

稀土·苯氧乙酸·邻菲罗啉三元配合物的研究

Complexes of Rare Earth with Phenoxyacetic Acid and 1, 10-phenanthroline

邓洪 陈超球 梁利芳 李家元* 范建春
Deng Hong Chen Chaoqiu Liang Lifang Li Jiayuan Fan Jianchun

(广西师范学院化学系 南宁市明秀路 19号 530001)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Teachers College, 19 East Mingxiulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 合成了钕、钇、镱、镨等稀土 (RE)·苯氧乙酸 (HPOA)·邻菲罗啉 (Phen) 三元配合物。用化学分析法研究了它们的组成以及它们在不同溶剂中的溶解性能和摩尔电导等物理性质。用红外光谱、紫外光谱、热重-差热分析和 X 射线粉末衍射等方法研究新合成三元配合物的结构及性质。确定了配合物中 RE^{3+} 与 POA^- 、Phen 之间的成键特性。配合物通式为 $RE(POA)_3 \cdot Phen$ ，配合物中 RE^{3+} 为 8 配位。

关键词 稀土 苯氧乙酸 邻菲罗啉 配合物

中图分类号 O 614, 33

Abstract Four new solid complexes of rare earth (III) with phenoxyacetic acid and 1, 10-phenanthroline were synthesized, and their composition, solubility and molar conductance were studied. The bonding characteristics between RE^{3+} , POA^- and phen were established by means of IR spectra, UV spectra, TG-DTA analysis and XRD technique. The formula of complexes is $RE(POA)_3 \cdot Phen$ ($RE = Nd, Gd, Dy, Lu$, $POA =$ phenoxyacetic acid; phen = 1, 10-phenanthroline), with 8-ligand-number of RE^{3+} .

Key words rare earth, phenoxyacetic acid, 1, 10-phenanthroline, complex

稀土对植物种子的萌发和根的生长发育有特殊的效应^[1-4], 用适当浓度的稀土处理可提高种子的活力, 明显促进幼苗的生长, 稀土还能增强作物的抗病性和抗逆性^[5-6]。苯氧乙酸对植物有很强的生理活性, 苯氧乙酸类农药结构简单、活性高、成本低, 因此对此类化合物结构进行优化修饰, 寻求药效佳, 选择性好, 使用安全的新产品, 仍是许多科学工作者关注的研究课题。根据稀土对作物的微肥效应^[7], 苯氧乙酸是植物生长素以及邻菲罗啉的抗菌作用^[8]。预料标题配合物可产生协同效应, 不仅能促进作物生长而且还能防治作物病害。该配合物的研究在理论和实际应用上都具有一定意义。本文介绍了未见国内外文献报道的上述稀土元素与苯氧乙酸和邻菲罗啉形成的三元配合物的合成方法, 并表征了它们的成键特性, 研究了它们的某些性质。

1 实验部分

1.1 试剂

稀土氧化物 (RE_2O_3), 纯度 > 99.9%, 珠江冶炼

1999-09-27收稿。

* 广西师范大学兽药厂, 桂林市育才路 3 号, 541004 (Veterinary Medicine Factory, Guangxi Normal University, 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004)

厂出品; 苯氧乙酸, 化学纯, 上海试剂一厂出品; 1, 10-邻菲罗啉, 上海试剂三厂出品, A, R 级; 其余试剂均为 A, R 级。

1.2 仪器和测试条件

美国 Nicolet 公司 AVATAR 360 型傅立叶 FT-IR 红外分光光度仪 (KBr 压片, 摄谱范围 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$); 美国 PE-240C 型自动元素分析仪; 日本岛津 XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪, Cu 靶; 日本岛津 DT-40 热分析系统; 上海 DDS-II 型电导率仪; 上海 756MC 型紫外可见光光度仪。

1.3 配合物的合成

1.3.1 稀土氯化物制备

用相应稀土氧化物和 1:1 盐酸反应后, 浓缩、结晶、真空干燥, 得到 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ ^[9] ($RE = Nd, Gd, Dy, Lu$)。

1.3.2 稀土·苯氧乙酸·邻菲罗啉配合物的合成

精确称取 3 mmol 苯氧乙酸溶于适量 60% 的乙醇溶液中, 加入 3 mmol 氢氧化钠, 搅拌使之溶解, 生成苯氧乙酸钠溶液。在苯氧乙酸钠溶液中加入 1 mmol 邻菲罗啉, 加热使之全部溶解, 形成混合配体溶液。

