

钍(IV)与水杨醛二胺类双希夫碱配合物的合成与表征

毕彩丰* 范玉华 张家祥
(山东建材学院应用化学系, 济南 250022)

关键词: 硝酸钍 双希夫碱 配合物

过渡及稀土金属离子的希夫碱类配合物已有不少报道, 但锕系离子钍(IV)的双希夫碱类配合物研究未见报道。本文首次在非水介质中合成了硝酸钍与双希夫碱 N, N'-二(邻羟基苯亚甲基)乙二胺和 N, N'-二(邻羟基苯亚甲基)联苯胺的二种配合物, 并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热-热重及摩尔电导等分析手段, 对它们的组成及有关的性质进行了研究。

实验部分

一、仪器与试剂 Perkin-Elmer 240-C 元素分析仪; Nicolet-5DX 型红外光谱仪, KBr 压片; UV-3000 双光束分光光度计; LCT-1 型微量差热天平; DDS-11A 型电导率仪。

Th(NO₃)₄ · 4H₂O(AR), 上海跃龙有色金属有限公司生产。

二、配体的合成⁽¹⁾: N-N'-二(邻羟基苯亚甲基)乙二胺(以 L¹ 表示)和 N, N'-二(邻羟基苯亚甲基)联苯胺(以 L² 表示)分别由水杨醛与乙二胺、联苯胺以 2.0:1.0 的摩尔比在无水乙醇溶液中进行缩合反应而制得。L¹、L² 的化学式分别为: C₁₆H₁₆N₂O₂、C₂₆H₂₀N₂O₂。

三、配合物的合成: 在加热回流的条件下, 将 Th(NO₃)₄ · 4H₂O 的无水乙醇溶液缓慢滴加到配体 L¹ 的无水乙醇溶液中, 或者缓慢滴加到配体 L² 的四氢呋喃溶液中, 立即有黄色或桔红色沉淀生成。继续加热搅拌 3 小时, 趁热抽滤, 洗涤, 得钍-双希夫碱配合物。室温真空干燥、保存。

结果与讨论

一、配合物的组成 配合物中 Th(IV)含量分析是称取适量的配合物用 1:1 HNO₃-HClO₄ 加热分解, 调 pH2.5~3.5, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定。配合物的元素分析数据列于表 1。配合物的化学计量比不同, 其组成为 2Th(NO₃)₄ · 3L¹; Th(NO₃)₄ · L² · H₂O。

收稿日期: 1994-10-05。

* 通讯联系人。

第一作者: 毕彩丰, 男, 38 岁, 副教授。研究方向: 无机合成。

表1 配合物的元素分析数据(%，括号内为计算值)

Table 1 Elementary Analysis Results of the Compounds (%)^a

compound	C	H	N	Th
2Th(NO ₃) ₄ · 3L ¹	32.59(32.66)	2.75(2.72)	11.32(11.11)	26.10(26.29)
Th(NO ₃) ₄ · L ² · H ₂ O	35.33(35.07)	2.43(2.49)	9.52(9.44)	26.36(26.05)

* The data in brackets are calculated values.

二、热分析 两配合物的热分析数据列于表2。由实验结果可知, Th-L¹ 配合物的 DTA 曲线上没有吸收峰, 在 217℃ 前无任何失重, TG 曲线呈平台, 说明该配合物中无水分子或溶剂分子存在。配合物 Th-L² 在 78℃ 出现一个小的吸热峰, 伴有失重, 与失 1 分子水的理论值基本相符。由于失水温度较低, 可认为是结晶水。配合物 Th-L¹ 在 225℃、339℃ 时有两个放热峰, Th-L² 在 328℃ 有一个放热峰, 并伴有明显的失重现象, 为配合物的氧化分解。升温至 700℃ 左右, 分解产物为二氧化钍。所得残重与计算值相符。

表2 配合物的热分析数据

Table 2 DTA-TG Data of the Compounds

compounds	ddehydration(%) ^a	remains ThO ₂ (%) ^a
2Th(NO ₃) ₄ · 3L ¹		225℃, 339℃ ^b , 29.76(29.92)
Th(NO ₃) ₄ · L ² · H ₂ O	78℃ ^a , 1.96(2.02)	328℃ ^b , 30.07(29.65)

