

希土—芳香异羟肟酸荧光固态配合物 的合成及其性质的研究

刘光华 刘厚凡 彭绍琴

(江西大学化学系, 南昌 330047)

本文首次报道了十种三价希土(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm 和 Y)离子与芳香异羟肟酸,即水杨酰异羟肟酸(SHA)、苯甲酰异羟肟酸(BHA)和邻苯二甲酰异羟肟酸(OPHA)配合物的合成方法和性质。元素分析、热重—差热分析测定和证实了这些新型希土配合物的组成。对这些配合物进行了红外光谱、核磁共振谱和荧光光谱的研究。实验证明,铈和铽的芳香异羟肟酸固态配合物有很好的荧光性质。对这些配合物在水和有机溶剂中的溶解性、稳定常数和摩尔电导也进行了研究。

关键词: 希土 芳香异羟肟酸 配合物

前 言

七十年代以来,国内外许多学者以脂肪类或芳香类的异羟肟酸为配体的常见金属离子配合物进行了不少研究^[1-5],而以芳香异羟肟酸为配体的三价希土离子的配合物迄今为止尚未见报道。作者在研究中^[6-10]发现,一些希土离子与芳香异羟肟酸的配合物具有较好的稳定性和荧光性质,因而合成并研究这类新型希土配合物具有较大的理论和实际意义。

实 验 部 分

一. 试剂

标准希土溶液(0.1mol/l)是用盐酸溶解相应的希土氧化物(纯度 99.9%以上),并蒸去过量盐酸而制得。铈、铽、铈的氧化物是用荧光级,苯甲酸甲酯、水杨酸甲酯、邻苯二甲酸甲酯、盐酸羟胺等试剂均为分析纯。

二. 仪器及测试方法

希土含量分析:将样品用铂金坩埚在 700℃ 下灼烧后将残渣溶于 1:1 盐酸中,加入醋酸—醋酸钠缓冲液以保持溶液的 pH 值为 4.50~6.00,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 滴定之。

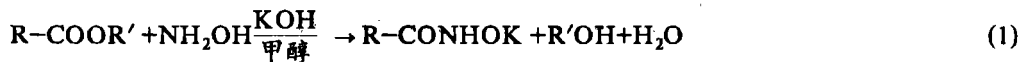
碳氢和氮的元素分析用(美)PE—2400CHN 元素分析仪,红外光谱用(日)岛津 IR—400 型红外分光光度计(4000~650cm⁻¹)、KBr 压片测定。荧光光谱用日立 M—850 型荧光分光光度计测定。核磁共振谱用(美)FT—80(A)型核磁共振仪测定。摩尔电导用 DDS—11 型电导仪测定。热重分析用 JRT—1 型热天平测定。

本文于1992年7月2日收到。

国家自然科学基金资助项目。

三. 配体—芳香异羟肟酸的合成

以甲醇为溶剂, 在氢氧化钾存在下, 用苯甲酸甲酯、水杨酸甲酯和邻苯二甲酰二甲酯分别与盐酸羟胺反应而制得三种芳香异羟肟酸⁽⁶⁾. 反应式如下:



(R 可以是芳基或烷基, R' 最好为甲基)

产品均为白色针状或粉末状固体, 用元素分析和红外光谱检验.

四. 配合物的合成

分别取 0.01mol/l 苯甲酰异羟肟酸(或其他两种异羟肟酸)20%乙醇—水溶液 200ml 于十个 500ml 烧杯中, 各加入 0.1mol/l 希土氯化物的水溶液, 在搅拌下缓缓加入 1.0mol/l 氨水调节 pH 为 4.5~6.0(用精密 pH 试纸测), 静止 48 小时, 即生成相应的希土异羟肟酸配合物沉淀, 在水浴上(不断搅拌)煮沸 20~30 分钟, 趁热过滤, 用二次蒸馏水洗涤两次, 再用 20%乙醇—水溶液洗涤, 产品在真空干燥器中干燥(产率 65~70%).

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成和热稳定性

希土—邻苯二甲酰异羟肟酸配合物的元素分析主要数据列于表 1.

