

硼合扁桃酸、含氮配体希土配合物的研究

姚卡玲 顾尚香 邓汝温 马娴贤 张访谊

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文合成了镧、铈、镨的硼合扁桃酸配合物, 并进一步用硼合扁桃酸镧同喹啉(qui)、邻菲罗啉(phen)、联吡啶(dip)等含氮配体作用制备出了三元配合物。用化学分析、红外光谱、氢核磁共振谱、紫外—可见光谱、摩尔电导及热谱等物理化学测试手段, 确定了这些化合物的组成和成键情况, 并对其某些物理化学性质进行了研究。

关键词: 希土 硼酸 扁桃酸 含氮配体

硼是人体内的微量元素之一, 它可以与许多生物体内含有多齿氧配原子的活性分子生成配合物, 如糖、乳酸、扁桃酸、水杨酸等。可以推想, 硼的生物无机化学可能与这种配合物有关。扁桃酸希土化合物早已有人进行了研究^[1, 2], 但关于硼合扁桃酸离子与希土的作用尚未见报道。我们选择了这几种物质合成了新的配合物, 目的在于了解硼合离子与希土的相互作用情况以及含氮配体对希土氧键成键能力的影响。

实 验

一. 试剂

希土碳酸盐: 将 99.95% 的希土氧化物(上海跃龙化工厂生产)溶于 1:1 HCl 中, 缓缓加入固体碳酸氢钠, 微热过滤。固体用蒸馏水洗涤至无 Cl, 放入盛有分子筛的干燥器中干燥备用。

其他试剂均为分析纯, 溶剂未经纯化处理。

二. 配合物的制备

3.0g H₃BO₃, 6.0g 扁桃酸(H₂L)用 80ml 水溶解, 搅拌 1.5h 后加入 4.0g 碳酸希土, 连续搅拌至 pH 达 3.8 时过滤(约 20h), 用 20ml 水洗涤, 洗涤液与滤液混合为溶液 S。

将 50ml S 溶液加入到 10ml 无水乙醇中, 析出白色沉淀, 放置过夜, 抽滤, 用少量 1:5 醇水洗涤得固体硼合扁桃酸希土配合物。在该滤液中加入 0.5g 邻菲罗啉, 析出沉淀, 过滤, 用 1:2 醇水洗涤得硼合扁桃酸邻菲罗啉镧配合物。

在 10ml S 溶液中加入 0.3g dip, 搅拌下沉淀逐渐转化为橙黄色硼合扁桃酸联吡啶镧配合物, 反应一昼夜后过滤、水洗, 干燥保存。

在 10ml S 溶液中加入 5ml 丙酮, 0.5g qui, 搅拌过夜, 过滤, 得黄色硼合扁桃酸喹啉镧配合物。

三. 配合物的分析

La、Pr 用 EDTA 配位滴定法测定；Ce 含量系将样品灼烧至恒重后以 CeO_2 形式称重；扁桃酸配体用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 氧化后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 返滴定；B 含量按文献[3]所述方法分析；C、H、N 含量用元素分析法确定。

结 果 和 讨 论

一. 配合物的组成和性质

配合物的组成分析和摩尔电导测定结果列于表 1，由表中数据可确定硼合扁桃酸希土及其含氮配体配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{Q}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 、 Ce 、 Pr ； H_2L = 扁桃酸； $\text{Q} = \text{qui}$ 、 phen 和 dip)。所有化合物均易溶于二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)中，除 $\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{phen}$ 外，其他化合物均易溶于水。摩尔电导测定表明，这些配合物在水中为 1:1 电解质，在 DMF 和 DMSO 中为非电解质。

