

# 二苯并-18-冠-6与硫氰酸钇 络合物的研究(I)

## —合成与性质—

王耕霖 张允什 姚心侃 阎世平 王连元

(南开大学化学系)

### 摘 要

我们制得了硫氰酸钇与二苯并-18-冠-6 (DBC) 的固体络合物, 进行了元素分析、X 光衍射、红外光谱、紫外光谱和差热、热重分析, 对其合成条件及性质进行了一些探讨。

关于镧系元素 Ln(III) 离子及钪 Sc(III) 离子的各种盐类与冠醚形成的多种络合物, 已陆续被制得和进行了研究<sup>[1-5]</sup>。许多作者认为, 在这些络合物分子中, 金属离子与冠醚分子的比值以及络合物的稳定程度都和金属离子直径与冠醚孔穴直径的相对大小有关; 而金属离子与冠醚之间的键, 则是金属离子与冠醚环中氧原子之间的离子——偶极的弱相互作用。

Y(III) 离子虽然与 Sc(III) 和 Ln(III) 离子的化学性质非常相似, 而且 Y(III) 离子半径与 Er(III) 的相同<sup>[6]</sup>, 但关于 Y(III) 离子与冠醚形成的络合物至今尚未见报导。因此, 我们进行了硫氰酸钇与二苯并-18-冠-6 (以下简称 DBC) 固体络合物的研究。

### 一、络合物 Y(NCS)<sub>3</sub>·DBC 的合成

称取 0.92 克 Y(NCS)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 溶于 55 毫升无水乙腈中; 称 1.26 克 DBC, 溶于 85 毫升无水乙腈中。将两者混合 (在干燥箱中完成上述操作), 在搅拌下加热至 70°C, 反应 1—1.5 小时, 从澄清的溶液中沉淀出晶状白色固体络合物。过滤, 用无水乙腈洗涤, 并在真空中干燥。用毛细管法测定熔点, 在 270°C 时分解 (变黑)。元素分析计算值 (%): Y, 14.27; C, 44.30; H, 3.85; S, 15.41。实测值 (%): Y, 14.16; C, 44.00; H, 3.84; S, 15.21。

本文于 1979 年 12 月 18 日收到。

## 二、物性测试与讨论

### 1. X光粉末衍射图的分析

$Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 、DBC、 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$  络合物的X光粉末衍射示意图见图1。 $Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 的主要衍射线的位置是  $2\theta = 11.6^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $16.4^\circ$ 、 $20.45^\circ$ 、 $22.55^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $24.55^\circ$ 、 $33.7^\circ$ 、 $41.15^\circ$ 等。DBC的主要衍射线位置是  $2\theta = 7.9^\circ$ 、 $9.25^\circ$ 、 $12.24^\circ$ 、 $13.9^\circ$ 、 $18.45^\circ$ 、 $20.9^\circ$ 、 $23.7^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 等。而  $Y(NCS)_3 \cdot DBC$  络合物的主要衍射线位置是  $2\theta = 8.84^\circ$ 、 $10.25^\circ$ 、 $12.2^\circ$ 、 $13.0^\circ$ 、 $13.6^\circ$ 、 $20.2^\circ$ 、 $20.4^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.82^\circ$ 、 $27.05^\circ$ 等。 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 的衍射线位置与  $Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 和DBC的显然都不同,而且也不是这两者的加和。因此,可以证明所得到的是  $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 络合物,而不是  $Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 和DBC的物理混合物。

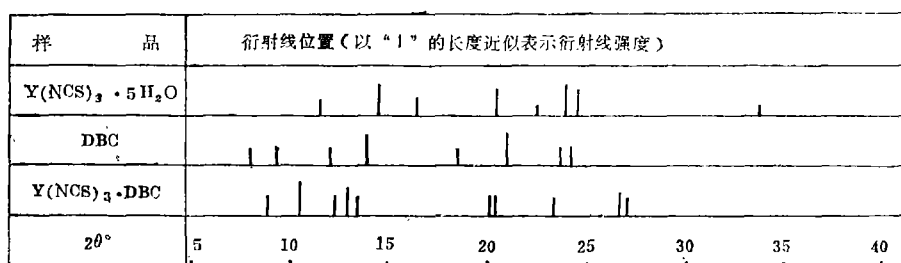


图1 X光粉末衍射示意图

### 2. 红外光谱分析

DBC和  $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 的红外光谱见图2和图3,它们有着明显的区别,见表1。

