

3-硝基邻苯二甲酸系列稀土配合物的光谱学与热稳定性研究

张帆, 邓玉恒*, 朱惠菊, 杨永丽, 王少亭

首都师范大学化学系, 北京 100037

摘要 在水-乙醇溶液中合成了稀土离子(RE= La, Nd, Eu, Tb, Er, Y) 与 3-硝基邻苯二甲酸(H₂L) 的晶体化合物, 并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热-热重分析对系列配合物 RE₂L₂(HL)₂(H₂O)₆·2H₂O 进行了系统的研究与表征。谱学研究结果与通过 X 衍射表征的晶体结构数据是一致的。配体 3-硝基邻苯二甲酸具有两种配位模式。两个全脱质子的配体 L²⁻ 以桥联-螯合形式与两个稀土离子配位, 而另两个单脱质子的配体 HL⁻ 利用其酸根(-COO⁻) 和羧基(-COOH) 分别与金属离子以端基螯合形式配位。红外数据证实了羧酸根(-COO⁻) 和羧基(-COOH) 的存在以及羧基(-COOH) 与结晶水之间的氢键作用。差热-热重数据与化合物的组成结构非常吻合, 配合物中的结晶水和配位水在 150 °C 左右开始失去并吸热, 配体则在 400 °C 左右开始氧化分解。

关键词 稀土配合物; 3-硝基邻苯二甲酸; 谱学性质; 差热分析; 热重分析

中图分类号: O614.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2773-04

引言

近年来 3-硝基邻苯二甲酸(H₂L= O₂NC₆H₃(COOH)₂) 常用来与氮杂环类有机碱制备阴、阳离子加合物, 用以研究其中各种类型的氢键结合方式^[1-3]。而目前它作为配体的金属配合物的合成、结构和性质方面的研究极少有报道, 仅见一例稀土配合物的化学组成研究和一个铜配合物晶体结构的报道^[4]。稀土化合物因稀土离子具有独特的电子结构而往往具有优良的发光性能^[5], 它的发光强度高、单色性好、稳定性强等优点, 受到人们的广泛关注^[6-7]。在以往研究工作的基础上^[8, 9], 研究了 3-硝基邻苯二甲酸金属配合物的合成反应性, 成功合成并分离出了一系列稀土配合物, RE₂L₂(HL)₂(H₂O)₆·2H₂O (RE= La (1), Nd (2), Eu (3), Tb (4), Er (5), Y (6))^[8]。该系列稀土配合物具有相同的组成与结构, 互为异质同晶。

双核化合物 1~6 的分子结构如图 1 所示, 分子中二元羧酸 H₂L 采取了两种配位模式。其中有两个配体羧基全部脱去, 以二价羧酸根分别通过端基和螯合-桥联形式将两个稀土离子桥联在一起; 另两个配体只有一个羧基脱质子, 以一价羧酸氢根通过端基形式分别与稀土离子配位, 而未脱质子的羧基则分别与两个结晶水通过氢键连接。此外分子中每

个稀土离子还分别与 3 个水配位。化合物分子中存在着大量的分子内和分子间氢键, 通过配位水、结晶水和未脱质子的羧基构筑成了一个氢键型三维超分子结构。

本文将系统研究总结 3-硝基邻苯二甲酸系列稀土配合物 1~6 的红外、紫外光谱和热稳定性的特点与规律, 并讨论它们与分子结构之间的关系。红外光谱作为重要的手段成为含有机配体的金属配合物研究的探针, 它能提供分子结构、配体与金属配位特点等重要信息。

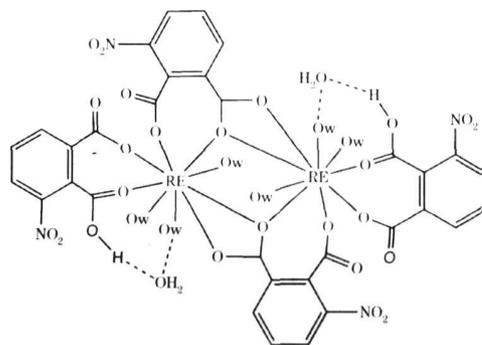


Fig 1 Structural scheme of compound 1~6 (The dot line represents hydrogen bond and Ow as coordinated water molecule)