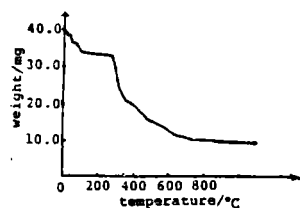
表 1 希土—邻苯二甲酰异羟肟酸配合物的元素分析数据

Table 1 Elementary Analysis of RE-OPHA

complex	content of staple element					
	RE		C		N	
	expt.	calcd.	expt.	calcd.	expt.	calcd.
La-OPHA	28.63	29.26	29.52	30.32	8.35	8.64
Ce-OPHA	28.48	29.98	30.21	30.84	8.51	8.99
Pr ³⁺ -OPHA	29.07	29.50	29.60	30.19	8.41	8.81
Nd-OPHA	30.56	30.86	29.95	29.63	8.00	8.64
Eu-OPHA	30.79	31.14	28.90	29.51	7.91	8.61
Gd-OPHA	31.00	31.85	28.63	29.21	7.80	8.48
Tb-OPHA	31.90	32.12	28.32	29.09	7.80	8.48
Tm-OPHA	32.75	33.47	28.07	28.85	7.79	8.32
Y-OPHA	20.56	21.13	34.00	34.61	9.27	10.09

其他希土—异羟肟酸配合物的元素分析数据也已测得⁽⁷⁾. 结合热重分析所得数据(见图 1 和表 3)而确定的这三十种新配合物的组成如表 2 所示.

将 La-OPHA 固态配合物进行热重分析测定(在空气中进行, 升温速度 5~8℃/分, 最终产物是 La₂O₃, 其热重曲线绘于图 1. 由图可以看出, 在 315~800℃内有一次大幅度失重, 其失重率约为 65.02%(计算值为 65.68%), 至于 45~165℃之间有三次失重, 那是失去结晶水之故.

图1 $\text{La}_2(\text{OPHA})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 热重曲线Fig.1 TG diagrams of $\text{La}_2(\text{OPHA})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

由热重分析数据(列于表3)可以看出这些配合物的热稳定性较好(分解温度均在300℃以上)。其中铈(Ⅲ)的配合物稍低。

表2 希土—芳香羟肟酸固态配合物的组成

Table 2 Composition of Solid Complexes of Rare Earth with Aromatic Hydroxamic Acids			
ligand	salicylhydroxamic acid (SHA)	benzohydroxamic acid (BHA)	o-phthalichydroxamic acid (OPHA)
La ³⁺	La(SHA) ₃ · 2H ₂ O	La(BHA) ₃ · 3H ₂ O	La ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Ce ³⁺	Ce(SHA) ₃ · 2H ₂ O	Ce(BHA) ₃ · 3H ₂ O	Ce ₂ (OPHA) ₃ · 4H ₂ O
Pr ³⁺	Pr(SHA) ₃ · 2H ₂ O	Pr(BHA) ₃ · 4H ₂ O	Pr ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Nd ³⁺	Nd(SHA) ₃ · 2H ₂ O	Nd(BHA) ₃ · 4H ₂ O	Nd ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Sm ³⁺	Sm(SHA) ₃ · 3H ₂ O	Sm(BHA) ₃ · 4H ₂ O	Sm ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Eu ³⁺	Eu(SHA) ₃ · 3H ₂ O	Eu(BHA) ₃ · 4H ₂ O	Eu ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Gd ³⁺	Gd(SHA) ₃ · 3H ₂ O	Gd(BHA) ₃ · 5H ₂ O	Gd ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Tb ³⁺	Tb(SHA) ₃ · 3H ₂ O	Tb(BHA) ₃ · 5H ₂ O	Tb ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Tm ³⁺	Tm(SHA) ₃ · 2H ₂ O	Tm(BHA) ₃ · 5H ₂ O	Tm ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O
Y ³⁺	Y ₂ (SHA) ₃ · 4H ₂ O	Y ₂ (BHA) ₃ · 3H ₂ O	Y ₂ (OPHA) ₃ · 4H ₂ O

