



硝酸钍与2,6-二乙酰吡啶的固态配合物合成及性质研究*

樊耀亭 刘长让 程丙麟 杜宝石

(郑州大学化学系)

关键词 硝酸钍, 配合物, 合成。

一、前言

由2,6-二乙酰吡啶和二胺类化合物在适当金属离子的模板作用下可缩合成大环,并得到相应的金属含氮大环配合物。关于过渡金属含氮大环配合物的研究已早有报道^[1],近年来人们又相继合成出稀土金属的含氮大环配合物^[2,3],有关铜系元素含氮大环配合物的研究迄今未见报道。本文试图用模板合成的方法制备钍(IV)的含氮大环配合物,但未获得成功,当把钍(IV)盐溶液与2,6-二乙酰吡啶溶液混合时,在适当条件下反应得到了硝酸钍与2,6-二乙酰吡啶的固态配合物 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ 代表2,6-二乙酰吡啶),并对配合物的光谱、热稳定性及摩尔电导等性质进行了研究。

二、配合物的制备

将1.0mmol硝酸钍溶于10ml无水乙醇中,在加热和搅拌下,逐滴加到含有2.0mmol 2,6-二乙酰吡啶的15ml无水乙醇溶液中,逐渐有沉淀生成,继续回流、搅拌至少3—5h,得到黄棕色沉淀。将反应溶液冷却、过滤后,分别用无水乙醇和乙醚洗涤沉淀,室温下真空干燥(在五氧化二磷存在下)数小时,得黄棕色粉状产物,回收率约40%。

三、结果与讨论

1. 配合物的组成及摩尔电导值

配合物的元素分析结果实验值为: C, 26.73%; H, 2.49%; N, 9.86%; Th, 27.83%; 根据配合物的元素分析结果,结合光谱分析及差热分析数据所提供的信息,初步推断配合物的组成为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,由化学式计算配合物的理论含量为: C, 26.21%; H, 2.43%; N, 10.19%; Th, 28.16%。分析结果表明实验值与理论值是一致的。

电导数据表明,配合物($2.57 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)在甲醇溶液中的摩尔电导值为 $371 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ 。

*第25届国际配位化学会议征文,
1987年6月9日收到。

mol^{-1} , 属于 1:3 类型的电解质范围, 在吡啶溶液中 ($3.33 \times 10^{-5} \text{mol/l}$) 的摩尔电导值为 $94 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于 1:1 类型的电解质范围^[4], 这说明配合物在不同溶液中具有不同的电解质行为。

配合物难溶于乙醚、环己烷、四氯化碳等非极性溶剂中, 不同程度的溶于甲醇、乙酰丙酮、醋酸乙酯、乙醇、乙腈、二甲苯及水中, 但溶于二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、吡啶及醋酸中。配合物为反磁性物质 (用古埃法测定), 与 Th(IV) 的理论值相一致。

2. 红外光谱

图1, 图2分别是2,6-二乙酰吡啶和配合物 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图, 从图中可以看出二者的明显差别。配体的红外光谱在形成配合物后其特征吸收峰产生不同程度的变形与位移。配体中吡啶环的 $\text{C}=\text{N}$ 吸收峰 ($\sim 1580 \text{cm}^{-1}$) 在形成配合物后向低波数方向位移至 1510cm^{-1} , 其 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰 ($\sim 1700 \text{cm}^{-1}$) 在形成配合物后强度减弱并向低波数方向位移了约 80cm^{-1} , 红外光谱的这种变化是由于 $\text{O} \rightarrow \text{Th}$ 配键的形成, 使得配体 $\text{C}-\text{O}$ 键上的电子偏向 Th(IV) 离子轨道, 从而导致 $\text{C}-\text{O}$ 键力常数降低的结果。

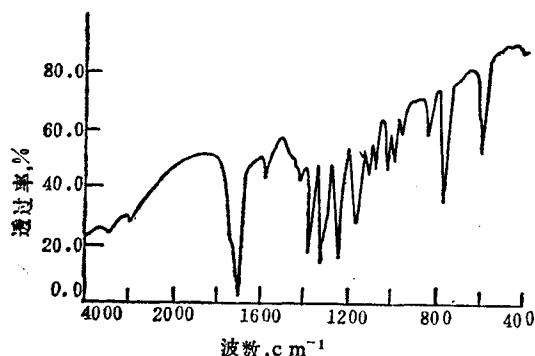


图1 2,6-二乙酰吡啶的红外光谱

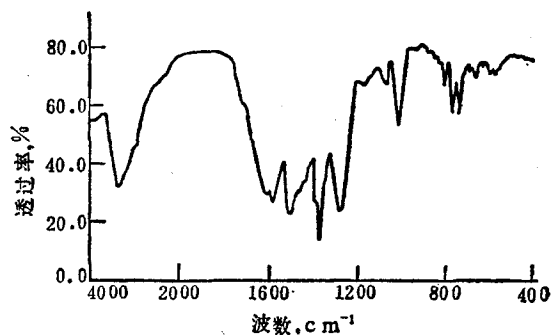


图2 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱

配合物的红外光谱在 3400cm^{-1} 处出现 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动带状吸收峰, 并在 560cm^{-1} 处出现配位水摇摆振动的弱吸收峰, 说明配合物中含有水分子, 这结果与热分析的结果是一致的。