收稿日期: 2008-05-06, 修订日期: 2008-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20871085)和北京市科技新星项目(H013610050112)资助

作者简介: 张帆, 女, 1963年, 首都师范大学化学系高级工程师 e-mail: sailsss@126.com

* 通讯联系人 e-mail: dyh@mail.cnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与测试仪器

稀土氧化物的纯度为 99.99%；3-硝基邻苯二甲酸及其他试剂为分析纯；稀土硝酸盐由稀土氧化物溶于硝酸制得。C, H, N 用 Elementar vario EL (Germany) 元素分析仪测定；红外光谱用 Bruker Equinox 55 FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片) 测定；热重分析用 2960 SDT 型热重分析仪测定。

1.2 配合物的合成

将 3-硝基邻苯二甲酸溶于 30 mL 水中，用 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 6.0。再将自制的硝酸盐 (La, Nd, Eu, Tb, Er, Y) 1 mmol 溶于 10 mL 无水乙醇中，逐滴加入到上述水溶液中。混合后将溶液室温下静置 2 d 后即有相应的稀土配合物晶体析出，Tb 和 Er 为淡黄色，Eu 和 Nd 淡粉色，La 和 Y 无色，滤出后用无水乙醇洗涤干燥。相应化合物的元素分析数据见表 1。

Table 1 Elemental analysis data of complex 1~6 (C₃₂H₃₀N₄O₂₂RE₂)

Complex		La(1)	Nd(2)	Eu(3)	Tb(4)	Er(5)	Y(6)
Calcd / %	C	30.49	30.24	29.87	29.55	29.18	33.12
	H	2.40	2.38	2.35	2.33	2.30	2.61
	N	4.45	4.41	4.35	4.31	4.25	4.83
Found / %	C	30.34	30.39	30.06	29.87	29.54	33.25
	H	2.46	2.47	2.42	2.41	2.46	2.68
	N	4.47	4.53	4.43	4.40	4.34	4.76

Table 2 Frequency of the main absorption bands of complex 1~6 (cm⁻¹)

Complex	ν _{0-H} (H ₂ O)	-COOH			ν _{as} (COO ⁻)	ν _s (COO ⁻)	Δν*	ν _{as} (NO ₂)	ν _s (NO ₂)	ν _{M-O}
		ν _{0-H}	ν _{C=O}	δ _{O-H}						
H ₂ L		3 115	1 736	912				1 537	1 355	
NaL					1 593	1 406	187			
1	3 387	3 098	1 683	931	1 579	1 412	167	1 470	1 345	443
2	3 392	3 098	1 685	933	1 578	1 408	170	1 467	1 345	442
3	3 422	3 102	1 687	933	1 578	1 410	168	1 468	1 345	441
4	3 425	3 102	1 672	936	1 580	1 405	175	1 464	1 359	409
5	3 421	3 098	1 692	935	1 579	1 411	168	1 470	1 345	441
6	3 408	3 098	1 693	935	1 579	1 411	168	1 470	1 345	443

* Δν = ν_{as}(-COO⁻) - ν_s(-COO⁻)

2.2 紫外吸收光谱

在 DMSO 溶液 (10⁻⁵ mol·L⁻¹) 中测定了配体和配合物的紫外吸收光谱，其数据见表 3。由紫外吸收光谱数据得知配体 (H₂L) 在 234 和 259 nm 处有 2 个吸收峰，属于苯环的 π^{*} → π^{*} 跃迁吸收峰。形成配合物后紫外吸收峰 λ₁ 有变化，λ₂ 没有变化，但是 ε₁ 和 ε₂ 变化比较大，尤其是 ε₁ 的吸收强度增大了 5~15 倍。表明稀土与配体形成了配位。

