

3-磺基-4-羟基香豆素希土化合物的合成及性质

蒋德炉 邓汝温 吴集贵
(兰州大学化学系)

在不同条件下制得三种类型的希土与3-磺基-4-羟基香豆素(H_2SHC)化合物,元素分析确定了它们的组成分别为 $Ln(HSHC)_3 \cdot 9H_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Y$), $Ln_2(SHC)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, N = 4$ 或 6)和 $Na_3Ln(SHC)_3 \cdot H_2O$ ($Ln = Er, Yb$). 并通过它们的摩尔电导,热重,溶解度,红外光谱和电子吸收光谱对各种化合物进行了结构和性质的研究.

关键词: 3-磺基-4-羟基香豆素 希土化合物

3位取代的4-羟基香豆素是一类临床上常见的口服抗凝血-OH, -COOH和 $-SO_3-$ 基团的可溶性芳香族希土化合物大都具有抗凝作用. 希土化合物的抗凝特点是起效快,因而有人提出用它们与香豆素类药物合用以克服香豆素类药物潜伏期长的缺点. 为了能找到更好的希土抗凝血药,在此我们合成了三种类型的希土与 H_2SHC 的化合物,并讨论了它们的有关性质.

实验部分

仪器和测试方法 元素分析使用意大利产1106型元素分析仪. 希土分析是先将化合物燃烧分解,稀盐酸溶解后用EDTA滴定. 使用美国Nicolet-170SX型红外光谱仪, KBr压片测定红外光谱. 用DDS-11A型电导率仪测定电导. 用DuPont-1090型热分析仪测定热. 用UV-240型紫外可见分光光度计测定消光. 固体样品测定是将样品用石蜡油调成糊状,然后铺在小片滤纸上直接放入比色皿中测定.

H_2SHC 的合成 按文献[3,4]合成

$Ln(HSHC)_3 \cdot 9H_2O$ 的合成 将3mmol稍多的 H_2SHC 用15ml蒸馏水溶解,然后将其与10ml含1mmol氯化希土水溶液混合,在室温下放置,慢慢析出沉淀. 沉淀过滤收集,并每次用少量蒸馏水洗涤数次. 将产物置于盛有无水 $CaCl_2$ 的干燥器中干燥至恒重.

$Ln_2(SHC)_3 \cdot nH_2O$ 的合成

(a): 将10ml含1mmol氯化希土水溶液同10ml含1.5mmol(其量可在一定范围内变动) H_2SHC 水溶液混合,可得到沉淀. 将其加热,沉淀慢慢溶解,继续在磁力搅拌器上加热搅拌回流0.5-1小时,便得到沉淀产物. 冷却后,将沉淀过滤收集. 产物置于盛有无水 $CaCl_2$ 的真空干燥器中减压干燥至恒重.

(b): 将含1.5mmol的 H_2SHC 水溶液用稀NaOH调节pH为6-7(接近等当点),然后与含1mmol氯化希土的水溶液混合,放置于室温下或水浴中加热以加快反应. 沉淀析出速度随原子序数增加而减慢,以后处理同(a)法.

本文于1987年7月8日收到.

* 为通讯联系人.

(a)和(b)两种方法对 La 到 Gd 的希土离子, 都可以得到希土含量稳定的产物, (a)法重希土得不到沉淀, 用(b)法时, 一此重希土(如 Dy, Y)也可得到沉淀, 但组成不稳定。

$\text{Na}_3\text{Ln}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成 以氯化希土(Er, Yb)与 H_2SHC 按 1:3 当量比同上述(b)法合成。产物的水溶液可用醋酸铀酰锌法检测到钠离子的存在。

