

稀土元素钇(Ⅲ)和二酰异羟肟酸配合物的合成及其性质研究

刘英汉 刘光华 梅光泉 钟家跃
(江西大学化学系, 南昌)

本文提出了稀土钇(Ⅲ)和邻苯二酰异羟肟酸(*o*-phHA)、乙二酰异羟肟酸(Ox-HA)及己二酰异羟肟酸(AdHA)配合物的合成方法, 并进行了元素分析、红外光谱及热重分析研究。

关键词: 钇(Ⅲ) 二酰异羟肟酸

羟肟酸类化合物作为一种广谱配位剂^[1,2]在弱酸性介质中能同稀土离子生成配合物^[3], 且在化学分析、矿物浮选上有着重要的用途^[5]。目前应用烷基和芳基的单酰异羟肟酸颇多^[5], 而对于它们的二酰异羟肟酸同重稀土离子(如 Y^{3+})合成配合物的研究报道甚少。本文提出了钇(Ⅲ)和*o*-phHA、OxHA及AdHA配合物的合成方法, 并对这三种新配合物进行了元素分析、红外光谱及热重分析研究。

实 验 部 分

一、试剂及主要仪器

邻苯二酰异羟肟酸、乙二酰异羟肟酸及己二酰异羟肟酸均按文献[3]、[4]合成, 经提纯后分别配制成0.02 mol/l的20%乙醇—水溶液备用。

氧化钇(Y_2O_3), 99.995% (江西硬质合金厂产品)。

标准 YCl_3 溶液的配制: 准确称取2.8357克 Y_2O_3 固体, 溶于25毫升浓盐酸中, 在水浴上蒸发近干, 冷却后转入250毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即为0.1000 mol/l YCl_3 标准液(pH \approx 4)。

其他化学试剂为化学纯或分析纯。

主要仪器: 日本岛津IR—400型光谱仪、721型分光光度计、JRT—1型热天平及凯氏定氮仪等。

二、配合物的合成

1. 邻苯二酰异羟肟酸合钇(Ⅲ)配合物

量取0.02mol/l o-phHA乙醇水溶液200毫升,加入10mlYCl₃溶液,在搅拌下缓慢滴加1 M氨水使溶液pH值为4.00(用酸度计测定,下同),溶液中有黄色絮状沉淀,在水浴上加热20分钟,趁热过滤,用热蒸馏水洗沉淀2—3次,再用95%乙醇洗一次,最后在红外灯下烘干,将淡黄色固体移至真空干燥器内保干。

2. 乙二酰异羟肟酸合钇(Ⅲ)和己二酰异羟肟酸合钇(Ⅲ)配合物

合成方法与上述基本相同。乙二酰异羟肟酸合钇(Ⅲ)在pH=4.25时为白色絮状沉淀,而己二酰异羟肟酸合钇(Ⅲ)在pH=4.50时呈白色颗粒沉淀析出。它们经红外灯烘干后分别呈粉红色晶体和淡黄色固体。

结果与讨论

一、溶解性试验和官能团检验

上述三种配合物均难溶于乙醇、氯仿、苯和甲苯等有机溶剂。易溶于硫酸、盐酸等无机酸中。溶于稀酸后,滴加FeCl₃溶液,即显紫红色^[7],说明有异羟肟酸基($-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NHOH} \end{array}$)存在。

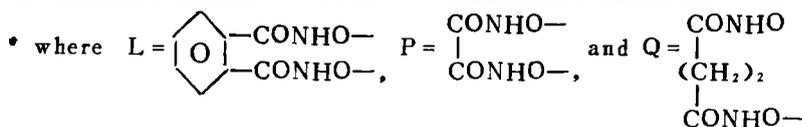
二、配合物元素分析

配合物中的钇(Ⅲ)灼烧成Y₂O₃后,溶于盐酸,加入醋酸—醋酸钠缓冲液保持溶液pH值为5.8~6.4,以二甲酚橙作指示剂,用标准EDTA滴定。三种配合物的元素分析结果见表1。