2.3 热分析

在空气气氛中测定了 La(1)，Nd(2) 和 Eu(3) 配合物的

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物 1~6 的红外光谱谱图的形貌基本相同，配合物、配体 H₂L 及其盐 NaL 的主要吸收峰见表 2。配体 H₂L 的特征峰位于 1 736 cm⁻¹ 的 ν_{C=O} 吸收峰、3 115 cm⁻¹ 的 ν_{0-H} 吸收峰和 912 cm⁻¹ 的 δ_{O-H} 吸收峰在形成配合物后均消失，在配合物中出现了羧基的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。

配合物 1~6 在 1 684~1 692 cm⁻¹ 处均有一较强吸收峰仍然是未脱质子的羧基 -COOH 和配位水分子间氢键^[9] 的共同吸收所为。1 578~1 593 cm⁻¹ (ν_{as}-COO⁻) 和 1 405~1 411 (ν_s-COO⁻) cm⁻¹，1 464~1 470 (ν_{as}-NO₂) cm⁻¹ 和 1 345~1 359 (ν_s-NO₂) cm⁻¹ 则分别是羧酸根^[10]、硝基的非对称和对称吸收峰。Δν < 200 cm⁻¹ 表明 3-硝基邻苯二甲酸中的两个氢全部脱去以羧基氧的形式与稀土离子配位。Δν = 170~181 cm⁻¹ 小于钠盐的 Δν = 209 cm⁻¹，从而可推测出配体中的 -COO⁻ 是以双齿方式与稀土离子配位^[10]。751 cm⁻¹ 处的强吸收峰则显示了配体特征的 1,2,3-三取代的苯环氢的弯曲振动，形成配合物后 1,2,3-三取代苯环氢的弯曲振动吸收有一些红移 723~729 cm⁻¹。3 387~3 425 cm⁻¹ 处宽大的吸收峰显然是配合物中配位水与结晶水的伸缩振动所引起的，而 1 632~1 634 cm⁻¹ 处则为结晶水的弯曲振动吸收峰，在 630~644 和 543 cm⁻¹ 的吸收则分别为配位水的内面振动 (ρ_r) 和面外 (ρ_w) 振动峰。位于低波数 409~443 cm⁻¹ 的伸缩振动吸收峰通常为 Re-O 的吸收峰^[11]。

Table 3 UV data of complex 1~6

Complex	λ ₁ / nm	ε ₁ (10 ⁵)	λ ₂ / nm	ε ₂ (10 ⁵)
H ₂ L	234.00	0.002	259.00	0.108
1	232.00	0.034	259.00	0.269
2	231.00	0.024	259.00	0.283
3	239.00	0.029	259.00	0.287
4	237.00	0.022	259.00	0.287
5	236.00	0.034	259.00	0.283
6	239.00	0.011	259.00	0.264

热化学性质, 其热重谱图如图 2 所示。由差热谱图得知这三种配合物在 154~156 °C 均有一吸热峰, 对应失重谱上有一明显的失重为配合物中所失去的配位水和结晶水, 这与红外谱图结果一致。在 340~378 °C 和 440~464 °C 有两个峰, 对应失重谱上有一连续的失重为配合物中配体的热分解过

程。在 600 °C 左右失重趋于终止, 最终的分解产物为 RE_2O_3 。配合物的总失重率分别为 76.40%, 74.47% 和 74.35%, 与理论计算值 74.23%, 73.53% 和 72.64% 基本相符。

