

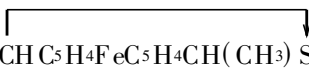
希土环状二茂铁基亚砷配合物研究

孙元洪* 潘国卿 刘景心

(内蒙古大学化学系, 呼和浩特 010021)

在丙酮介质中合成了希土与 1, 1'-二乙基- α, α' -硫代二茂铁-S-氧化物(L)的配合物 $\text{LnL}_3 \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln= La-Lu, Y, 仅 Pm 除外), 通过元素分析、热谱、X 射线粉末衍射图、红外光谱、X 光光电子能谱和摩尔电导表征了配合物并且对配合物的光谱性质进行了讨论。

关键词: 希土配合物 X 光光电子能谱
1, 1'-二乙基- α, α' -硫代二茂铁-S-氧化物

希土金属与含二茂铁基配体形成的配合物早有报道, 例如希土的二茂铁基 β -二酮螯合物 (1969)^[1]。但是, 至今对这类配合物仍仅知道含二茂铁基的 β -二酮^[2]、羧酸^[3]、酰胺^[4] 等为数不多的类型。本文首次将环状的 1, 1'-二乙基- α, α' -硫代二茂铁-S-氧化物 (DEFSO),

 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO})$ (L), 作为配体引入配位化学, 合成了它与希土硝酸盐形成的双金属配合物, 并研究了它们的波谱性质。

实 验 部 分

1 仪器与试剂

Perkin Elemer 2400 型元素分析仪; 自动定硫仪; Nicolet 170SX 型和 Nicolet 7199B 型 ($500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) FTIR 谱仪; Perkin Elemer PHI 5300 型 X 光光电子能谱仪, 精密度 $\pm 0.1\text{ eV}$, 污染碳 ($\text{C}_{1\text{s}} = 284.6\text{ eV}$) 为内标; DT-40 热分析仪; DDS-11 型电导仪和理学 D/max 3B 型 X 射线衍射仪。

希土氧化物纯度大于 99.9%。DEFSO 参考文献^[5,6] 合成, 并在苯中重结晶; 元素分析数据符合化学式; 并经红外光谱 (见表 3) 及质谱鉴定; m. p. 202–203 。

2 配合物的合成

含 0.7 mmol 水合希土硝酸盐的丙酮溶液逐滴加至含 2.1 mmol DEFSO 的丙酮溶液中, 在 30–35 °C 下搅拌 1 至 6 h (从 1 h 增加至 6 h), 陈化过夜, 分离出的固态物以冷丙酮洗涤, 用无水氯化钙干燥至恒重。产品均为黄色, 产率 34%–83%。

收稿日期: 1995-07-11。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 孙元洪, 男, 60 岁, 教授。研究方向: 希土配位化学。

结 果 与 讨 论

1 配合物的化学组成与一般性质

1.1 配合物的元素分析结果(见表 1),其化学组成与化学式 $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相符合。

表 1 配合物 $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的元素分析数据

Table 1 Data^a Elemental Analysis for the Complexes $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

