

稀土、2-羟基-3-萘甲酸、邻菲咯啉三元配合物合成及表征

邓玉恒, 王少亭, 杨永丽, 聂峰梅

首都师范大学化学系, 北京 100037

摘要 在乙醇溶液中合成了稀土离子(RE= Tb, Eu, Sm, Nd)与2-羟基-3-萘甲酸(HL)、邻菲咯啉(phen)固体配合物。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热-热重分析,确定了配合物的组成为 $RE L_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$ 。初步研究了这些配合物的谱学性质并推测出羧基(-COO-)与稀土离子和钠离子属于桥式配位,形成了链状结构的化合物。其中钠离子和稀土离子分别为六配位和八配位模式。

关键词 稀土配合物; 2-羟基-3-萘甲酸; 邻菲咯啉; 谱学性质

中图分类号: O614.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)06-1138-03

引言

稀土配合物在光、电、磁及生物科学等方面的研究是目前的热点课题。因其在药物化学中的应用引起人们的广泛兴趣^[1-3]。以2-羟基-3-萘甲酸为配体的稀土配合物的合成、性质及抑菌作用的研究已有报道^[4,5]。为了进一步研究这类配合物的性质及生物活性,本文合成了四种固体稀土混配配合物,并研究了它们的谱学性质,有关其结构将另文发表。

1 实验部分

1.1 试剂与测试仪器

高纯稀土氧化物; 2-羟基-3-萘甲酸、邻菲咯啉为分析纯; 其他试剂均为分析纯; $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 由稀土氧化物溶于盐酸制得。

C, H, N用Elementar vario EL(Germany)元素分析仪测定; 红外光谱用Nicolet magna IR-750型傅里叶变换红外

光谱仪(KBr压片)测定; 摩尔电导用DDSJ-308型电导仪测定; 紫外光谱用TU-1800PC紫外-可见分光光度计测定; 热重分析用SDT2960型热重分析仪测定。

1.2 配合物的合成

将邻菲咯啉和2-羟基-3-萘甲酸溶于30 mL乙醇中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠调至pH 7.5,在加热搅拌下,缓慢滴加稀土氯化物的水溶液(RE: HL: phen的物质的量为1:3:1),有沉淀产生,继续加热搅拌,回流4 h,冷却后抽滤,用水、乙醇洗涤,产品烘干。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成与一般性质

C, H, N和稀土离子的含量(稀土离子含量用EDTA滴定法测得)及摩尔电导率数据见表1(括号内为计算值),从表1的分析结果可以确定配合物的化学组成为 $RE L_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$ 。在DMSO溶液中测定了配合物的摩尔电导数值,其数值表明配合物在该溶液中为电解质^[6]。

Table 1 Elemental analysis and molar conductivity data of the complexes

Complexes	C/%	H/%	N/%	RE/%	$\Lambda \text{ m} / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$NdL_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$	62.91(63.10)	3.54(3.58)	4.48(4.33)	10.89(11.14)	55.7
$SmL_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$	62.59(62.80)	3.62(3.57)	4.44(4.31)	11.38(11.56)	57.1
$EuL_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$	62.68(62.73)	3.48(3.56)	4.06(4.30)	11.42(11.67)	56.6
$TbL_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$	62.15(62.39)	3.38(3.54)	4.04(4.28)	12.01(12.14)	58.5

收稿日期: 2005-09-22, 修订日期: 2005-11-28

基金项目: 北京市科技新星计划(H013610050112)和北京市教委项目(2002KJ094)资助

作者简介: 邓玉恒, 1967年生, 首都师范大学副教授

配合物在空气中性质稳定。它们易溶于 DMF (dimethyl formamide) 和 DMSO (dimethyl sulfoxide), 不溶于水、甲醇、三氯甲烷、乙醇、丙酮、石油醚、乙醚。

2.2 紫外吸收光谱

在 DMSO 中测定了自由配体和稀土配合物的紫外吸收光谱。有关数据列于表 2。

Table 2 UV data of the compounds ($\epsilon: 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Comp	λ_1/nm	ϵ_1	λ_2/nm	ϵ_2
HL	258.00	0.108	364.00	0.028
phen	230.00	0.038	265.00	0.325
NdL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O	262.00	1.124	352.00	0.109
SmL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O	261.00	1.142	352.00	0.108
EuL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O	261.00	1.162	352.00	0.109
TbL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O	262.00	1.182	352.00	0.109