另精确称取 1 mmol 氯化稀土, 溶于二次蒸馏水中, 在不断搅拌下, 将氯化稀土溶液逐滴加到混和配

体溶液中,然后将溶液 pH值调节到 5~6,搅拌水浴 60°C~70°C 加热 5 h,静置过夜,抽滤,用热的二次蒸馏水、乙醇、乙醚洗涤 2 次,抽干,真空干燥 5 h 即得产品。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物的碳、氢和氮的含量由元素分析仪测定,配合物的稀土含量由硝酸和高氯酸混和酸硝化分解后,用 EDTA 络合滴定法测定(二甲酚橙为指示剂),

结果列于表 1,配合物的组成为 RE(POA)₃°

Phen (RE=Nd, Gd, Dy, Lu)

表 1 配合物的组成

Table 1 The composition of the complexes

配合物 Complex	RE (%)	C (%)	N (%)	H (%)
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钕(III)	18.48	55.66	3.58	3.68
Nd(POA) ₃ °Phen	(18.54)	(55.54)	(3.60)	(3.73)
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钆(III)	19.84	54.65	3.57	3.60
Gd(POA) ₃ °Phen	(19.88)	(54.62)	(3.54)	(3.67)
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合镝(III)	20.44	54.41	3.55	3.68
Dy(POA) ₃ °Phen	(20.41)	(54.26)	(3.52)	(3.64)
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合镨(III)	21.60	53.22	3.56	3.53
Lu(POA) ₃ °Phen	(21.64)	(53.42)	(3.46)	(3.59)

* 括号内为理论值。Theoretic values in parentheses.

2.2 配合物的物理性质

配合物的颜色、溶解性能和摩尔电导见表 2,结果表明它们是分子型配合物。

表 2 配合物的颜色、溶解性和摩尔电导

Table 2 The colour solubility and molar conductivity of complexes

配合物 Complex	颜色 Colour	摩尔电导* Molar conductivities (S°cm ² ·mol ⁻¹)
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钕(III) Nd(POA) ₃ °Phen	微红色粉末 Pale red powder	16.89
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钆(III) Gd(POA) ₃ °Phen	白色粉末 White powder	15.76
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合镝(III) Dy(POA) ₃ °Phen	白色粉末 White powder	11.23
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合镨(III) Lu(POA) ₃ °Phen	白色粉末 White powder	13.45

* 溶解性:不溶于无水乙醇、氯仿、苯,均溶于二甲基酰胺、二甲基亚砷、热吡啶,均为 DM SO 为溶剂; Solubility: Unsoluble in ethanol, chloroform, benzene; soluble in DMF, DM SO, hot PY.

2.3 配合物的紫外可见光谱

表 3 配体和配合物的紫外吸收

Table 3 The UV spectrum of ligand and complexes

化合物 Complex	λ 1 max (nm)	λ 2 max (nm)	λ 3 max (nm)
苯氧乙酸 HPOA	220	280	
邻菲罗啉 Phen	202	230	274
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钕(III) Nd(POA) ₃ °Phen	200	225	269
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钆(III) Gd(POA) ₃ °Phen	200	224	269
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合镝(III) Dy(POA) ₃ °Phen	200	226	267
三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合镨(III) Lu(POA) ₃ °Phen	200	225	270

在 200 nm~400 nm 扫描范围内,以水为溶剂,测定了游离配体和配合物的紫外光谱(表 3,图 1),游离配体在紫外光区均产生 π-π* 跃迁吸收光谱,从表中数据可以看出,形成三元配合物后,各稀土配合物的图形相差不大,配合物的峰形和 λ_{max} 与 Phen 的较相似,但电子云向 RE³⁺ 移动,使 Phen 环上的共轭性减小,波长发生蓝移,由此表明配体参与了成键

