类配合物组成固定, 为一纯化合物。

配合物均为鲜黄色疏松粉末, 易溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砜, 微溶于氯仿、乙醇、丙酮, 不溶于水、乙醚。在二甲基亚砜中, 它们的摩尔电导皆小于  $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明配合物均为非电解质, 在二甲基亚砜中以中性分子形式存在<sup>(7)</sup>。

## 二. 紫外光谱

以二甲基甲酰胺作溶剂, 测定了混合配体和配合物的紫外吸收 (见表 2)。

表 2 自由配体与配合物的紫外吸收

Table 2 UV Spectra of Ligand and Its Complexes

| compound                                            | absorption band (nm) |       | compound                                            | absorption band (nm) |                                                     |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------|----------------------|-------|-----------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H <sub>2</sub> DBA                                  | 241.0                | 380.0 | Eu(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) • H <sub>2</sub> O | 271.5                | 294.0                                               | 325.0 | 399.5 |       |       |
| phen • H <sub>2</sub> O                             | 291.0                | 324.0 | Er(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) • H <sub>2</sub> O | 270.0                | 293.5                                               | 324.0 | 398.0 |       |       |
| Pr(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) • H <sub>2</sub> O | 262.0                | 288.0 | 322.5                                               | 394.0                | Tm(HDBA) <sub>2</sub> (OH)(phen) • H <sub>2</sub> O | 271.0 | 292.5 | 326.0 | 396.0 |

从表 2 可以看出, 配合物的吸收峰位置大致相同, 说明配合物的结构相似。以  $\text{Er}(\text{HDBA})_2(\text{OH})(\text{phen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  为例,  $\text{H}_2\text{DBA}$  有二个吸收峰 (241.0, 380.0nm), 当其与稀土离子形成配合物后, 吸收分别红移到 270.0nm 和 398.0nm, 说明二者配位后产生了更大的  $\pi$  键共轭体系, 从而使共轭效应增大, 红移明显。phen 的二个吸收峰 (291.0, 324.0nm), 在配合物的紫外吸收中依然存在 (293.5, 324.5nm), 稍有红移, 强度减小。因此, 可认为  $\text{H}_2\text{DBA}$ 、phen 与稀土离子之间确有键合作用, 且稀土离子对 phen 的存在状态影响不大, 而对  $\text{H}_2\text{DBA}$  的存在状态影响则较大。

## 三. 红外光谱

将自由配体及配合物的红外吸收光谱数据列于表 3 中。

表 3 配体和配合物的红外吸收数据

Table 3 IR Spectra Data of Ligand and Complexes

| approx. assign.           | $\text{H}_2\text{DBA}$ | $\text{NaHDBA}$ | $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | La     | Pr     | Eu     | Er     | Tm     |
|---------------------------|------------------------|-----------------|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\nu_{[\text{OH}]}$       |                        |                 |                                        | 3734.0 | 3600.0 | 3664.0 | 3669.0 | 3742.0 |
| $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ |                        | 3493.7          | 3433.0                                 | 3496.0 | 3500.8 | 3500.8 | 3486.7 | 3496.0 |
| $\nu_{\text{CO}}$         | 1714.8                 | 1679.7          |                                        | 1686.7 | 1679.7 | 1686.0 | 1686.7 | 1686.0 |
|                           | 1602.3                 | 1602.3          |                                        | 1588.3 | 1588.3 | 1588.3 | 1588.0 | 1588.0 |
| $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ |                        |                 | 1644.0                                 | 1623.4 | 1623.0 | 1628.0 | 1623.0 | 1631.4 |
| $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | 1578.0                 | 1574.2          |                                        | 1553.1 | 1553.1 | 1560.2 | 1560.2 | 1560.2 |
|                           | 1469.0                 | 1461.7          |                                        | 1468.7 | 1461.7 | 1468.7 | 1461.7 | 1461.7 |
| $\nu_{\text{phen ring}}$  |                        |                 | 1558.0                                 | 1510.9 | 1518.0 | 1518.0 | 1525.0 | 1525.0 |