结果与讨论

一、化学组成及一般性质

所得产物的组成分析结果列于表 1。结果表明: 在室温且酸度较高条件下, 所有希土

表 1 元素分析及摩尔电导数据

Table 1 Date of Elemental Analysis and Molar Conductance

compound	found(calcd.)%			Λ_m $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
	Ln	C	H	
$\text{La}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	13.54(13.57)	31.18(31.64)	3.06(3.22)	326
$\text{Pr}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	13.70(13.73)	31.09(31.58)	3.03(3.22)	365
$\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	13.98(14.01)	31.48(31.48)	2.96(3.21)	334
$\text{Gd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15.17(15.08)	30.86(31.09)	2.70(3.17)	395
$\text{Dy}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15.51(15.51)	31.14(30.93)	2.97(3.14)	393
$\text{Y}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9.25(9.11)	33.21(33.19)	3.21(3.38)	413
$\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	16.19(15.90)	30.72(30.79)	2.96(3.14)	398
$\text{Yb}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	16.36(16.35)	30.12(30.62)	2.91(3.12)	378
$\text{La}_2(\text{SHC})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.07(25.12)	29.64(29.30)	1.83(2.17)	11.4 [*]
$\text{Pr}_2(\text{SHC})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.42(25.39)	29.15(29.19)	1.87(2.16)	16.7 [*]
$\text{Nd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	26.70(26.70)	29.90(29.99)	1.52(1.85)	12.6 [*]
$\text{Sm}_2(\text{SHC})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26.53(26.65)	29.18(28.70)	2.01(2.13)	10.2 [*]
$\text{Gd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27.53(27.89)	27.91(28.36)	1.97(2.10)	12.6 [*]
$\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.52(17.17)	33.09(33.26)	1.33(1.44)	217
$\text{Na}_3\text{Yb}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.68(17.66)	32.84(33.06)	1.33(1.43)	240

* in DMSO, the others in water

都与 H_2SHC 生成 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;而在近中性或较高温度下, 轻希土易生成 $\text{Ln}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 在中性条件下, 铈和镱与 H_2SHC 则生成 $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。三类化合物都不溶于苯乙醇、丙酮和氯仿等溶剂; $\text{Ln}_2(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Ln}_3(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可溶于水, 而 $\text{Ln}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 只微溶于水。

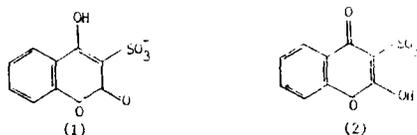
摩尔电导的测定结果(表 1)表明: $\text{Ln}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在二甲亚砜中的摩尔电导比文献报道的 1:1 型电解质值还低^[3], 说明 $\text{Ln}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在二甲亚砜中以非电解质形式存在。

$\text{Na}_3\text{Ln}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中的摩尔电导只与在 1:2 电解质中的相近, 表明化合物没有完全离解。 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在水中的摩尔电导与在 1:3 电解质中的相当, 似乎化合物已完全离解为 Ln^{3+} 和 HSHC^- , 但测定了 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 溶液的 pH 值结果都在 3 附近, 说明 HSHC^- 有相当一部分离解为 SHC^{2-} 。由于没有现成的 H_2SHC 的 pK_a 数据可查, 但参考 4-羟基香豆素在 25% 乙醇中的 Pka 为 4.36^[6], 认为这是可能的。也说明 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 没有完全离解, 可能是溶液中存在着复杂的离解平衡。

二、红外光谱

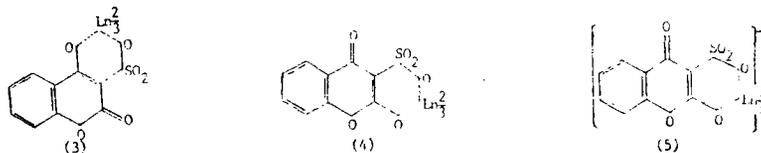
$\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在 $1160, 1030\text{cm}^{-1}$ 有两个中等强度的尖峰, 分别可归属为 C_{3v} 对称性的 $-\text{SO}_3^-$ 的 $\mu_4(E)$ 和 $\mu_1(A_1)$ 吸收^[7]。这些吸收峰没有发生分裂, 说明 SO_3^- 的三个氧是等价的, 也说明化合物主要是离子型的。而 $\text{Ln}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 SO_3^- 吸收分裂为 ~ 1175 , ~ 1145 , ~ 1062 和 $\sim 1035\text{cm}^{-1}$ 四个峰, 说明已不具有 C_{3v} 对称性, 也说明 $-\text{SO}_3^-$ 与 Ln^{3+} 间有一定的共价性。

加热 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 失去部分水后, 内酯环的羰基伸缩从加热前的 $1700(\text{s})$, $1655(\text{m})\text{cm}^{-1}$ 两个吸收, 变为 $1655(\text{s})\text{cm}^{-1}$ 一个峰。由于 1655cm^{-1} 的吸收位置与苯并 γ -吡喃酮的羰基伸缩相近^[8], 而 1700cm^{-1} 吸收则与 H_2SHC 相近, 因而认为 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中阴离子可能以下面的两种异构体存在:



在未加热前, 主要以(1)式存在, 而加热失去部分水后, 则大部分是(2)式结构了。

由于异构体的存在, $\text{Ln}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 也有(3)和(4)两种结合方式。从羰基伸缩吸收考虑, (3)结构的羰基伸缩应与 H_2SHC 的相近而处于 1700cm^{-1} 附近, 而 $\text{L}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的羰基伸缩却在 $1635-1645\text{cm}^{-1}$ 。说明(3)结构可能性不大, 而可能是(4)结构。另外, 从立体因素上考虑, (4)结构也比较有利。



$\text{Na}_3\text{Ln}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的羰基伸缩在 1645cm^{-1} , 按上面的讨论, 结构(5)是可能的结合方式。

图1 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Er}^{3+} \left({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} \right)$ 的吸收带(水溶液)

Fig.1 Absorption band of $\text{Er}^{3+} {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ for $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (aqueous solution)
1. pH=2.5, 2. pH=1.8, 3. pH=1.28

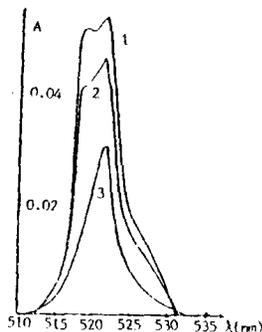
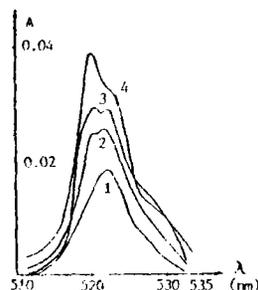


图2 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Er}^{3+} \left({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} \right)$ 吸收带

Fig.2 Absorption band of $\text{Er}^{3+} {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ for $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_3\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1. $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (solid) 2. $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (heated to 90°C for 5 mins
3. for 30 mins 4. $\text{Na}_3\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in water



三、电子吸收光谱

测定了固相 $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 Ln^{3+} f-f 跃迁的吸收光谱, 一些吸收带重心列于表 2。同时还计算了它们的电子扩张系数 $\beta^{[9]}$ 、Sinha 参数 $\delta^{[10]}$ 和共价键因子 $b^{1-2[11]}$ (表 2)。从参数值可以看出 $\text{Na}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 β 值是大于和等于 1, δ 为负或零, 说明它们是纯离子型化合物, 而 $\text{Nd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 δ 为正值, 说明 SHC^{2-} 与稀土离子间有一定共价性。这个结果与红外光谱结果是一致的。

各种钕、铽化合物的超灵敏跃迁吸收带形状也作了测定, 并计算了振子强度 $P^{[12]}$ 。见表 3 和图 1-4。

图3 $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Nd}^{3+} {}^4I_9 \rightarrow {}^4G_5, {}^2G_7$ 吸收带

Fig.3 Absorption band of $\text{Nd}^{3+} {}^4I_9 \rightarrow {}^4G_5, {}^2G_7$ for $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1. $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (solid)
2. in water pH=2.5
3. pH=1.7

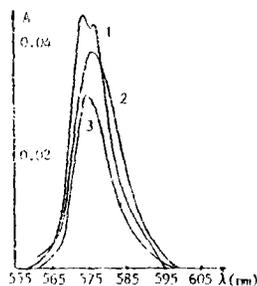


表2 铈、钷化合物的 $f-f$ 电子跃迁光谱(cm^{-1})
 Table2 Electronic Absorption of $f-f$ Transition of
 Nd^{3+} 、 Er^{3+} Compounds(cm^{-1})

$\text{Nd}(\text{aqua})^{3+}$ $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\text{Nd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	transitions	parameters
17397	17416	17275	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$	$\beta_1 = 1.0016$
19183	19201	19144	$\rightarrow {}^4G_{7/2}$	$\delta_1 = -0.16$
19512	19562	19531	$\rightarrow {}^4G_{9/2}$	
21039	21017	21017	$\rightarrow {}^2G_{9/2}$	$\beta_2 = 0.9975$
21322	21349	21286	$\rightarrow {}^2D_{3/2}$	$\delta_2 = 0.25$
21739	21739	21636	$\rightarrow {}^4G_{11/2}$	$b_2^{1/2} = 0.035$
23403	23474	23343	$\rightarrow {}^2P_{11/2}$	
	1	2		
$\text{Er}(\text{aqua})^{3+}$	$\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
18470	18477	18437	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	$\beta_1 = 1.0000$
19150	19157	10109	$\rightarrow {}^2H_{11/2}$	$\delta_1 = 0$
20560	20542	20458	$\rightarrow {}^4F_{7/2}$	
22242	22252	22168	$\rightarrow {}^4F_{5/2}$	$\beta_2 = 0.9970$
22624	22605		$\rightarrow {}^2F_{3/2}$	$\delta_2 = 0.30$
24667	24667	24522	$\rightarrow {}^2G_{9/2}, {}^2H_{9/2}$	$b_2^{1/2} = 0.039$
26441	26455	26448	$\rightarrow {}^4G_{11/2}$	