由吸收光谱可以看出配体 HL 在 258 和 364 nm 处出现了萘环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰比较强, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰很弱。phen 在 230 和 265 nm 处有两个很弱的吸收峰。当配体 HL 与稀土离子 (RE) 形成配合物后, 其吸收峰 λ_1 红移了 3~4 nm, 摩尔消光系数比配体 HL 增大了 10 倍, 这表明形成配合物后, 萘环的共轭效应增

强, 电子云密度增大, 使吸收峰红移。 λ_2 的吸收峰发生了蓝移, 摩尔消光系数比配体 HL 增大了约 4 倍, 说明稀土离子与配体发生了配位。

2.3 红外光谱

表 3 为配体和配合物的主要红外光谱数据。从表 3 中 IR 的吸收振动频率看出配体 HL, phen 和配合物的主要特征振动频率有明显的区别, 而四种配合物的红外光谱十分类似, 说明它们具有类似的分子结构。自由配体 2-羟基-3-萘甲酸的三个特征振动频率 $\nu_{\text{O-H}} = 3007 \sim 2557 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1666 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{O-H}} = 906 \text{ cm}^{-1}$, 在形成配合物后均消失, 出现了羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}(-\text{COO}-)}$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}(-\text{COO}-)}$ 两个峰, 这说明 HL 通过脱去氢质子以一 COO^- 的形式与稀土离子配位。配合物的 $\Delta\nu$ 值为 159~164 cm^{-1} , 小于相应的钠盐的 $\Delta\nu$ 值 ($\nu_{\text{as}} = 1580 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} = 1398 \text{ cm}^{-1}$) 182 cm^{-1} , 可以认为羧基氧原子与稀土离子是以桥式双齿的方式配位^[7]。配合物在 417~423 cm^{-1} 附近出现了 RE—O 的吸收峰, 进一步表明羧基氧原子与稀土离子配位。另外, 配合物在 3431~3435 cm^{-1} 处出现一宽峰, 在 596~597 cm^{-1} 附近出现一较弱的峰, 它们分别归属于晶格水 $\nu_{\text{O-H}}$ 的振动和 $\rho_{\text{v}}(\text{H}_2\text{O})$ 的面外摇摆, 说明配合物中的水分子未参与配位^[7]。这与热分析的结果一致。

Table 3 IR spectra data of the compounds (cm^{-1})

Comp	-COOH			-COO-			RE—O	phen		
	$\nu_{\text{H-O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{H-O}}$	ν_{as}	ν_{s}	$\Delta\nu$		$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\delta_{\text{C-H}}$
HL	3007	2557	1666							
phen								1618	1588	854
NdL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O				1549	1385	164	417	1614	1579	841
SmL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O				1551	1388	163	422	1613	1579	841
EuL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O				1551	1389	162	422	1613	1580	841
TbL ₄ · phen ₂ · Na · H ₂ O				1552	1393	159	423	1615	1579	842

邻菲咯啉与稀土离子配位后, phen 的 C=C 和 C=N 伸缩振动频率由配体的 (1618 和 1588 cm^{-1}) 分别有所红移, $\delta_{\text{C-H}}$ (854 和 738 cm^{-1}) 红移了 3 和 8 cm^{-1} , 表明 phen 中两个氮原子均参与了配位。

2.4 热分析

由 EuL₄ · phen₂ · Na · H₂O 和 TbL₄ · phen₂ · Na · H₂O 的差热重谱看出, 它们在 DTA 曲线上有一个吸热峰, 其温度分别为 149 和 137 $^{\circ}\text{C}$, 对应的 TG 曲线上有一失重为脱去结晶水。这进一步证明配合物中含有结晶水。DTA 曲线上还有三个放热峰, Eu(III) 的温度分别为 405, 422 和 480 $^{\circ}\text{C}$; Tb(III) 的温度分别为 386, 415 和 465 $^{\circ}\text{C}$, 对应的 TG 曲线上有从第一个放热峰到第三个放热峰连续失重。配合物从 230~245 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解, 到 630~655 $^{\circ}\text{C}$ 分解趋于停止, 配合物最终的分解产物为稀土氧化物和钠的氧化物。其失重率分别为 80.21% 和 79.53% 与理论值 (84.09% 和 83.33%) 基本相符。