complex	Ln	Fe	C	H	N	S
La	11.35(11.47)	13.83(13.87)	41.31(41.78)	4.20(4.17)	3.68(3.48)	7.80(7.97)
Ce	11.33(11.59)	13.85(13.86)	42.03(41.73)	4.32(4.17)	3.35(3.48)	7.49(7.96)
Pr	11.46(11.62)	13.78(13.85)	41.94(41.71)	4.32(4.17)	3.35(3.47)	7.52(7.95)
Nd	11.61(11.39)	13.81(13.81)	42.12(41.59)	4.41(4.16)	3.27(3.46)	7.77(7.93)
Sm	12.21(12.34)	13.58(13.74)	41.24(41.38)	4.12(4.13)	3.64(3.45)	7.41(7.89)
Eu	12.30(12.45)	13.72(13.73)	41.63(41.33)	4.23(4.13)	3.29(3.44)	7.60(7.88)
Gd	12.63(12.83)	13.68(13.67)	41.34(41.15)	4.17(4.11)	3.30(3.43)	7.59(7.85)
Tb	12.69(12.95)	13.81(13.65)	41.24(41.10)	4.37(4.11)	3.64(3.42)	7.53(7.84)
Dy	13.12(13.20)	13.61(13.61)	41.14(40.97)	4.24(4.09)	3.27(3.41)	7.70(7.81)
Ho	13.28(13.37)	13.52(13.58)	41.36(40.90)	4.20(4.08)	3.27(3.41)	7.72(7.80)
Er	13.26(13.53)	13.49(13.56)	41.24(40.82)	4.16(4.08)	3.20(3.40)	7.52(7.78)
Tm	13.41(13.65)	13.31(13.54)	41.14(40.76)	4.24(4.07)	3.27(3.40)	7.37(7.77)
Yb	13.81(13.84)	13.29(13.49)	40.90(40.63)	4.22(4.06)	3.25(3.38)	7.58(7.75)
Lu	13.97(14.07)	13.34(13.47)	40.96(40.57)	4.23(4.05)	3.49(3.38)	7.62(7.74)
Y	7.54(7.68)	14.34(14.47)	44.00(43.58)	4.49(4.35)	3.86(3.63)	8.26(8.31)

^aFound(calc.)(%)

表 2 典型配合物和配体的 X 射线粉末衍射数据

Table 2 Data of X-Ray Diffraction for the Typical Complexes and Ligand

ligand(L)		$\text{NdL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{TbL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{TmL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$2\theta / ^\circ$	I/I_0	$2\theta / ^\circ$	I/I_0	$2\theta / ^\circ$	I/I_0	$2\theta / ^\circ$	I/I_0
11.72	100	7.10	49	7.14	28	7.10	38
14.48	63	12.34	16	12.40	21	12.38	17
15.48	48	13.52	100	13.58	100	13.58	100
17.20	12	13.92	13	14.00	18	13.98	16
17.82	16	14.68	20	14.74	26	14.74	23
19.78	63	15.04	13	15.10	12	15.06	10
20.78	12	17.60	13	17.82	13	17.86	11
21.42	10	18.18	15	18.26	22	18.26	22
25.30	12	18.50	15	18.56	13	18.50	14
26.90	9	21.90	16	21.98	17	21.98	18

1.2 配合物不溶于水,难溶于苯或环己烷等非极性溶剂,而易溶于乙醇、DMF 等极性有机溶剂。

1.3 配合物的分解温度相近,在 210-225 之间。镱配合物的 DTA-TG 实验表明:110 开始的失重及 110-155 (峰颠 135)出现的吸热峰是它的失水过程,相应的失重 1.7%与含一个分子水的计算量 1.5%相符;210 附近有一强放热峰,配合物迅速分解。

1.4 钕、铽、铈配合物及配体的 X 射线粉末衍射数据列于表 2。与配体相比较, 配合物衍射峰的位置与强度有明显不同, 配合物是新的晶型物种; 然而, 三种配合物相互之间在峰位及相应峰的相对强度方面很近似, 所以它们应具有相同晶型。

