

## 某些希土茜素红的固体三元配合物的研究

马娴贤 吴集贵 邓汝温

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文报道了镧、铈、铈、钇等元素分别与茜素红、邻菲咯啉和茜素红、喹啉生成三元配合物的制备方法, 并通过化学分析、红外、紫外、热分析和溶解性能等测定, 对所合成配合物的组成、结构以及性质等进行了研究。

关键词: 茜素红 三元配合物 希土

蒽醌类的许多化合物有着广泛用途, 如蒽醌颜料用于有机聚合物材料、油墨和油漆等, 在生物研究中也作生物活体染色。作者曾报道了镧、铈、铈、钇与蒽醌类—茜素红二元配合物及与丁酸的三元固体配合物<sup>[1]</sup>。本文又对茜素红、邻菲咯啉和茜素红、喹啉与上述四种希土离子生成的三元配合物进行了研究。

### 实 验 部 分

#### 一. 试剂与仪器

氯化希土用相应的氧化希土(99.95%)溶于盐酸转化而得。茜素红(1, 2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠, 简称为  $\text{NaH}_2\text{ARS}$ )、邻菲咯啉(Phen)、喹啉(qui)等以及其他试剂均为分析纯。NIC5-DX 型红外光谱仪(美国), UV-240 型紫外可见分光光度计(日本), LCT-1 型示差精密热天平(北京), DDS-11A 型电导仪, PHs-2 型精密酸度计, FT-80A 型核磁共振仪(美国), 1106 型元素分析仪(意大利)。

#### 二. 配合物的合成

1. 茜素红—邻菲咯啉—希土三元配合物的制备: 先将茜素红溶于水中, 用  $\text{NaOH}$  ( $1\text{mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ) 调 pH 值为 4-5, 再将邻菲咯啉溶解于乙醇中, 然后将两种配体混合, 在加热搅拌下加入氯化希土水溶液(摩尔比  $\text{NaH}_2\text{ARS}:\text{Phen}:\text{RECl}_3 = 1:1:1$ ), 进而用  $\text{NaAc}$  ( $2\text{mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ) 调整 pH 值为 4.5-5.5 得紫色沉淀, 陈化, 过滤, 用水洗涤至无氯离子,  $70^\circ\text{C}$  烘干, 置装有  $\text{P}_2\text{O}_5$  的干燥器中干燥至恒重, 产率约 70%。

2. 茜素红—喹啉—希土三元配合物的制备: 称取 1 克茜素红溶于水中, 用  $\text{NaOH}$  调节 pH 值 4-5, 加入 5 毫升喹啉, 加热约  $60^\circ\text{C}$ , 搅拌下加入含  $\text{RECl}_3$  0.7 克的水溶液, 分层后倾出清液, 然后用水倾泻洗涤至无氯离子, 加入三氯甲烷或乙醚, 即有固体析出, 过滤, 用三氯甲烷浸泡洗涤三次,  $70^\circ\text{C}$  烘干, 置  $\text{P}_2\text{O}_5$  的干燥器中干燥至恒重, 收率约 75%。

### 结 果 与 讨 论

#### 一. 配合物的组成

希土离子的测定系将样品在  $800^\circ\text{C}$  灼烧成氧化物, 然后用盐酸溶解, 以 EDTA 滴定。各

测定结果的数据列于表 1。经火焰光度计测定, 产品均不含  $\text{Na}^+$ , 用  $\text{AgNO}_3$  检验产品亦无  $\text{Cl}^-$  存在。由此可确定茜素红—邻菲咯啉—稀土三元配合物的组成为  $\text{RE}(\text{ARS}) \cdot \text{Phen} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=2$  或  $3$ ), 茜素红—喹啉—稀土三元配合物的组成为  $\text{RE}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