表3 RE(Ⅲ)—OPHA 配合物的热重分析数据(热分解温度)

Table 3 Thermogravimetric Analytical Results of RE(Ⅲ)—OPHA

complexes	temperature of water loss	loss of water (%)		decomposition temperature(℃)	loss of total weight	
		expt.	calc.		expt.	calc.
La ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	45~165	9.08	9.47	315	65.02	65.68
Ce ₂ (OPHA) ₃ · 4H ₂ O	50~168	7.25	7.41	296	64.13	64.88
Pr ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	63~185	9.00	9.41	318	65.00	65.41
Nd ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	66~188	8.98	9.38	326	64.37	65.00
Sm ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	70~190	8.90	9.25	331	63.52	64.20
Eu ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	73~196	8.75	9.22	338	63.39	63.90
Gd ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	72~209	8.62	9.13	342	62.93	63.33
Tb ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	75~205	8.52	9.09	345	62.53	63.03
Tm ₂ (OPHA) ₃ · 5H ₂ O	80~8.34	8.34	8.91	343	61.89	61.78
Y ₂ (OPHA) ₃ · 4H ₂ O	72~192	8.05	8.65	301	71.21	72.80

二. 配合物的稳定常数

用 pH 滴定法⁽⁶⁾ 在 25℃ 时测得这些稀土配合物在 20%—乙醇水溶液中的稳定常数(见表 4)。

表 4 稀土芳香羟肟酸配合物的稳定常数

Table 4 Stability Constant of Complexes of Rare Earth with Aromatic Hydroxamic Acids ($t = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

RE \ ligand	lg k_1	benzohydroxamic acid (BHA)	salicylhydroxamic acid (SHA)	o-phthalichydroxamic acid (OPHA)
H ⁺		9.29	10.95	8.93
La		8.15	9.79	9.40
Ce		8.44	10.14	9.50
Pr		9.25	10.48	9.60
Nd		9.73	10.95	9.92
Sm		9.85	11.18	10.11
Eu		10.13	11.68	10.56
Gd		10.00	11.06	10.86
Tb		10.25	11.49	11.02
Tm		10.87	12.00	11.51
Y		9.66	11.07	10.70

由表 4 可以看出, 同一稀土离子的三种芳香羟肟酸配合物的稳定性顺序是:



在 25℃ 下测得各配合物在甲醇中的摩尔电导值(均在 $11.00 \sim 20.00 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), 由摩尔电导可以看出, 各稀土元素的 BHA、SHA 及 OPHA 配合物均属非电解质类型⁽⁷⁾, 表明配合物中羟肟酸基参加了配位。

三. 红外光谱

三种羟肟酸(BHA、SHA 和 OPHA)稀土配合物的红外光谱由作者首次测得, 这些配合物的红外光谱(用 KBr 压片测)数据列于表 5。

从表 5 数据可以看出: 芳香羟肟酸中的—OH 在 3450cm^{-1} 左右的吸收峰(强峰)在形成稀土配合物后已基本消失(或变成极弱的), 说明羟肟酸根中的 OH 基上的氢原子已被稀土离子取

代而形成了金属—氧键, 即 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—O—RE}$ 键; 配体的 $\nu_{\text{C=O}}$ (1650cm^{-1}) 在形成配合物后仍然存在, 但已稍向低频区移动(位移 $10 \sim 50\text{cm}^{-1}$), 这是因为形成了配位键 $\text{—O—RE} \leftarrow \text{O=C}$ 之故⁽²⁾。

四. 核磁共振谱

用(美)FT—80 型核磁共振仪对邻苯二甲酰羟肟酸和镧—邻苯二甲酰羟肟酸配合物的核磁共振氢核的化学位移进行了测定。其结果为 H(OPHA) 9.68, 8.10, 7.50; H[La₂(OPHA)₃ · 5H₂O] 8.50, 8.05, 7.25。可见邻苯二甲酰羟肟酸在形成配合物后,

