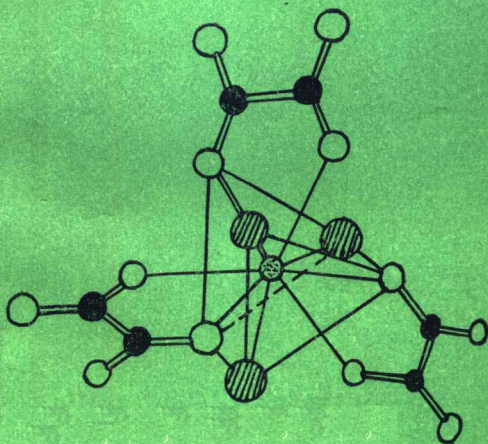


稀土络合物译文集

杨燕生等译校



中山大学化学系

一九八一年

前 言

我国稀土资源是目前世界上稀土储量最多的国家。解放以来，我国稀土工业发展极为迅速，随着我国稀土生产、科研和应用等方面的发展，一九八〇年十一月正式成立了中国稀土学会。这表明：应根据我国资源特色，在稀土的科学和技术上多做贡献。

自七十年代以来，随着稀土科学技术的发展，络合物的理论对稀土的提取分离工艺、分析化验技术以及材料应用科学等都具有一定参考价值。国外对稀土络合物的理论日益重视，近年来，发表了不少综述性文章，并出版了几本专著，但国内尚未见到这方面的中文译著，我们自国外期刊和专著中选择了几篇较基础性的文章，进行翻译，供从事稀土生产、科研和应用工作的有关同志参考。

由于我们的经验不足，水平有限，缺点错误在所难免，欢迎同志们批评指正。

译 者

1981年4月

目 录

稀土络合物	(1)
一、前言	(2)
二、络合物的形成	(6)
三、配位数	(14)
四、溶液中的络合物	(40)
五、溶液和固体的光谱和磁性	(47)
六、络合物的类型	(63)
七、有机金属络合物	(98)
稀土元素配位化学的某些问题	(99)
一、引言	(99)
二、络合形成的特性	(100)
三、配位化合物的合成	(104)
四、络合物的热力学	(111)
五、络合物分子结构的研究	(119)
六、光谱学的研究	(126)
溶液中镧系配位化合物的吸收光谱和结构	(141)
一、引言	(142)
二、理论	(143)
三、镧系离子的吸收光谱	(158)
四、溶液中镧系元素配位化合物光谱的一些特征	(168)
五、光谱对溶液中镧系配位化合物研究的应用	(175)
六、结论	(196)

含有Ln-O-C键的镧系元素配位化学	(198)
一、 导言	(198)
二、 含Ln-O-C键的化合物	(201)
三、 混合配位基络合物	(216)
四、 大环聚醚络合物	(218)
五、 含Ln-O-C键的双金属元素的络合物	(219)
六、 含Ln-S-C和Ln-N-C键的化合物	(224)

稀 土 絡 合 物

Larry C. Thompson

符 号:

acac	乙酰丙酮阴离子
BuL	r-丁内酰胺
COT	环辛四烯双阴离子
dien	二乙烯三胺
Dip	1,2-二(4-吡啶基)乙烷
dipy	2,2'-二吡啶基
dipy _{o2}	2,2'-二吡啶基-1,1'-二氧化物
DMA	N,N-二甲基乙酰胺
DMF	二甲基甲酰胺
DMP	2,6-二甲基-4-吡喃酮
DMSO	二甲亚砷
DPM	二特戊酰甲烷(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)阴离子
dpae	1,2-二(吡啶-2-亚氨基醛)乙烷
DPSO	二苯亚砷
EDTA	乙二胺四乙酸阴离子
en	乙二胺
facam	3-三氟乙酰-d-樟脑
fod	1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6,-

	辛二酮阴离子
HEDTA	乙二醇二胺三乙酸阴离子
HFA	六氟乙酰丙酮阴离子
HMPA	六甲基磷酰胺
IMDA	亚氨二乙酸阴离子
mal	丙二酸阴离子
NTA	氮三乙酸阴离子
OPPh ₃	三苯基膦氧化物
O-Phen	邻菲囉啉
PDC	吡啶-2,6-二羧酸阴离子
4-pic	4-皮考啉
Pip	哌啶
Py	吡啶
PyNO	吡啶-N-氧化物
salen	二水杨醛乙二亚胺
TBP	磷酸三丁酯
terpy	2,2',6,6'-三吡啶(三吡啶基)
THF	四氢呋喃
TMMA	N,N,N,'N'-四甲基丙二酰胺
TMU	N,N,N,'N'-四甲基脌
tren	β,β',β'' -三氨基三乙胺
trien	三乙撑四胺
TTA	噻吩甲酰三氟丙酮

