

希土萘乙酸固体配合物的合成和表征

王则民 朱福森 曹锦荣 王 婷

(上海师范大学化学系, 上海 2000234)

合成了 $\text{Ln}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 固体配合物。由元素分析、IR、UV、XPS、 $^1\text{H-NMR}$ 、TG-DTA 和 X-射线粉末衍射, 确定其组成和成键特性。

关键词: 希土 1-萘乙酸 配合物

希土离子与萘乙酸配位作用研究甚少^{〔1〕}。本文合成了通式为 $\text{Ln}(\text{NAA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NAA} = 1-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COO}$) 的四种固体配合物, 并研究了它们的性质和成键特性。植物生理试验初步表明: 低浓度的轻希土萘乙酸配合物能显著促进作物扦插生根和生长, 具有实用价值。

实 验

Ln_2O_3 (99.9%), 其余试剂为分析纯。仪器: 美国 P-E2400 元素分析仪; 德国 S_p75 红外光谱仪; 美国 H_p8451 紫外可见光谱仪; N_p-1 光电子能谱仪; 法国 B.AC-80Q 核磁共振仪; 日本 D/max-3CX 光衍射仪; JTR-1 热重分析仪; CDR-1 差动热分析仪。

配合物合成: 使 1-萘乙酸生成钠盐溶液, 再与计量的氯化希土 ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液反应, 控制 pH = 6.5, 加热搅拌, 生成沉淀。过滤、洗涤、干燥。产率均在 80% 以上。

结 果 与 讨 论

一. 新配合物的组成、性质: 见表 1。配合物易溶于 DMF 和 DMSO, 难溶于其余溶剂。配合物在 DMF 中的摩尔电导值表明: 在此溶剂里是中性配合物分子。

二. IR 谱表明: 生成配合物后, 萘乙酸的 3 个特征峰 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1687 cm^{-1} 、 $\nu_{\text{O}-\text{H}}^{\text{COOH}}$ 3090-2912 cm^{-1} 和 $\delta_{\text{O}-\text{H}}^{\text{COOH}}$ 928 cm^{-1} 均消失。在 1550 和 1420 cm^{-1} 附近, 配合物出现了 $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ 和 $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ 两个新峰(见表 1)。且 $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-} - \nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$) 小于萘乙酸钠的 $\Delta\nu$ (160 cm^{-1}), 表明萘乙酸的羧酸根与希土离子呈双齿配位, 生成 $\text{Ln} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}$ -型螯环^{〔2〕}。

三. UV 谱表明: 1-萘乙酸在 DMF 中产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收光谱, $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 1158 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ 。生成配合物后, 最大吸收峰红移, 摩尔吸光系数增大(见表 1), 说明配合物中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子激发所需能量减少。

四.XPS 谱表明: 当 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成 $\text{La}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后, $\text{La}3d$ 电子结合能 E_b 从 837.8 降低为 836.4eV, 说明在配合物里 La^{3+} 离子是电子受体。萘乙酸 (NAAH) 生成 $\text{La}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后, 羧基氧 $1s$ 的 E_b 值从 532.8 降到 531.8eV, 这是由于在配位剂中, COO^- 与电负性较大的氢结合; 在配合物里, 是与电负性较小的镧结合, 使羧基氧的电荷密度增加。

五. ^1H -NMR 谱表明: 当 NAAH 与 La^{3+} 配位后, $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 上的 CH_2 质子峰和萘环上各质子峰都向高场移动⁽³⁾, 并使“迫位”(H_8) 质子峰裂分 (见表 2)。这是由于 COO^- 与氢 (电负性较大) 或镧 (电负性较小) 结合时, 引起电荷密度变化的结果。

六.TG-DTA 测定表明: 配合物热谱图与 NAAH 有显著差别。配合物均未出现熔化峰。镧、钕、钐配合物在 100°C 左右出现脱水吸热峰, 在 290°C 以上均相继出现 3 个分解氧化放热峰。而钕配合物只出现 2 个分解氧化放热峰 (见表 1), 没有脱水吸热峰。

七.X-射线粉末衍射表明: NAAH 及配合物均为晶体, 但其结构明显不同。镧、钕、钐配合物有类似物相, 但与钕配合物有较大差别。例如最强粉末线 ($I/I_0=100$) 数据:

NAAH : $2\theta=16.06$, $d=6.403\text{Å}$; $\text{Y}(\text{NAA})_3$: $2\theta=8.08$, $d=12.696\text{Å}$;

$\text{Nd}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $2\theta=5.49$, $d=18.678\text{Å}$; $\text{Sm}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $2\theta=4.72$, $d=18.707\text{Å}$ 。

表 1 配合物的组成和性质

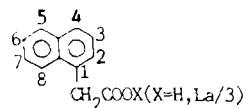
Table 1 Properties and Composition of the Complexes

complex	elemental analysis calc. (found)%				$\wedge$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (in DMF)	IR (cm^{-1})	UV λ_{max} (nm) ($\epsilon, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	decompn. temp. ($^\circ\text{C}$)
	Ln	C	H	H_2O				
$\text{Y}(\text{NAA})_3$	13.81 (13.76)	67.09 (66.60)	4.19 (4.20)	0.00 (0.76)	3.49	1550 1420	306 (1557)	350 463
$\text{La}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.01 (19.09)	59.19 (59.02)	4.28 (4.29)	4.93 (4.75)	3.54	3427 1548 1420	308 (1781)	292 443 507
$\text{Nd}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.60 (19.47)	58.76 (57.58)	4.25 (4.23)	4.90 (5.12)	3.46	3394 1550 1420	308 (2533)	304 457 521
$\text{Sm}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.27 (20.13)	58.27 (58.05)	4.21 (4.17)	4.85 (4.52)	4.18	3447 1553 1425	306 (1795)	315 440 498

表 2 ^1H -NMR 化学位移(溶剂 $\text{DMSO}-d_6$)

Table 2 ^1H -NMR Chemical Shifts (δ , ppm)

compound	$-\text{CH}_2-$	$\text{H}_{3,6,7}$	$\text{H}_{2,4,5}$	H_8	H_2O	$-\text{COOH}$
NAAH	4.038	7.405-7.549	7.777-7.989	8.044		no obser.
$\text{La}(\text{NAA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.785	7.315-7.472	7.686-7.922	8.009-8.130	3.469	



参 考 文 献

- [1] Золин, В.Ф., и др., *Ж. Прикладной Спектроскопии*, 17(1), 71(1972).
[2] 王则民、傅楚瑾、曹锦荣、卢 峰, 高等学校化学学报, 11(4), 345(1990).
[3] 陈 亮、胡玉仙、杨德明, 波谱学杂志, 1(2-3), 153(1984).

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS
OF THE SOLID COMPLEXES OF RARE EARTHS
WITH 1-NAPHTHALANEACETIC ACID

Wang Zemin Zhu Fushen Cao Jinrong Wang Ting

(Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

Four new solid coordination compounds of rare earth (Ⅲ) with 1-naphthaleneacetate ion were synthesized. The general formula of these complexes is $\text{Ln}(\text{NAA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{NAA} = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COO}$). The bonding specificities and composition of these complexes have been determined by the elemental analysis, IR, UV, XPS, $^1\text{H-NMR}$, TG-DTA and X-ray powder diffraction.

Keywords: rare earth 1-naphthaleneacetic acid complex