

稀土环己烷酸配合物合成及振动光谱研究

张树功* 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所)

梁映秋 赵文运 张元福 徐蔚清

(吉林大学理论化学研究所)

稀土羧酸配合物中,羧基配位方式是个有趣的问题。羧基采取单配位、螯合配位、对称桥式配位或单原子桥式(或螯合桥式)配位的那些方式,不但与稀土离子和羧酸结构,而且与配合物制备条件有关。不少研究发现某些配合物中,羧基可以同时存在多种配位方式^[1-3]。用振动光谱研究羧基的配位方式和配合物结构已引起广泛兴趣^[4-6]。

环己烷酸(以下用HL和L分别代表酸及其阴离子)与稀土的配合物研究尚少^[7],我们合成了它的十六种稀土的1:3无水配合物,通过红外和拉曼光谱研究了羧基在各稀土配合物中的配合方式,配位多面体结构及配位键性质。

实 验

试剂 环己烷酸为瑞士产,分析纯, m.p. 29-31°C。稀土为99.9%的氧化稀土,其余试剂均为分析纯。

仪器和光谱测试方法 NICOLET FT-IR 7199B 红外谱仪,中红外用KBr压片敷样再以5kg cm⁻²压力压实(HL谱用KBr压片熔样涂膜),远红外用高压聚乙烯粉压片,记录差谱。拉曼光谱用Ramanor-HG25激光拉曼谱仪记录,氩离子激光5145 Å线激发,功率300mW,配合物用压片旋转法。HL用玻璃池熔融样;90°角散射。

配合物的合成 将pH5.2-5.5的氯化稀土及环己烷酸溶液加热至80°C,按1:3摩尔比,在搅拌下滴加混合,配合物立即以粉末状析出。分离并烘干,于110°C下真空脱游离羧酸,存放在P₂O₅干燥器中。

结 果 及 讨 论

配合物组成和性质 配合物中稀土及C, H含量、分别用络合滴定和微量元素分析仪测定,结果列于表1。各稀土均生成1:3无水配合物,它们都难溶于水、乙醇和丙酮等溶剂,配合物易带静电。部分配合物的差热-热重分析发现,在空气中250°C以下稳定,超过265°C则迅速分解,生成稀土碳酸盐。

1988年1月3日收到初稿,1988年11月28日收到修改稿。

表1 配合物元素分析数据

Table 1 Elemental analyses of the complexes (%)

complex	RE		C		H	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
Sc	10.34	10.54	58.78	59.14	7.71	7.80
Y	18.84	18.90	53.56	53.62	7.38	7.07
La	26.44	26.69	48.34	48.47	6.40	6.39
Ce	26.62	26.86	48.17	48.36	6.52	6.35
Pr	26.83	26.97	48.93	48.28	6.53	6.38
Nd	27.37	27.44	47.61	47.68	6.37	6.34
Sm	28.16	28.21	47.22	47.43	6.44	6.25
Eu	28.30	28.49	47.41	47.28	6.28	6.24
Gd	29.33	29.16	46.84	46.82	6.30	6.17
Tb	29.41	29.41	46.57	46.67	6.04	6.15
Dy	29.66	29.87	46.51	46.37	6.19	6.11
Ho	30.05	30.19	46.82	46.16	6.13	6.09
Er	29.88	30.48	45.66	45.96	6.52	6.06
Tm	30.51	30.59	45.44	45.82	6.22	6.04
Yb	31.73	31.20	45.26	45.49	5.99	6.00
Lu	31.33	31.44	45.35	45.33	6.18	5.99

配合物的光谱特征 4000—100 cm^{-1} 区域, 镧系和钇的配合物光谱十分相似, 分别记录到54条红外和32条拉曼谱带, 铈的配合物记录了41条红外和31条拉曼, 二者的主要区别在1600—1400和560—100 cm^{-1} 区。典型配合物的红外和拉曼谱带数据及指认列入表2。

与HL及典型离子化合物NaL的光谱比较可发现, 配合物的3000—600 cm^{-1} 谱带是由配体内部振动产生的, 配合物光谱变化主要由羧基质子解离及以不同方式与稀土配位引起的。560—100 cm^{-1} 谱带变化更加明显, 有多条谱带对稀土表现敏感, 说明它们是包含配位键振动的羧基和配体骨架的变形振动。