一、前 言

从稀土元素历史来看，早期主要是致力于用分级结晶和

分步沉淀等经典技术分离提纯单一元素(Vickery, 1953)。这些方法一般都包括含有水化离子的水溶液, 因而就这个意义来说可以把它看作是研究稀土络合性质最早的实例。不过, 从实际出发, 络离子的存在只是附带发生的, 早期的科学家大概连想也没有想到过这个问题。1920年间文献曾概述了现在这种情况, 但这些早期的著作只讨论稀土元素的复盐和加合物, 并未根据配位化合物来考虑(Moeller, 1927)。所制备的第一个螯合物可能是Urbain(1892年)在分离操作上所使用的乙酰丙酮盐。

早在1940年间, 为了改进分离方法开始对这些元素的络合物进行广泛的研究并取得一定结果(Peppard, 1961; Powell, 1961)。为了分离小量这些元素, 发展起来离子交换和溶剂萃取技术, 这些技术以后又扩展到较大量的分离上, 以致有可能得到相当量的纯物质, 而用这些纯物质可以研究各种不同性质, 包括络合性能。由于这些分离系利用不同元素络合能力不同的性质, 故而又促进了对新的更好的络合剂的研究。也许可以说, 1940年以前主要由于没有很多纯的单个稀土, 而没有进一步研究稀土的络合性能。不过也应当说明, 当时的化学家们可能认为因为稀土元素与碱金属和碱土金属元素相类似, 它们可能只生成极少数的配位化合物, 因而无论从化学观点或实用观点来看, 这些配位化合物都可能完全没有价值。1953年概述了大约六十篇重要的研究(Moeller, 1953), 而1965年所发表的一篇评论, 包括至1962年却附有651篇文献, 而且是未收集完全的(Moeller等, 1965), 这些事实例证了利用纯化的元素、制备新的更强的络合剂以及认识这些元素可以生成各种有趣的和有用性质的络合物的影响。虽然已有两本大全书(Sinha 1966; Melson, 1975), 可

是出版的速度很快，以致最近的评论不再全面讨论稀土络合物，而仅仅集中谈一个范围非常有限的题目（如Brown, 1975; Moeller, 1972; Moeller等, 1968）。

对稀土元素络合物的研究可分为几个兴趣不同的时期。如上已述，早期为寻找离子交换或溶剂萃取过程有关的有效地将元素彼此分离的配位体而进行了精深的研究。起初这些研究主要集中于测定平衡常数和分配比(Moeller等, 1965)。此时用作配位体而加以研究的化合物几乎无例外地限于用氧作配位原子的一些分子，或是单独的，或是如氨基多羧酸那样，在同一分子中同时有氮配位原子。这个时期从1940年初开始至1960年止。这个阶段将近末期，为了更清楚地确定络合过程的本质，平衡的测定辅助以量热法研究溶液中络合物生成过程的热焓(Moeller, 1973)。不过大部分这段时间中很少对可从溶液中离析出来的固体络合物进行研究。

1950年后期直至1960年初热衷于对高效发光化合物和激光的研究(Crosby, 1966)。作为这些研究的一个部分，制备了大量的化合物并广泛地研究它们的物理和化学性质。主要的重点是 β -二酮类络合物，但不久认识到不用氧作配位原子的一些分子也可以与稀土离子络合。这个时期用X-射线衍射法进行几种固体化合物一定结构的特征的研究，结果表明钇和镧系元素通常配位数均比一般所假定的6大得多(Moseley, 1975)。这在思想上导致根本的变化，因此，可以制备的络合物的种类显著增加。

1960年末和1970年初，当对 β -二酮类发光性质的兴趣开始减小时，看见用稀土络合物作所谓“位移”试剂，用于简化核磁共振谱，特别是有机化合物的核磁共振谱。从Hinckley (1969) 第一个证实这种效应起到四年后专题会议论文集的

