

稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸的二元、三元配合物的合成及表征

Synthesis and Characterisation of the Binary and Ternary Complexes of Rare Earth with 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid

梁利芳 张丽霞 陈超球

Liang Lifang Zhang Lixia Chen Chaoqiu

(广西师范学院化学系 南宁市明秀东路 19号 530001)

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

摘要 在乙醇水溶液体系中合成 6种稀土-2,4-二氯苯氧乙酸配合物,用化学分析方法确定其通式为 $RE(DCP)_3$, $RE(DCP)_3phen$, $RE(DCP)_2hq$ ($RE=La, Y$; $DCP=2, 4$ -二氯苯氧乙酸根; $phen=$ 邻菲罗啉; $hq=$ 8-羟基喹啉)。6种配合物均溶于二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜,但不溶于水、乙醇、丙酮。 $RE(DCP)_3$ 为白色粉末, $RE(DCP)_3phen$ 为粉红色粉末, $La(DCP)_2hq$ 为黄色粉末, $Y(DCP)_2hq$ 为淡绿色粉末。摩尔电导 $7.44 \sim 33.61 s^{\circ} cm^2 \cdot mol^{-1}$ 。对配合物进行紫外光谱、红外光谱、热分析,表明同类配合物的紫外光谱、红外光谱均相似,游离配体及配合物在紫外光区均产生 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰;配合物的热稳定性高于游离配体。

关键词 稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸 邻菲罗啉 8-羟基喹啉 配合物

中图分类号 O614.33

Abstract Six solid complexes of rare earth with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid are synthesized, and their compositions are proved to be $RE(DCP)_3$, $RE(DCP)_2phen$, $RE(DCP)_2hq$ ($RE=La, Y$; $DCP=2, 4$ -dichlorophenoxyacetic acid; $phen=1, 10$ -phenanthroline; $hq=8$ -hydroxyquinoline) by the chemical analysis. Their structure characteristics were studied by means of IR spectrum, UV spectrum, DTA analysis. These six complexes are soluble in dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide, but insoluble in water, ethanol and acetone. $RE(DCP)_3$ is the white powder, $RE(DCP)_3phen$ the pale red powder, $La(DCP)_2hq$ the yellow powder, $Y(DCP)_2hq$ the pale green powder. The molar conductivity ranges from $7.44 s^{\circ} cm^2 \cdot mol^{-1}$ to $33.61 s^{\circ} cm^2 \cdot mol^{-1}$. There are the same UV and IR spectra in the same group complexes. The free ligands and complexes have the $\pi-\pi^*$ peak in UV spectra. The complexes are more stable than free ligands in thermal condition.

Key words rare earth, 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, 1, 10-phenanthroline, 8-hydroxyquinoline, complexes

稀土化合物在农业中具有重要的微肥效应,同时对农作物的生长有调节作用^[1~2]。2, 4-二氯苯氧乙酸则是一种植物生长调节剂^[3],含氮杂环化合物如邻菲罗啉、8-羟基喹啉是一类具有杀菌、抗炎功能的物质,常被作为杀菌剂而得到广泛应用^[4]。本文利用三者的协同关系,合成稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸二元配合物及稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸-含氮杂环化合物三元配

合物,研究一些既能促进植物生长又能抑制植株病菌生长的新型、高效的稀土配合物药物,从而扩大稀土在农业中的应用。文献[5]报道了稀土(钆、钪、镱、镱)-2, 4-二氯苯氧乙酸-邻菲罗啉三元配合物的合成与表征,本文则介绍未见报道的镧、钇与2, 4-二氯苯氧乙酸的二元、三元配合物的合成与表征,这对于丰富稀土配合物的研究具有一定的意义。

1 实验部分

1.1 试剂

稀土氧化物 RE_2O_3 ($RE=La, Y$), 纯度 99.9%, 珠江冶炼厂出品; 2, 4-二氯苯氧乙酸 (HDCP), 化学纯, 上海试剂一厂出品; 1, 10-邻菲罗啉 (Phen), 分析纯, 上海试剂三厂; 8-羟基喹啉 (hq), 分析纯; 其余试剂均为分析纯