配合物的红外光谱也反映出 NO_3^- 的配位情况, 在 $1450, 1280, 1020 \text{cm}^{-1}$ 处有 NO_3^- 的配位吸收峰出现, 在 $1380, 810 \text{cm}^{-1}$ 处有游离的 NO_3^- 吸收峰出现, 说明配合物中的 NO_3^- 既有与金属离子配位的, 也有以自由离子的形式存在的^[2]。配合物的摩尔电导数据进一步证实了这一结论。

3. 紫外光谱

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2,6-二乙酰吡啶在甲醇溶液中的紫外光谱如图3所示。配合物在 205nm 和 270nm 处呈现两个吸收峰, 自由配体在 209nm , 225nm 和 272nm 处呈现3个吸收峰。与自由配体的紫外光谱相比较, 形成配合物后, 其特征吸收峰均发生不同程度的蓝移, 且在 225nm 处的肩状吸收峰消失。蓝移的原因与 $\text{O} \rightarrow \text{Th}$ 配键的形成有关。由于 $\text{O} \rightarrow \text{Th}$ 配键的形成, 使得配体分子中 π 电子云的流动性减少, 电子从基态跃迁到激发态就需要更高

的能量。

4. 荧光光谱

室温下测定了配合物 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($5.40 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) 和 2,6-二乙酰吡啶 ($3.12 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) 在二甲基甲酰胺溶液中的荧光光谱 (图4)。

图4表明, 配合物的荧光性质不同于配体的荧光性质, 在配合物中, $\text{EX}=309\text{nm}$, $\text{EM}=430\text{nm}$; 在 2,6-二乙酰吡啶中, $\text{EX}=313.5\text{nm}$, $\text{EM}=415\text{nm}$ 。与自由配体相比较, 配合物的 EX 和 EM 值均发生不同程度的位移, 位移的原因与 $\text{O} \rightarrow \text{Th}$ 配键的形成有关^[6]。

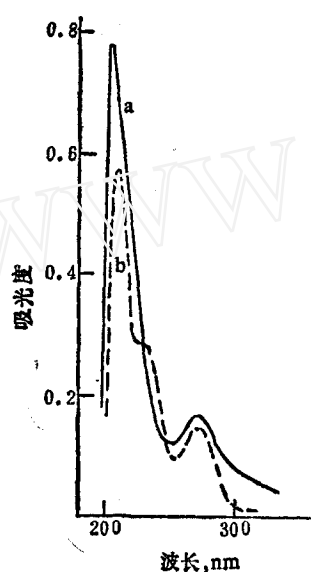


图3 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(a) 和 2,6-二乙酰吡啶
(b) 在甲醇溶液中的紫外光谱

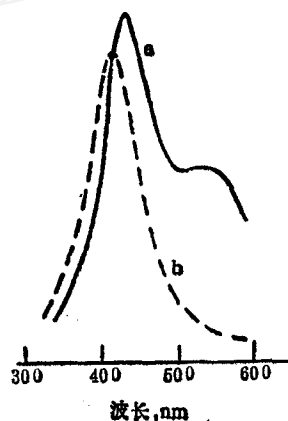


图4 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(a) 和 2,6-二乙酰吡啶
(b) 的荧光光谱

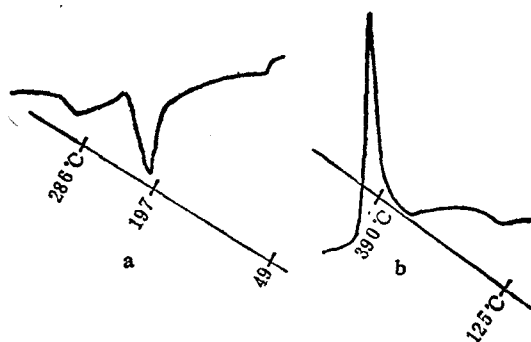


图5 2,6-二乙酰吡啶 (a) 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) 的差热曲线

5. 差热分析

配体和配合物的差热曲线示于图5。比较配体图5a及配合物图5b的差热谱图,可以看出二者的热效应明显不同。作为配体的2,6-二乙酰吡啶(图5a)在49, 197, 286°C呈现3个吸热峰,分别相应于配体的熔点及氧化分解的结果,至286°C左右分解完毕。对于配合物来讲,于125°C附近开始脱水,其后在390°C出现一个大的放热峰,相应于配合物的离解和有机物的猛烈氧化分解的过程。大约于450°C开始恒定,最终产物为钍的氧化物。

参 考 文 献

- [1] Healy, A.D.S. et al., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, INC., vol.21, 1 (1978) .
- [2] 王耕霖等, 高等学校化学学报, 5, 281 (1983) .
- [3] Radecka-Paryzek, W., *Inorg.Chim.Acta*, 5A, L251 (1981) .
- [4] Geary W.J., *Coord.Chem.Rev.*, 7, 81 (1971) .
- [5] 陈淑群等, 中山大学学报(自然科学版), 3, 21 (1986) .

STUDY ON THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUND OF THORIUM NITRATE WITH 2,6-DIACETYL PYRIDINE

FAN YAOTING LIU CHANGRANG

CHENG BINGLIN DU BAOSHI

(Department of Chemistry, Zhengzhou University)

ABSTRACT

The ligand 2,6-diacetyl pyridine reacts with the hydrated thorium nitrate in anhydrous alcohol to form the coordination compound $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 = 2,6\text{-diacetyl pyridine}$). The coordination compound appears to be an air stable yellow-brown solid powder. Its IR, UV and fluorescence spectrum, thermal analysis and electrical conductance etc. are here reported.

Key words Thorium nitrate, Coordination compound, Synthesis.