

硼合多羟基醇希土配合物的合成与性质 及其配位作用的研究

姚卡玲 吴集贵 邓汝温 奚朝晖

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文合成了硼合甘油希土和硼合葡萄糖希土二类共八个配合物。用化学分析、红外光谱、紫外光谱及热谱确定其组成为: $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$)。摩尔电导测定表明这两类化合物均为中性配合物。红外光谱显示出硼与多羟基醇之间以硼氧四面体形式结合。本文还通过电位滴定法讨论了希土与硼合多羟基醇之间的配位作用。

关键词: 希土 硼酸 甘油 葡萄糖 配位作用

硼酸和多羟基醇(如甘油、葡萄糖等)都是植物体内维持植物生长发育所不可缺少的物质。关于硼酸与多羟基醇在水溶液中的作用, 已有很多人进行了研究^[1,2], 但关于硼酸、多羟基醇、希土固体三元配合物的合成及性质研究还未见报道。我们合成了硼合甘油希土(I)和硼合葡萄糖希土(II)二类固体配合物, 并对其性质和配位作用进行了研究。

实 验 部 分

一. 试剂

$\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由 99.99% 的 RE_2O_3 与 1:1HCl 制得。硼酸、甘油、葡萄糖、甲醇、丙酮均为分析纯, 氢氧化锂为试剂纯。

二. 配合物的制备

1. 硼合甘油希土化合物的制备

首先将 H_3BO_3 、甘油和 LiOH 各 6mmol 与 10ml 甲醇混合, 搅拌至溶清后, 加入约 1.7mmol 的 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌使之溶解澄清, 然后在搅拌条件下缓慢加入丙酮至整个体系都均匀产生沉淀, 再加入约 1ml 丙酮。将沉淀静置、陈化约 10 小时, 抽滤, 并用含甲醇的丙酮洗涤, 在真空条件下干燥。产率约 60%。

2. 硼合葡萄糖希土化合物的制备

将 H_3BO_3 、葡萄糖、LiOH 各 6mmol 与 20ml 甲醇混合, 搅拌至溶清后加入 1.7mmol $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 立即产生白色沉淀, 此时加强搅拌 2-3 小时, 沉淀溶解。同上加入丙酮析出产物, 洗涤, 干燥。

三. 电位滴定法研究配合物的配位作用

溶液中 KCl 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 以保持较大的离子强度, HCl 浓度为 $1.417 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。在 25℃ 条件下, 用 $0.1382 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH 对 H_3BO_3 -甘、 H_3BO_3 -甘-CaCl₂、 H_3BO_3

—甘— LaCl_3 、 H_3BO_3 —葡、 H_3BO_3 —葡— CaCl_2 、 H_3BO_3 —葡— LaCl_3 六个体系进行了电位滴定, 用 SPM-10A 数字式酸度计测量溶液的 pH 值。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成和性质

配合物中稀土的含量用 EDTA 配位滴定法测定。C、H 含量用 1106 型元素分析仪测定。硼的含量是在 800°C 下灼烧成稀土与硼的氧化物, 采用差减法确定。从表 1 可以看出这两类配合物的组成为 $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ (I) 和 $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II)。在 I 中, 随着稀土离子半径的减小, 结晶甲醇的含量呈下降趋势。配合物基本上无水合离子的颜色, 为粉末状, 只溶于甲醇, 而不溶于氯仿、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙醇、丙酮、乙醚等溶剂。在水中易分解。在甲醇介质中的摩尔电导值均为 $30\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, 表明它们在甲醇溶液中属非电解质类型。

表 1 配合物的元素分析和热分析结果

Table 1 Elemental Analysis and Thermal Analysis of Complexes

complex	elemental analysis (%)								first weight lost(%)	
	RE		C		H		B			
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
Nd(BO ₂ · C ₃ H ₈ O ₃) ₃ · 1.5CH ₃ OH	24.16	23.87	21.12	21.37	5.07	4.87	5.43	5.31	17.10	16.56
Gd(BO ₂ · C ₃ H ₈ O ₃) ₃ · CH ₃ OH	26.47	27.04	20.22	20.57	4.88	4.85	5.46	5.71	14.49	15.07
Y(BO ₂ · C ₃ H ₈ O ₃) ₃ · 0.5CH ₃ OH	17.44	17.36	22.39	22.30	5.14	5.03	6.36	6.33		
Yb(BO ₂ · C ₃ H ₈ O ₃) ₃	29.95	29.69	18.71	19.15	4.18	4.19	5.61	5.56		
Nd(BO ₂ · C ₆ H ₁₂ O ₆) ₃ · 3H ₂ O	16.63	16.66	24.93	24.72	4.88	4.86	3.74	3.76	18.70	19.10
Gd(BO ₂ · C ₆ H ₁₂ O ₆) ₃ · 3H ₂ O	17.87	17.90	24.56	24.71	4.81	4.61	3.68	3.76	18.42	18.50
Y(BO ₂ · C ₆ H ₁₂ O ₆) ₃ · 3H ₂ O	10.95	11.00	26.63	26.74	5.21	5.14	3.99	4.12	19.97	19.98
Yb(BO ₂ · C ₆ H ₁₂ O ₆) ₃ · 3H ₂ O	19.31	19.27	24.13	24.07	4.72	4.59	3.62	3.72	18.10	18.26