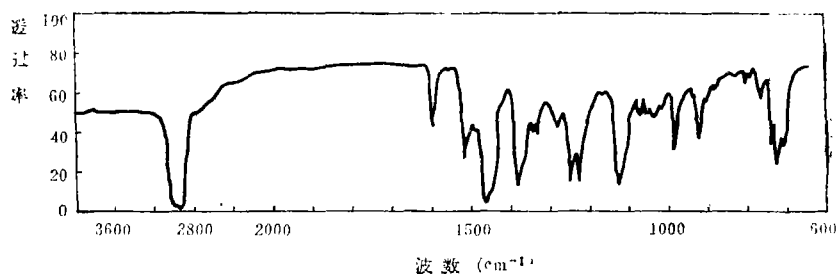


图2 DBC的红外光谱(石蜡油糊法)

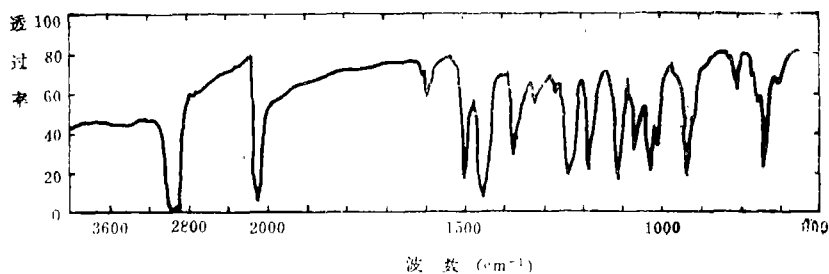


图3  $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 的红外光谱(石蜡油糊法)

例如, DBC 的  $1225\text{cm}^{-1}$  和  $1128\text{cm}^{-1}$  吸收带在  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$  的红外光谱中分别移至  $1194\text{cm}^{-1}$  和  $1120\text{cm}^{-1}$  处, 而 DBC 的  $992\text{cm}^{-1}$  吸收带在  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$  的谱图中消失等, 都是络合物确已生成的证据. 此外, 还可以看出, 在络合物的组成中不存在  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3700\text{--}3200\text{cm}^{-1}$  之间没有吸收带).

表 1 红外光谱中特征吸收带的变化 (石蜡油糊法)

化 合 物	$\nu_{\text{C-O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\nu_{\text{NCS}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{-CH}_2-\tau}$ 或 $\text{-CH}_2-$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{\text{Ar上C-H}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Ar-O-R	R-O-R			
DBC		1022弱	—	992中	723中
	1250强	1037弱		929中	736强
		1058弱		910弱	746中
	1225强	1076弱			773弱
		1128强			
$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$		1024中	2087强	—	717弱
	1242强	1040强		950强	—
		1068弱		933中	755强
	1194强	1079中			771弱
		1120强			

### 3. 差热热重分析

(1)  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、DBC、 $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$  络合物和  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与 DBC 的等克分子混合物的热分析曲线分别见图 4、5、6、7.