2 红外光谱

希土配合物、配体和 KNO_3 的主要红外光谱数据及其归属列于表 3。

配合物的中红外光谱 ($4000-500\text{ cm}^{-1}$) 有如下特征: (1) 配位后, $\nu(\text{S}=\text{O})$ 从配位前的 1027 cm^{-1} 红移至 $993-998\text{ cm}^{-1}$, 表明亚砷通过氧原子与希土离子配位。(2) 配体 L 的双取代二茂铁基团的特征吸收, 例如 1631 、 845 和 511 cm^{-1} 处的谱峰位置, 配位后没有显著变化, 说明茂环与希土无直接作用。(3) 3400 cm^{-1} 处宽峰 (ν_{OH}) 及 1650 cm^{-1} 处弱峰 (δ_{OH}) 的出现证实存在结晶水。(4) 与 KNO_3 不同, 配合物在 1350 至 1390 cm^{-1} 区间没有离子型 NO_3^- 的强宽特征峰, 而观察到属于 C_{2v} 对称性特征的配位 ONO_2^- 的六个谱带, 如铈配合物的 1460 、 1289 、 1030 、 816 、 734 和 692 cm^{-1} ; 其中两个最高频率谱带的间距 $\Delta\nu = 170-194\text{ cm}^{-1}$, 表明 NO_3^- 为双齿配位体^[7]。

十五种配合物的远红外谱图 ($500-100\text{ cm}^{-1}$) 彼此也十分相似。(1) 与配体和 KNO_3 相比较, 希土配合物在 $192-208\text{ cm}^{-1}$ 和 $440-447\text{ cm}^{-1}$ 处出现两个新谱峰, 二者分别归属为 $\text{Ln}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\text{Ln}-\text{O}(>\text{S}=\text{O})$ 的伸缩振频^[8,9]。(2) 自由配体 L 在 323 和 356 cm^{-1} 处的吸收相应是亚砷分子的弯曲振动 $\delta_{\text{a}}(\text{CSO})$ 和 $\delta_{\text{s}}(\text{CSO})$ 引起的^[9,10], 在配合物中此二谱峰分别向高波数移动了 $22-26\text{ cm}^{-1}$ 和 $18-28\text{ cm}^{-1}$, 这是亚砷配位所引起的, 配位后的变形需要更多的能量。

另外, 在配合物系列的红外光谱还看到 ν ($\text{Ln}-\text{O}$) 和 $\nu(\text{N}=\text{O})$ 的振频都分别随镧系原子序数的增加而增加, 显然前者反映了 $\text{Ln}-\text{O}$ 配位键共价性的增强。然而, 上述两种振频与镧系总轨道角动量量子数之间更呈现很好的斜 W 关系^[11]。振频 $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ 的这种关系示于图 1。

3 X 光光电子能谱

配合物、DEFSO 和 KNO_3 的有关 Ln 、 Fe 、 N 、 O 和 S 各元素电子结合能 (BE) 的测定值列于表 4, 表中配合物的 O_{1s} 结合能均有二个值, $\text{O}_{1s}(\text{SO})$ 和 $\text{O}_{1s}(\text{NO}_3^-)$, 这是由于存在 $\text{Ln}-\text{O}(>\text{S}=\text{O})$ 和 $\text{Ln}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 两种类型氧引起的。XPS 实验结果表明: (1) 与自由配体 DEFSSO 相比, 配合物的 $\text{O}_{1s}(\text{SO})$ 结合能升高了 $1.1-1.4\text{ eV}$, 这是氧 $2p$ 电子部分地向 Ln^{3+} 转移的结果。与此相关, 又引起氧对硫原子诱导作用的增强, 所以, 配位后 S_{2p} 结合能也相应提高 $0.2-0.7\text{ eV}$ 。氧和硫有效核电荷的升高说明 $\text{Ln}-\text{O}$ 配位键的形成。(2) 有趣的是, 与 KNO_3 相比较, 配合物中的 N_{1s} 和 $\text{O}_{1s}(\text{NO}_3^-)$ 结合能分别下降了 $0.3-0.8$ 和 $0.3-0.7\text{ eV}$ 。我们认为结合能的下降是离子型 $D_{3h}\text{NO}_3^-$ 的离域 π 键因配位作用而被破坏 (转变为配位的 C_{2v} 型 ONO_2^-) 的结