发表(Sieuers, 1973), 这段时间发表了400多篇文章。虽然大部分这些文章包括稀土络合物用作探针的工作, 并且加合物一般不离析出来, 但是这无疑是稀土络合物化学的一个方面, 一般最易引起化学家的注意,

从1960年后期至现在, 日见增多的研究工作是致力于制备并研究水溶液中不稳定的稀土络合物(Forsberg, 1973)。利用非水溶剂可能制备具有脂族多氨基配位体的络合物。这些体系在水溶液中生成稀土氢氧化物, 多年来以为金属离子与脂肪氮之间的键弱得不能存在。除了这些类型的络合物以外, 人们对制备及研究有机金属化合物的兴趣又恢复并增长起来。

最后, 因为碱土离子和稀土离子(主要是镧系元素离子)之间半径大小及键的性质相类似, 稀土离子渐多作为试探碱土离子结合位置的探针, 用于研究生物系统(Nieboer, 1975)。可以用镧系元素的若干性质(吸收光谱, 发光光谱, 顺磁共振等)来阐明镧系元素离子的规律, 因而根据推论可阐明碱土离子的作用。这种研究目前正在增多而且将来一定会变得更加重要。

目前对制备、鉴定及研究稀土离子络合物的主要障碍似已克服。这类元素在数量上以及在高纯方面都可达到, 一般已认识到它们可在适宜的条件下与大多数配位体生成络合物, 而且现代物理方法对帮助鉴定和研究络合物的性质很有效。这些离子当中有些离子的不平常的电子性质及它们趋于生成高配位数络合物的倾向, 从稀土元素发展为一门清楚易懂的科学的观点来看, 都已经在开拓, 并且将来还会被开拓。

本章目的是讨论和评价影响稀土络合物形成的因素和说明已制备得到的各种络合物的一些例子。例子随时可从所能

得到的最近文献中选取。在一篇这种长度的文章中不可能详细谈这个问题。我们尽量地、适当详细地讨论主要的论题，对其中有的话题泛泛地提到现有更全面的一些评论文章。

由于所要讨论的配位体非常多种多样，而且常常是一些复杂的有机分子，所以为了避免命名法方面的问题，习惯使用适当的缩写字。本章所用缩写字保持尽量少，且已在本章开头列出。

二、络合物的形成

2.1. 稀土离子的性质

金属离子生成络合物的能力或倾向与很多因素有关。稀土离子所生成络合物的性质和类型不同于由d-过渡元素所生成的络合物。三价稀土离子各电子分层完全充满，镧系元素例外，4f轨道则可能部分充填(Moeller, 1973)。无论充满或未充满，重要的一点是 R^{3+} 离子基本上都是球形，生成络合物的情形与碱金属和碱土金属非常相似。一般说来，4f轨道对于化学成键是不起作用的，它被足够地屏蔽，以致由晶体场效应产生的稳定作用只有 100cm^{-1} 的数量级，而d电子—过渡元素的这种稳定作用却可能有 30000cm^{-1} 这么大。因此可以料想主要的键型将是离子型，配位体的几何排布并非取决于特殊键的要求而是取决于空间要求。

表1—1列示三价稀土离子的离子半径。由表可见，除了铕的数值以外，这些离子半径都是相当大的，实际上是三价离子最大的数值。较大的半径就意味着电荷与半径之比(电离势)比较小，因而极化能非常小(铕在这方面有些不同，在§2.4.节再充分讨论)。当然，这就给金属—配位体键带来

主要是离子键的性质。大的离子半径的另一个主要的效应是影响稀土络合物的特征配位数。由于这两个因素使得稀土络合物一般配位数都超过6，而6正是d-电子过渡元素最常见的配位数。

表1—1. 配位数为6的三价稀土的离子半径*

符 号	半 径 (Å)	符 号	半 径 (Å)
Sc	0.68	Gd	0.938
Y	0.88	Tb	0.923
La	1.061	Dy	0.908
Ce	1.034	Ho	0.894
Pr	1.013	Er	0.881
Nd	0.995	Tm	0.869
Pm	(0.979)	Yb	0.858
Sm	0.964	Lu	0.848
Eu	0.950		