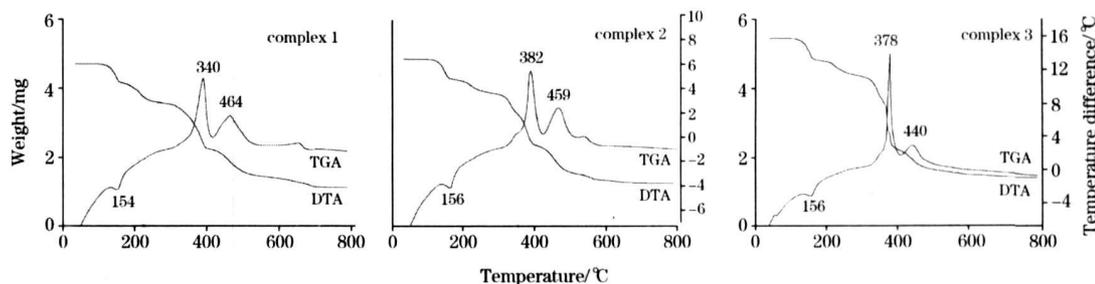


Fig 2 TGA-DTA curves of complex 1~ 3

参 考 文 献

- [1] (a) Glidewell C, Low J N, Skakleb J M S, et al. *Acta Crystallographica*, 2003, C59, o509.
(b) Glidewell C, Low J N, Skakleb, J M S, et al. *Acta Crystallographica*, 2005, C61, o246.
- [2] Smith G, Wermuth U D, Young D J, et al. *Crystallographica*, 2005, E61, o2008.
- [3] (a) Guo M L. *Acta Crystallographica*, 2004, C60, o690.
(b) Guo M L. *Acta Crystallographica*, 2004, E60, o1236.
(c) Guo M L. *Acta Crystallographica*, 2005, E61, o431.
(d) Guo M L. *Acta Crystallographica*, 2005, E61, o1728.
- [4] Shen Xiaoqing, Qiao Haibin, Li Zhongjun, et al. *Inorganica Chimia Acta*, 2006, 359, 642.
- [5] TANG Yu, SONG Yu-lan, CAI Zheng-hong, et al(唐 瑜, 宋玉兰, 蔡正洪, 等). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2004, 20(10): 1208.
- [6] WANG Zhao-long, NIU Shu-yun, JIN Jing, et al(王兆龙, 牛淑云, 金 晶, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2007, 27(3): 539.
- [7] (a) DENG Yu-heng, WANG Shuang-yan, LIU Juan, et al(邓玉恒, 王双研, 刘 娟, 等). *Acta Chimia Sinica(化学学报)*, 2007, 65(9): 809.
(b) DENG Yu-heng, LIU Juan, YANG Yong-li, et al(邓玉恒, 刘 娟, 杨永丽, 等). *Chinese Journal of Structure Chemistry(结构化学)*, 2007, 26(6): 642.
- [8] Williams D H, Fleming I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, New York: Me-Hill Company, Berkshire, 1995.
- [9] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John. Wiley and Sons, 1976.
- [10] Brown L M, Mazadiyasni K S. *Inorganic Chemistry*, 1970, 9(12): 2783.

Spectroscopy and Thermostability of Series Rare-Earth Complexes with 3-Nitrophthalic Acid

ZHANG Fan, DENG Yue-heng*, ZHU Hui-ju, YANG Yong-li, WANG Shao-ting

Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China

Abstract A series of rare-earth compound $RE_2L_2(HL)_2(H_2O)_6 \cdot 2H_2O$ ($RE = La, Nd, Eu, Tb, Er, Y$) containing 3-nitrophthalic acid (H_2L) ligand were synthesized from ethanol-water solution, and characterized and investigated by the element analysis, infrared and ultraviolet absorption spectra and different thermal-thermogravimetric analysis. The results of the spectroscopic analysis were conformed to the crystal structures determined by X-ray diffraction, showing that the carboxylate ($-COO^-$) and carboxyl ($-COOH$) groups of the ligand link to the rare-earth ions by bridging and terminal mode respectively. Two rare-earth ions were linked by two deprotonated ligand L^{2-} in bridging-chelating mode to form a dinuclear structure, and coordinated by the other two mono-deprotonated ligands HL in terminal chelating mode using their carboxylate ($-COO^-$) and carboxyl ($-COOH$) group together, respectively. The IR spectra shows the existence of the carboxylate ($-COO^-$) and carboxyl ($-COOH$) group and the hydrogen bond interactions between the carboxyl ($-COOH$) group and crystal water. The DTA-TGA data were consistent with the composition of compounds, exhibiting an endothermic peak of the loss of the crystal and coordinated waters at about $150^\circ C$ and two exothermic peaks of the oxidation and decomposition of ligands in the range of about 340 to $460^\circ C$.

Keywords Rare-earth compound; 3-nitrophthalic acid; Spectral property; Different thermal analysis; Thermogravimetric analysis

(Received May 6, 2008; accepted Aug. 8, 2008)

* Corresponding author