

研究简报

061433

La、Nd、Sm、Tb 与 HDBM 配合物的固相反应合成与表征

吕敬慈*

(上海大学化学与化工学院, 上海 201800)

梁重山 陈军生 苏庆德

(中国科技大学化学系, 合肥 230026)

研究了 HDBM 与 La、Nd、Sm、Tb 等稀土离子的固相配位反应, $\text{REAc}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (La, Nd: $x=3/2$; Sm: $x=2$; Tb: $x=4$) 与 HDBM 进行固相配位反应制备 $\text{RE}(\text{DBM})_3$ 配合物, 经元素分析、红外、X 衍射和光声光谱检测进行表征。

关键词:

固相反应

HDBM

稀土配合物

镧 铈
铈 铈

固相配位反应具有不需溶剂、产率较高等特点, 在合成新材料、探讨反应机理等方面的作用也受到人们的重视。此类反应近年来得到了广泛研究, 但大多集中于 Cu、Co、Ni、Zn、Fe 等 d 电子元素^[1,2]。我国稀土资源丰富, 稀土配合物在材料科学和生命科学中占有独特的地位, 因此开展稀土配合物的室温及低温温度下的固相合成有着重要意义。我们在 70℃ 以 $\text{REAc}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (La, Nd: $x=3/2$; Sm: $x=2$; Tb: $x=4$) 和二苯甲酰甲烷(HDBM)进行固相配位反应制备了 $\text{RE}(\text{DBM})_3$, 并对产物作了元素分析、IR、XRD 和光声光谱检测。

1 实验部分

1.1 试剂

HDBM: 烯醇式, 分析纯, 上海试剂一厂出品。稀土氧化物: 纯度大于 99.9%, 上海跃龙化工厂出品。稀土醋酸盐按文献^[3]制备。液相合成 $\text{RE}(\text{DBM})_3$ 方法按文献^[4]。所用的其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器

C、H、N 的含量用 PE-240 型自动元素分析仪测定; 稀土含量用 EDTA 滴定法测定; 红外光谱(IR)用 Bruker Vector 红外分光光度计测定, KBr 压片; XRD 谱用日本 Rigaku 公司 D/Max-RA 仪器测定, 铜靶; 光声光谱在本实验自行组建的光声仪上测定^[5], 固体光声池。

1.3 稀土 DBM 配合物的固相反应合成方法

收稿日期: 1997-06-24。 收修改稿日期: 1997-12-10。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 吕敬慈, 男, 50 岁, 副教授, 研究方向: 稀土分析化学, 稀土配位化学。

取 1 mmol 稀土醋酸盐和 3 mmol HDBM, 充分研磨, 混合均匀, 在 70℃ 左右加热。每 30 min 取出研磨一次, 直至无 HAc 放出为止, 约 4 小时后基本反应完全。将固相反应产物用水洗 3 遍, 再用环己烷洗至滤液呈无色, 最后于 100℃ 烘干, 产率大于 90%。

2 结果与讨论

2.1 固相反应产物的组成

由元素分析结果, 固相反应产物的元素组成与计算值基本一致, 可以确定产物的化学式为 $RE(DBM)_3$ 。

2.2 配合物红外光谱

固相反应所得产物 $RE(DBM)_3(s)$ 的 IR 谱图与液相方法制备的对照样品 $RE(DBM)_3(l)$ 的完全一致, 并与文献^[6,7]报道基本符合。在形成配合物前后, 配体在 1595 cm^{-1} 处的羰基振动峰位置基本未变; 配体在 1541 和 1465 cm^{-1} 有两个较宽的峰, 形成配合物后, 在相应区域出现多个尖锐的强峰, 其中包括 1555 cm^{-1} [$Sm(DBM)_3$ 、 $Tb(DBM)_3$ 、 $Nd(DBM)_3$], 1545 cm^{-1} [$La(DBM)_3$], $1518, 1478, 1455\text{ cm}^{-1}$ 。四种配合物的红外光谱相似, 但它们的谱图也有不同之处, 除前述 $1555, 1545\text{ cm}^{-1}$ 两峰以外, 还有 1390 cm^{-1} [$Tb(DBM)_3$ 、 $Sm(DBM)_3$] 和 1375 cm^{-1} [$La(DBM)_3$]。