从红外光谱数据可以看出,两种配体与其希土配合物的谱图完全不同,说明了它们结构上的差异,但几个配合物的红外光谱都较相似,各峰的差异较小,这体现了镧系元素性质的相似性,与配体 H<sub>2</sub>DBA 和 phen 相比,由配合物的红外光谱图可明显得出以下结论:

1.配体 H<sub>2</sub>DBA 的 2600–3200cm<sup>-1</sup> 宽而弱的烯醇羟基峰在配合物中相对更弱,且 C=O 伸缩振动峰 1714.8、1602.3cm<sup>-1</sup> 在配合物中移到 1588cm<sup>-1</sup> 处,这是配体以烯醇式羟基氧及酮式羰基氧与希土离子螯合所致;1686cm<sup>-1</sup> 处的强吸收可归属为未配位的自由羰基的伸缩振动吸收<sup>(4)</sup>;考虑到配体 H<sub>2</sub>DBA 的酮式–烯醇式互变异构平衡特性,综合以上红外结果,认为配合物中依然存在如图 1 所示的互变异构平衡<sup>(1,3)</sup>。

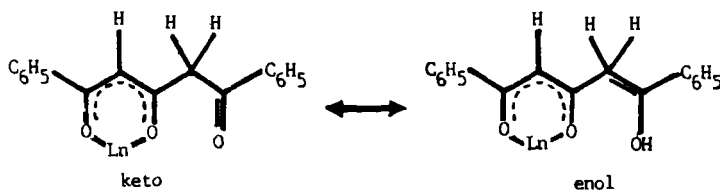


Fig.1

2.配体 phen 中 1644cm<sup>-1</sup> 的–C=N 伸缩振动峰在配合物中红移至 1630cm<sup>-1</sup>, phen 环的特征振动红移至 1525cm<sup>-1</sup>,表明 phen 通过 N 原子与希土离子配位<sup>(8)</sup>。

3.配合物在 440cm<sup>-1</sup> 左右吸收峰为 RE–O 键伸缩振动所致;在高波数区 3500–3700cm<sup>-1</sup> 间的特征尖锐吸收为羟基离子[OH]<sup>-</sup>配位的标志<sup>(9)</sup>;在 3200–3500cm<sup>-1</sup> 间吸收为水中–OH 基的伸缩振动吸收,表明配合物中有水存在。

#### 四.差热–热重分析

配合物的热谱研究表明,所有配合物的热谱图形相似,但与配体相比却有明显差异。配体 H<sub>2</sub>DBA 在 107℃ 出现一尖锐的吸热峰,这是其熔点。随着温度升高至 220℃,化合物开始碳化并分解,出现三个吸热峰,失重显著,500℃ 以后失重与差热均达到恒定。配体 phen · H<sub>2</sub>O 受热时,在 113℃ 左右首先失去其结晶水,随温度升高,出现两个吸热峰,失重显著,450℃ 以后重量和热量趋于恒定。配合物在 80℃ 左右有弱的吸热峰,同时热重曲线反映出失重,这是配合物失去其所含结晶水的过程;随失重进行,配合物在 310℃ 和 490℃ 附近有强的放热、吸热峰各一个,这是配合物分解、氧化的结果,至 650℃ 左右重量和热量趋于恒定,配合物的分解和氧化终止,最终产物为希土氧化物。以上研究表明,配合物开始分解的温度均比配体为高,其热稳定性比配体有所增加;配合物热谱图形状相似,配合物的组成与结构均相同。

综上,从电中性原则和组成测定结果,确定我们合成的配合物组成为

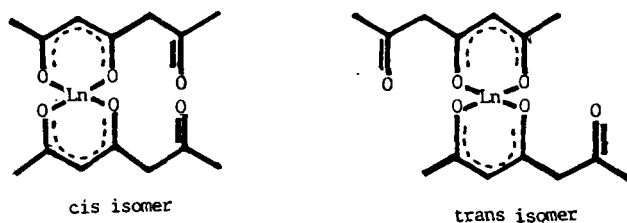


Fig.2

$\text{Ln}(\text{HDBA})_2(\text{OH})(\text{phen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 由 IR 及 UV 结果得知希土离子与配体键合配位, 参阅文献, 可对配合物结构做一些推测。