1. CH键伸展振动 ν_{CH} 配体上的 CH_2 , CH基团的CH伸展振动 ν_{CH} 出现在3000—2800 cm^{-1} 区域, 各配合物都有2条红外($\nu_{\text{as}}\text{CH}$ 2935 cm^{-1} 和 $\nu_{\text{s}}\text{CH}$ 2857 cm^{-1})和4条拉曼($\nu_{\text{as}}\text{CH}$ 2940, 2920 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}$ 2853 cm^{-1} 以及CH基团的 ν_{CH} 2899 cm^{-1}), 谱带位置和相对强度基本不变。

2. CH_2 , CH的变形振动 δCH_2 , δCCH 配合物的这些变角振动模式出现在1450—800 cm^{-1} , 在HL的光谱中, 因羧酸的COH伸展与COH弯曲振动互相偶合, 致使1360—1200 cm^{-1} 和950—850 cm^{-1} 区的红外谱为宽带, 在配合物和MaL中, 因上述振动消失, 该区的 CH_2 , CCH变形振动谱带彼此分离成锐带, 并从配位前的6条红外和7条拉曼变为8条红外6条拉曼谱带。

950—850 cm^{-1} 区, 由配位前的5条红外变为4条, 拉曼光谱基本不变, 它们主要是C—C伸展和 CH_2 面内摇摆谱带, 这些谱带的特点与甲基环己烷相似^[8]。

3. 配体的环呼吸振动 环己基的C—C键对称伸展振动构成环呼吸模式, 在拉曼谱中它是最强的谱带, 红外谱中为中等强度, 中心位置均在800 cm^{-1} 附近。在配合物里, 因受稀土配位的影响, 向高波移动3—8 cm^{-1} , 并且红外强度增加。

表2 环己烷及其典型稀土配合物的振动谱带及指认

Table 2 Frequencies and assignment of vibrational bands for RE-cyclohexanate complexes (cm⁻¹)

HL		NaL		SmL ₃		HoL ₃		ScL ₃		assignment
IR	R.	IR	R.	IR	R.	IR	R.	IR	R.	
3040 } 2500 }		3425vs,b								νOH
2935vs	2940vs,p	2928vs	2935vs,p	2928vs	2930vs	2925vs	2935vs	2935vs	2935vs	ν _a CH
	2925sh,p		2925sh,p		2925sh		2952sh		2924sh.	
	2899s,p		2892s,p		2894s		2895s		2895m	
2857vs	2855vs,p	2852vs	2854vs,p	2853vs	2852vs	2853vs	2853vs	2852vs	2853vs	ν _a CH
2724w				2795w		2793w				combi.
2671w	2664vw	2700w	2660w	2666w		2665w				
2623w										
2567w										
1704vs	1660s,p									acid νC=O
		1568vs,b		1560sh		1562sh				ν _a CO ₂
				1535sh	1540m	1540sh	1534w	1538vs.	1534w	
				1526vs,b		1529vs,b				
1452vs	1465s,p		1462w,dp					1463sh	1468sh	δCH ₂
			1453sh					1466vs	1466vs	
	1446s,dp	1448s	1437vs,dp	1443vs	1445vs	1446sh	1446vs	144vs	1445s	ν _a CO ₂
1418vs	1423s,dp	1418vs	1418vs,p	1426s		1425s		1425vs		δCH ₂
	1360m	1354s	1354m,p	1359s	1361w	1359vs	1365w	1365s	1365w	
								1359s		
1330sh	1340m,dp			1345s	1346s	1346s	1347vs	1346s	1346s	δCH ₂
1312s		1326m,p	1326m,p	1327s	1327s	1327s	1328s	1328s	1328s	
1297s,b	1296m,dd	1298sh	1298sh,dp	1294sh	1301s	1297s	1303s	1300s	1300s	1280W
	1268s,dp	1281s	1281m,p	1280s	1280s	1280s	1280s	1280s	1280s	