表1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of Coordination Compounds

content element (%) coord. compd.	Y		N		C		H	
	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.
	value							
Y ₂ L ₃ ·5H ₂ O	20.92	20.51	9.88	9.67	33.89	33.58	3.29	3.14
Y ₂ P ₃ ·4H ₂ O	29.45	29.05	13.91	13.42	11.92	11.28	2.32	2.08
Y ₂ Q ₃ ·H ₂ O	28.05	27.90	13.25	12.94	22.72	22.09	3.16	3.00



use the same mark in the following

三、红外光谱

将以上三种配合物分别与KBr压片,在日本岛津IR—400型光谱仪上测其红外光谱,与相应配体的红外谱图(见文献[3]和[4])比较,并对某些谱带进行了归属,结果见表2。

表2 配合物的主要红外吸收峰 (cm^{-1})

Table 2 Major Infrared Bands of Coordination Compounds (cm^{-1})

coord. compd.	$\nu_{\text{N-O-M}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
$\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	930	1625	3450	1420
$\text{Y}_2\text{P}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	985	1624	3450	1478
$\text{Y}_2\text{Q}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1000	1624	3200	1413

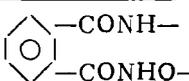
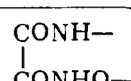
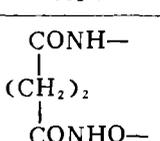
在上述三种配合物中都存在着与相应的异羟肟酸相似的伸缩振动带,表明有相应的配合物形成。

四、热重分析

将三种配合物固体研细,装样后在热天平上进行热重分析。实验在空气氛中进行,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ 。最终热解产物是 Y_2O_3 。记录数据,绘制TG曲线,所得数据见表3。

表3 配合物的热重分析数据

Table 3 Data of Thermogravimetric Analysis of Coordination Compounds

coord. compd.	temp. of loss in wt. ($^\circ\text{C}$)	form of loss in wt.	ratio of loss in wt. (%)	
			calcd. value	exptl. value
$\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40~240	$5\text{H}_2\text{O}$	10.59	10.27
	260~580		62.84	62.24
$\text{Y}_2\text{P}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60~180	$4\text{H}_2\text{O}$	10.60	10.35
	200~700		50.68	50.51
$\text{Y}_2\text{Q}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40~260	H_2O	2.84	2.60
	280~570		61.53	61.25

从元素分析、红外光谱及热重分析结果表明合成的三种配合物均符合相应的化学式。

致谢: 对江西省科学自然资源研究所、江西省药物研究所及余爱国同志在实验方面所给予的帮助谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Winstor, A., Jenking, C., *R.Gor.Rep.Announce*, Index, 82(21), 4376 (1982).
- [2] Agrawal, Y.K., Shukla, J.P., *J.Indian Chem.Soc.*, 51, 373(1974).
- [3] 刘光华、刘英汉等, 江西大学学报(自然科学版), 11(2), 38—44 (1987).
- [4] 李新生、吴华彬等, 江西大学学报(自然科学版), 10(3), 81—5 (1986).
- [5] 黄旋林、吴祥林, 稀土, 3, 1—7 (1985).
- [6] Lalvin, M., Molchior, N.C., *J.Am.Chem.Soc.*, 70(10), 3270—3(1984).
- [7] A.H.勃拉特主编, 有机合成, 第二集, 科学出版社, 47页, (1964).

STUDIES ON SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF YTTRIUM(Ⅲ) WITH DIOYLHYDROXAMIC ACIDS

Liu Yinghan Liu Guanghua Mei Guangquan Zhong Jiayue

(Department of Chemistry, Jiangxi University, Nanchang)

This paper presented the synthetic methods of complexes of yttrium (Ⅲ) with *o*-phthaloylhydroxamic acid (*o*-phHA), oxalohydroxamic acid (OxHA) and Adipylhydroxamic acid(AdHA) in weak acid medium respectively, and physico-chemical studies, which include elemental analysis, infrared spectra and thermogravimetric analysis, have been made on the three new complexes.

Keywords yttrium(Ⅲ) dioylhydroxamic acid