* The data in brackets are the calculated values;

a. temperature of the dehydration;

b. temperature of the decomposition step

三、红外光谱分析 配合物的红外光谱与相应的配体不同, 表明形成了新的化合物。配体和配合物的主要红外频率列于表3。从表中数据看出: 配合物中的 C=N 伸缩振动带与相应自由配体中的 $\nu_{C=N}$ 相比较, 蓝移了 21.5~19.8cm⁻¹, 说明配体中 C=N 上的氮原子与 Th(IV) 发生了配位作用, 形成 Th-N 键。两配合物分别在 3403.5 及 3410.1cm⁻¹ 仍存在谱带, 与相应配体的 ν_{O-H} 比较, 分别红移了 70.5 和 46.3cm⁻¹, 说明配体酚羟基中的氧原子参加了配位。同时, 配合物的碳氧伸缩振动带 $\nu_{C=O}$ 和芳环上的 δ_{C-OH} 与相应配体比较都向低波数发生位移, 这也说明配体中的氧原子参加了配位, 形成 Th-O 键。配合物 Th-L² 在 1605cm⁻¹ 处出现了水的 δ_{OH} 振动峰, 且在 140℃ 左右真空加热此配合物 3 小时, 测红外, 它在 3410.1cm⁻¹ 处振动峰强度和位置均有变化, 说明配合物 Th-L² 中有水分子存在, 并表明形成配合物后酚羟基上的 H 没有脱去。这与元素分析及热分析结果一致。另外, 配合物的红外光谱显示出 ν_{NO_3} 的 5 个吸收峰, 表明配合物中有 NO₃⁻ 存在, 这与元素分析结果相吻合。其中 1383cm⁻¹ 的振动峰表明配合物中存在自由的 NO₃⁻, 而配合物 Th-L¹ 的振动峰 1476.0cm⁻¹(ν_1) 和 1280.5cm⁻¹(ν_4) 相差约 195cm⁻¹, 配合物 Th-L² 的振动峰 1476.2cm⁻¹(ν_1) 和 1277.7cm⁻¹(ν_4) 相差约 198cm⁻¹, 说明两配合物内界均有以双齿配位的 NO₃⁻ 存在^(2,3)。

表3 配体和配合物的主要红外光谱数据(cm^{-1})
Table 3 Main Absorption Peak in IR for Ligand and Complexes(cm^{-1})

compounds	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C-OH}}$	ν_{NO_2}
L^1	1634.0	3474.0	1246.4	1374.0	
$2\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}^1$	1655.5	3403.5	1207.5	1315.1	1476.0 1383.6 1280.5 1035.0 767.5
L^2	1618.3	3456.4	1188.0	1281.5	
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1638.1	3410.1	1149.9	1245.5	1476.2 1382.6 1277.7 1021.8 761.2

四、紫外光谱分析 紫外光谱是在二甲亚砜中测定的。数据列于表4。配合物和相应配体的紫外吸收光谱很相似,说明配合物的紫外吸收主要是由配体所决定的。与相应的配体比较,配合物的两吸收峰均有移动,且摩尔吸光系数改变较大,这是参与配位作用的结果。

表4 配体和配合物的UV数据
Table 4 UV Spectra for Ligands and Complexes

compounds	λ_{max1}	$\epsilon_1 \times 10^{-4}$	λ_{max2}	$\epsilon_2 \times 10^{-4}$
	(nm)	($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	(nm)	($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
L^1	264	3.77	315	1.81
$2\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}^1$	261	2.79	325	1.36
L^2	280	1.38	370	3.43
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	282	1.27	374	3.17

五、配合物的溶解性及摩尔电导 二种配合物的溶解性相似,易溶于吡啶和二甲亚砜;微溶于苯、丙酮;不溶于乙醚、乙醇、四氢呋喃、冰醋酸及水。25℃在二甲亚砜中测得 Th-L^1 及 Th-L^2 配合物的摩尔电导分别为 269 、 $144 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,可认为配合物 Th-L^1 为 $1:4$ 型电解质,即配合物外界有 4 个 NO_3^- ,另 4 个 NO_3^- 参加了配位。而配合物 Th-L^2 为 $1:2$ 型电解质⁽⁴⁾,表明有两个 NO_3^- 在配合物的内界,二个 NO_3^- 在外界,这与红外光谱分析结果一致。

综上所述,配合物的结构式可推定为: $[\text{Th}_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_4] (\text{NO}_3)_4$ 、 $[\text{ThL}^2(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

参 考 文 献

- [1] 毕彩丰、范玉华、应用化学, 10(4), 104(1993).
- [2] 藏 焰、王德粉、王国雄, 无机化学学报, 3, 66(1987).
- [3] 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, 北京, 化学工业出版社, 1986, 10.
- [4] 陈礼勤、徐济德、倪诗圣, 高等学校化学学报, 12(4), 445(1991).

**SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF THORIUM(IV)
COMPLEXES OF BIS-SCHIFF BASES
FROM SALICYLALDEHYDE AND SOME DIAMINES**

Bi Caifeng Fan Yuhua Zhang Jiexiang

(Department of Applied Chemistry, Shandong Institute of Building Materials, Jinan 250022)

Two new solid complexes of thorium nitrate with bis-Schiff bases salicylidene ethylenediamine(L¹) and salicylidene benzidine(L²) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, TG-DTA and molar conductance analysis. The compositions of the complexes were confirmed to be $[\text{Th}_2\text{L}_3^1(\text{NO}_3)_4] (\text{NO}_3)_4$ and $[\text{ThL}^2(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Keywords: thorium nitrate bis-Schiff base complex