表 1 配合物的组成分析和摩尔电导

Table 1 Composition Analysis and Molar Conductances Data of the Complexes								
complexes	composition				analysis (%)			
	Ln		B		H_2L		C	
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.23	20.87	1.65	1.55	69.77	69.65	44.06	44.52
$\text{Ce}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.38	20.90	1.65	1.48	69.64	70.02	43.98	43.59
$\text{Pr}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.47	21.00	1.65	1.50	69.56	69.55	43.93	44.52
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{phen}$	17.02	17.05	1.32	1.32	55.91	56.00	52.96	53.41
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{qui}$	18.15	18.32	1.41	1.55	59.64	60.14	51.79	50.99
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{dip}$	17.53	17.99	1.36	1.25	57.61	58.21	51.54	52.20

complexes	composition analysis(%)				molar condu.		
	N		H		$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$		
	calc.	found	calc.	found	H_2O	DMF	DMSO
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$			3.70	3.69	120	10.5	12.5
$\text{Ce}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$			3.38	3.25	128	11.0	13.3
$\text{Pr}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$			3.38	3.49	135	11.3	11.3
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{phen}$	3.43	3.94	3.70	3.79		21.5	17.2
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{qui}$	1.83	2.05	3.82	3.84	121	8.4	13.9
$\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{dip}$	3.54	4.01	3.82	4.07	130	22.5	17.0

产物 $\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{phen}$ 经 X 衍射证明为无定形。

二. 红外光谱

配合物及配体的某些特征峰及其归属列于表 2 中。比较硼合体系配合物与扁桃酸硼的红外光谱，发现除位于 1588 和 1410cm^{-1} 的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 、 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 峰外，在 1724cm^{-1} 以上还有羧酸中羰基的特征峰，这说明硼合体系中扁桃酸以两种形式结合：一种以扁桃酸盐的形式与希土

离子直接结合;另一种是与硼形成硼合扁桃酸负离子($\text{HO}-\text{B}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$), 由于 B-O 键强

的共价性,使羰基的振动峰保留下来,并且较扁桃酸本身在高波数方向出现,这可解释为自由扁桃酸本身有氢键的缘故。自由扁桃酸的 $\delta_{\text{O-H}}$ 明显高于配合物也是基于同样的原因。配合物的羰基峰强度大大低于扁桃酸,也表明配合物中扁桃酸配体并不都显示出羰基峰,从而进一步证实了该体系中扁桃酸与希土的两种结合方式。980 cm^{-1} 附近的峰归属为四面体环境下 B-O 的伸展振动^[4], 这表明 B 应结合两个羟基以保持四面体结构,在 1194 cm^{-1} 的 B-O-H 骨架振动峰^[5]也可证明 B 原子上结合有羟基(在 H_3BO_3 中该峰为 1193 cm^{-1})。

表 2 配体及配合物的主要红外吸收峰值及归属

Table 2 Some Important Assignments in IR Spectra of Ligand and the Complexes					
complexes	C=O	COO ⁻	COO ⁻	B-O-H	B-O(BO ₃)
	stretch	antisymmetric	symmetric	skeleton	stretch
		stretch	stretch		
H ₂ L	1721(s)				
La(HL) ₃ · 2H ₂ O		1591(vs)	1384(s)		
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · H ₂ O	1724(m)	1588(vs)	1386(vs)	1194(m)	983(w)
Ce(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · H ₂ O	1726(m)	1585(vs)	1383(s)	1195(m)	979(w)
Pr(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · H ₂ O	1723(m)	1585(vs)	1378(s)	1194(m)	983(w)
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · qui	1743(m)	1582(vs)	1392(s)	1194(m)	984(w)
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · dip	1724(m)	1596(vs)	1384(s)	1195(m)	974(w)
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · phen	1739(m)	1579(vs)	1380(s)	1191(m)	974(w)
complexes	C-OH	O-H	Ln-O	Ln-N	
	stretch	bend	stretch	stretch	
H ₂ L	1082(s)	1300(s)			
La(HL) ₃ · 2H ₂ O	1048(m)	1286(m)			
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · H ₂ O	1063(m)	1281(m)	530.5		
Ce(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · H ₂ O	1059(m)	1281(m)	531.5		
Pr(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · H ₂ O	1057(m)	1281(m)	533.1		
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · qui	1060(m)	1281(m)	522	378.5	
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · dip	1059(s)	1279(m)	521	401.6	
La(HL) ₂ [(HO) ₂ BL] · phen	1064(s)	1281(m)	509	416.1	