二. 红外光谱

在硼合甘油稀土配合物的红外光谱中, 967cm^{-1} 有一较强的 B—O 伸展振动吸收峰, 它表明 H_3BO_3 与甘油形成硼氧四面体结构^[3]。在 3300cm^{-1} 有一强的 O—H 伸展振动峰。在 1202cm^{-1} 有一 B—O—H 的骨架振动峰^[4]。甘油的 $\nu_{\text{asC-H}}$ 2930 和 ν_{s} 2877 在配合物中无太大的变化。配合物中 1088cm^{-1} 为 C—O 的伸展振动吸收峰。此外, 还出现了 1650cm^{-1} 附近的 O—H 弯曲振动吸收峰。

硼合葡萄糖稀土配合物的红外光谱与甘油配合物的谱图基本相似。在 950cm^{-1} 附近同样出现了 BO_4 单元的 B—O 振动峰, 但由于 C—O 对称和反对称伸展振动吸收峰太强, 使得 B—O 的伸展振动峰不太突出。同样的原因, 也使得 1200cm^{-1} 附近的 B—O—H 骨架振动峰不很明显。在三元配合物的谱图中没有发现 C=O 的吸收峰, 因此可以断定葡萄糖是以六元环形式参与配位的。

三. 紫外光谱

甲醇作溶剂, 用 UV-240 型紫外—可见分光光度计测定了三元配合物的紫外光谱和不同碱度下的硼酸—甘油、硼酸—葡萄糖的紫外光谱 (见图 1)。这两类配合物都在 233nm 处有一强吸收峰, 而配体的吸收峰 ($n \rightarrow \sigma^*$) 则在 202nm 处, 且随着加入的碱 (LiOH) 量增多, 吸收峰强度增大, 这说明加碱有利于配体的生成。202nm 处的吸收峰应是游离硼合多羟基醇阴

离子的特征吸收峰。在配合物中, 由于氧上的孤对电子与希土离子成键后使得 $n \rightarrow \sigma$ 的能量差减小, 引起了配合物的强烈红移, 这说明配位作用是很强烈的。

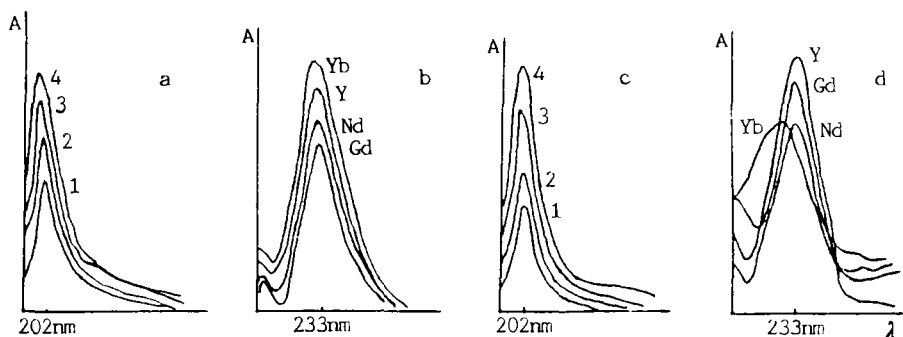


图1 紫外光谱

Fig.1 UV Spectra

a. $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{LiOH}^*$ c. $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{LiOH}^*$ b. $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ d. $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

* concentration of LiOH: (4) > (3) > (2) > (1)

四. 热分析

从图2的热分析谱图可以看出: 这两类配合物的热重曲线有一些差别, 而同一类配合物的热重曲线相似。对第Ⅰ类配合物, 第一步失重为结晶甲醇再加三分子水, 即每个硼合甘油阴离子中失掉了一分子水; 而在Ⅱ中, 第一步失重为三分子结晶水再加六分子水, 这是因为在葡萄糖分子中含有较多的羟基, 加热时每个硼合葡萄糖离子将比硼合甘油离子多失去一分子水。热重分析结果列于表1。这两类配合物热分析最后得到的产物均为 $\text{RE}(\text{BO}_2)_3$ 。