表 1 配合物的元素分析及摩尔电导

Table 1 Elemental Analyses and Mole Conductivities for Complexes

complex	color	RE%	C%	H%	N%	mol. cond. $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{La}(\text{ARS})\text{phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet	19.93(20.11)	44.76(45.19)	2.86(2.75)	3.90(4.06)	21.8
$\text{Pr}(\text{ARS})\text{phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet	19.90(20.35)	45.21(45.06)	2.70(2.74)	3.95(4.04)	20.2
$\text{Eu}(\text{ARS})\text{phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet	21.90(21.60)	43.86(44.35)	2.70(2.70)	4.01(3.98)	15.4
$\text{Y}(\text{ARS})\text{phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	violet	14.17(14.28)	50.21(50.13)	2.76(2.73)	4.40(4.50)	12.0
$\text{La}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet red	18.00(18.08)	49.61(49.97)	3.11(3.25)	3.34(3.64)	27.2
$\text{Pr}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet red	18.35(18.29)	49.67(49.84)	3.06(3.24)	3.39(3.63)	21.5
$\text{Eu}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet red	19.66(19.44)	49.59(49.13)	3.14(3.20)	3.27(3.58)	17.6
$\text{Y}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	violet red	12.19(12.37)	52.09(53.44)	3.20(3.40)	3.76(3.70)	18.4

Calculated values are given in parentheses.

两种三元配合物均易溶于二甲亚砜、二甲基甲酰胺, 微溶于甲醇和丙酮, 不溶于氯仿、乙醚和水。在二甲基甲酰胺中的摩尔电导值约为  $20\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明两种配合物均为非电解质<sup>(2)</sup>。

## 二. 红外光谱分析

以 KBr 压片法, 在  $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$  范围测定了两种配合物的红外光谱。两种三元配合物的吸收峰基本相似, 说明它们的结构基本相似。其主要数据列于表 2。茜素红在  $3457$  和  $3226\text{cm}^{-1}$  处有两个强吸收峰, 分别是茜素红的  $-\text{OH}$  和  $-\text{OH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的缔合峰 (茜素红中含有一个结晶水)。而配合物在  $3400\text{--}2900\text{cm}^{-1}$  处出现了多重宽大的吸收峰, 是  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{C-H}$  的吸收峰。 $3457\text{cm}^{-1}$  的羟基吸收峰消失, 说明茜素红形成配合物后, 其羟基离解, 并通过羟基氧与稀土离子成键。茜素红在  $1666\text{cm}^{-1}$  的羰基吸收峰, 在配合物中红移到  $1625\text{cm}^{-1}$  附近, 说明配合物中羰基参加了成键。茜素红在  $1332\text{cm}^{-1}$  有一氢键缔合的  $\text{C-O}$  吸收峰, 在配合物中此峰出现在  $1345\text{cm}^{-1}$  附近, 向高波数移动, 这又给茜素红的羟基脱质子提供了信息。磷酸根的吸收峰在茜素红中是  $1158$  和  $1017\text{cm}^{-1}$ , 生成配合物后, 分别移动到  $1170$  和  $1020\text{cm}^{-1}$  左右, 说明磷酸根与稀土离子成键。

邻菲咯啉的特征峰与文献[4]报道基本相同。在成键过程中变化较大的是  $\delta_{\text{C-H}}$ (面外)吸收峰, 该峰在自由配体中是  $737$  和  $851\text{cm}^{-1}$ , 且强度较大, 在配合物中红移到  $718$  和  $849\text{cm}^{-1}$  并强度减小。另外环的骨架振动由  $1559\text{cm}^{-1}$  红移到  $1545\text{cm}^{-1}$ , 说明邻菲咯啉参加了成键<sup>(5)</sup>。喹啉的特征峰  $\delta_{\text{C-H}}$ (面外)有两个强吸收峰分别在  $785$  和  $805\text{cm}^{-1}$  处, 环的骨架振动在  $1595\text{cm}^{-1}$  处, 生成配合物后,  $\delta_{\text{C-H}}$ (面外)为  $795\text{cm}^{-1}$  变成了单峰, 环的骨架振动紫移到  $1613\text{cm}^{-1}$ <sup>(6)</sup> 附近, 说明喹啉参与成键。

表2 配合物的红外光谱主要吸收峰( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>(3)</sup>Table 2 Main Absorption Peaks in Infrared Spectra for Complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )

complex	$\nu_{\text{H}_2\text{O}-\text{OH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{-\text{SO}_2}$	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $\text{C}=\text{N}$
$\text{NaH}_2\text{ARS} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3457,3226	1666	1332	1164 1018	—	—
$\text{La}(\text{ARS})\text{phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3400~3210	1619	1345	1173 1018	718.849	1545
$\text{Pr}(\text{ARS})\text{phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3388~3288	1621	1345	1170 1020	718 849	1545
$\text{La}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3437~3057	1625	1344	1173 1017	795	1587 1613
$\text{Pr}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3444~3057	1624	1344	1170 1018	795	1588 1618
$\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$					737 851	1559
qui					785 805	1592 1568

