

研究简报

[Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄] 双金属离子对配合物的 合成及其结构表征

傅清红^{1*} 吴立新² 张广仁¹ 孙春亭²

(¹解放军后勤工程学院基础化学教研室, 重庆 630042)

(²吉林大学分子光谱与分子结构开放实验室, 长春 130023)

本文报道了双金属离子对配合物[Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄](dtc, N,N-二乙氨基二硫代甲酸根)的合成, 并用四圆 X-射线衍射仪测定了配合物的晶体结构, 同时对配合物的性质进行了较为详细的报道。

关键词: 钼 铒 N,N-二乙氨基二硫代甲酸根 配合物 结构

过渡金属与含有机硫的配体形成的配合物, 已有了较广泛的研究。近年来有关希土与这类配体的配合物也有一些报道^[1,2]。在此基础上, 我们设计合成了钼、铒具有相同配位环境的双金属离子对配合物[Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄], 以期在同一配合物中比较二者在结构、成键规律、性质等方面的不同。众所周知, 钼与有机硫的配合物是油品极好的极压抗磨添加剂, 国外对于希土配合物作为添加剂的性能也有所报道, 因此希望通过本项研究, 为评估希土有机硫配合物作为油品添加剂的可行性打下基础。

实 验 部 分

一. 试剂的精制和配合物的制备

配合物[Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄]的合成方法同我们报道的[Mo(dtc)₄][Nd(dtc)₄]^[3], 其元素分析结果如下:

计算值(%): C 33.14、H 5.57、N 7.73、Mo 6.62、Er 11.54;

测定值(%): C 33.18、H 5.55、N 7.37、Mo 6.51、Er 11.60

二. 仪器和测试方法

元素分析采用 PE-240 C 型自动分析仪, 希土含量用 EDTA 滴定, 钼含量用原子吸收法来测定; 红外光谱用德国 Bruker IFS 66 V 型红外光谱仪, KBr 压片; 热分析采用 DELTA 系列热

* 收稿日期: 1995-06-05。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 傅清红, 女, 31岁, 博士; 研究方向为希土金属有机化学。

分析仪, 氮气保护, 升温速度 20 /分; 电导率用 DDS-12 A 型数字电导仪, DMF 作溶剂, 室温; 吸收光谱用岛津 UV-3100 紫外可见分光光度计, 无水甲醇作溶剂。

三. 结构测定

选取 0.20 mm × 0.20 mm × 0.20 mm 的单晶, 采用 Nicolet R₃ 型 X 光四圆衍射仪, 石墨单色器, MoK α 辐射 ($\lambda = 7.1069$ nm), 在 $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内共收集 12000 个独立反射点, 其中 $> 2.5 \sigma(I)$ 的可观测的反射点 7302 个。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数为: $a = 1.1487$ nm, $b = 1.5255$ nm, $c = 1.8600$ nm; $\alpha = 96.92^\circ$; $\beta = 94.65^\circ$; $\gamma = 93.06^\circ$; $V = 3.2185$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.495$ g/cm³。配合物的晶体结构见图 1。

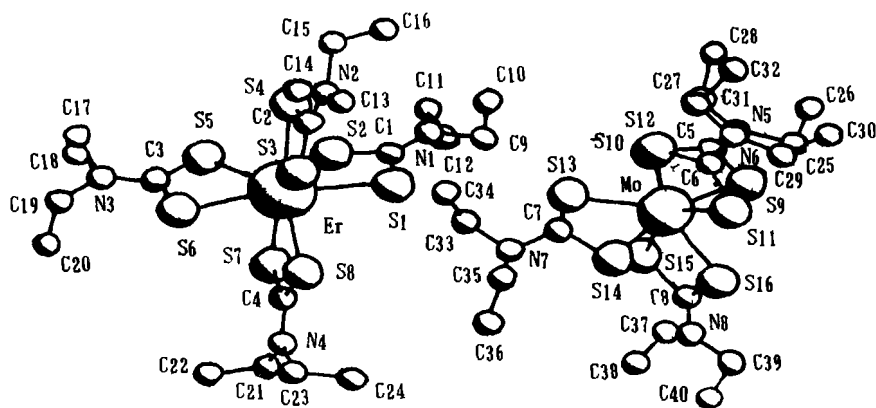


图1 配合物[Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄]的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of complex [Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄]

结 果 与 讨 论

一. 结构描述

配合物[Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄]是由正离子[Mo(dtc)₄]⁺和负离子[Er(dtc)₄]⁻组成的离子型化合物, 正负离子之间靠静电引力结合。结构分析指出, 配合物中的正负配离子也都是八配位的, 即 Mo 和 Er 中心原子分别由四个 dtc 的八个硫原子与之配位, 各自构成扭曲的十二面体 MoS₈、ErS₈ 的几何构型。由结构测定得到的数据, 计算出在配合物中, Er-S 键的平均键长与 Mo-S 键的平均键长之差接近于 Mo⁵⁺ 和 Er³⁺ 离子半径差。另外, 在配正离子中 S₂C-N 键的平均键长为 0.1338 nm, 而配负离子中该键的平均键长为 0.1355 nm, 二者均介于 C-N 单键键长 (0.147 nm) 和 C=N 双键键长 (0.130 nm)^[4] 之间, 且更接近于 C=N 双键键长, 说明配体参加双齿螯合配位形成四元环后, 由于电子离域使 S₂C-N 键具有很大程度的双键性质。同时配正离子中该键的双键性质比配负离子中的更强, 这一方面是因为五价钼的离子半径比三价钪的要小, 价态要高, 导致前者的配位能力比后者强; 另一方面是因为五价钼所在的配离子带一个正电荷, 增加了电子的离域程度, 使得其中的 S₂C-N 键具有更强的双键性质。在晶胞中, 正离子和负离子是交替排列的, 呈中心对称, 每个晶胞中有两个配合物分子。