HL			NaL			SmL ₃			HoL ₃			ScL ₃			assignment
IR	R.	IR	R.	IR	R.	IR	R.	IR	R.	IR	R.	IR	R.		
1260s	1261s, dp	1251m	1259m, dp	1258s	1267s	1258s	1268s	1258s	1268s	1266s	1227s	1266s	1227s	} δCH ₂ , νC-C	
1214s	1242vw	1224m	1224m, p	1226s	1227s	1226vs	1228s	1226vs	1228s	1227m		1227m			
1183s	1215w	1205w													
1448sh	1183s, dp	1182w	1182w, dp	1183s	1185s	1184s	1183m	1184s	1183m	1183s	1183w	1183s	1183w	} νC-C, δCH ₂	
1136s	1138w	1136m	1136m, p	1147sh	1139s	1148sh	1139s	1148sh	1139s	1148sh	1137s	1148sh	1137s		
075w	1078m, dp	1076s	1077vs, p	1075m	1077s	1076m	1077s	1076m	1077s	1076m	1076s	1076m	1076s	} δHCC	
1051s	1055s, dp	1062w	1054vs, p	1049s, b	1053s	1048s	1052s	1048s	1052s	1075s	1075s	1075s	1075s		
1034m	1034s, dp	1034w	1034vs, p	1039s, b	1033s	1038s	1032s	1038s	1032s	1045sh	1045s	1045sh	1045s		
1020s				1022sh		1025sh		1025sh							
942vs, b	952s, dp	943sh	944vw	943s	943m	945s	948m	945s	948m	948m	948m	948m	948m	} νC-C, δCH ₂	
922sh	928w	922sh	935w, p	926sh		926sh		926sh		930s	892m	930s	892m		
895s	892m	893s	895w, p	898s	895m	898s	893m	898s	893m	898s	892m	898s	892m	} ring breathing	
870sh				875m	880w	876m	846m	875m	846m	876m	846m	876m	846m		
841w	852, ps	840m	848m, p	846s	848m	847s	846m	847s	846m	847s	846m	847s	846m		
796w	795vs, p	804m	805vs, p	803vs	806vs	804vs	806vs	804vs	806vs	806m	806vs	806m	806vs		
		776m		773sh	707sh	774sh	767w	774sh	767w	757s	767vs	757s	767vs		
737m	734s, p			764s		764s		764s						} δCO ₂	
714w		716w		731sh	729m	740m	738w	740m	738w	716s		716s			
684s, b	684w, dp	680w		713s, b	713w	715m, b	715w	715m, b	715w	716s		716s		} δCO ₂ , νC-C	
640sh	640w, dp	646w		662m		656m		656m		656m		656m			
532s	542m, p	530sh	525s, p	539s	545m	548s	548w	548s	548w	548s	548w	548s	548w	} νRE-O, δCO ₂ } out plane νSc-O	
505sh	498m, p	506s	507s, p	511s	515m	511s	515w	511s	515w	513m	513w	513m	513w		

续表3

IR	HL		NaL		SmL ₂		HoL ₃		ScL ₃		assignment
	R.	IR	R.	IR	IR	R.	IR	R.	IR	R.	
441m	441s, dp		441m, p		440m		441w	441m	430vs	473w	} δCO ₂ in plane
400vs	399m, dp	406w	395w, p	410sh	400w	401sh	405m	405m	4.3sh	430w	
				375s, s	370w	384s	382w				} δCO ₂ , νSC-O, νRE-O
				360sh		373sh					
352m	352s, p	352s	345m, p								} νRE-O
310s	305w	348s			315m	317s	318w	318w	529s	329w	} δCCC
		312s	270sh	275sh		271sh			263s	263m	
		268sh		268m		255s					} RE-O, δCCC, τCCCC
248s	248w, dp	248sh	240w	243s	250w	241s	240w				
229s	225w, dp	232s, b				228sh					} τCCCC
		205s, b	200w	192w							
211m		190sh		183w		193w					} RE-O, skelet
		170sh		169w		183m					
164m						163w					} skelst, REO.
152m	150w	155sh	155m	163m		142s	150w			146w	
142sh		143w		144m		138m	136m				
135sh				134m	135w	116sh					
110w		100w									

note, s, s = strong, m = medium, w = weak, v = very, b = broad, sh = shoulder, p = polarized, dp = depolarized, ν = bond stretching, δ = angle deform, τ = twisting.

