

α, β -不饱和酸稀土配合物的研究

II. 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烯酸 与稀土形成固体配合物的研究

高忆慈 李欣* 史启祯 沈凤嘉

(兰州大学化学系)

本文报道了在水溶液中稀土氧化物与 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烯酸形成配合物的合成方法。根据化学分析推断新化合物的组成为: $RE(C_{10}H_9O_4)_3 \cdot xH_2O$ (RE表示稀土元素, $x=2$ 或 1)。通过溶解度、红外光谱和核磁共振谱等手段对所合成的化合物进行了结构与性质的研究。

关键词: 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烯酸(阿魏酸) 配合物 稀土

3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烯酸(简称L)即阿魏酸是一种生物试剂。它是当归制剂中抗血小板聚集的有效成分之一。它的分子内含共轭成分,芳香环上连有羟基和甲氧基,具有强度较大的特殊荧光^[1]。其钠盐易溶于水和醇中。据报道^[2,3]它与镁能形成化合物,后者是利胆剂和胆特灵的主要成分,有相当的药用价值。因此,稀土与阿魏酸形成的化合物也可能具有如上的性质。

本文合成了除Pm和Lu以外的14个稀土阿魏酸固体配合物。其组成为 $REL_3 \cdot xH_2O$ ($x=2$ 或 1)。通过¹HNMR谱、IR光谱、化学分析和热重测定对这类化合物的特性进行了研究。核磁共振谱表明,阿魏酸是通过羧氧原子配位到稀土上去的。这方面的工作,迄今为止未见文献报道。

实验部分

一、试剂和仪器

RE₂O₃: 99.9%, 上海跃龙化工厂

阿魏酸: 化学纯, 上海试剂总厂

稀土含量测定: EDTA配位滴定法

热失重率测定: 用常规分析法

本文于1986年2月26日收到。

* 庆阳师专

C、H含量测定: MOD 1106型元素分析仪

红外光谱测定: NIC-5-DX红外光谱仪固体KBr压片制样。

核磁共振谱测定: JNM-PMX 60 SI核磁共振仪, TMS为内标, DMSO为溶剂。

二、合成方法

取相应稀土氧化物(按摩尔比 $\text{RE}^{3+}:\text{L} = 1:3$ 计量)用1:1 HCl溶解后,滴加到阿魏酸的皂化液中,于磁力加热搅拌器上搅拌1~2小时,温度控制在60~70℃,到溶液的pH值在5.6~6.1左右反应完毕,轻稀土产物呈团状沉淀;重稀土产物呈细粒状沉淀。过滤,洗至水相中无氯离子为止,再用丙酮洗涤一次,减压抽滤,最后在真空干燥箱中干燥至恒重,产率为85~92%。

结果与讨论

一、配合物的组成

合成的配合物中稀土及碳、氢含量分析结果列于表1,热重分析结果列于表2。

元素分析结果与热重分析数据一致,均能推断新合成的配合物的组成为 $\text{REL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$ 或2)。

这类配合物能溶于二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺。微溶于氯仿、苯甲醇。不溶于丙酮、乙醚和苯等有机溶剂中。

表1 $\text{REL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的元素组成分析数据

Table 1 Elementary Analysis Data of $\text{REL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

composition of complex	colour	RE%		C%		H%	
		calcd	found	calcd.	found	calcd.	found
$\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale pink	18.41	18.52	47.72	47.97	4.14	4.05
$\text{CeL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale pink	18.54	18.26	47.64	48.05	4.13	4.07
$\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	18.63	18.25	47.59	47.48	4.12	4.06
$\text{NdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale pink	18.99	19.11	47.38	48.33	4.11	3.93
$\text{SmL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	yellow	19.65	19.52	47.00	46.97	4.08	4.03
$\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	19.80	19.58	46.91	46.70	4.07	3.94
$\text{GdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	20.35	20.25	46.59	47.20	4.04	3.99
$\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	white grey	21.01	20.73	47.59	47.58	3.86	2.94
$\text{DyL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	21.38	21.27	47.37	47.04	3.85	3.74
$\text{HoL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	21.63	21.77	47.22	46.59	3.83	3.69
$\text{ErL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale pink	21.87	22.18	47.07	46.51	3.82	3.51
$\text{TmL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	22.04	22.21	46.97	47.06	3.81	3.75
$\text{YbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pale yellow	22.46	22.70	46.72	46.13	3.96	3.69
$\text{YL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	yellow	12.95	12.99	52.45	52.38	4.26	4.14