## 三.紫外光谱

取茜素红、邻菲咯啉、喹啉及其相应配合物的二甲基甲酰胺溶液,在200-700nm范围内测定其紫外光谱,各配合物的吸收峰数据列于表3。茜素红的紫外吸收峰在269.5nm和429.0nm处,生成配合物后均红移到350和540nm左右,这种大幅度的红移是茜素红脱质子的结果,提示了稀土离子与芳香环上相邻两个羟基及羰基成键<sup>(7)</sup>。邻菲咯啉和喹啉的紫外吸收峰亦发生了变化,它们的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,邻菲咯啉(323.4nm)由于吸收较弱,被350nm吸收峰所掩盖;喹啉(313.3nm)变化不大。它们的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,邻菲咯啉(273.6nm)和喹啉(271.6nm)均紫移到267nm左右,这些现象的出现可能是由于氮原子上的电子云向稀土离子配位后,使共轭性降低,激发电子的能量增大所致。另外由茜素红的429nm吸收峰的红移,还可看出轻稀土较重稀土要大,是重稀土配合物共价程度更强的反映。

表3 配合物的紫外吸收光谱

Table 3 Ultraviolet Absorption Spectra of Complexes

complex	absorption peaks(nm)
$\text{NaH}_2\text{ARS} \cdot \text{H}_2\text{O}$	269.5 429.0
$\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	273.6 323.4
qui	271.6 299.5 313.3
$\text{La}(\text{ARS})\text{Phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	268.4 350.2 551.0
$\text{Pr}(\text{ARS})\text{Phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	267.9 349.0 545.5
$\text{Eu}(\text{ARS})\text{Phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	266.4 346.0 540.2
$\text{Y}(\text{ARS})\text{Phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	267.8 341.4 530.2
$\text{La}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	269.0 313.0 350.4 548.8
$\text{Pr}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	269.4 312.8 349.2 546.0
$\text{Eu}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	267.7 313.0 338.0 522.0
$\text{Y}(\text{ARS})(\text{qui})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	266.0 314.8 343.5 531.6

四.  $^1\text{H}$ NMR 图谱分析

以二甲亚砜为溶剂, TMS 作内标, 测定了茜素红、邻菲咯啉、喹啉及其与镧配合物的核磁共振图谱, 其结果示于表 4 和图 1。茜素红中, 在 11.27 和 12.45ppm 处有两个尖峰是分子内羟基质子峰, 生成配合物后, 这两个质子峰消失, 说明羟基上的氢被希土离子取代而成键。邻菲咯啉和喹啉中各质子峰在配合物中均向弱场移动, 说明氮原子参与同希土离子的配位, 由于电子云向  $\text{RE}^{3+}$  偏移对质子的屏蔽效应降低所致。

表 4 配合物的  $^1\text{H}$  化学位移<sup>(8)</sup>

complex	proton chemical shift (ppm)			
	a	b	c	d
Phcn · H <sub>2</sub> O	7.69	7.92	8.43	9.09
La(ARS)Phcn · 3H <sub>2</sub> O	7.89	8.02	8.50	9.11
qui	7.16	7.25-8.02	8.50	
La(ARS)(qui) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	7.50	7.55-8.42	8.87	

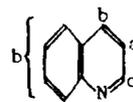
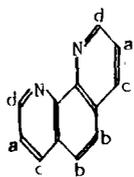


图 1 a. 邻菲咯啉 b. 喹啉

Fig.1 a. Phcn b. qui

## 五. 热分析

以每分钟上升 10℃, 走纸速度 2mm, 空气气氛中测定了配合物和配体的 TG 及 DTA 曲线, 配合物和配体的热分解温度列于表 5。配合物均在 100℃ 以下脱水, TG 线上出现失重, 伴随在 DTA 线上有吸热峰产生, 说明配合物中的水分子是非配位的。茜素红—邻菲咯啉—希土配合物在 350℃ 左右大幅度失重, 530℃ 左右又有一个拐点, 并有两个热效应较大的放热

