研究简报

希土元素与环己基甲酸及邻菲咯啉三元固体配合物
的合成和性质的研究

王敏* 徐志栋

061433

(河北科技大学河北轻化工学院基础部, 石家庄 050018)

冯殿忠 ✓

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文合成了 14 种希土元素与环己基甲酸(HL)、邻菲咯啉(Phen)形成的三元固体配合物。通过元素分析确定其化学组成为 $RE(phen)L_2$ 。用 IR、UV、荧光光谱、X-射线粉末衍射和 TG-DTA 等对配合物进行了表征。

稀土

关键词: 希土 环己基甲酸 邻菲咯啉 三元配合物

希土与环己基甲酸的配位作用已有许多研究^[1], 但对其三元固态配合物的研究尚无报道, 为了研究邻菲咯啉分子对希土离子荧光强度的影响, 寻找新的固体发光材料, 我们首次合成了希土与环己基甲酸、邻菲咯啉的三元固态配合物, 并对其组成和性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

环己基甲酸, 分析纯(瑞士); 邻菲咯啉, 分析纯(天津试剂厂)。希土氯化物由相应的希土氧化物(99.9%)转化而得。Perkin-Elmer 325 型红外分光光度计; UV-240 紫外分光光度计(日本岛津); XD-3A 型 X 光衍射仪(日本岛津); 日立 M850 荧光光谱仪; 1106 型元素分析仪(意大利)。

1.2 配合物的合成

环己基甲酸钠(NaL)由 HL 和 NaOH 在甲醇中进行中和反应制得。

三元固态配合物的合成:

1×10^{-3} mol 的 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 和 1×10^{-3} mol Phen 加到 10 ml 水中, 搅拌半小时, 逐滴滴入溶有 3×10^{-3} mol 的 NaL 的 15 ml 乙醇溶液中, 边加边剧烈搅拌, 即有沉淀析出, 继续搅拌 2 小时, 抽滤, 用 1:4 的乙醇-水混合溶液洗涤, 产品真空干燥至恒重。

收稿日期: 1996-10-14。 收修改稿日期: 1997-01-10。

* 通讯联系人。

第一作者: 王敏, 女, 30 岁, 讲师, 研究方向: 配位化学。

2 结果与讨论

2.1 配合物的性质与组成

配合物中稀土、碳、氢、氮的含量和配合物的颜色列于表 1, 经分析计算确定配合物的组成为: RE(phen)₃。

实验表明: 配合物在空气中稳定, 易溶于甲醇, 微溶于乙醇, 难溶于 DMSO、DMF、水、丙酮、氯仿、苯、环己烷和乙醚。

在 25 °C、浓度为 10⁻³ mol · l⁻¹ 的甲醇溶液中, 测定了配合物的摩尔电导, 数据见表 1, 结果表明配合物为非电解质^[2]。

表 1 配合物的颜色、元素分析结果及摩尔电导

Table 1 Colour, Analytical Data and Molar Conductance of the Complexes

complex	formula	colour	elemental analysis(%) ^a				Δm (S · cm ² · mol ⁻¹) methanol
			C	H	N	RE	
I	La(Phen) ₃	white	56.58(56.57)	5.76(5.90)	3.92(4.00)	19.34(19.83)	9.7
II	Pr(Phen) ₃	pale green	56.47(56.41)	5.83(5.88)	3.88(3.99)	20.20(20.05)	9.7
III	Nd(Phen) ₃	pale pink	56.17(56.14)	5.82(5.85)	3.90(3.97)	20.54(20.43)	10.2
IV	Sm(Phen) ₃	pale yellow	55.67(55.66)	5.76(5.80)	3.85(3.93)	21.13(21.12)	12.2
V	Eu(Phen) ₃	white	55.21(55.53)	5.79(5.79)	3.85(3.93)	21.41(21.30)	9.8
VI	Gd(Phen) ₃	white	55.15(55.12)	5.74(5.75)	3.88(3.90)	21.58(21.88)	10.0
VII	Tb(Phen) ₃	white	55.10(55.00)	5.68(5.74)	3.95(3.89)	22.30(22.05)	10.5
VIII	Dy(Phen) ₃	white	54.79(54.73)	5.72(5.71)	3.81(3.87)	22.39(22.44)	9.6
IX	Ho(Phen) ₃	pale red	54.44(54.54)	5.66(5.69)	4.06(3.86)	22.58(22.69)	11.7
X	Er(Phen) ₃	pale red	54.35(54.37)	5.56(5.67)	3.89(3.84)	22.75(22.95)	12.3
XI	Tm(Phen) ₃	white	54.19(54.25)	5.72(5.66)	3.78(3.84)	22.97(23.12)	12.1
XII	Yb(Phen) ₃	white	53.13(53.94)	5.69(5.62)	3.61(3.81)	23.63(23.55)	10.5
XIII	Lu(Phen) ₃	white	53.49(53.80)	5.60(5.61)	3.70(3.80)	23.45(23.75)	9.6
XIV	Y(Phen) ₃	white	60.82(60.92)	6.40(6.35)	4.40(4.31)	13.43(13.67)	9.9