表2 $REL_3 \cdot xH_2O$ 的热重分析数据Table 2 Data of Thermogravimetric Analysis for $REL_3 \cdot xH_2O$

complex	product of thermal decompn.	wt. of thermal decompn. product wt. of complex		wt. of RE_2O_3 wt. of thermal decompn. product	
		(%)		(%)	
		calcd.	found	calcd.	found
La	La_2O_3	78.41	78.48	27.54	27.32
Ce	CeO_2	77.22	77.28	29.49	29.36
Pr	Pr_6O_{11}	77.50	76.44	29.04	30.82
Nd	Nd_2O_3	77.86	78.31	28.44	27.69
Sm	Sm_2O_3	77.23	77.22	29.48	29.67
Eu	Eu_2O_3	77.07	77.04	29.74	29.81
Gd	Gd_2O_3	76.55	76.58	31.64	30.44
Tb	Tb_4O_7	75.87	76.27	32.82	32.29
Dy	Dy_2O_3	75.46	74.94	32.52	33.33
Ho	Ho_2O_3	75.22	74.50	32.94	33.06
Er	Er_2O_3	74.92	74.19	33.35	34.33
Tm	Tm_2O_3	74.83	74.58	33.64	33.84
Yb	Yb_2O_3	74.43	74.03	34.35	35.35
Y	Y_2O_3	83.55	83.25	19.60	19.19

二、红外光谱

阿魏酸和 $REL_3 \cdot xH_2O$ 的红外光谱分别见图 1 和图 2, 它们之间有着明显的区别。不同稀土离子与阿魏酸形成配合物的红外光谱图则基本相似。

在阿魏酸的红外光谱图上, $3437.5cm^{-1}$ 处有一强的锐峰, 这是 OH 的伸缩振动。在 $2700 \sim 2500cm^{-1}$ 之间有几个弱的谱峰, 系由 C—O 伸缩频率和变形频率 (1324.6 , $1420cm^{-1}$) 的倍频和合频引起的, 其他基团很少在此范围内有吸收。C=O 的伸缩振动位于 $1691.0cm^{-1}$ 。因为烯基与芳环共轭, $\nu_{C=C}$ 出现在 $1620.2cm^{-1}$, 强度很大。

配位后, $\nu_{C=O}$ 吸收峰移向低波数, 而且强度很弱, $\nu_{C=C}$ ($1636.1cm^{-1}$) 向低波数移动了 $16cm^{-1}$ 。配合物中的羧基 (COO^-) 系具有多电子 π 键 (π_3^4) 的体系, 两 C=O 振动强烈偶合, 故出现分离的非对称伸缩频率是羧基和金属配位的特征吸收 ($1514.5cm^{-1}$); 对称伸缩频率为两个峰的宽吸收 (1430.8 和 $1415.0cm^{-1}$)。两者的差值约 $100cm^{-1}$ 。可认为这类化合物为离子键化合物^[4]。

三、核磁共振谱

阿魏酸为一芳环与双键共轭的体系。芳氢与烯氢将产生峰的交错现象, 再加上各种偶合所引起的分裂, 图谱比较复杂, 根据分子中质子标记所得各类氢的归属为:

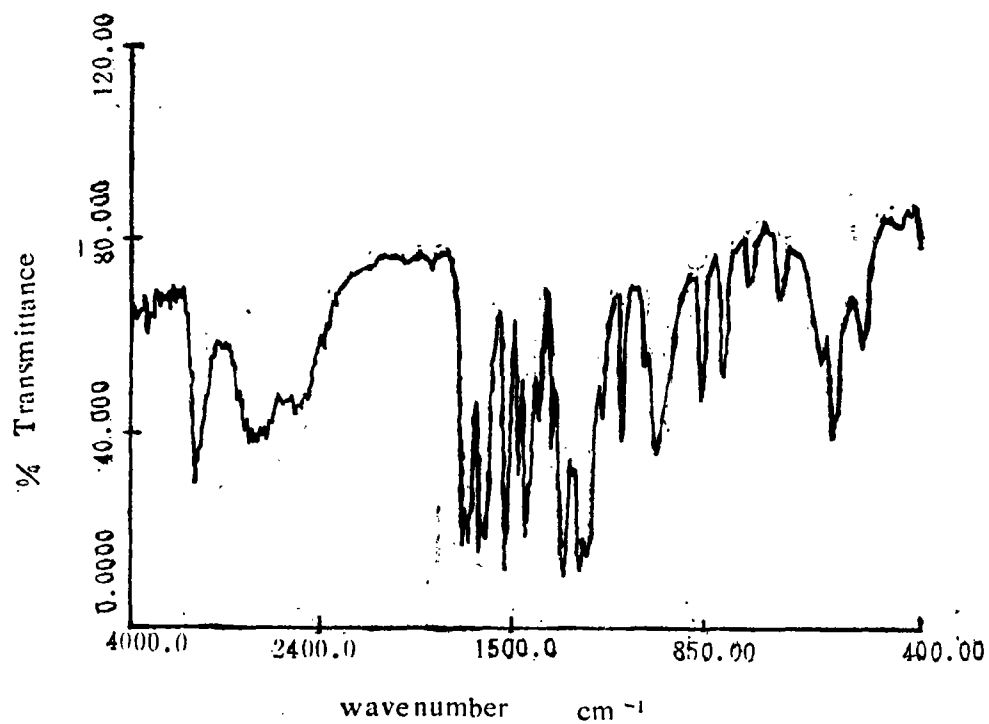


图1 阿魏酸的红外光谱图
Fig.1 IR spectrum of ferulic acid

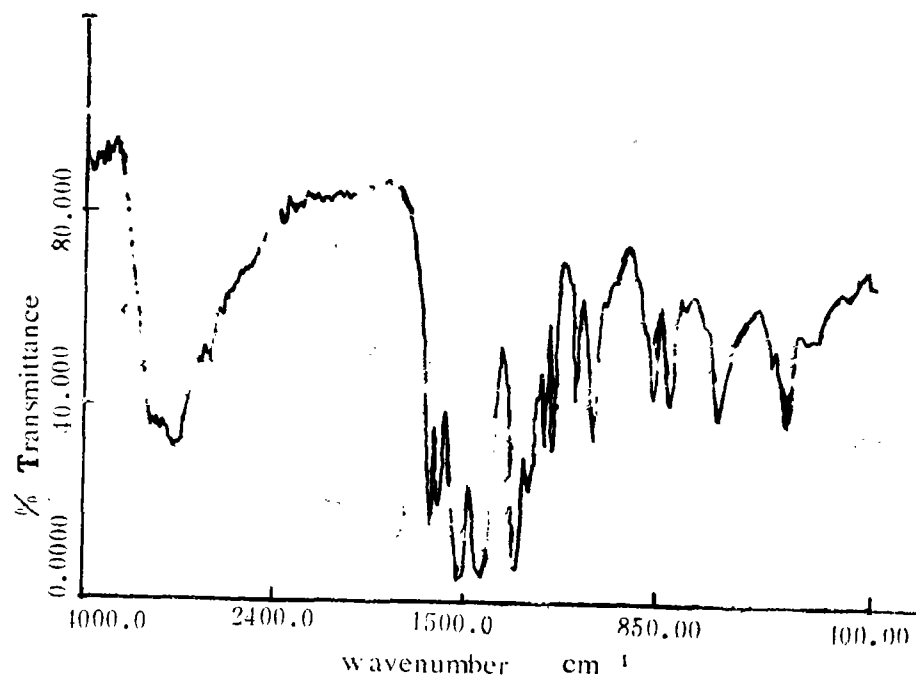
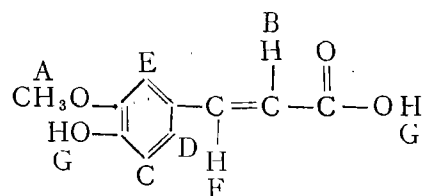