*镧系元素数值引自 Templeton 和 Dauben(1954)，
铈和钇数值引自 Zachariasen(1954)。

影响所生成络合物类型的稀土元素第三种特性是稀土元素强烈地与水分子键合。稀土离子的水解不及其它三价离子那么彻底，但稀土离子对氢氧根离子的亲合力却相当大。
〔反应 $R^{3+} + H_2O \rightleftharpoons ROH^{2+} + H^+$ 平衡常数代表数值， Sc^{3+} 的 $\log k_1 = -5.1$ (1M NaClO₄) (Aveston, 1966)， La^{3+} 的 $\log k_1 = -9.1$ (0.3M NaClO₄)； Lu^{3+} 的 $\log k_1 = -7.9$ (0.3M NaClO₄)； Y^{3+} 的 $\log k_1 = -8.3$ (0.3M NaClO₄) (Frolova 等, 1966)〕(铈(Ⅲ)离子对氢氧根离子亲合力很强，而铈(Ⅲ)的水溶液确实既彻底水解又发生聚合作用。)以脂肪胺

为例，其碱度足以使含有稀土离子的水溶液沉淀为氢氧化物而不产生 $R^{3+}-N$ 的络合键。因而多年来都认为这种键很弱，以致不能生成这类络合物。近来这种化合物已在严格地干燥的条件下操作而制备出来了。

稀土离子在Ahrland, Chatt 和Davies (1958)分类法中属(a)类或按Pearson(1963)名称中属硬酸类。这类离子可与硬碱，主要是含有氧、氮配位原子的硬碱结合，而与含有硫或磷配位原子的软碱只较弱地结合。这就是说大多数稀土络合物所含配位体至少有一个氧原子。因此，对稀土离子来说所容易生成络合物的不同类型比之于d-过渡元素更为有限。

最后要讨论的一个因素是动力学因素。从已经进行的一些动力学研究得到的实验结果清楚地表明，溶液中稀土离子和各种配位体之间的反应一般都很快 (Reidler和Silber, 1973)。观察异构现象的可能性非常之低，也许只有在顺式和反式的 $[Sc(\text{邻-苯})_2(NCS)_2](NCS)$ 和 $[Sc(\text{二吡啶基})_2(NCS)_2](NCS)$ 的情况下才显示出有可能将异构体离析的迹象 (Melson, 1975)。稀土络合物这种不稳定性自然限制了可从溶液中离析络合物的数目和种类。此外，更难证实所分离的物质与溶液中存在的物质实际上完全相同。为了解决这类问题，使用了一些物理方法，特别是光谱方法。

上述各因素说明稀土离子在许多方面与碱土金属离子的络合作用较之与d-过渡元素更为类似。近来确实在生物系统中用稀土离子作为钙的代用品。

39号元素钇，虽然没有具适当能量的f轨道，但其配位化学基本上与镧系元素相同，这是因为三价钇离子具有惰气构型，并且由表1—1可以看出， Y^{3+} 的离子半径为 $0.88\text{\AA}$ ，介于 $Ho^{3+}0.891\text{\AA}$ 和 $Er^{3+}0.881\text{\AA}$ 之间。主要是由于镧系离子半

径相似, 从 $\text{La}^{3+}1.06\text{\AA}$ 到 $\text{Lu}^{3+}0.848\text{\AA}$, 故所有络合性质亦相类似。然而, 在许多情况下, 离子半径这种逐渐变化在元素生成络合物时产生的差异方面起重要的作用。因此, 不难设想钇和镧系元素之间有这样的类似。只有和4f轨道部份地充填有关的那些性质才有重大的差异, 而这些性质在钇是不存在的。

2.2 配位原子的类型

如前所述, 虽然早期的工作几乎全部都是包括有至少一个氧原子配位的配位体, 但近期的研究则致力于制备带有其它配位原子的络合物, 以扩大络合物的种类及其产生的性质 (Moeller等, 1973)。在制备这些非氧配位体络合物时一般都需要使用一种本身配位能力较低的溶剂 (Forsberg, 1973)。因此, 尽管有可能从水溶液中离析出甘氨酸的络合物, 但邻-菲囉啉的络合物必须在醇介质中制备, 而乙二胺络合物则只能从乙腈这样一些完全无羟基介质的溶剂中离析。