二. 配合物的红外光谱

参考配体 $\text{Na}(\text{dtc})$ 和两种中间体 $[\text{Mo}(\text{dtc})_4]\text{Cl}$ 、 $\text{Na}[\text{Er}(\text{dtc})_4]$ 的红外光谱, 我们对离子对配合物的红外光谱进行了归属, 结果见下:

	$\text{S}_2\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CS}\backslash - 2(\text{asy.})$	$\text{CS}_2(\text{asy.})$	$\text{CS}_2(\text{sy.})$	$\text{CS}_2(\text{b.})$	Mo-S	Er-S
$[\text{Mo}(\text{dtc})_4]^+$	1519	1276	1150	1000(\text{sh.})	578	357	—
$[\text{Er}(\text{dtc})_4]^-$	1485	1262	1132	1012	578	—	349(\text{sh.})

正如结构分析中讨论的那样, 由于配正离子中电子离域程度超过配负离子, 使得配正离子中的 $\text{S}_2\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动、 CS_2 反对称伸缩振动、 CS_2 对称伸缩振动比配负离子中相应的键的振动吸收出现在更高的波数。另外, Mo-S 键的伸缩振动比 Er-S 键在更高的波数, 这一方面是因为钼的原子量比铒小, 另一方面是因为钼离子与硫之间的配位作用比铒离子与硫之间强的缘故。

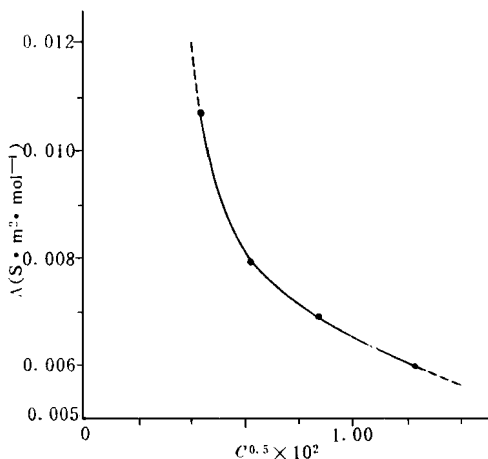
三. 配合物的热性质

游离配体 $\text{Na}(\text{dtc})$ 在氮气气氛中于 82 吸热熔化, 在 98 再次吸热并一次分解完全。而配合物 $[\text{Mo}(\text{dtc})_4][\text{Er}(\text{dtc})_4]$ 没有熔点, 温度达 210 开始吸热并分解, 于 315–325 和 355–365 吸热再分解, 总失重率为 72.4%, 由此可以说明离子对配合物较游离配体有着更高的热稳定性。

四. 配合物的摩尔电导率

我们测得了不同浓度下配合物的摩尔电导, 结果见下:

浓度 $C(\times 10^4, \text{mol/L})$	1.518	0.759	0.380	0.190
摩尔电导 $\Lambda(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	0.00604	0.00688	0.00792	0.0107



将 Λ 与 $C^{0.5}$ 作图, 见图2。由该图可以看出, 离子对配合物是弱电解质^[5], 因此在测定的溶液浓度范围内, 溶液中的配合物大多数以离子缔合对的形式存在。

五. 紫外可见光谱

离子对配合物的紫外可见吸收体现了 DTC 类配合物的典型特征, 259 nm 和 270 nm (sh.) 的吸收是配体内部的 $\pi\text{-}\pi^*$ 、 $n\text{-}\pi^*$ 电子跃迁造成的, 395、450、525、625 和 710 nm 的吸收峰是 Mo-DTC 类配合物的典型特征^[6]。在 655 nm 出现的较弱的肩峰, 与 ErCl_3 类似, 认为是 $\text{Er}(\text{ })$ 离子的 $f\text{-}f^*$ 跃迁吸收。

图2 配合物的 $\Lambda\text{-}C^{0.5}$ 曲线

Fig. 2 Relation between molar conductance (Λ) and square root of concentration ($C^{0.5}$)

参 考 文 献

- [1] Brown D., *J. Chem. Soc.*, 786(1970).
[2] Mario Ciampolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 379(1977).
[3] 傅清红、曲相邦, 后勤工程学院学报, **9**(4), 7, (1993).
[4] G. H. 艾尔沃德, T. J. V. 芬德利编, 周怀宁译, SI 化学数据表, 高等教育出版社, 94页, (1985).
[5] 傅献彩、陈瑞华, 物理化学(下), 人民教育出版社, 19页, 1980.
[6] Doris A. Smith, *Inorg. Chem.*, **21**, 3825(1982).

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIMETALLIC, ION-PAIR COMPLEX [Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄]

Fu Qinghong¹ Wu Lixin² Zhang Guangren¹ Sun Chunting²

(¹Chemistry Division, Logistical Engineering University, Chongqing 630042)

(²Open Laboratory of Molecular Spectrum and Structure, Jilin University, Changchun 130023)

A bimetallic, ion-pair complex [Mo(dtc)₄][Er(dtc)₄] (dtc, N,N-diethyl dithiocarbamate) was synthesized here. Its crystal structure and some properties were also reported.

Keywords: molybdenum erbium dtc complex structure