图2 $\text{GdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图
Fig.2 IR spectrum of $\text{GdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



阿魏酸 ^1H NMR (氘代DMSO):

δ 3.90(S, 3H), 6.40(d, H $J = 16.8\text{H}_2$), 6.83(d, H),
7.13(d, H), 7.29(d, H), 7.56(d, H $J = 16.8\text{H}_2$), 9.06(S, 2H)

$\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^1H NMR (氘代DMSO):

δ 3.50(S, H), 3.93(S, 3H), 6.39(d, H $J = 16.8\text{H}_2$),
6.97(d, H), 7.13(d, H), 7.29(d, H), 7.50(d, H $J = 16.8\text{H}_2$)

值得注意的是, 配体的酚羟基氢和羧基氢由于质子的交换, 在同一个化学位移值(δ , 9.06)处出现, 为一宽峰, 这和预期的结果一致。多重峰的强度比粗略地为 $\text{H}_\text{A}:\text{H}_\text{B}:\text{H}_\text{C}:\text{H}_\text{D}:\text{H}_\text{E}:\text{H}_\text{F}:\text{H}_\text{G} = 3:1:1:1:1:1:2$ 。配合物中的羧基氢消失, 这是金属取代羧基氢的结果; 配合物中的酚羟基氢出现在高场区(δ , 3.50), 烯键上两个反位氢(H_B 和 H_F)的偶合常数 $^3J_\text{反} = 16.8\text{Hz}$ 。两个质子的化学位移差 $\Delta\nu_\text{FB} = 69.6\text{Hz}$ 。 $^3J_\text{反} < \Delta\nu$, 这是非常典型的AX系统。

小 结

综上所述, 可以认为阿魏酸与三价希土离子确已形成了一种新的离子型配合物。它们的组成从La到Gd为 $\text{REL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 从Tb到Yb(含Y)为 $\text{REL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。红外光谱和核磁共振谱分析表明, 配体是通过羧氧与希土金属键合的。这一点与文献[5]报道的饱和羧酸与希土元素键合的情况相似。

致谢: C、H分析由兰州大学化学系有机分析研究室, 核磁共振和红外光谱谱图由兰州大学化学系近代化学实验室代做。仅此致谢。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍, 荧光分析法, 科学出版社, 北京, 21页(1975).
- [2] Ger, Offen., 1,957,433,27,May(1971).
- [3] Fr.H., 7003, 15,Jul.(1969).
- [4] 彭安等, 希土化学论文集, 科学出版社, 北京, 39页(1982).
- [5] Woldzimierz Lewandowski, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 42, 561(1980).

STUDY ON COMPLEXES OF RARE EARTH WITH α,β -UNSATURATED ACID

II. STUDY ON COMPLEXES OF RARE EARTH WITH 3-(4-HYDROXY-3-METHOXYBENZO) PROPENOIC ACID

Gao Yici Li Xin Shi Qizhen Shen Fengjia

(*Department of Chemistry, Lanzhou University*)

The synthesis and characterization for the complexes of rare earth with 3-(4-hydroxy-3-methoxy benzo) propenoic acid in aqueous solution have been reported. According to chemical analysis, the composition of new complexes are $\text{RE}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, where RE stands for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Y, x equals 2 or 1. The structure and property of these complexes were studied by chemical analysis, infrared, proton magnetic resonance spectrum and thermogravimetric analysis.

Keywords 3-(4-hydroxy-3-methoxy benzo) propenoic acid (ferulic acid) complex rare earth