在所有配合物中 $\nu_{\text{C-OH}}$ 都有不同程度减小,这是由于羟氧与希土的成键削弱了 C-O 键的强度,证明羰氧参加了配位,与文献[1, 2]所得结论一致。考虑到不同含氮配体与硼合扁桃酸镧所生成的化合物中羰基峰发生了不同的变化,可认为是由于 La^{3+} 与含氮配体的结合改变了希土与羰氧的结合强度,表明硼合扁桃酸负离子与希土是通过羰氧成键的。这些配合物的羰基峰均较硼合扁桃酸希土处于较高波数,并随着含氮配体碱性的增强而增大。D. K. Koppi-kar^[2]等在研究希土扁桃酸盐时将 $\nu_{\text{Ln-O}}$ 峰归属为 420 cm^{-1} 附近,但在我们的研究中,在该区

域未发现有明显吸收峰出现。我们发现 520 和 410cm^{-1} 的两个峰对金属离子和含氮配体十分敏感, 我们将它们分别归属为 $\nu_{\text{Ln-O}}$ 和 $\nu_{\text{Ln-N}}$ 。从表 2 可以看出: 硼合扁桃酸希土配合物随着希土原子序数的增大, $\nu_{\text{Ln-O}}$ 增大; 而在含氮配体配合物中, 按照 qui、dip 和 phen 的顺序 $\nu_{\text{Ln-O}}$ 减小而 $\nu_{\text{Ln-N}}$ 增大, 说明希土离子随原子序数增大与羧氧结合能力增强, 而随着含氮配体碱性的减弱, Ln-N 键增强, 相对降低了同羧氧的成键能力。

在邻菲罗啉配合物中, phen 的两个 C-H 面外弯曲振动强峰从配体本身的 854 、 740 变为 845 、 728cm^{-1} , 与文献[6]所得结果相同; 而环伸展振动则从 1544cm^{-1} 增加而与扁桃酸根的 ν_{as} 峰偶合, 说明 phen 参与了配位。在喹啉配合物中, qui 的 C-H 面外弯曲振动从 803 增大为 810cm^{-1} [7]。

三. 氢核磁共振谱

配合物在 DMSO-d_6 中的 ^1H NMR 显示: 扁桃酸的次甲基峰由自由扁桃酸中的一种变为二种, 与 B 结合的扁桃酸由于羧氧、羟氧都受到缺电子的 B 原子的影响, 因此, 对次甲基氢的屏蔽作用增强, 其化学位移(4.98)较未硼合的扁桃酸的次甲基氢($\delta = 5.19$)低。自由扁桃酸的羟基氢由于生成氢键出现在 4.37ppm 处, 形成配合物后向高场移动与同 B 结合的两个羟基质子峰($\delta = 3.5\text{ppm}$)重合。在含氮配合物中, 由于含氮杂环给出电子与希土配位, 使环上质子屏蔽减小, 因此其质子化学位移全都向低场移动约 $0.1 \sim 0.44\text{ppm}$ 。

四. 电子光谱

在 UV-240 紫外—可见分光光度计上测得了各种配体及配合物的紫外可见光谱, 发现硼合扁桃酸 La、Ce、Pr 的紫外吸收峰位置与扁桃酸基本相同(230 , 251 , 258 , 264nm), 但峰的相对强度却大大增加, 尤其以位于 258nm 的吸收峰最为明显。

对于含氮配合物, 由于含氮配体吸收峰比扁桃酸强得多, 故只呈现含氮配体的特征峰, 这些峰由于配位发生了不大但明确的紫移, 由 qui、dip、phen 的 204 , 235.2 , 229.6 变为相应配合物的 202 , 211.5 和 224.9 , 这种紫移可归结为由于含氮配体中 N 原子参加了与 Ln^{3+} 的配位而使本身共轭性降低的缘故。