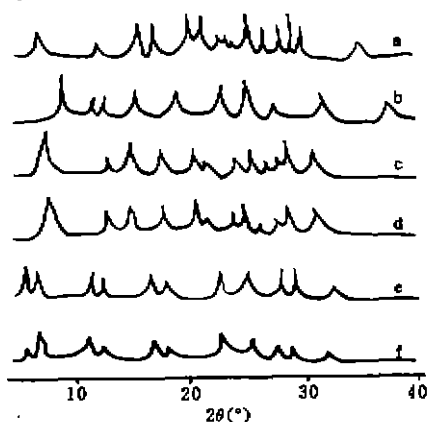


图1 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns

a. HDBM; b. $La(Ac)_3 \cdot 3/2H_2O$; c. $La(DBM)_3(l)$;
d. $La(DBM)_3(s)$; e. $Tb(DBM)_3(l)$; f. $Tb(DBM)_3(s)$

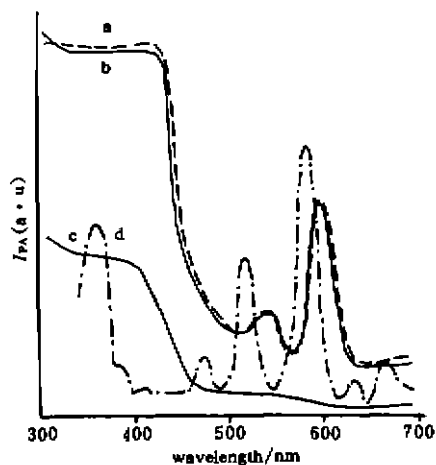


图2 光声光谱图

Fig. 2 Photoacoustic spectra

a. $Nd(DBM)_3(l)$; b. $Nd(DBM)_3(s)$;
c. HDBM; d. $Nd(Ac)_3 \cdot 3/2H_2O$

2.3 XRD 谱图

根据 XRD 谱图, 固相合成的 $RE(DBM)_3(s)$ 晶形比较完整, 接近于液相合成的对照样品 $RE(DBM)_3(l)$ 。 $REAc_3 \cdot xH_2O$ 和 HDBM 的固相反应, 反应过程平稳而匀速, 体系始终呈粉末状。这与稀土醋酸盐和 HPMBP 之间的固相反应形成鲜明对比, 例如 $LaAc_3 \cdot 3/2H_2O$ 与 HPMBP 反

应开始很慢,最后以极快的速度反应完全,体系近于熔融状态,冷却后呈硬胶状,而产物则为非晶体^[8]。我们认为正是这种平稳而匀速的反应特性,使分子扩散和发生取代反应时容易达到平衡状态,形成较为完美的晶形。这与液相反应的特点一致,即平衡状态下的反应趋于生成晶形产物。

2.4 光声光谱

用固、液相两种方法合成的 $\text{RE}(\text{DBM})_3$ 的光声光谱图基本一致。配体 HDBM 在与 Ln^{3+} 形成配合物之后,光声光谱强度大大增强,峰形也发生很大变化。以 Nd 为例,从图 2 可见:配体在 400 nm 附近有一个宽带,对应的是 DBM 的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰,形成配合物后吸收大大增强,而且略有红移。Nd(DBM)₃ 的光声光谱中出现了稀土离子的特征 4f 吸收峰:536 nm 和 588 nm,分别对应于 $^4G_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ 。Sm(DBM)₃ 的谱图中也出现了特征 4f 吸收峰,但不如 Nd(DBM)₃ 明显。

参 考 文 献

- [1] 忻新泉、郑丽敏,大学化学,1994,9,1.
- [2] 张蔚玲、郑丽敏、雷立旭、忻新泉,高等学校化学学报,1994,15,1443.
- [3] Karraker, D. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 2, 2815.
- [4] Charles, R. G. Perrotto, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 20, 373.
- [5] Su Qingde; Zhao Guiwen *J. Rare Earth (Special Issue, 1991)*, 366.
- [6] Mathur, R. C.; Surana, S. S. L.; Tandon, S. P. *Z. Naturforsch.*, 1975, 30B, 207.
- [7] Mathur, R. C.; Surana, S. S. L.; Tandon, S. P. *Can. J. Spectrosc.*, 1973, 18, 55.
- [8] 吕敬慈、陈军生、苏庆德,中国科技大学学报,1997,27(4),81.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF La, Nd, Sm AND Tb COMPLEXES WITH DIBENZOYLMETHANE BY SOLID STATE REACTIONS

Lu Jingci

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

Liang Chongshan Chen Junsheng Su Qingde

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Solid state coordination reactions of lanthanum, neodymium, samarium and terbium with dibenzoylmethane (HDBM) have been studied. The $\text{RE}(\text{DBM})_3$ are synthesized by one step solid state reaction at 70°C, and the products are characterized by element analysis, IR, XRD, and photoacoustic spectra.

Keywords: solid state reaction HDBM rare earth complex