a: Calculated values are given in parentheses.

2.2 红外光谱

自由配体及配合物的红外吸收光谱中重要的振动频率列于表 2。

表 2 配体及配合物的红外光谱

Table 2 Important IR Absorption Bands (in cm⁻¹) of the Ligands and the Complex

compound	COOH			-COO-			Phen		
	ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	δ_{O-H}	ν_{as}	ν_s	$\nu_{(C=C+C=N)}$	δ_{C-H}	ν_{N-O}	ν_{N-N}
HL	2600-3200s	1700s	922w						
Phen						1561s	856m 742m		
Nd(phen) ₃				1539s	1433s	1590s 1518w	841m 723m	360m	270w

Note: s = strong n = medium w = weak

从红外光谱数据可以看出,HL 中羧基的三个特征吸收峰(ν_{O-H} 、 $\nu_{C=O}$ 、 δ_{O-H})在形成配合物后均消失,在配合物中出现了 $-COO-$ 的反对称(ν_{as})和对称(ν_s)伸缩振动吸收峰,表明羧酸脱掉质子以酸根的形式参与了配位。Phen 的骨架振动峰 $\nu_{(C=C)} + \nu_{(C=N)}$,形成配合物后由 1561 cm^{-1} 分裂为 1590 和 1518 cm^{-1} 两个峰,面外弯曲振动 δ_{C-H} 由 856 和 742 cm^{-1} 红移到 841 和 723 cm^{-1} 附近,表明 Phen 的氮原子参与了配位^[3]。同时,配合物在 360 cm^{-1} 和 270 cm^{-1} 分别出现了 ν_{RE-O} 和 ν_{RE-N} 的振动吸收峰^[4]。进一步证明 HL 的羧基氧原子及 Phen 的氮原子与 RE^{3+} 离子配位。

2.3 紫外光谱

以甲醇为溶剂,测定了自由配体和稀土配合物的紫外吸收光谱,结果列于表 3。

表 3 配体及配合物的紫外光谱

Table 3 UV Spectra of the Ligand and Its Complexes in Methanol(nm)

compound	band I	band II	compound	band I	band II
HL	247	326	Phen	230	268
NdL ₃	255	328	Nd(Phen)L ₃	226	261

从表中数据可以看出,HL 形成二元配合物后,共轭单元增多,波长发生红移。Phen 形成三元配合物后,由于氮原子的配位,电子云向 RE^{3+} 移动,使 Phen 环上的共轭性减小,波长发生紫移,由此表明两种配体均参与了成键。

2.4 荧光光谱

在 254 nm 紫外灯下观察,Sm(phen)L₃、Eu(phen)L₃、Tb(phen)L₃ 和 Dy(phen)L₃ 呈现洋红、亮红、亮绿、桔红的荧光。

采用日本 M 850 型荧光光度计测定了 EuCl₃、EuL₃、Eu(phen)L₃ 的荧光光谱,激发波长为 395 nm ,结果列于表 4。EuCl₃ 和 EuL₃ 的最大发射波长位于 613 nm ,属于 Eu(III) 的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁,形成三元配合物后,最大发射波长不变,但荧光强度大大增强。

