



钕(III)的双(正辛基亚砷)乙烷配合物

张若桦* 黄泽长 朱富春

(南开大学化学系, 天津)

过渡金属的双亚砷配合物已有一些综述^[1], 多数是内、外消旋两种混合异构体的配合物。本文讨论的内、外消旋双亚砷的镧系元素配合物, 至今报道极少^[2], 我们合成的 Nd(III)的内、外消旋双(正辛基亚砷)乙烷配合物尚未见报道。

实 验

仪器 DuPont 1090 热分析仪, DDS-11 型电导率仪, FT-5-DX 红外光谱仪, Niciet FTIR 170XS型(25000~10 cm⁻¹)红外光谱仪, Beckmann Du-8B可见紫外光谱仪, D/MAX-III A X射线衍射仪。

试剂 内、外消旋双(正辛基亚砷)乙烷[简称 L(β)和 L(α)]按文献[3]方法合成和分离, m. p. 分别为 129.5~131°C 及 158~159°C; 钕盐均由 Nd₂O₃(>99.9%)制备得到; 其他试剂均为分析纯或再经提纯。

配合物合成 称一定量的配体溶解在氯仿中, 加入少量的原甲酸三乙酯, 把钕盐的乙醇溶液缓慢地滴加到配体的氯仿溶液中, 加热、回流 6~10 h, 得到沉淀。过滤, 用氯仿、乙醇、乙醚依次洗涤产物, P₂O₅ 真空干燥。

分析方法 配合物中钕的含量用 EDTA 容量法测定, 其他元素采用常规分析法。

结 果 和 讨 论

配合物组成 元素分析结果列在表 1 中, 与推断的配合物组成的计算值一致。

热重分析 从 TGA 曲线分析, 配合物均在 190~210°C 开始分解, 失去配体(L), 其失重(%): 配合物 **1** 为 66.31(65.66); **2** 为 64.66(65.66); **3** 为 69.88(71.18); **4** 为 71.74(71.18); **6** 为 65.40(64.64)(括号内为计算值)。然后在 350~370°C(**1** 和 **2**), 330~340°C(**3** 和 **4**)以及 430°C(**6**)继续分解。配合物 **5** 的 TGA 曲线不易精确分析。

配合物溶液的摩尔电导 配合物甲醇溶液的摩尔电导值(表 1)表明, Nd(ClO₄)₃L₃(α)·2H₂O 和 Nd(ClO₄)₃L_{2.5}(β)·2H₂O 是 2:1 型电解质, 其他配合物均为 1:1 型电解质^[4]。

红外光谱 配合物的红外光谱(4000~400 cm⁻¹ 和 500~100 cm⁻¹)指出, 配体 L(α -L 和 β -L)的 $\nu_{\text{S-O}}$ 由于配位作用, 由自由配体的 1029 和 1009 cm⁻¹ 移至 1000~990 cm⁻¹, 向低频方向移动 20~30 cm⁻¹。这表明配体通过氧原子和 Nd³⁺ 配位^[1,2], 形成 M—O 键, 远红外光谱中 417~401 cm⁻¹ 的强峰出现, 得到进一步证实^[5]。该结果与镧系离子属于硬酸性质相符。