4. 羧基谱带特征和配位方式 羧基阴离子有五个振动模式, 按其谱带频率及形状, 分为Sc 和其它稀土两种类型, 有关数据及说明列于表3。

表3 羧基振动模与稀土的关系

Table 3 Relation between carboxylic group vibration models and rare earth elements (cm^{-1})

model	Sc	La-Lu, Y
$\nu_{\text{as}}\text{COO}$	IR 1535vs	1555—1530 vs, b.
	R. 1531s	1550—1535m
$\nu_{\text{s}}\text{COO}$	IR 1445vs	1445—1425s, b
	R 1446vs	1445vs
$\Delta\nu\text{COO}$	IR 110—90	130—85
δCOO	IR, R. 712s	735, 715m
$\delta_{\text{w}}\text{COO}$	IR, R. 554s	538(548), 515(511)m-s
$\delta_{\text{r}}\text{COO}$	IR, R. 449m	441m, b

note: vs, very strong; s, strong; m, medium; b, broad

Sc 配合物各振动模频率较低, 为对称单峰, 其他稀土的配合物是宽带, ν_{as} 和 ν_{s} 谱带存在高波肩膀。说明二者的羧基有不同配位方式, 前者只存在单一形式的配位羧基, 后者同时存在

两种或两种以上配位方式的羧基。Sc 配合物的 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}\text{CO}_2 - \nu_{\text{s}}\text{CO}_2)$ 比其他稀土的小, 但两者的 $\Delta\nu$ 都比典型离子化合物 NaL 的 $\Delta\nu(=150\text{cm}^{-1})$ 小, 因为对称螯合配位的 $\Delta\nu$ 具有最小值, 桥式配位的次之, 螯合桥式因羧基上同一氧原子与两个金属离子配位, 使羧基振动谱带展宽^[5], 因此, 在 Sc 的配合物中, 所有羧基均为对称螯合配位, 生成单核配合物, 其他稀土配合物中同时存在螯合, 桥式以及螯合桥式三种配位形式, 生成双核或多核配合物。

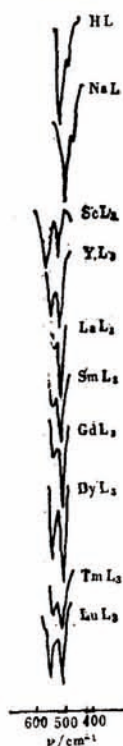


图1 红外光谱 550cm^{-1} 附近谱带随稀土的变化
Fig.1 Variation of IR bands at 550cm^{-1} with RE

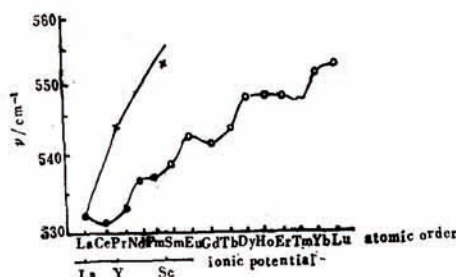


图2 稀土-氧配键振动频率与稀土的关系
Fig.2 Relation between RE—O band frequency and RE atomic order

配位键振动谱带和配位多面体构型 560—100 cm^{-1} 区, Sc 配合物有554, 430和 329 cm^{-1} 三条红外及 548, 480, 和146 cm^{-1} 三条拉曼带, 镧系及钇的配合物有539, 456, 375, 258及 134 cm^{-1} 五条红外和545, 515, 370, 315, 250 以及 135 cm^{-1} 六条拉曼带对稀土表现敏感(图 1), 其中554(548), 545, 和539 cm^{-1} 带是包含羧基面外摇摆振动的稀土—氧配键伸展振动, 它的中心波数随稀土原子序增加, 并呈现“四分组”规律, 随 La^{3+} , Y^{3+} 和 Sc^{3+} 的离子势近似成线性增加(图 2)。这反映稀土—氧配键既有共价性又有离子性, 可认为是一种共价性离子键。