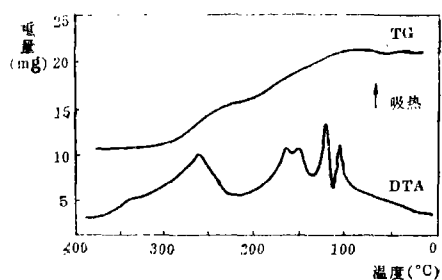
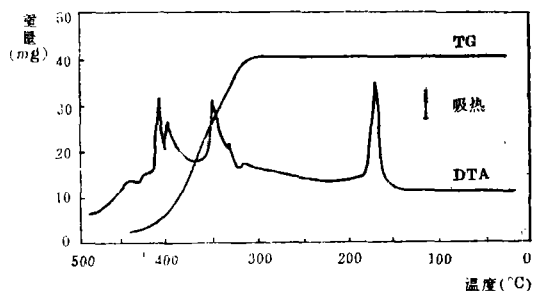
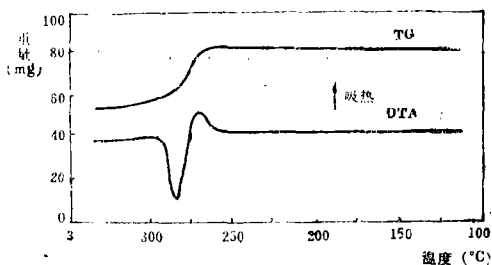
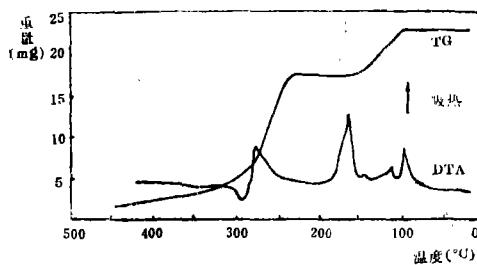
图 4  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  热分析曲线 (氮气流)

图 5 DBC 热分析曲线 (氮气流)

图 6  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$  络合物的热分析曲线 (氮气流)图 7  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与 DBC 等克分子混合物的热分析曲线 (氮气流)

由图4可知,103°C—180°C之间的吸热峰相应于 $Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 失去结晶水,然后它又于235°C开始分解。

由图5可知,DBC于164°C熔融,并于310°C开始分解。

图6和图7有着明显的不同,这是络合物形成的又一证据。根据图4和图5,我们可以判断,图7中前面几个小的吸热峰相应于 $Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 失去结晶水,164°C的吸热峰相应于DBC熔融并与 $Y(NCS)_3$ 发生反应形成了络合物 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ (这由X光衍射分析得到证实)。在图6中则理所当然地没有这些吸热效应。

至于276°C(图6)和274°C(图7)的吸热峰则相应于DBC由络合物中离解出来,而282°C(图6)和279°C(图7)的放热峰则相应于在离解反应进行时,紧接着发生了分解。

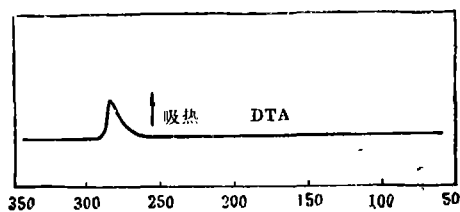


图8  $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 的热分析曲线  
(减压: 0.8mmHg)

$Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 络合物在减压(0.8 mmHg)条件下的热分析曲线见图8。此时只有一个吸热峰(285°C),这与S. Gurrieri等<sup>[3]</sup>观察到的; $Ln(NCS)_3$ 与DBC的络合物在减压条件下,DBC可以不分解地离解出来的那种情况的曲线形状是一致的。

(2) 为了进一步探索在无溶剂的情况下直接合成冠醚络合物的可能性,我们将等克分子的 $Y(NCS)_3 \cdot 5H_2O$ 和DBC在氮气流中加热至180°C并保持半小时。根据对图6的分析,此时应已发生络合反应,而又不致使产物分解。对该产物进行了X光衍射分析和红外光谱分析,其X光衍射谱图与 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 络合物的(图1)相同,其红外光谱如图9所示,由图中可以看出该产物主要为 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ ,此外尚有少量DBC存在(993 $cm^{-1}$ 特征吸收带的存在是最明确的证据)。因此,可以认为干法合成冠醚络合物有时是可行的。但因种种条件(如固体粉细及混匀的程度、反应时间的长短、温度的控制等)的限制,反应通常是不够完全的。