1984 年 12 月 26 日收到。修改稿于 1985 年 10 月 3 日收到。

表1 元素分析结果和摩尔电导值

编 号	配合物组成	元 素 分 析* (%)					摩尔电导值** (S·cm ² ·mol ⁻¹)
		C	H	N	Cl	Nd	
1	Nd(NO ₃) ₃ L ₂ (α)·2H ₂ O	40.40 (40.51)	7.33 (7.50)	4.22 (3.93)		13.91 (13.52)	93(1:1)
2	Nd(NO ₃) ₃ L ₂ (β)·2H ₂ O	40.49 (40.51)	7.23 (7.50)	4.38 (4.93)		13.82 (13.52)	90(1:1)
3	Nd(NCS) ₃ L _{2.5} (α)·2H ₂ O	47.28 (46.85)	8.05 (8.05)	3.48 (3.40)		12.30 (11.73)	82(1:1)
4	Nd(NCS) ₃ L _{2.5} (β)·2H ₂ O	46.57 (46.85)	7.93 (8.05)	3.47 (3.40)		12.16 (11.73)	101(1:1)
5	Nd(ClO ₄) ₃ L ₂ (α)·2H ₂ O	42.99 (42.38)	7.85 (7.71)		6.38 (6.57)	9.50 (9.43)	206(2:1)
6	Nd(ClO ₄) ₃ L _{2.5} (β)·2H ₂ O	40.05 (39.89)	7.52 (7.31)		7.77 (7.86)	10.12 (10.55)	220(2:1)

* 括号内的数据为计算值; ** 10⁻³ mol·L⁻¹ 甲醇溶液; 括号内为电解质类型。

硝酸盐配合物(1和2)的红外光谱中,在1390和820 cm⁻¹附近有一强(中)峰,指派为自由NO₃⁻(D_{3h})的ν_{NO}; 1485、1291~1299、1032 cm⁻¹的强(中)峰为配位NO₃⁻(C_{2v})的ν_{NO}^[5],说明配合物中存在自由的和配位的NO₃⁻。远红外光谱中210 cm⁻¹的振动峰,指派为ν_{M-O(NO₃)},进一步证实配合物中存在配位的NO₃⁻。高氯酸盐配合物(5和6)的谱图中,在1000~1200 cm⁻¹处有四个归属于ClO₄⁻的ν_{ClO},其中1098 cm⁻¹的振动峰指派为自由ClO₄⁻的ν_{ClO},其余的三个ν_{ClO}(1160和1152 cm⁻¹、1130和1120 cm⁻¹、1035和1040 cm⁻¹)为ClO₄⁻(C_{2v})的ν_{ClO}^[5],说明两个配合物中配位ClO₄⁻是双齿配位的,其M—O键的振动峰也在远红外谱图的179 cm⁻¹处出现。异硫氰酸盐配合物的谱图中存在NCS⁻的2060~2064 cm⁻¹的ν_{CN},并远红外谱图中也存在ν_{M-N}(192 cm⁻¹),表明配合物中NCS⁻是通过N与Nd³⁺配位的。

H₂O的ν_{OH}在红外谱图的3400和1600 cm⁻¹处出现宽峰,说明配合物中存在H₂O分子。从热重分析和样品真空干燥或50~60℃的红外灯烘干处理后,红外谱图中3400 cm⁻¹和1600 cm⁻¹宽峰消失,说明配合物中H₂O是未配位的。

根据以上分析,初步推断配合物形式:[NdL₂(α)(NO₃)₂]NO₃·2H₂O(1)和[NdL₂(β)(NO₃)₂]NO₃·2H₂O(2),[NdL_{2.5}(α)(NCS)₂]NCS·2H₂O(3)和[NdL_{2.5}(β)(NCS)₂]NCS·2H₂O(4),[NdL₂(α)ClO₄](ClO₄)₂·2H₂O(5)和[NdL_{2.5}(β)(ClO₄)](ClO₄)₂·2H₂O(6)。

配合物的电子光谱 配体[L(α)、L(β)]和配合物的甲醇溶液在紫外区均有一强峰,各在44290~44780 cm⁻¹和48970~49570 cm⁻¹,它们的摩尔消光系数在10³~10⁴ L·mol⁻¹·cm⁻¹,此峰指派为配体的S=O基团的n-π*跃迁^[6],配合物的峰位蓝移是由于配体的氧与金属配位结果。