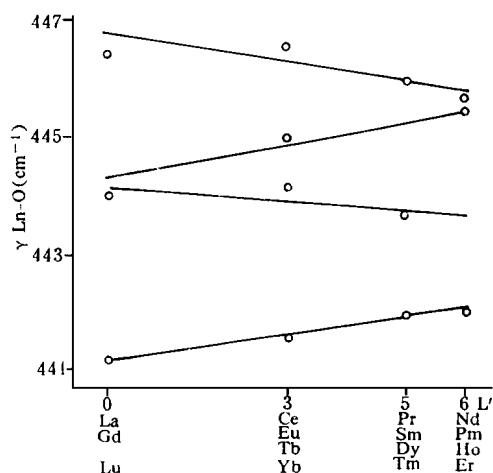


图 1 配合物 $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ 与镧系总轨道角动量量子数 (L) 关系

Fig. 1 Plot of the $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ in complexes vs the total angular quantum number of lanthanides (L)

果。当配合物形成时,虽然 NO_3^- 的氧原子有部分电子密度向希土离子转移,但是 Ln^{III} 的破坏会使更多的电子密度回归并定域在氧和氮原子上,从而引起电子结合能的下降。所以,配合物中 $\text{O}_{1\text{S}}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\text{N}_{1\text{S}}$ 结合能的下降恰恰是 NO_3^- 参与配位的反映。这一现象在希土硝酸盐冠醚配合物 XPS 谱中也曾见到^[12]。(3) $\text{Fe } 2p$ 电子结合能配位后未发生明显变化,表明茂环未参与配位,铁原子远离配位环境。(4) 由于从 La 到 Lu 有效核电荷的逐渐增加, $\text{Ln}[4d5/2]$ 和 $\text{Ln}[4d3/2]$ 的电子结合能对镧系总轨道角动量量子数 (L) 作图,也有很好的斜 W 图形(见图 2),说明镧系内层电子能量与基态 L 之间也存在镧系效应。

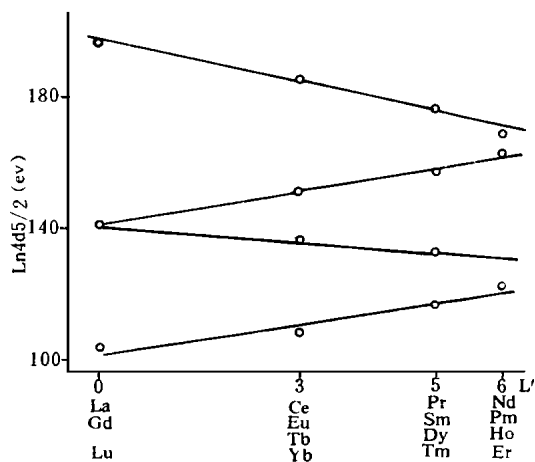


图2 配合物 $\text{Ln}4d5/2$ 电子结合能与镧系总轨道角动量量子数(L)关系

Fig. 2 Plot of the electron binding energies for $\text{Ln}4d5/2$ in complexes vs the total angular quantum number of lanthanides(L)

配合物 $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和配体的各元素电子结合能(eV)

Table 4 Data of Electron Binding Energies(eV) for Element in the Complexes $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Ligands