1.2 仪器和测试条件

利用美国 Nicolet 公司 AVATAR360 型傅里叶 FT-IR 红外分光光度仪来测定各配合物的特征吸收峰 (用 KBr 压片, 摄谱范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$); 利用美国 PE-240C 型自动元素分析仪分析各配合物中 C H N 的含量; 利用上海 CDR-4P 差热分析仪测定各配合物的熔化吸收峰和分解放热峰; 利用上海 DDS-312 型电导率仪测定各配合物的电导率; 利用北京 UV-1100 型紫外可见光光度计测定配合物在 DMF 溶剂中的紫外可见光谱, 扫描范围 $200\sim 400\text{ nm}$

1.3 配合物的合成

1.3.1 稀土氯化物的制备

用相应稀土氧化物和 1:1 盐酸反应后, 加热浓缩至表面出现晶膜, 加少量 60% 乙醇溶解, 得稀土氯化物溶液

1.3.2 2, 4-二氯苯氧乙酸钠 (NaDCP) 的制备

2, 4-二氯苯氧乙酸钠 (NaDCP) 由 2, 4-二氯苯氧乙酸 (HDCP) 和等计量的氢氧化钠在 60% 的乙醇中进行中和反应而得

1.3.3 稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸二元配合物的合成

按 1 mmol: 3 mmol 的比例将稀土氯化物溶液滴加入 10 ml NaDCP 的 60% 乙醇溶液中, 边滴加边搅拌, 即有沉淀产生, 静置过夜, 抽滤, 用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次, 产品真空干燥至恒重

1.3.4 稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸-邻菲罗啉三元配合物的合成

在 10 ml 3 mmol 的 NaDCP 60% 乙醇溶液中, 加入 1 mmol 的邻菲罗啉, 加热溶解。在不断搅拌下, 将 1 mmol 稀土氯化物溶液滴加到混合配体溶液中, 有沉淀产生, 调 pH 值至 5~6, 静置过夜, 抽滤, 用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次, 产品真空干燥至恒重

1.3.5 稀土-2, 4-二氯苯氧乙酸-8-羟基喹啉三元配合物的合成

在 10 ml 2 mmol 的 NaDCP 60% 乙醇溶液中, 加入 1 mmol 的 8-羟基喹啉, 加热溶解。在不断搅拌下,

将 1 mmol 稀土氯化物溶液滴加到混合配体溶液中, 有沉淀产生, 调 pH 值至 5~6, 静置过夜, 抽滤, 用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次, 产品真空干燥至恒重

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物用硝酸和高氯酸的混合酸 (1:1) 消化处理后, 用 EDTA 络合滴定法测定稀土 (La^{3+} , Y^{3+}) 含量; 用元素分析仪测定配合物的 C H N 含量, 结果见表 1 从表 1 可见, 测定结果与理论计算值相符合, 配合物的组成确定为 $RE(DCP)_3$, $RE(DCP)_3phen$, $RE(DCP)_2hq$ ($RE=La, Y$)

表 1 配合物的组成

Table 1 The composition of the complexes

配合物 Complex	RE (%)	C (%)	N (%)	H (%)
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)合镧(III) $La(DCP)_3$	17.30 (17.37)	36.12 (36.05)		1.86 (1.88)
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)合钇(III) $Y(DCP)_3$	11.93 (11.87)	38.41 (38.46)		1.98 (2.00)
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合镧(III) $La(DCP)_3 \cdot phen$	14.24 (14.19)	44.20 (44.13)	2.33 (2.35)	2.84 (2.86)
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合钇(III) $Y(DCP)_3 \cdot phen$	9.55 (9.57)	46.56 (46.51)	2.46 (2.48)	3.03 (3.01)
二(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镧(III) $La(DCP)_2 \cdot hq$	19.17 (19.21)	41.47 (41.50)	2.19 (2.21)	1.95 (1.94)
二(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钇(III) $Y(DCP)_2 \cdot hq$	13.23 (13.21)	44.55 (44.58)	2.40 (2.38)	2.06 (2.08)

括号内为理论值 Theoretic values in parentheses.