由文献<sup>[1,2,3]</sup>知, 对称三酮单核配合物存在方式有顺式和反式异构体之分(图 2)。二者的区别在于顺式异构体可再与金属离子配位形成双核配合物, 而反式则不可。 $\text{Cu}(\text{HDAA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[2]</sup> ( $\text{H}_2\text{DAA}$  为 2,4,6-庚三酮)、 $\text{Pd}(\text{HDBA})_2$ <sup>[1]</sup> 等无位阻较大集团配位的对称三酮单核配合物, 反式异构体较为有利。 $\text{UO}_2(\text{HDBA})_2(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  结构已经 X-ray 单晶衍射解析, 只有一分子  $\text{CH}_3\text{OH}$  配位, 铀原子呈对其最为有利的 t 配位五角双锥构型, 文献作者分析认为, 配位  $\text{CH}_3\text{OH}$  的位阻效应导致这一配合物呈顺式异构体型(图 3)。

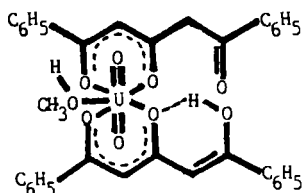


Fig. 3

我们的配合物无单晶数据, 也未继续做是否在此基础上可进一步形成双核的实验, 但我们觉得它与  $\text{UO}_2(\text{HDBA})_2(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  配合物情况较为类似, 所以做如下推测: 两个

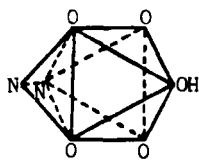


Fig. 4

$\text{H}_2\text{DBA}$  作为二齿氧配体与希土离子配位; 邻菲咯啉以两个 N 原子配位, 并且由于其位阻大, 导致配合物呈顺式异构体型; 羟基离子  $[\text{OH}]^-$  由于电中性要求及配位能力较强, 与希土离子配位, 水分子由于位阻关系未能配位, 这样使希土离子配位数为 7, 希土离子最理想的配位多面体可能为单帽八面体(图 4)。

### 参 考 文 献

- [1] Lintvedt, R.L., Ahmad, N., *Inorg. Chem.*, **21**, 2356(1982).
- [2] Casellato, U., *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 93(1973).
- [3] Lintvedt, R.L., Heeg, M.J., Ahmad, N., Glick, M.D., *Inorg. Chem.*, **21**, 2350(1982).
- [4] Olivares, R.C., Real, S., *Inorg. Chim. Acta*, **94**, L<sub>1-2</sub> (1984).
- [5] Miles, M.L., Harris, T.M., Hauser, C.R., *J. Org. Chem.*, **30**, 1007(1965).
- [6] Hart, F.A., Laming, F.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 579(1964).
- [7] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [8] 杨鲁勤、杨汝栋、董文基, 兰州大学学报, **25**(3), 56(1989).
- [9] 中本一雄, 无机和配位化合物的红外及拉曼光谱, 化学工业出版社, 北京, 113 页, 234 页(1986).

**STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
THE SOLID COMPLEX COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS  
WITH 1,5-DIPHENYL-1,3,5-PENTANETRIONE,  
1,10-PHENANTHROLINE AND HYDROXIDION**

Liu Jinxia      Yang Rudong

*(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)*

Thirteen mixed ligand coordination compounds were synthesized by the reaction of lanthanide ions (Ⅲ) (La, Pr, Nd, Sm, Eu-Lu) with 1, 5- diphenyl- 1, 3, 5- phentane trione(H<sub>2</sub>DBA), 1,10-phenanthroline(phen) and hydroxidion([OH]<sup>-</sup>) in the ethanol-water solution. The complexes were characterized by elemental analysis, UV, IR spectra and thermal analysis. They can be formulated as Ln(HDBA)<sub>2</sub>(OH)(phen) · H<sub>2</sub>O and the lanthanide ion is seven coordinated.

**Keywords:** 1,5-diphenyl-1,3,5-phentane trione 1,10-phenanthroline rare earth complex