各个 δ 值均减小。其他配合物也有类似现象。

表 5 配合物及配体的红外光谱数据(cm^{-1})
Table 5 Infrared Spectra of Ligand and Complexes
of Rare Earth with BHA, SHA and OPHA

ligand cm^{-1} RE	BHA			SHA			OPHA		
	-C=O	-C-N	NH-OH	-C=O	-C-N	NH-OH	-C=O	-C-N	NH-OH
(H ⁺)	1620(s)	1540(s)	2800-3460(s)	1640(s)	1520(s)	2700-3400(s)	1650(s)	1560(s)	2890-3450(s)
La	1635(m)	1550(m)	2805-3455(w)	1625(s)	1550(w)	2700-3550(m)	1640(s)	1550(s)	2880-3450(w)
Ce	1630(m)	1540(w)	2800-3450(w)	1620(m)	1500(m)	2500-3500(w)	1635(m)	1515(m)	2875-3445(w)
Pr	1625(m)	1538(w)	2795-3450(w)	1615(s)	1530(m)	2300-3430(w)	1630(m)	1540(m)	2865-3440(w)
Nd	1628(m)	1535(w)	2780-3450(w)	1610(s)	1520(m)	2650-3500(w)	1625(s)	1535(m)	2860-3450(m)
Sm	1625(m)	1530(w)	2770-3450(w)	1605(s)	1535(m)	2655-3515(w)	1622(s)	1532(m)	2870-3446(w)
Eu	1620(m)	1535(w)	2780-3460(w)	1615(s)	1525(m)	2660-3520(m)	1615(m)	1526(m)	2860-3441(w)
Gd	1630(m)	1538(w)	2800-3440(w)	1605(s)	1530(m)	2680-3450(w)	1613(s)	1528(m)	2865-3439(w)
Tb	1620(m)	1530(w)	2810-3500(w)	1600(s)	1530(m)	2750-3550(m)	1605(m)	1522(m)	2850-3445(w)
Tm	1615(m)	1535(w)	2820-3500(w)	1600(s)	1520(m)	2460-3550(w)	1595(s)	1522(m)	2845-3435(w)
Y	1625(m)	1540(w)	2790-3450(w)	1610(s)	1515(m)	2400-3450(w)	1614(s)	1535(m)	2840-3420(w)

五. 荧光光谱

目前尚未见报道三价希土离子的异羟肟酸配合物的发光性能方面的情况。作者研究了十种希土离子与 BHA、SHA 及 OPHA 所形成的配合物在室温下的荧光光谱(激发波长为 350.0~360.0nm), 实验结果表明: BHA、SHA 及 OPHA 的希土配合物都有一定的荧光性质, 尤

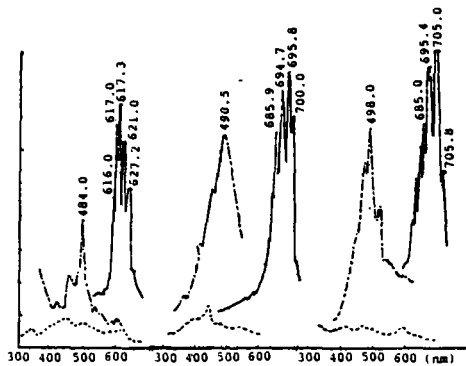


图 2 配合物及配体的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of ligand and complexes

- (1)RE-BHA (2)RE-SHA (3)RE-OPHA
- Eu-BHA —Eu-SHA —Eu-OPHA
- · —Tb-BHA — · —Tb-SHA — · —Tb-OPHA
- BHA ——SHA ——OPHA

以铈和铽的荧光最佳。图 2 是铈、铽配合物及配体的荧光光谱。

由图 2 可以看出: 三种配体(BHA、SHA 和 OPHA)的荧光发射都很微弱, 几乎看不出来, 见图 2 中标有(1)的谱线。铽的三种芳香异羟肟酸配合物各在 485nm、490nm 和 498nm 附近有一主发射峰, 是由 Tb^{3+} 离子 $^5D_4-^7F_1$ 跃迁产生, 因此它们都有较亮的绿发射。而铈的芳香异羟肟酸配合物则在 610~700nm 范围内均有两条明显的主发射峰, 其中 Eu-BHA 配合物中的 Eu^{3+} 离子属 $^5D_0-^7F_1$ 跃迁, 而在 Eu-SHA 和 Eu-OPHA 配合物中的 Eu^{3+} 离子均为 $^5D_0-^7F_4$ 跃迁, 故都有较强的红光发射。