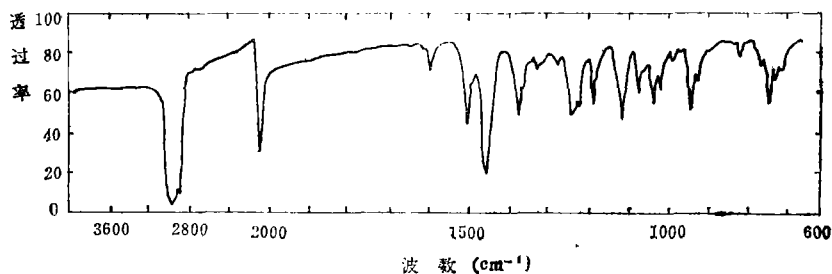


图9 干法合成产物的红外光谱

#### 4. 络合物在溶剂中的合成条件

综合文献[1,2,3,5],有些作者<sup>[3]</sup>认为所有的 $Ln(III)$ 硫氰酸盐均可与DBC生成有确定组成的络合物,另有一些作者<sup>[1]</sup>却认为只有La(III)至Tb(III)的硝酸盐可与DBC形成固体络合物,而且其中半径较小的Sm(III)至Tb(III)与DBC形成的络合物已不再

有确定的组成。然而也有作者<sup>[5]</sup>成功地合成了 Sc(III) (Sc(III)离子半径为  $0.68\text{\AA}$ <sup>[6]</sup>, 远较 Ln(III) 为小) 的硫氰酸盐和氯化物与 DBC 有确定组成的络合物。我们则在无水乙腈中合成了  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$ , 但在甲醇或四氢呋喃中进行的合成却未获成功。此外, 我们也研究了  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$  在甲醇溶液中的紫外光谱, 发现它与 DBC 本身没有区别, 这提示我们, 在甲醇溶液中  $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot \text{DBC}$  已经离解为  $\text{Y}(\text{NCS})_3$  和 DBC 两个单独的部份了。

以上这些不同的结果说明: 虽然金属离子直径与冠醚孔径之比值是能否生成络合物的重要影响因素, 但合成过程中所选用的溶剂的性质以及配偶阴离子的种类有时会起重要的甚至是决定性的作用。

本工作的元素分析和各种谱图由南开大学元素有机化学研究所贺水济、曹竹兰、黄照亮、翟宝英、刘燕华、荆煦英、王培兰、么恩云、玄镇爱、王永泰同志和天津化工研究院陈济舟、王承武、王希武同志以及天津大学化工系孙松月、李玉敏同志代做或协助完成。谨此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] King, R. B. and Heckley, P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
- [2] Cassol, A., Seminaro A. and Paoli, *Inorg. G. De., Nucl. Chem. Letters*, **9**, 1163 (1973).
- [3] Gurrieri, S., Seminaro A. and Cassol, A., *Thermochim. Acta.*, **11**, 433 (1975); Seminaro, A., Gurrieri, S., Siracusa G. and Cassol, A., *Thermochim. Acta*, **12**, 173 (1975).
- [4] Bünzli, Jean-Claude G. and Wessner, D., *Helv. chim. Acta*, **61**, 1454; (1978). Bünzli, Jean-Claude G. Wessner D. and Huynh Thi Tham Oanh, *Inorg. chim. Acta*, **32**, L 33 (1979).
- [5] Olszanski, D. J., Melson, G. A., *Inorg. Chim. Acta*, **26**, 263 (1978).
- [6] Cotton, F. A., *Basic Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons Inc., 448 (1976).

STUDIES ON THE COMPLEX OF  $Y(NCS)_3$  AND  
DIBENZO-18-CROWN-6—I

—SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Wang Genglin Zhang Yunshi Yao Xinkan  
Yan Shiping and Wang Lianyuan

(*Department of Chemistry, Nankai University*)

ABSTRACT

The complex of  $Y(NCS)_3$  and dibenzo-18-crown-6 has been prepared in solid state and characterized by elemental analyses, X-ray diffraction, infrared and ultraviolet spectra, as well as thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA). The complex formed is proved to be  $Y(\text{dibenzo-18-crown-6})(NCS)_3$ . Besides, a brief discussion on the conditions of complexation by rare earth elements with crown ethers was performed.