Compd.	$\text{Ln } 4d3/2$	$\text{Ln } 4d5/2$	$\text{O}_{1\text{S}}(\text{SO})$	$\text{O}_{1\text{S}}(\text{NO}_3^-)$	$\text{S}_{2\text{p}}$	$\text{N}_{1\text{S}}$	$\text{Fe}_{2\text{p}1/2}$	$\text{Fe}_{2\text{p}3/2}$
La	106.0	103.7	532.4	532.0	166.1	406.7	720.7	707.7
Ce	112.3	108.6	532.4	532.0	165.9	406.7	720.6	707.6
Pr	121.4	117.6	532.3	531.9	165.7	406.6	720.6	707.5
Nd	126.8	122.9	532.4	532.0	165.9	406.7	720.4	707.6
Sm	136.7	133.0	532.3	531.9	165.8	406.6	720.3	707.6
Eu	142.8	137.2	532.5	532.1	165.9	406.4	720.4	707.6
Gd	149.7	142.6	532.3	531.9	166.2	406.8	720.6	707.6
Tb	157.1	151.1	532.5	532.1	165.8	406.8	720.6	707.7
Dy	163.3	157.9	532.6	532.3	166.0	406.9	720.6	707.8
Ho	170.1	163.9	532.5	532.1	166.0	406.7	720.4	707.6
Er	177.8	169.3	532.5	532.1	165.9	406.7	720.6	707.6
Tm	185.3	176.8	532.4	532.0	166.0	406.8	720.7	707.7
Yb	199.7	186.1	532.6	532.2	166.1	406.8	720.7	707.8
Lu	206.7	197.2	532.5	532.1	165.8	406.7	720.4	707.6
DEFSO(L)			531.2		165.5		720.3	707.7
KNO_3				532.6		407.2		

4 摩尔电导

经测定,配合物系列在乙醇和二甲基甲酰胺(DMF)中摩尔电导值分别为 $\Lambda_{\text{M}} = 8.3\text{--}12.9$ 和 $\Lambda_{\text{M}} = 118\text{--}140 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (25°C , $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)。配合物在乙醇中的弱电解质表现,说明 NO_3^- 处于与 Ln^{3+} 配位的状态。在 DMF 溶剂中配合物表现为 $2:1$ 型电解质,这是由于具有较强配位能力的 DMF 分子取代了配位的 NO_3^- ,从而引起电解质类型的改变^[13],形成了以 $[\text{LnL}_3(\text{NO}_3)(\text{DMF})_n]^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$ 为主的配合物物种。所以,摩尔电导的实验结果也与波谱

的结论相一致。

参 考 文 献

- [1] Паушкин, Я. М., Вишнякова, Т. П., Власова, И. Д., Мачуш, Ф. Ф., Ж. Общ. Хим., **39**(11), 2379(1969).
- [2] 张国敏、熊和平、张 伦, 无机化学, **1**, 122(1985).
- [3] 李 梅、孙元洪、刘景心, 中国稀土学报, **13**(3), 209(1995).
- [4] Ma Yongxiang, Zhao Gang, *Polyhydron*, **7**(12), 1101(1988).
- [5] Suh, John T., *U.S. Patent*, 3,952,036, Apr. 20(1976).
- [6] Ratagizak, A., *Rocz. Chem.*, **48**(1), 171(1974).
- [7] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, 4th Edition, 256(1986).
- [8] Ferraro, J. R., *Analy. Chem.*, **40**(4), 24A(1968).
- [9] 岩瀬秋雄、多田修一, 日本化学会誌, (1), 60(1973).
- [10] Bertan, P. B., Madan, S. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**(10), 3081(1972).
- [11] Sinha, S. P., *Helv. Chim. Acta*, **58**(7), 1987(1975).
- [12] 徐 敏、季振平、肖文锦, 化学学报, **49**(1), 36(1991).
- [13] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**(1), 81(1971).

INVESTIGATION ON RARE EARTH COMPLEXES OF CYCLIC FERROCENYL SULFOXIDE

Sun Yuanhong Pan Guoqing Liu Jingxin

(*Department of Chemistry, Inner Mongolia University, Huhehaote 010021*)

The rare earth metal complexes containing 1, 1'-diethyl- α, α' -thia biscyclopentadienyliron-S-oxide(L) $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$, except Pm) were synthesized from acetone medium and characterized by elemental analysis, DTA-TG technique, X-ray powder patterns, IR spectra, X-ray photoelectron spectra, and molar conductances. The spectral properties of the complexes have been discussed.

Keywords: rare earth metal complex X-ray photoelectron spectrum

1, 1'-diethyl- α, α' -thia biscyclopentadienyliron-S-oxide