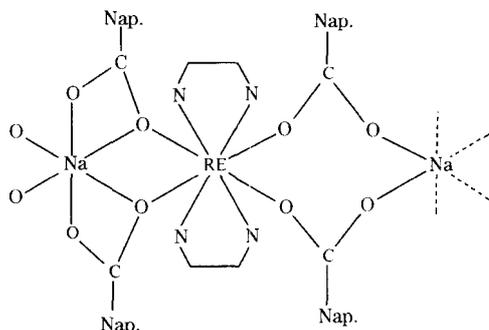


Fig 1 The tentative structure of complex $\text{REL}_4 \cdot \text{phen}_2 \cdot \text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (For clarity, the scheme $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}$ is for phenanthroline, and the abbreviation Nap for the ligand hydroxyl-2-naphthlic acid, RE = Tb, Eu, Sm, Nd)

3 结 论

合成了四种稀土三元配合物, 用元素分析、光谱分析等手段, 对其配合物的组成和光谱性质进行了表征。热分析研

究表明该配合物具有比较高的热稳定性。由于高碱性反应条件, 钠离子的引入使羧酸的羧基(—COO—)与稀土离子和钠离子形成桥式配位, 钠离子作为中间离子把稀土单元连接形成了链状结构。钠离子和稀土离子分别为六配位和八配位, 根据谱学表征结果, 可初步推测产物的结构见图 1 所示。

参 考 文 献

- [1] LIN Feng, NI Zhao ai, XU Cheng(林 峰, 倪兆艾, 徐 成). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 1994, 10(3): 266.
- [2] FANG Guang-rong, LI Ling, CAI Zhao xia, et al(方光荣, 李 玲, 蔡朝霞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 327.
- [3] YANG Zheng yin, WANG Liu fang, WU Ji gui, et al(杨正银, 王流芳, 吴集贵, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1992, 9(3): 31.
- [4] WANG Liu fang, WU Ji gui, GAO Zhu qing, et al(王流芳, 吴集贵, 高竹青, 等). Journal of Lanzhou University(Natural Sciences)(兰州大学学报·自然科学版), 1995, 31(4): 122.
- [5] CAO Jiu rong, WANG Ze min, WANG Wei ming(曹锦荣, 王则民, 王伟鸣). Journal of Shanghai Teachers University(Natural Sciences)(上海师范大学学报·自然科学版), 1995, 24(1): 38.
- [6] Geary W J. Coordination Chemistry Reviews, 1971, 7: 81.
- [7] Nakamoto K(中本一雄). Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第 3 版). Translated by HUANG De ru, WANG Ren qing(黄德如, 汪仁庆, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化工出版社), 1986. 231, 237.

Synthesis and Spectral Characterization of Rare Earth 3-Hydroxy-2-Naphthalinate-Phenanthroline Compounds

DENG Yu heng, WANG Shao ting, YANG Yong li, NIE Feng mei
Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China

Abstract The solid rare earth (RE= Tb, Eu, Sm, Nd) compounds with 3-hydroxy-2-naphthalinic acid (L) and phenanthroline (phen) were synthesized in ethanol solution in the present work. Their compositions were determined to be $REL_4 \cdot phen_2 \cdot Na \cdot H_2O$ by the element analysis, infrared and ultraviolet absorption spectra, and DTA-TGA, respectively. The spectral properties of the compounds were studied tentatively, and the coordination mode of carboxyl group was deduced to be bridged style to chelate the rare earth and sodium ions to form an infinite chain structural complex. The sodium and rare earth ions are six coordinated and eight coordinated geometry respectively.

Keywords Rare earth compound; 3-hydroxy-2-naphthalinic acid; Phenanthroline; Spectral property

(Received Sep. 22, 2005; accepted Nov. 28, 2005)