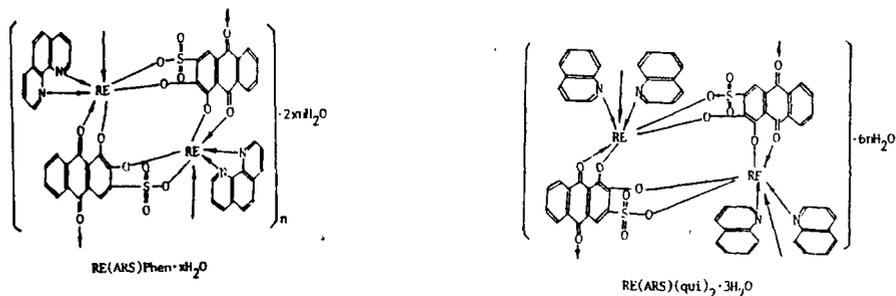


图 2 配合物可能的结构

Fig.2 Probable Structure of Complexes

峰。茜素红—喹啉—希土配合物，在 120℃ 左右大幅度失重，在 350 和 500℃ 左右又有两个拐点，并伴随有两个放热峰。由分解温度可以看出两种配合物的起始分解温度，轻希土高于重希土，这是与重希土离子半径小和在配位数相同下空间位阻增加，使热稳定性降低。配合物均无熔点。当加热到约 900℃ 时，热重曲线趋于平稳，未达恒重。

表 5 配合物的热分析数据

Table 5 Data of Thermal Analyses of Complexes

complex	endothermic peak(°C)	main exothermic peak(°C)	decomposition temp.(°C)
La(ARS)Phen · 3H <sub>2</sub> O	95	484 544	353 512
Pr(ARS)Phen · 3H <sub>2</sub> O	93	427 544	345 525
Eu(ARS)Phen · 3H <sub>2</sub> O	68	452 551	343 530
Y(ARS)Phen · 2H <sub>2</sub> O	60	463 545	343 512
La(ARS)(qui) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	60	449 535	132 384 510
Pr(ARS)(qui) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	62	455 510	124 366 494
Eu(ARS)(qui) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	53	412 518	120 390 495
Y(ARS)(qui) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	48	454 547	115 376 514
NaH <sub>2</sub> (ARS) · H <sub>2</sub> O	111	633	344 447

通过以上实验，各配合物的结构最简式可能如图 2 所示。

## 参 考 文 献

- (1) Ma Xianxian et al., 25th International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, p.591(1987).
- (2) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81(1971).
- (3) 堀口博, 赤外吸光图说统览, 三共出版株式会社, p.309, 356.
- (4) Sadner Resceral Laboratories, Standard Infrared Grating Spectra, 18899k.
- (5) Krishnamurthy, S.S., Soundararajan, S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348, 309(1966).
- (6) Фирсова, Н.Л. и др., *ЖОХ*, 39, 2151(1969).
- (7) 姚新生、陈英述等, 有机化合物波谱分析, 人民卫生出版社, 37 页(1983).
- (8) Sadner Resceral Laboratories, Nuclear Magnetic Resonance Spectra, INC, 6683M, 19519M.

---

## STUDY ON TERNARY SOLID COORDINATION COMPOUNDS OF SOME RARE EARTH WITH ALIZARIN

Ma Xianxian    Wu Jigui    Deng Ruwen

*(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)*

In this paper the solid coordination compounds composed of lanthanum, praseodymium, europium and yttrium with alizarin red S and 1,10-phenanthroline or alizarin red S and quinoline have been prepared, and their IR, UV, HNMR, thermal analyses, electric conductance and solubility in various solvents have been investigated. The ternary complexes were synthesized in water media of pH=4.5-5.5 and 4-5 respectively. They are soluble in dimethylsulfoxide and dimethylformamide, sparingly soluble in methanol and acetone, but insoluble in trichloromethane, ether and water. Based on the testing results, the composition and structure of these compounds have been proposed.

**Keywords:** alizarin    ternary complex    rare earth