配合物的甲醇溶液的电子光谱还表明,Nd³⁺的⁴I_{9/2}→⁴G_{5/2}(²G_{7/2})和⁴I_{9/2}→⁴G_{7/2}跃迁谱带(17167~17265 cm⁻¹和19047~19109 cm⁻¹)和水合Nd³⁺的相应谱带比较,均发生红移,存在电子云重排效应,据此对β̄[相对电子云重排系数,β̄=(1/n)∑_{i=1}ⁿν_π/ν_σ],δ(共价参数,δ=[(1-β̄)/β̄]×100),b^{1/2}(表示配合物中金属离子的f轨道和配体价轨道的混合程度,b^{1/2}=[(1-β̄)/2]^{1/2})^[7,8]等参数进行了计算,得到β̄值在0.996~0.987,b^{1/2}在5.47×10⁻²~7.07×10⁻²,δ_{obs}在0.63~1.0,其数值说明配体和Nd³⁺间有共价作用。当考虑到溶剂的影响,配体作用要降低,如配合物5和6,考虑到溶剂影响后,其δ降为0.30和0.25(δ=δ_{obs}-δ_{solv})^[8],

所以金属与配体的共价作用是较弱的, 键型仍以离子型配键为主. 并发现 $L(\alpha)$ 配合物的 $b^{1/2}$ 和 δ 值均大于相应的 $L(\beta)$ 配合物, 可能 $L(\alpha)$ 与金属的结合能力较 $L(\beta)$ 的强, 容易形成配合物, 这与合成时所观察到的 $L(\alpha)$ 配合物易离析出现象一致.

配合物溶解度 配合物不溶于水, 微溶于甲醇、乙醇等溶剂, 其中 $L(\beta)$ 配合物在醇中溶解度比 $L(\alpha)$ 的配合物大.

最后从上述讨论可以看出, 内、外消旋两种异构体在相同条件下得到的配合物在性质上有某些差异, 如在醇中溶解度、光谱参数、合成时离析的难易等, 并在组成和结构上亦有差别. 由 X 射线粉末衍射发现, 组成相同的一对硫氰酸盐配合物, 其衍射角和强度均有不同[配合物 3 和 4 的衍射角各为 3.9、8.4、10.3、12.65、16.90、21.3、28.5 和 4.0、8.3、10.25、12.45、21.6、22.4、23.5($^{\circ}$)], 反映了两配合物构型的差异, 这与 α -L 和 β -L 的对称性差异相关. 两个异构体的对称性由下图示例.



参 考 文 献

- [1] Davies, J. A., "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 24, Academic Press, New York, 1981, p. 116.
- [2] Zipp, A. P.; Zipp, S. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 395.
- [3] 邵品西, 桂明德, 陈敬堂, 甘尉堂, 于贵英, 曹承纯, 化学试剂, **1983**, 1, 39.
- [4] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.
- [5] Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3th Edn., John Wiley New York, **1978**, p. 344, 242, 244.
- [6] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th Edn., John Wiley New York, **1981**, p. 320.
- [7] Tandon, S. P.; Mehta, P. C., *J. Chem. Physics*, **1970**, 52, 4896.
- [8] Sinha, S. P., *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 57.

Bis(*n*-octylsulfinyl) ethane Complexes of Nd(III)

Zhang Ruo-Hua* Huang Ze-Chang Zhu Fu-Chun

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

Meso- and *d*-, *l*-bis(*n*-octylsulfinyl)ethane (BOSE) complexes of Nd(III) have been prepared. The complexes have the stoichiometry $NdX_3(BOSE)_n \cdot 2H_2O$ ($X = NO_3^-$, NCS^- , ClO_4^- ; $n = 2, 2.5, 3$), and the bis(*n*-octylsulfinyl)ethane coordinates as a bidentate ligand through the oxygen atom of disulfoxide moieties. The complexes were characterized by their elemental analysis, IR, UV spectra, conductivity data and thermal analysis. *Meso*- and *d*-, *l*-bis(*n*-octylsulfinyl)ethane complexes of Nd(III) have some different properties.