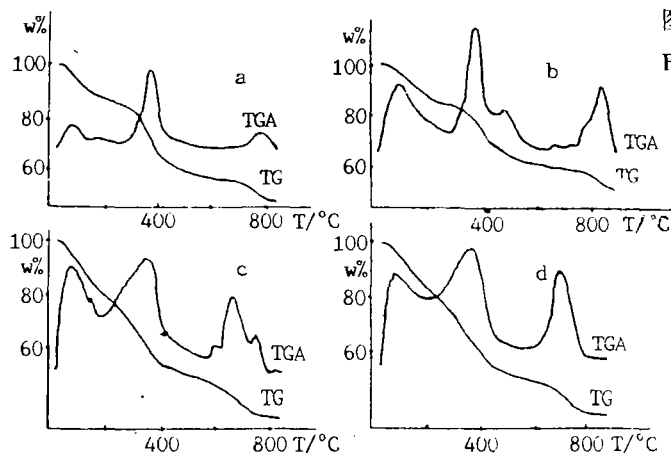


图2 热分析曲线

Fig.2 TG, TGA curve

a. $\text{Nd}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}$ b. $\text{Gd}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ c. $\text{Nd}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ d. $\text{Gd}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

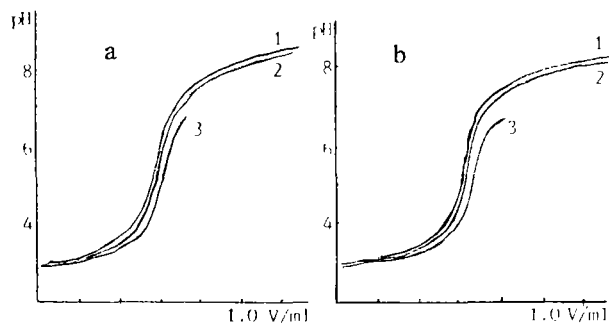
五. 配位作用

H_3BO_3 体系中加入多羟基醇后, 使体系的 pH 值降低, 这在许多文献中都有报道^[1,5]。我们利用电位滴定法测定了希土离子与硼合多羟基醇的配位作用, 并同钙离子进行了比较。由于在较高的 pH 值下进行电位滴定, 希土离子将发生水解, 因此我们在体系中加入支持酸,

使滴定在较低的 pH 值下进行, 得到的结果是令人满意的。图 3 (a)、(b) 分别是甘油体系和葡萄糖体系的电位滴定曲线。加入希土离子后, 体系的 pH 值明显降低, 表明希土与硼合多羟基醇形成了稳定的配合物, 而使硼合多羟基醇离解出较多的氢离子。希土离子与钙离子相比, 配位作用远远大于钙离子。

图 3 电位滴定曲线

Fig.3 Potentiometric titration curve



a. system of glycerin

(1) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (2) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{-CaCl}_2$ (3) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{-LaCl}_3$

b. system of glucose

(1) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (2) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-CaCl}_2$ (3) $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-LaCl}_3$

参 考 文 献

- [1] Dawber, J.G., Matusin, D.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 78, 2512(1982).
- [2] Davis, H.B., Mott, C.J.B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 76, 1991(1980).
- [3] Larsson, R., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2156(1970).
- [4] Власова, Е.В., Валяшко, М. Г. *Жур. Неорг. Хим.*, **11**, 1539(1966).
- [5] Paal, T.L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **103**, 181(1980).

SYNTHESES, PROPERTIES AND COORDINATION EFFECT

OF RARE EARTH POLYHYDROXY-BORATE

Yao Kaling Wu Jigui Deng Ruwen Xi Zhaohui

(Department of Chemistry Lanzhou University, Lanzhou 730000)

In this work, eight compounds of rare earth with glycerin-boric acid and glucose-boric acid have been synthesized. The composition of these coordination compounds was determined by chemical analysis, IR spectra, UV spectra and thermogravimetric analysis. Results show that the composition of these coordination compounds is corresponding to the formula of $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{RE}(\text{BO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Nd, Gd, Yb, Y}$). As determined via molar conductance these compounds are characterized as neutral complexes. Based on the IR spectra data, borate ion is combined with polyols in form of BO_4 . In this paper, we researched the coordination action of rare earth ion with polyhydroxy-boric acid by potentiometric titration also.

Keywords: rare earth boric acid glycerin glucose coordination effect