表 4 荧光发射光谱数据

Table 4 Emission Spectra Data

compound	λ_{em} (nm)	assignment	intensity
EuCl ₃	592	${}^5D_0-{}^7F_1$	1.955
	613	${}^5D_0-{}^7F_2$	4.538
	699	${}^5D_0-{}^7F_4$	3.539
EuL ₃	592	${}^5D_0-{}^7F_1$	4.333
	613	${}^5D_0-{}^7F_2$	16.68
	701	${}^5D_0-{}^7F_4$	4.580
Eu(Phen)L ₃	592	${}^5D_0-{}^7F_1$	7.939
	613	${}^5D_0-{}^7F_2$	86.87
	700	${}^5D_0-{}^7F_4$	21.09

2.5 热谱

在静态空气中,于室温至 800 C 范围内测定 TG-DTA。HL 在 30 C 熔化, 217 C 开始气化解。Phen 在 108 C 失去 1 分子水,在 118 C 熔化。配合物在 $276-282\text{ C}$ 出现一熔化吸热弱峰,在此以前未失重,表明其不含结晶水。在 380 C 和 450 C 附近相继出现 2 个分解放热峰,并伴有明显的失重现象,到 530 C 左右热量和重量趋于恒定,配合物分解和氧化终止。结果表明:①配合物热稳定性高于游离配体;②随着稀土离子半径的减小,配合物的分解温度依次升高,

热稳定性增加。

2.6 X 射线粉末衍射

用 X 射线粉末衍射法对 NaL 、 Phen 、 NdL_3 、 $\text{Nd}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 和 $\text{Nd}(\text{phen})\text{L}_3$ 进行了测定, 数据见表 5。从衍射角 2θ 和粉末衍射相对强度 I/I_0 可以看出, 三元配合物不同于配体及二元配合物, 也不是二者简单的加和, 而是一种新的物相。

表 5 配体及配合物的 X 射线粉末衍射数据
Table 5 X-ray Powder Diffraction of Ligand and Complexes

NaL		Phen		NdL ₃		Nd(phen) ₂ Cl ₃		Nd(phen)L ₃	
2θ	I/I_0	2θ	I/I_0	2θ	I/I_0	2θ	I/I_0	2θ	I/I_0
16.5	6.6	9.8	15.5	6.6	74.3	10.3	100	7.4	63.8
17.1	5.0	14.2	14.6	7.2	100	11.0	54.8	8.9	100
18.7	5.4	15.1	7.8	8.0	19.0	13.4	99.4	10.9	52.3
22.0	100	17.2	19.5	8.7	24.8	15.0	34.2	12.2	17.8
27.8	5.2	19.9	100	11.8	17.8	18.4	31.5	17.0	53.1
35.5	15.4	22.4	28.0	13.2	15.2	22.1	44.6	18.6	26.7
42.4	4.1	23.0	22.7	48.0	5.0	26.7	68.6	20.2	15.0
		26.4	12.2			28.3	30.9	21.1	17.5
		30.0	9.9			32.6	34.3	25.0	20.0
		31.8	10.1			38.5	22.9	27.2	18.8

参 考 文 献

- [1] 张树功、倪嘉缙, 物理化学学报, 1989, 5, 613.
 [2] Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
 [3] Krishnamurthy, S. S.; Soundarajan, S. Z. *Inorg. Allg. Chem.*, 1986, 348, 309.
 [4] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th. Ed; Wiley; New York, 1988.

TERNARY COMPLEXES OF RARE EARTH ELEMENTS WITH CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE

Wang Min Xu Zhidong

(Department of Fundamental Courses, Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang 050018)

Feng Dianzhong

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Fourteen new solid complexes of rare earth with cyclohexanecarboxylic acid (HL) and 1,10-phenanthroline (Phen) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, fluorescence spectra, X-ray powder analysis, molar conductance, TG-DTA. The compositions of the complexes were confirmed to be $\text{RE}(\text{Phen})\text{L}_3$.

Keywords: ternary complex rare earth cyclohexanecarboxylic acid phenanthroline