2.2 配合物的物理性质

配合物均不溶于水、乙醇、丙酮, 能溶于二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷。配合物的颜色及在 DMF 中的摩尔电导见表 2

2.3 配合物的紫外可见光谱

在 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 扫描范围内, 测定游离配体及配合物在 DMF 溶剂中的紫外光谱结果见表 3 表 3 表明, 游离配体及配合物在紫外光区均产生 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰, 同类配合物的峰形相似, 与游离配体比较, 配合物的主要吸收峰都有一定程度的紫移, 且形成配

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 the complexes

配合物 Complex	颜色 Colour	摩尔电导 Molar conductivity ($s \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)合镧(III) $La(DCP)_3$	白色粉末 White powder	21.77
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)合钇(III) $Y(DCP)_3$	白色粉末 White powder	8.84
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合镧(III) $La(DCP)_3 \cdot phen$	粉红色粉末 Pale red powder	33.61
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合钇(III) $Y(DCP)_3 \cdot phen$	粉红色粉末 Pale red powder	8.22
二(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镧(III) $La(DCP)_2 \cdot hq$	黄色粉末 Yellow powder	7.44
二(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钇(III) $Y(DCP)_2 \cdot hq$	淡绿色粉末 Pale green powder	14.52

表 3 配合物的紫外光谱数据

Table 3 Data of UV spectra of the complexes

配合物 Complex	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
2, 4-二氯苯氧乙酸 HDCP	290	1 451.25
邻菲罗啉 phen	301.5	1 536.6
8-羟基喹啉 hq	315	2 596.24
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)合镧(III) $La(DCP)_3$	287	4 702.83
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)合钇(III) $Y(DCP)_3$	287.5	5 873.25
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合镧(III) $La(DCP)_3 \cdot phen$	287	11 196.30
三(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合钇(III) $Y(DCP)_3 \cdot phen$	286.5	11 662.56
二(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镧(III) $La(DCP)_2 \cdot hq$	287	5 680.43
二(2, 4-二氯苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钇(III) $Y(DCP)_2 \cdot hq$	287	5 145.26

合物后, 摩尔吸光系数明显增强, 如 HDCP的 $\lambda_{max} = 290 \text{ nm}$, $\log \epsilon_{max} = 3.16$; $La(DCP)_3$ 的 $\lambda_{max} = 287 \text{ nm}$, $\log \epsilon_{max} = 3.67$; $La(DCP)_3 \cdot phen$ 的 $\lambda_{max} = 287 \text{ nm}$, $\log \epsilon_{max} = 4.05$; $La(DCP)_2 \cdot hq$ 的 $\lambda_{max} = 287 \text{ nm}$, $\log \epsilon_{max} = 3.75$ 这可能是由于配合物中的稠环数目增多, 使芳香环上的 π 键共轭程度增加, 致使配合物在紫外区

的 $\pi - \pi^*$ 跃迁能减少, 从而使摩尔吸光系数增加 $Y(DCP)_3 \cdot phen$ $Y(DCP)_2 \cdot phen$ 的紫外光谱图见图 1 图 2