因为稀土离子与大多数配位体生成离子型或静电型键, 大部分稳定的络合物(指在抗水解的意义上来说)都是由含有带负电荷的氧原子的配位体所形成。含有羧酸根基团配位体的络合物和 β -二酮盐络合物一样, 在稀土配位化学中是特别多、特别重要的。也有含中性氧原子配位体所生成的络合物, 如含有醇、醚、酮等配位体的络合物, 但稳定性比阴离子型氧配位的络合物小得多。(Moeller等, 1965)。而且, 对于稀土离子来说, 当有水分子存在时这些配位体不能成功地与之竞争, 而且反应也必需在配位能力弱的溶剂中进行。常常配位体自己是液体且可作为溶剂。这些非常弱的配位分子在非配位性的溶剂(如四氯化碳或已烷)中可与配位未饱和

的络合物,比如R(fod)₃生成加合物(Cockerill等,1973)。虽然含脂族氮配位体的络合物须在惰性介质中合成并保存在完全干燥的地方,但羧酸根离子却是极好的配位体,它可使在氨基多羧酸盐中的氮原子与稀土离子键合,而这种键即使有水存在也能保存。

已知含有杂环氮作为配位原子的种种配位体可与稀土离子生成络合物(Forsberg, 1973)。这些配位体只呈微碱性,故常常可在醇溶液中制备其络合物,这时配位位置没有多少竞争。这些配位体与稀土离子缺乏通常能使络合物稳定的电子因素,相互作用的详细性质目前还不大明瞭。一种特别常见的络合物类型是其中只有部分配位位置为杂环氮配位体所占,其余则被化合物中一个或几个阴离子所占。

由含有这些配位原子(单个原子或结合起来)的有机配位体所形成的络合物最为普通。也有由卤素离子,含氧阴离子以及含氮阴离子的简单络合物。(Moeller等,1965)。从稀土的硬酸性质可知,氟离子比其它卤素离子更易、更牢地与稀土络合。此外还知道一些化合物含有以硫原子配位的配位体。与稀土-配位体键主要是离子性相一致,最稳定的化合物包括其中硫原子带负电荷的一些化合物和像二硫代氨基甲酸盐离子那样的螯合物。

最后要说的一类配位体是诸如环戊二烯和环辛四烯等化合物的有机阴离子(Kanellakopulos和Bagnell, 1972)。制备含有这些配位体的化合物一定要在无水、无氧的系统中,因为这类化合物瞬即水解而且其中很多遇到空气会着火。这些络合物也许就是认为金属-配位体之间可能是共价键的最好例证。不过,正如下面几节将要讨论的那样,有效的证据再一次支持主要是离子间的相互作用。

2.3 稀土—配位体键的性质

近三十年来d-过渡元素的配位化学作为理论方法用来探讨金属—配位体键的本性大都已取得巨大的进展 (Cotton和Wilkinson, 1972)。早期由鲍林提出的价键方法渐渐被简单的晶体场方法所代替, 而晶体场法近来又被配位体场和分子轨道理论所代替。在所有这些场合当中, 可以认为金属—配位体键有不同程度的共价性质, 这主要看由配位体所提供的配位原子的类型及配位体分子内部键的详细性质而定。对d-过渡元素来说, 晶体场理论已基本不用, 这部分是由于一系列实验测定结果表明即使是含氟离子的络合物, 电子在配位体和金属离子之间也有某些非定域化性质。认识这一点, 结果制备出大量的、具有各式各样配位体的、数目繁多的络合物。羰基络合物和金属茂类络合物可能是特别有趣的例子。

另一方面, 稀土形成较大的离子, 其中 ns , np 和 $(n-1)d$ 等轨道均全空, 而就镧系元素来说则 $4f$ 轨道被部分填充。试图将这些 $4f$ 轨道包括到与配位体所成的化学键之中的尝试特别具有吸引力, 已经做过几次这样的尝试 (Henrie等, 1976)。然而在所有情况下, 尽管共价键可能大大促进晶体场的分裂, 但发现包含 $4f$ 轨道数量非常少 (Burns和Axe, 1967; Newman, 1971; Sengupta和Artman, 1971)。由于 $4f$ 轨道被 $5s$ 和 $5p$ 轨道的电子相当有效地屏蔽, 这的确是不奇怪的。对由各种物理测量, 如光谱、核磁共振谱、顺磁核磁双共振谱和顺磁共振谱得到的结果提出一个更令人满意的解释已成了促进这些研究的动力。就是这些结果表明将重叠和共价效应加在一起可在实验和计算参数之间加以改进 (Jørgensen, 1975)。虽然中子的磁散射清楚地证明3d-过渡元素的化合物