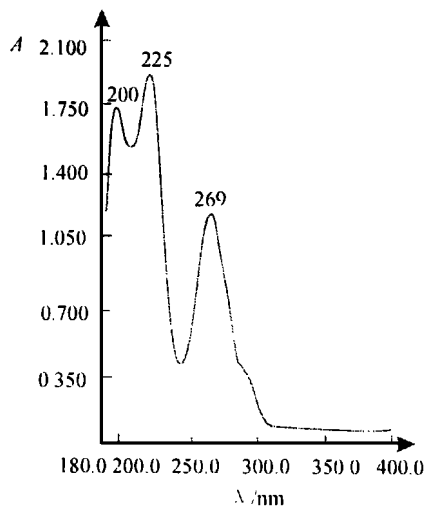


图 1 三(苯氧乙酸根)°邻菲罗啉合钕(III)的紫外光谱

Fig. 1 UV of Nd(POA)₃°Phen

2.4 配合物的红外光谱

4 种配合物的红外光谱图相似,苯氧乙酸 Nd(POA)₃°Phen 的 IR 谱见图 2 和图 3,其主要吸收峰归属见表 4

从表 4 红外光谱数据可知各吸收峰归属, HPOA 中羧基的三个特征吸收峰 (ν_{O-H}^{COOH} 3012~2085, ν_{C=O}^{COOH} 1736, ν_{-H}^{COOH} 1095 cm⁻¹) 在形成配合物后均消失,配合物的 ν_{COOH} 从配体 1599 cm⁻¹ 增加到 1633 cm⁻¹ 左右 (Nd, Gd, Dy, Lu 略有差别), ν_s 由 1438 cm⁻¹ 减少 1429 cm⁻¹ 左右, Δν (ν_{as}^{COO-} - ν_s^{COO-}) 由 162 cm⁻¹ 增加

表 4 配体和配合物的 IR 谱中各特征吸收峰频率及其归属

Table 4 The frequencies and assignments of each characteristic absorptive peaks in IR spectra of ligand and complexes

化合物 Complex	苯氧乙酸根 POA ⁻ (cm ⁻¹)						邻菲罗琳 Phen (cm ⁻¹)				ν_{RE-O}
	ν_{O-H}^{COOH}	$\nu_{C=O}^{COOH}$	ν_{O-H}^{COOH}	ν_{as}^{COO-}	ν_s^{COO-}	$\Delta\nu_{COO-}$	ν_{C-O}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}	
苯氧乙酸 HPOA	3 012 2 840 2 765 2 585	1 736	1 095	1 599	1438	161	1236	-	-	-	-
邻菲罗琳 Phen	-	-	-	-	-	-	-	1 587	1 622	875 738	-
三(苯氧乙酸根)·邻菲罗琳合铈(III) Nd(POA) ₃ ·Phen	-	-	-	1 625	1 428	197	1220	被掩盖 Covered	被掩盖 Covered	846 730	426
三(苯氧乙酸根)·邻菲罗琳合钆(III) Gd(POA) ₃ ·Phen	-	-	-	1633	1429	204	1220	被掩盖 Covered	被掩盖 Covered	846 730	427
三(苯氧乙酸根)·邻菲罗琳合镝(III) Dy(POA) ₃ ·Phen	-	-	-	1635	1429	206	1220	被掩盖 Covered	被掩盖 Covered	846 730	426
三(苯氧乙酸根)·邻菲罗琳合镱(III) Lu(POA) ₃ ·Phen	-	-	-	1640	1426	214	1221	被掩盖 Covered	被掩盖 Covered	846 730	426