结 论

异羟肟酸是一类活泼的有机酸, 由于特殊的原子配合, 它们与许多金属离子(特别是高电荷的阳离子)通过两个配位基团形成五元环螯合物, 芳香异羟肟酸与金属离子(包括稀土)形成的配合物尤为稳定。它们不但在水-乙醇溶液中稳定, 在一定的 pH 条件下, 可以被沉淀析出, 而且固态配合物具有良好的热稳定性。特别是这些芳香异羟肟酸与铈、铽等稀土离子形成的配合物在紫外激发下呈现良好的荧光性能, 具有潜在的应用前景。

致谢: 刘军、时显群等同志曾参加了部分实验工作, 特此致谢!

参 考 文 献

- [1] Agrawal, Y.K., Tandon, S.G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 869-73(1974).
- [2] Agrawal, Y.K., Kapcor, H.L., *J. Inorg. Chem.*, **39**, 479-82(1977).
- [3] Brahma, S.K., Chakrabur, A.K., *J. Indian. Chem. Soc.*, **58**(6), 615-17(1981).
- [4] Zafiropoulos, TH.F., Perlepes, S.P., *J. Chinese Chem. Soc.*, **30**, 201-205(1983).
- [5] Padma Desaraju, Anthony winstion, *J. Coord.Chem.*, **14**, 241-48(1986).
- [6] 刘光华、刘英汉等, 江西大学学报(自然科学版), **11**(2), 38-44(1987).
- [7] 刘光华、刘军, 江西大学学报(自然科学版), **12**(4), 22-27(1988).
- [8] 刘光华、吴华彬, 无机化学学报, **5**(2), 30-36(1989).
- [9] 刘光华, 核化学与放射化学, **12**(1), 99-106(1990).
- [10] 刘光华、李明华, 江西大学学报(自然科学版), **15**(3), 83-90(1991).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORESCENT SOLID COMPLEXES OF RARE EARTH AND AROMATIC HYDROXAMIC ACIDS

Liu Guanghua

Liu Houfan

Peng Shaoqin

(Department of Chemistry, Jiangxi University, Nanchang 330047)

The complexes of rare earth and salicylhydroxamic acid (SHA) benzohydroxamic acid (BHA) and *o*-phthalichydroxamic acid (OPHA) were first prepared from aqueous alcohol solution at pH 3.5–5.0. Elemental and thermogravimetric analysis demonstrated that the formula are $\text{RE}(\text{SHA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where $n=2$ for La, Ce, Pr, Nd and Tm, $n=3$ for Sm, Eu, Gd and Tb, $n=4$ for Y), $\text{RE}(\text{BHA})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (where $m=3$ for La, Ce and Y, $m=4$ for Pr, Nd, Sm and Eu, $m=5$ for Gd, Tb and Tm) and $\text{RE}_2(\text{OPHA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (where $x=4$ for Ce and Y, $x=5$ for La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb and Tm). The structure of some of the complexes crystals were confirmed by X-ray powder diffraction.

These new complexes were insoluble in water, slightly soluble in methanol, chloroform, acetone, dimethyl sulfoxide and ethyl nitrite etc. but soluble in mineral acids. It was shown in data of thermogravimetric analysis that these complexes are stable thermally (most of them decomposed at a temperature higher than 300°C). The molecular conductance and stability constants of complexes have also been studied.

The complexes were investigated by infrared, ultraviolet, HNMR and fluorescence spectra. Experimental results proved that these complexes of Tb with BHA, SHA and OPHA have a brilliant green emission in 485 and 490nm respectively, and complex of Eu with BHA, SHA and OPHA have two distinct red emission in 595–675nm.

Keywords: rare earth aromatic hydroxamic acid complex