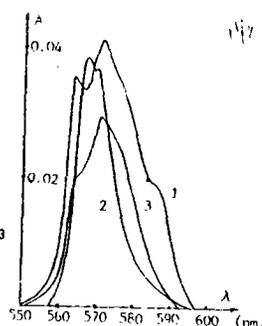
从各化合物的振子强度结果看, 它们的 P 值都比水合离子高, 说明希土离子与阴离子间都有一定作用。对 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的结果与其他文献报道^{[15][1]} 的有机磺酸希土的九水化合物不同。当在 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中加入 H_2SHC 或 H^+ 以降低 pH 时, 吸收强度明显下降。这种现象与其他加入强电解质吸收强度增加结果相反^[13]。联系摩尔电导结果, 可将这种现象解释为: 在水溶液中, HSHC^- 部分离解为 SHC^{2-} , 由于 SHC^{2-} 可以穿透配位水层而直接与希土作用, 结果使 P 值增加。加入 H_2HC 或其他酸时, SHC^{2-} 重新形成 HSHC^- , 它重新为水分子取代, 从而使 P 值降低。但是 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液酸度增加, 当达到较稳定时它们的 P

值并不相同,前者基本上与水合离子值相当,而后者是水合离子值的2倍。说明前者在这种酸度下, HSHC^- 与 Er^{3+} 在水溶液没有直接作用只有很弱的作用。或者 Nd^{3+} 与 HSHC^- 还有一定作用,可能是 HSHC^- 与 Nd^{3+} 结合后不易为水取代。这个结果与酸度较高时,加热流得不到 $\text{Er}_2(\text{SHC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 而能得到 $\text{Nd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 有关。

超灵敏跃迁的吸收带形状已有用来研究配位数^[14]。比较 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固相和 $\text{pH} = 1.28$ 时水溶液中的超灵敏吸收带形状,可以发现它们比较相似,说明它们的配位结构也相似。而 $\text{pH} 1.28$ 时振子强度 P 与水合离子相近,说明 HSHC^- 没有与希土离子作用,推想可能有与其他几种希土磺酸盐相同的配位结构,即只有水分子与希土配位的 $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} (\text{HSHC}^-)_3$ 结构^[15,1]。由于固相的 $\text{Ln}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 红外光谱十分相近,因而可以认为它们都具有 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} (\text{HSHC}^-)_3$ 结构。

图4 $\text{Nd}_2(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及
 $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的
 $\text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2}) \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ 吸收带

Fig.4 Absorption band of
 $\text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2}) \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ for
 $\text{Nd}_2(\text{HSHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1. $\text{Nd}_2(\text{HSHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{Solid})$
2. $\text{Nd}_2(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{heated to } 90^\circ\text{C for } 30 \text{ mins.})$



另外, $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加热失水过程中,吸收峰形状变化趋势与水溶液中 pH 降低时,有相反变化趋势,说明它们的配位结构发生了相反变化。前者当然是 HSHC^- 取代水的过程,也说明前面认为 pH 降低是水分子取代 HSHC^- 是正确的。

$\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 完全失水后,峰形状变得接近 $\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 表明配

位结构也变得与 $\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相近。 $\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在上述条件下峰形变化没有 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 明显,但也有相近的变化趋势。

$\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液中的超灵敏吸收带形状与固态相似,说明溶于水后,不发生配位结构的变化。

四、热重分析

$\text{La}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别在 76° 和 94° 有一与水含量相符的失重。开始氧化分解温度都在 269°C (外推值)。 $\text{Pr}_2(\text{SHC})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sm}_2(\text{SHC})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 $60 \sim 222^\circ\text{C}$ 间分别以三步和二步失水,开始分解温度在 460°C 附近。