有相当多的共价键，对稀土化合物进行类似的研究大多只有非常微小的效应可视为包括4f轨道的共价键 (Tofield, 1975)。

就镧系元素来说亦已考虑过包括外层6s, 6p和5d轨道的问题。虽说显然气体卤化物 RX_3 用共价模型比用离子模型处理可能更好些(Myers, 1975)，但这究竟会优胜到什么程度还不清楚。在性质方面，稀土络合物正如预料的那样属离子型占优势的络合物。虽然经选定的某几类络合物很可能有一定程度的共价性，但绝大多数迹象显示出来稀土络合物中主要的键可归入离子型(Moeller, 1972)。

可以想像要寻找的有相当共价性的最好的络合物可能会是以 σ 或 π 键键合的金属有机络合物。然而，即使在这些情况下绝大多数迹象仍显示出相互作用主要是离子型(见第七节)因为这是稀土络合物当中比较新的领域，所以只有在进行大量工作之后才能对关于共价效应本质的问题给予明确的回答。

关于稀土元素所成键的共价性问题我们在二十三章已详细讨论过，因此这里就不再进一步讨论。

2.4 铈与其它稀土的关系

铈虽然是属于稀土族元素，但它与钇元素及镧系元素有相当大的不同。最重要的事实是铈(Ⅱ)的离子半径只有 $0.68 \text{ \AA}$ ，比钇(Ⅲ)($0.88 \text{ \AA}$)或镧系三价离子($1.06 \text{ \AA}$ 至 $0.85 \text{ \AA}$)小很多。据此，如所表现的，钇的化学和镧系元素非常相似。另一方面，因这些元素的化学起因于化学键，而这些化学键又主要是离子性质的，所以对铈来说较小的半径对其络合物的性质和配位数都有显著影响。

铈(Ⅱ)还有一点与钇和镧系元素离子不同的是它在水溶

液中水解十分彻底。这就是说，若在测定铈(Ⅲ)所形成络合物的稳定常数时必须考虑这些水解了的和聚合形式的铈(Ⅲ)。对于钇和镧系元素来说，水解程度很小，除了遇到在几乎中性或碱性溶液中的很弱的络合物之外，不必考虑金属离子的水解。当有足够强的配位体时，铈的水解可以被阻止。不过，虽然常常可以用水合盐和醇溶液来制备比较弱配位体与钇和镧系元素的络合物，但相应的铈的络合物则只有从无水盐和预先采取措施保证无水的溶液中才能制得。

半径大小的明显差别的另一个主要影响是络合物的配位数。如上所述，钇和镧系元素离子很大，因而可生成配位数一般大于6的独自の络合物。铈离子则小很多，其多数独个的络合物具有配位数六。虽然八-配位的铈(Ⅲ)曾在一些化合物中如 $\text{ScPO}_4 \cdot \text{SO}_4$, ScASO_4 , ScVO_4 (Schwarz, 1963) 及 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hansson, 1972) 被描述成为聚合网，但却只报导过一种具有这种配位数的单个络合物：四草酚酮铈(Ⅲ)化氢(Davis和Einstein, 1974; Anderson等, 1974)。

铈(Ⅲ)的络合物常常表现得比钇(Ⅲ)和镧系元素有更大共价性(Melson, 1975)。这是可以预料得到的，因为铈(Ⅲ)离子半径较小。铈与配位体键的共价性可用 β -一二酮为例来说明， β -一二酮配位体形成的络合物熔点比较低，挥发性相当大，可溶于许多种非极性溶剂之中。对某一个指定的 β -一二酮配位体来说，铈的络合物的熔点在稀土络合物当中一般都是最低的。例如，铈(Ⅲ)、镧(Ⅲ)和铈(Ⅲ)的三-(二特戊酰甲烷)络合物的熔点分别为 $\sim 153^\circ\text{C}$, 243°C 和 173°C (Eisenbraut和Sievers, 1965)。Melson和Stotz (1971) 以及 Melson (1975) 最近已对铈的配位化学作了广泛的评论。有关铈和其它稀土络合物的同异性方面的其它详细材料可参阅这