在水溶液中, 我们测定了氯化镨和硼合扁桃酸镨的可见光谱, 并根据文献[8]计算出了 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{P}_2$ 这两个超灵敏跃迁的振子强度。配合物的振子强度分别为 16.821×10^{-6} 和 3.037×10^{-6} , 比水合离子的振子强度 11.080×10^{-6} 和 2.516×10^{-6} 大。根据可见吸收频率, 计算了硼合扁桃酸镨的电子云扩张系数 β 、共价参数 $b^{1/2}$ 和共价参数百分数 δ [9], 它们分别为 0.9986 , 0.01871 和 0.1402 。这些结果表明, 配合物中 Pr^{3+} 成键的共价性不大(如二皮可啉酸含氮配体配合物的 $\beta = 0.988$, $b^{1/2} = 0.08$, $\delta = 1.2$ 左右 [10]), 考虑到配合物在水中基本上是以 $1:1$ 电解质形式存在, 可以认为配合物在水中有较大的稳定性, 且稳定性主要来自于电价配位。

五. 热谱

硼合扁桃酸镨的热谱图见图 1。配合物从 52°C 开始失重, 此时对应一吸热峰为配合物的脱水峰(失去结晶水与与 B 结合的羟基), 到 180°C 失重量为 5.44% (计算值为 5.50%)。随后剧烈失重, 对应两个放热峰 336 和 494°C , 至 514.5°C 重量趋于恒定, 残重为 30.92% , 所得产物为 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (残重计算值为 30.20%), 其结果与组成一致。

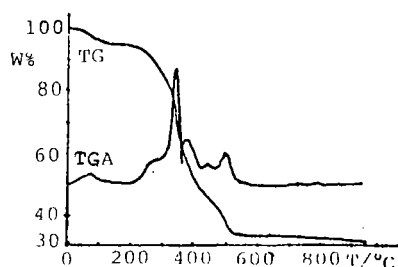


图 1 热分析曲线

Fig.1 TG, TGA curve

参 考 文 献

- [1] Krasovskaya, T.A., Pirkes, S.B., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**, 780(1972).
- [2] Koppikar, D.K., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **90**, 1109(1981).
- [3] 若松茂雄, *分析化学(日)*, **9**, 22(1960).
- [4] Larson, R., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2156(1970).
- [5] Власова, Е.В., Валяшко, М.Г., *Фур. Неорг. Хим.*, **11**, 1539(1966).
- [6] Krishnamurthy, S.S., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **384**, 309(1966).
- [7] Chorles, R.G., Ohlmann, R.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 119(1965).
- [8] Henrie, D.E., *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 199(1976).
- [9] Sinha, S.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2205(1971).
- [10] Pandey, O.P. et al., *Indian J. Chem.*, **23 A**, 530(1984).

STUDY ON RARE EARTH AMYGDALINIC ACID-BORATE AND THEIR COMPLEXES WITH AZOTIC LIGANDS

Yao Kaling Gu Shangxiang Deng Ruwen Ma Xianxian Zhang Fangyi

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The title complexes have been synthesized and characterized. The result show that their composition are $\text{Ln}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) and $\text{La}(\text{HL})_2[(\text{HO})_2\text{BL}] \cdot \text{Q}$ ($\text{Q} = \text{qui}, \text{dip}$ and phen). IR and HNMR spectra indicate that in the complexes the amygdalinic acid combined with Ln^{3+} by two ways: carboxylate and amygdalinic acid-borate. Electronic spectra and molar conductances show that the compounds are mainly ionic and existed in the form of 1 : 1 electrolyte in water, but low molar conductances in DMF and DMSO are corresponded with non-electrolytic labeling.

Keywords: rare earth amygdalinic acid-borate azotic ligand