

希土氯化物与 α -羟基异丁酸配合物的 合成、表征、晶体结构及抑菌效应的研究

林 峰 倪兆艾*

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

徐 诚

(杭州大学中心实验室, 杭州 310028)

合成了十五种希土氯化物与 α -羟基异丁酸配合物。对配合物的物化性质进行了表征。测定了 $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构, 配合物属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数: $a=9.007(5)$; $b=8.700(3)$; $c=19.770(5)\text{\AA}$; $\beta=96.14(3)^\circ$; $Z=4$ 。合成的十五种配合物均具有较强的抑菌能力。

关键词: 希土 α -羟基异丁酸 晶体结构 抑菌效应

α -羟基异丁酸(HIBA)是一种用于离子交换色谱分离希土离子的配合洗脱剂, 它具有配合反应速度快、温度系数小、价格便宜、在室温下就能迅速有效地分离相邻希土元素的特点, 因而得到了广泛的应用。希土与 α -羟基异丁酸在溶液中的配位情况已有较多的研究^[1-3], 而有关固体配合物性质和结构的报道却少见^[4,5]。为此我们合成了希土氯化物 α -羟基异丁酸配合物, 确定了配合物的组成, 并用 FT-IR、摩尔电导、TG-DTA 和 X-射线粉末衍射对该类配合物的性质作了研究。同时还测定了 $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构。测定了所有配合物的抑菌能力。

实 验 部 分

一. 试剂

α -羟基异丁酸: 化学纯, 武汉大学化工厂生产。希土氯化物: 将纯度为 99.9% 的希土氧化物分别溶于浓盐酸中, 小火浓缩至糊状, 冷至室温后置于 P_2O_5 真空干燥器中长时间干燥备用。其余采用的试剂均为分析纯。

二. 配合物的合成

1mmol $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 2mmol HIBA 溶于 5ml 甲醇中, 滴加数滴 NaOH 的甲醇饱和溶液, 混合均匀, 滤去少许沉淀物, 室温放置 15-30 天, 析出配合物单晶或粉末, 甲醇洗涤多次, 红外灯烘干。

三. 测试仪器

本文于1993年7月12日收到。

浙江省自然科学基金资助课题。

* 联系人。

Carlo Erba 1106 型元素分析仪; Nicolet 7199B 型傅立叶交换红外光谱仪; DDS-12A 型数字电导率仪; CDR-1 型差动热分析仪; PRT-1 型热天平; D/MAX-III B 型 X-射线粉末衍射仪; Enraf-Nonius CAD-4 型四圆衍射仪。

结 果 与 讨 论

一.配合物的组成及物化性质

配合物的元素分析结果及摩尔电导值(甲醇溶液中测定)见表 1。

元素分析结果表明配合物组成为: $\text{Ln}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, n = 2. \text{Ln} = \text{Pr}-\text{Lu}, \text{Y}, n = 4$)。

配合物在空气中易潮解, 溶于水、甲醇和二甲亚砜, 不溶于乙醇、丙酮、氯仿和四氢呋喃。

表 1 元素分析与摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis Data and Molar Conductance of Complexes (calc.)

complex	C%	H%	Cl%	Ln%	molar conductance $S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{La}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22.60 (22.47)	4.78 (4.32)	8.21 (8.51)	33.24 (33.34)	240.2
$\text{Ce}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23.34 (23.00)	4.85 (4.31)	8.30 (8.48)	33.35 (33.52)	236.4
$\text{Pr}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.46 (21.14)	4.67 (4.84)	7.56 (7.80)	31.24 (31.00)	232.3
$\text{Nd}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.80 (20.98)	4.99 (4.80)	7.89 (7.74)	31.64 (31.49)	220.4
$\text{Sm}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.26 (20.70)	4.69 (4.74)	7.42 (7.64)	32.23 (32.41)	229.5
$\text{Eu}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.43 (20.62)	4.81 (4.72)	7.21 (7.61)	32.98 (32.63)	250.6
$\text{Gd}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.18 (20.40)	4.76 (4.67)	7.65 (7.53)	33.34 (33.38)	241.2
$\text{Tb}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.54 (20.33)	4.63 (4.65)	7.49 (7.50)	33.46 (33.63)	235.1
$\text{Dy}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.13 (20.18)	4.58 (4.60)	7.45 (7.44)	33.96 (34.12)	230.9
$\text{Ho}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.22 (20.07)	4.50 (4.60)	7.56 (7.41)	34.56 (34.45)	208.8
$\text{Er}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.08 (19.98)	4.67 (4.61)	7.42 (7.37)	34.56 (34.76)	189.8
$\text{Tm}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19.89 (19.90)	4.41 (4.56)	7.37 (7.34)	34.94 (35.00)	205.6
$\text{Yb}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19.71 (19.72)	4.38 (4.52)	7.17 (7.28)	35.60 (35.54)	275.2
$\text{Lu}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19.79 (19.64)	4.87 (4.50)	7.26 (7.25)	35.94 (35.80)	255.2
$\text{Y}(\text{HIB})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23.96 (23.86)	5.27 (5.46)	8.76 (8.80)	22.14 (22.08)	271.0