$\text{Na}_3\text{Yb}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失水较缓慢,在 167°C 附近,氧化分解温度在 438°C 。说明不同种类的化合物热稳定性相差较大。

表 3 各种铈、钕化合物的超灵敏吸收振子强度*

Table 3 Oscillator Strength of Hypersensitive Absorption of Various Nd^{3+} , Er^{3+} Compounds*

compound	$c(10^{-3}\text{M})$	$P \times 10^6(\text{H}_2\text{O})$	$P \times 10^6(\text{DMSO})$
$\text{Na}_3\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.58	7.5	25.5
$\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=2.5)$	11.1	5.6	
$\text{Er}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=1.28)$	11.1	2.6	
$\text{Nd}_2\text{Er}(\text{SHC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.67		
$\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=2.48)$	4.30	14.8	
$\text{Nd}(\text{HSHC})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=1.7)$	4.30	10.6	

* $\text{Er}^{3+} ({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2})18690 \sim 19400\text{cm}^{-1}$, $\text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2})16610 \sim 17700\text{cm}^{-1}$

参 考 文 献

- [1] Jancso, M., Gorog, S., Szporny, L., Toth, J. and Tuba, Z., *Chem. Abstr.*, **62**, 1362 (1965).
- [2] Chazov, E. I. and Lakin, K. M., *Anticoagulants and Fibrinolytics Year Book Medical Publishers, Inc. Chicago*, P. 162 (1977).
- [3] Saha, V. R., Bose, J. L. and Shah R. C., *J. org. Chem.*, **25**, 677 (1960).
- [4] Chrechi, S., Pecori Vattori, *Gazz. Chim. Ital.*, **97**, 1749 (1967).
- [5] Geary, W. J., *Coord. Rev.*, **7**, 81 (1977).
- [6] Arora, H. K., Aggerwal, A. R. and Sigh, R. P., *Indian. Chem. Soc.*, **59**, 347 (1982).
- [7] Buerger, H., Burczyk, k. and Blaschta, A., *Monatsh. Chem.*, **101**, 102 (1970).
- [8] Farmer, V. C., *Spectrochim. Acta*, **10**, 870 (1959).
- [9] Jogensen, C. K., *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 73 (1962).
- [10] Sinha, S. P., *Spectrochim. Acta*, **22**, 57 (1966).
- [11] Henrie, D. E. and Choppin, G. R., *J. Chem. Phys.*, **49**, 477 (1968).
- [12] Carnall, W. T., Fields, P. R. and Wybiurne, B. G., *ibid.*, **42**, 3797 (1965).
- [13] Seminara, A. and Rizzarell, E., *Inorg. Chem. Acta*, **40**, 249 (1980).
- [14] Karraker, D. G., *Inorg. Chem.*, **6**, 1863 (1967).
- [15] Broach, R. W., Williams, J. M., Felcher, G. P. and Hinks, D. G., *Acta Cryst.*, **B35**, 2317 (1979).

SYNTHESES AND PROPERTIES OF LANTHANIDE COMPOUNDS OF 3-SULFO-4-HYDROXYCOUMARIN

Jiang Delu Den Ruwen Wu Jigui

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Three kinds of lanthanide compounds of 3-sulfo-4-hydroxycoumarin(H_2SHC) with compositions $Ln(HSHC)_3 \cdot 9H_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Y$), $Ln_2(SHC)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, n = 4$ or 6) and $Na_3Ln(SHC)_3 \cdot H_2O$ ($Ln = Er, Yb$), have been synthesized and characterized by elemental analysis, TGA, molar conductance, IR and electronic absorption spectra. On the basis of experimental results, we suggest the probable structure (1) and (2) for $Ln(HSHC)_3 \cdot 9H_2O$, (4) for $Ln_2(SHC)_3 \cdot nH_2O$, and (5) for $Na_3Ln(SHC)_3 \cdot H_2O$. The results of IR and electronic absorption indicate the occurrence of some valent character between SHC^{2-} and Ln^{3+} in $Ln_2(SHC)_3 \cdot nH_2O$ and $Na_3Ln(SHC)_3 \cdot H_2O$. The shapes and oscillator strengths of hypersensitive transition of Er^{3+} and Nd^{3+} compounds are studied.

Keywords: 3-sulfo-4-hydroxycoumarin lanthanide compounds