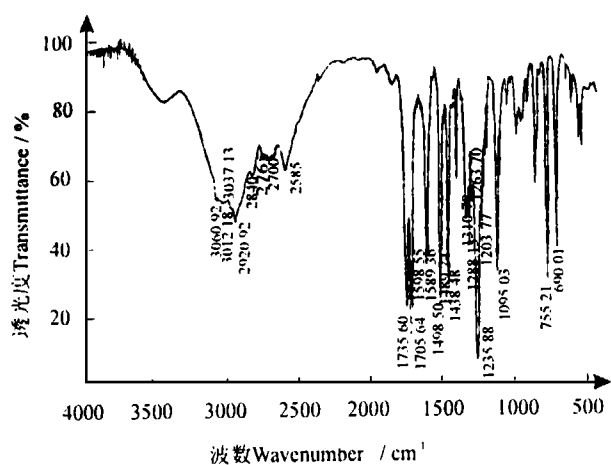


图 2 苯氧乙酸的红外光谱

Fig. 2 IR of HPOA

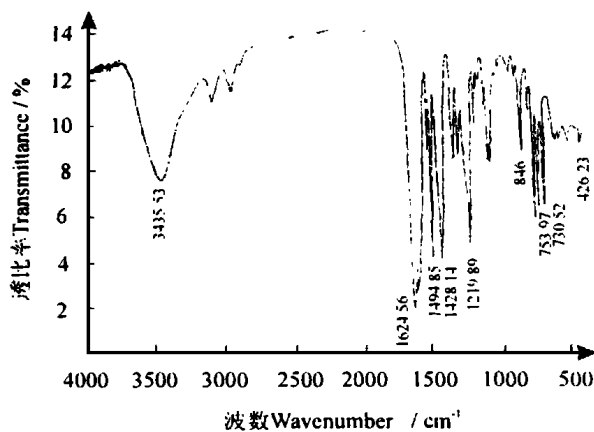


图 3 三(苯氧乙酸根)·邻菲罗琳合铈(III)的红外光谱

Fig. 3 IR of Nd(POA)₃

到 204 左右,增加较大,而配合物芳醚键及对称振动频率从 1236 cm⁻¹减少到 1220 cm⁻¹,说明每个苯氧乙酸的苯氧基的氧原子也参加了配位,即配合物的结构是由羧基的一个氧原子及苯氧基的氧原子分别与

RE³⁺ 配位形成一个五元环的螯合物,在游离的 Phen 的 IR 谱中,具有 $\nu_{C=N}$, $\nu_{C=N}$, ν_{C-H} 特征吸收峰,生长三元配合物后,Phen 的 $\nu_{C=N}$ 和 $\nu_{C=C}$ 吸收峰被配体 (POA⁻) 的 ν_{as}^{COO-} 和 ν_s^{COO-} 强峰所掩盖,难以分辨,而 ν_{C-H} 发生红移,此外在 426 cm⁻¹ 左右还形成了 ν_{RE-O} 稀土氧键伸缩振动特征峰对配体 (HPOA), Nd (POA)₃ 二元配合物,说明配体 POA⁻ 和 Phen 分别通过苯氧基的氧原子、羧基氧和菲环氮原子与稀土离子配位成键的。

综上所述,三元配合物 RE(POA)₃·Phen 中 RE³⁺ 的配位数为 8

2.5 X射线粉末衍射

对配体 (HPOA), Nd(POA)₃ 二元配合物, Nd(POA)₃·Phen 三元配合物进行了 XRD 测定,结果如图 4 所示,表明三种物质的主要衍射峰位置 (2θ) 截然不同,晶面间距 (d) 和衍射强度 (I/I_0) 不同,三元配合物是一新物相

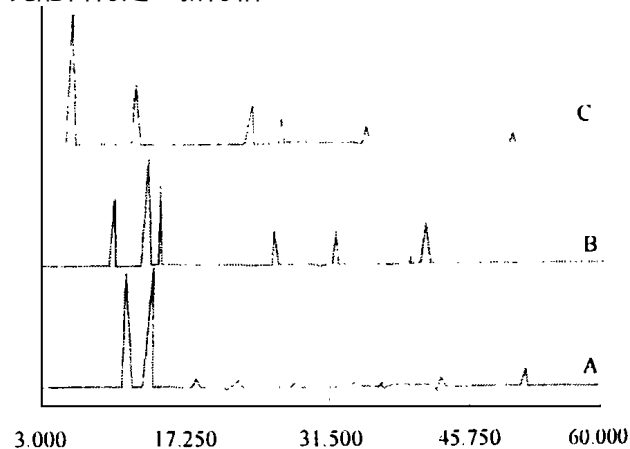


图 4 配体及配合物的 X 射线粉末衍射

Fig. 4 X-ray diffraction of powder of ligand and complexes
A. 苯氧乙酸 HPOA; B. 三(苯氧乙酸根) Nd(POA)₃; C. 三(苯氧乙酸根)·邻菲罗琳合铈(III) Nd(POA)₃·Phen.