如前所述, Sc和其余稀土配合物中, 羧基谱带的不同特征, 反映了羧基配位方式和配位多面体构型的差异。如果忽略螯合桥式配位键的作用(实际上这种配位键将很弱), 各种稀土离子的配位数将都是6。因 ScO_6 集团的六个配键是等价的, 可近似为正八面体 O_h 对称, 其余稀土的 REO_6 集团将有两对等价的螯合配键和一对等价的桥式配键, 属一般八面体。当两个桥式配键分布在稀土离子同侧时, 为顺式结构 C_{2v} 对称性, 配合物为二聚体。当分布在两侧时为反式结构 D_{4h} 对称性, 配合物为链状或环状多聚体。三种不同对称性的 ScO_6 及 REO_6 集团的十五个基频振动按对称类的分布及光谱观测数据列于表 4。从表 4 可见, 当 ScO_6 为正八面体 O_h 对称时, 观测光谱与预测结果符合满意; 当 REO_6 为 C_{2v} 对称时, 观测光谱与预测结果相差甚远, 但当为 D_{4h} 对称时则基本符合。因此, 可初步确定 Sc 的配合物是单核的, 配位多面体近似为正八面体。其余稀土配合物属于链状聚合物, REO_6 为具有一条长轴的一般八面体, 这一结论已为最近的 $\text{NdL}_3(\text{EtOH})_2$ 晶体结构分析证实^[7], 后者包括螯合桥式及两个乙醇分子是九配位链状结构。

表 4 REO_6 集团的对称分类及观测光谱数据
Table 4 Observed spectra and symmetry of REO_6 group

symetry		selection rule and spectra/ cm^{-1}						
		IR			R.			
O_h	$A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$	$2F_{1u}$	F_{2u}	A_{1g}	E_g	F_{2g}		
		430, 329	554	548	329	146		
D_{4h}	$2A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + E_g + 3E_u$	$2A_{2u}$	$3A_u$	$2A_{1g}$	$2B_{1g}$	B_{2g}	E_g	
		456, 134	539, 375, 258	370	250	545	515	
				315	135			
C_{2v}	$6A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2$	$6A_1$	$3B_1$	$4B_2$	$6A_1$	$2A_2$	$3B_1$	$4B_2$
		531	456	434	545	315	250	135

结 论

自 pH5.2—5.5 溶液里单离出了十六种稀土和环己烷酸的 1:3 型配合物, 其红外和拉曼光谱表明: Sc 的配合物里羧基以螯合形式配位, 生成八面体型单核配合物; 其它稀土配合物中, 同时存在螯合, 桥式及螯合桥式不同形式的配位羧基, 形成多核聚合物, 配位多面体属于拉长的八面体。所有稀土的配位键属于共价性离子键。

参 考 文 献

- [1] Hansson E. *et al.*, *Acta Chem. Scand.*, 1973, 27, 244, 2827, 2841.
- [2] Аслапов Л.А., Доклады академии наук, СССР, 1972, 205, 343.
- [3] Садилов Г. Г., и друг, Ж. Структурной Химии, 1967, 8, 551.
- [4] Tayler M. D. *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 1503.
- [5] Deacon G. B. *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33, 227.
- [6] Kartha B., *et al.*, *Spectrochim. Acta*, 1981, 37, A, 927.
- [7] 张德龙、黄春辉等“第四次全国稀土化学及湿法冶金学术会议论文摘要汇编”，上册，1987，10。
- [8] Snyder R. G. *et al.*, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 160.

SYNTHESIS AND VIBRATIONAL SPECTRUM STUDIES OF RARE EARTH COMPLEXES WITH CYCLOHEXANE CARBOXYLIC ACID

Zhang Shugong* Ni Jiazuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinia)

Liang Yingqiu Zhao Wenyun Zhang Yunfu Xu Weiqing

(Theoretical Chemistry Institute, Jilin University)

ABSTRACT

The solid state complexes of trivalent lanthanid, yttrium and scandium with cyclohexane carboxylic acid have been isolated and characterized by IR and Raman spectroscopy. It was found that there are only chelated carboxylate groups in the scandium complex and that there are the chelated, bridged and chelate-bridged carboxylate groups in other rare earth complexes. The former is a mononuclear complex and the latter is a polynuclear polymer. The RE—O coordinate bonds possess the characters of covalent ionic bond.