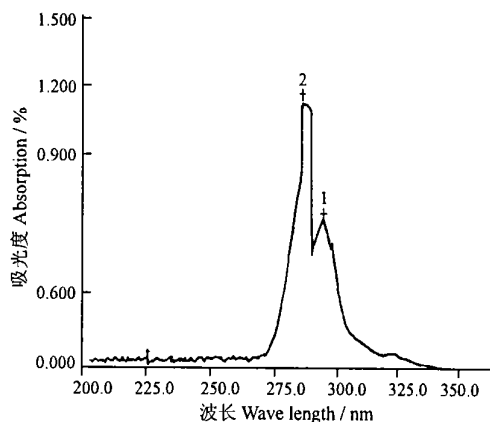


图 1 $Y(DCP)_3 \cdot phen$ 的紫外光谱
Fig. 1 UV spectra of $Y(DCP)_3 \cdot phen$

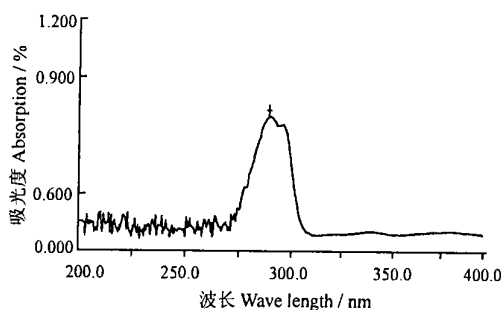


图 2 $Y(DCP)_2 \cdot phen$ 的紫外光谱
Fig. 2 UV spectra of $Y(DCP)_2 \cdot phen$

2.4 红外光谱

以 KBr压片, 在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定配体及各种配合物的红外光谱, 其主要吸收峰归属见表 4 游离的 2, 4-二氯苯氧乙酸有 3 个特征吸收峰 ($\gamma_{OH}^{COOH} = 2978 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{C=O}^{COOH} = 1736 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{OH}^{COOH} = 714 \text{ cm}^{-1}$); 游离的邻菲罗啉的特征吸收峰为: $\gamma_{C-N} = 1587 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{C=C} = 1622 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{C-H} = 742 \text{ cm}^{-1}$, 875 cm^{-1} ; 游离的 8-羟基喹啉的特征吸收峰为: $\gamma_{O-H} (3616 \text{ cm}^{-1})$, $\gamma_{C-O} (1578 \text{ cm}^{-1})$, $\delta_{C-H} (1213 \text{ cm}^{-1})$ 。同类配合物的红外光谱相似, 在形成配合物后, 2, 4-二氯苯氧乙酸的 3 个特征吸收峰消失, 出现 γ_{as}^{COO-} 和 γ_s^{COO-} , 说明 DCP 的羧基参与了配位, 其配位方式与 NaDCP作比较, 对于 $RE(DCP)_3$, $RE(DCP)_2 \cdot hq$, $RE(DCP)_3 \cdot phen$, 其 $\Delta\gamma$ ($\gamma_{as}^{COO-} - \gamma_s^{COO-}$) 均小于 NaDCP的 $\Delta\gamma$ (210 cm^{-1}), 说明 DCP 的羧基与 RE^{3+} 属双齿配位, 形成四元螯环。第二配体 phen 的特征吸收峰 γ_{C-N} , $\gamma_{C=C}$ 与 DCP 的吸收峰重叠, 难

于分辨, 而 δ_{C-O} 发生红移, 表明 phen 的氮原子参与了配位。同样, 形成配合物后, 8-羟基喹啉的 γ_{O-H} δ_{C-O} 吸收峰均消失, $\gamma_{C=O}$ 吸收峰稍有紫移, γ_{C-N} 与 DCP 的吸收峰重叠, 难于分辨。由特征吸收峰的位移可以判断, phen 的菲环氮原子、hq⁻ 的羟基氧原子及杂氮原子与稀土离子发生配位。此外, 对于 RE (DCP)₃ RE (DCP)₃phen RE (DCP)₂hq, 分别在 467 cm^{-1} 、470 cm^{-1} 、466 cm^{-1} 附近发现弱的 RE-O 伸缩振动吸收峰。La (DCP)₃、La (DCP)₂phen、La (DCP)₂hq 的红外光谱图见图 3 图 4 图 5