2.6 热分析

在 40°C ~ 700°C 范围内,于静态空气气氛中测定配体和配合物的热重-差热曲线,结果表明(图 5):游离配体 HPOA 在 98°C 开始熔化,220°C 气化升华,失重几乎达到 100%;但是配合物以 Nd(POA)₃·Phen 为例,在 184°C 左右才开始熔化,280°C ~ 296°C 开始分解,出现失重;继续升高温度,升至 480°C 左右出现大量的放热,这是化合物分子骨架断裂氧化燃烧的热效应,表明配合物的氧化分解过程是步进行的。

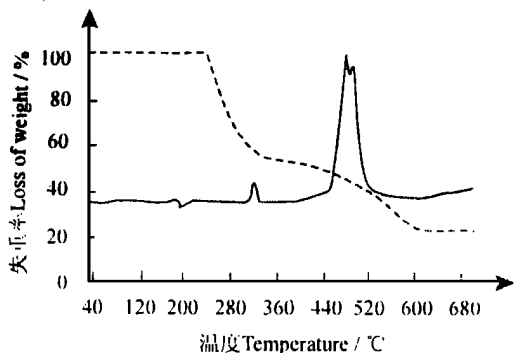


图 5 三(苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合铈(III)热重-差热分析
Fig. 5 TG-DAT of Nd(POA)₃·Phen
—— HPOA; —— Nd(POA)₃·Phen.

3 结论

在溶液中合成了稀土·苯氧乙酸·邻菲罗啉的三元配合物,通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、热重和差热分析和 X 射线粉末衍射等方法对新合成三元配合物进行了表征,确定其通式为 RE(POA)₃·Phen (RE= Nd, Gd, Dy, Lu),配合物中 RE³⁺ 为 8 配

位

此外,根据 TG 曲线的实际失重和理论失重的对照可知,最终的热分解残留物为相应的稀土氧化物 RE₂O₃。例如 Nd(POA)₃·Phen 的实测总失重百分率为 77.37% 而理论总失重百分率为 77.0%,两者基本相符。

参考文献

- 1 王桥,宿庆瑞,王汉金.稀土元素对某些豆科牧草的应用效果.稀土,1988,6(4): 62
- 2 沈傅礼.稀土元素对农业增产作用的研究.植物生理学通讯,1994,30(5): 351.
- 3 聂呈荣.稀土对作物某些生理过程的影响.广东农业科学,1996,(5): 25.
- 4 方能虎.应用稀土研究.稀土,1998,19(5): 66.
- 5 廖铁军.稀土在农业中的应用.稀土,1994,15(5): 26.
- 6 曾予凡.稀土应用进展.稀土,1994,15(2): 54.
- 7 郭伯生.稀土农用研究的现状与前景.中国稀土学报,1985,3(3): 89.
- 8 Husseini R H et al. Complexes of phenoxyacetic acids, Microbios Letter, 1981, 16(62): 85.
- 9 Manhas B S et al. Synthesis rare earth chlore, Indian J Chem, 1973,(11): 1068.
- 10 Geary W J. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms, coord chen Rev, 1971,(7): 81.

(责任编辑:蒋汉明)

(上接第 45 页 Continue from page 45)

副产物磷酸酯留在有机相,水相逐滴加入 1 mol NaH₂PO₄,此时有大量白色沉淀产生,将沉淀抽滤,用 100 ml 蒸馏水反复洗涤固体 3~4 次,真空干燥,得三对羟基三苯基膦 6.5 g, mp. 137°C ~ 138°C (文献 [2] 值 134°C ~ 138°C), 收率 65%。IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3416(-OH), 1583, 1497 (苯环骨架振动峰), 1429 (P-C), 1115, 1247(C-O), 830(苯环对位取代), M/Z(70 eV, %): 310.2 (M⁺) [(HO- C_6H_4 -)₃P], 217.1 (基峰) [(HO- C_6H_4 -)₂P], 124 [(HO- C_6H_4 -)P], 94 [C_6H_5 -HO]。¹H-NMR (δ, ppm): 7.4~6.8(苯环 C-H), 4.0(H₂O 峰), 2.8(-OH 峰) 上述谱图数据与文献值一致 [2]。

2 结果与讨论

以对溴苯酚为原料,采用与文献 [2] 不同的新合

成路线,经过三步反应得到目标化合物三对羟基三苯基膦,反应操作与分离简便,总收率得到较大的提高,具有一定的参考价值

参考文献

- 1 尹海川,高诚伟,涂学炎.水溶性膦配体合成进展.云南冶金,1999(6).
- 2 Otto Neunhoeffer, Lothar Lamza. Chem Ber 1961, 94 2514.
- 3 盖尔曼·H 有机合成,第 1 集,南京大学有机化学教研室译.北京:科学出版社,1957 101.
- 4 陈寿山,刘玉龙.有机锂、有机镁制备手册,天津:南开大学出版社,1995,45.

(责任编辑:蒋汉明)