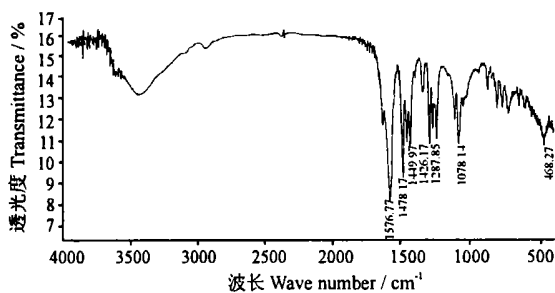


图 3 La (DCP)₃hq 的红外光谱图
Fig. 3 IR Spectra of La (DCP)₃hq

2.5 热分析

在 40~ 700°C 范围内, 于静态空气气氛中测定。热分析表明, HDCP 在 142°C 开始熔化, 253°C 气化分解; 8-羟基喹啉在 72°C 熔化, 207°C 气化分解; 邻菲罗啉在 112°C 熔化, 269°C 气化分解。形成配合物后, 其熔化温度升高, 分解氧化温度升高。例如 Y (DCP)₃phen 在 236°C 开始熔化, 在 308~ 328°C 之间

Table 4 IR spectra data of the complexes (cm^{-1})

配合物 Complex	DCP ⁻			hq ⁻		phen			
	γ_{as}^{COO-}	γ_s^{COO-}	$\Delta\gamma$	γ_{C-O}	γ_{C-N}	$\gamma_{C=N}$	$\gamma_{C=C}$	γ_{C-H}	γ_{RE-O}
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 合镧 (III) La (DCP) ₃	1 583	1 420	163	-	-	-	-	-	468
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 合钇 (III) Y (DCP) ₃	1 585	1 425	160	-	-	-	-	-	467
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) · 邻菲罗啉合镧 (III) La (DCP) ₃ · phen	1 613	1 424	189	-	-	被掩盖 Covered	被掩盖 Covered	846 728	472
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) · 邻菲罗啉合钇 (III) Y (DCP) ₃ · phen	1 615	1 430	185	-	-	被掩盖 Covered	被掩盖 Covered	846 728	470
二 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 8-羟基喹啉合镧 (III) La (DCP) ₂ · hq	1 585	1 424	161	1 076 1 107	-	-	-	-	466
二 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 8-羟基喹啉合钇 (III) Y (DCP) ₂ · hq	1 593	1 433	160	1 076 1 107	-	-	-	-	466

有 2 个低矮的放热峰, 在 527°C 左右出现大量放热, 峰形高且尖, 说明配合物分解氧化。配体及配合物的分解放热峰见表 5, 表 5 结果表明, 配合物的热稳定性高于游离配体。Y (DCP)₃phen 的差热分析图见图 6

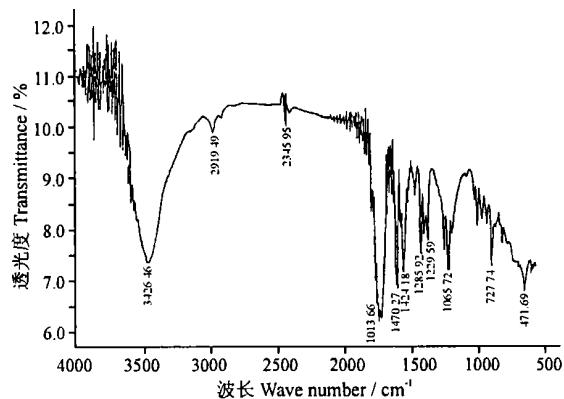


图 4 La (DCP)₃phen 的红外光谱
Fig. 4 IR Spectra of La (DCP)₃phen

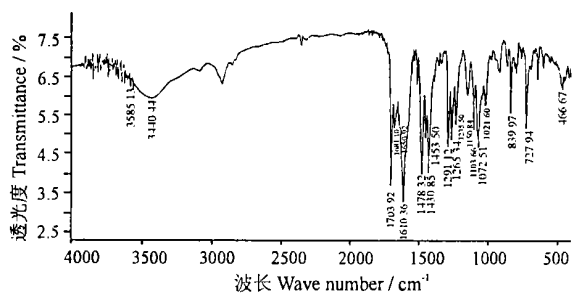


图 5 La (DCP)₂hq 的红外光谱
Fig. 5 IR Spectra of La (DCP)₂hq

表 5 配体及配合物的热分析数据

Table 5 Data of DTA of the ligands and complexes

配体及配合物 Ligand or complex	熔化吸收峰 Melt Endothermic peak (°C)	气化吸收峰 Gasification endothermic peak (°C)	分解氧化放热峰 Decomposed oxidation exothermic peak (°C)
2, 4-二氯苯氧乙酸 HDCP	142	253	
邻菲罗啉 phen	112	269	318
8-羟基喹啉 hq	72	207	
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)合镧(III) La(DCP) ₃	129		293, 536
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)合钇(III) Y(DCP) ₃	146		314, 542
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·邻菲罗啉合 镧(III) La(DCP) ₃ ·phen	270		303, 524, 567
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·邻菲罗啉合 钇(III) Y(DCP) ₃ ·phen	244		318, 510, 582
二(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·8-羟基喹啉 合镧(III) La(DCP) ₂ ·hq	122		301, 512
二(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·8-羟基喹啉 合钇(III) Y(DCP) ₂ ·hq	142	315, 540	

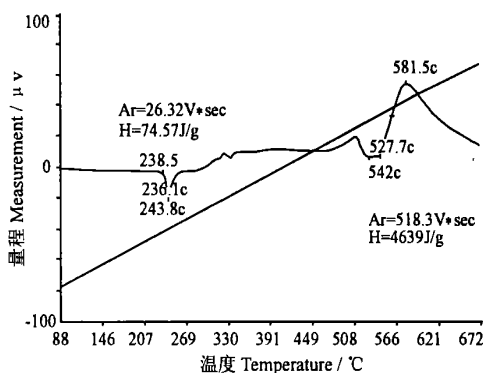


图 6 Y(DCP)₃phen的差热分析

Fig. 6 Differential thermal analysis of Y(DCP)₃phen

参考文献

- 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.
- 高小霞. 稀土农用与电化学分析. 北京: 北京大学出版社, 1997.
- 朱福森. 稀土-2, 4-D配合物的研究. 上海师范大学学报(自然科学版), 1992, 21 (3): 66.
- Hussein R H et al. Microbios Letter, 1981, 16 (62): 85.
- 邓洪, 陈超球, 梁利芳. 稀土-2, 4-D邻菲罗啉配合物的研究. 广西科学, 2001, 8 (2): 105-107.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 47页 Continue from page 47)

参考文献

- He Longjiang. Medicine and Pharmacy, 1999, 22 (4).
- 朱爱平. 香豆素化合物在不同荧光溶剂中的研究. 物理化学学报, 1998, (6): 552-555.
- 杜大明, 王永梅. 微环境下对长链酯光化学和光物理过程的影响. 高等学校化学学报, 1998, (10): 1611-1613.
- 周为群, 曹阳. 7-羟基-4-甲基香豆素的倍频性能研究. 化学研究与应用, 1998, 10 (2): 173-175.
- 周成栋, 吴世康. 香豆素工艺合成的改进. 应用化学, 1992, 9 (3): 79-82.
- 陆模文, 胡文祥. 有机微波化学研究进展. 有机化学, 1995, (15): 561-566.

- 何力敏. 微波化学. 化工时刊, 1998, (3): 3-7.
- Gedye R, Smith F, Westaway K et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetra Lett, 1986, 27 (3): 279-282.
- Varma R S, Naicker K P, Kumar K et al. Solvent-free organic transformations using supported reagents and microwave irradiation. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1999, 34 (2): 113-120.
- 樊能廷编著. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 806-807.

(责任编辑: 邓大玉)