配合物的摩尔电导值与文献^[6]报道的 1:2 和 1:3 电解质相近, 我们认为配合物在溶液中存在较强的缔合作用, 这和晶体结构解析中得到的链状结构结果相符。

二.X-射线粉末衍射分析

配合物的粉末衍射图和 α -羟基异丁酸及稀土氯化物的粉末衍射图均不同, 也不是后二者图的简单叠加, 说明已形成配合物。粉末衍射图分二类: $\text{Ln}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) 为一类; $\text{Ln}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Y}$) 为另一类。此结果与元素分析结果相符, 说明形成了二类结构不同的配合物。

三.红外光谱

所有配合物的红外光谱图基本一致, 图 1 列出了 $\text{Tb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图。

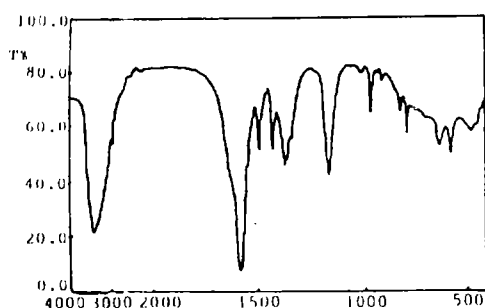


图 1 $\text{Tb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of $\text{Tb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

从图中可发现, 位于 $\sim 1750\text{cm}^{-1}$ 的 COOH 特征振动峰, 已分裂成 $\nu_{\text{as}} = 1582\text{cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s}} = 1484\text{cm}^{-1}$ 二峰, 说明已形成配合物。配合物在 $471, 462\text{cm}^{-1}$ 处新出现的二个峰可标志为 $\text{Ln}-\text{O}$ 键的形成⁽⁷⁾。在 $3300-3400, 1620\text{cm}^{-1}$ 附近出现的属于 ν_{OH} 和 δ_{OH} 的吸收峰, 说明配合物中有水分子存在。

四.热分析

在静态空气中, 我们对配合物进行热重和差热分析。升温速度 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 。图 2、3 分别为 $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 谱图。

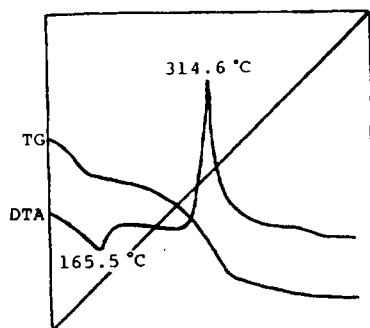


图 2 $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curve of $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

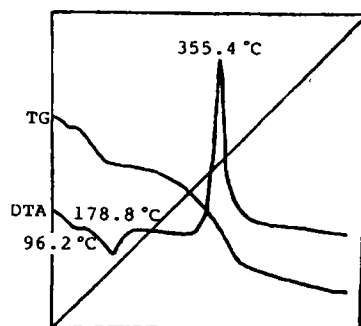


图 3 $\text{Yb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curve of $\text{Yb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

根据图谱可知: $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为一次脱水, 温度 $130-175^\circ\text{C}$, 失重量约 8.90%, 相当于失去二分子水 (理论值 8.64%)。脱水温度较高说明是配位水, 在 310°C 时配合物开始分解, 最后产物主要为 LaOCl (也有少量 La_2O_3)。 $\text{Yb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为二次脱水, $70-100^\circ\text{C}$ 失重量约 7.65%, 相当于失去二分子水 (理论值 7.40%)。脱水温度较低说明是结晶水。另二分子水在 $150-185^\circ\text{C}$ 脱去 (实验值失重约 7.50%)。在 345°C 开始发生分解, 最后产

物为 YbOCl 和 Yb₂O₃。

五.晶体结构测定

选 0.2×0.2×0.4mm 的 La(HIB)₂·Cl·2H₂O 单晶在 Enraf-Nonius CAD-4 型四园衍射仪上收集衍射强度数据。以石墨单色器和 MoKα 辐射, 采用 ω/2θ 扫描方式, 在 3°<2θ<50° 范围内收集了 3100 个独立衍射点, 用其中 1342 个>3σ(I) 的独立衍射点进行结构解析, 所有衍射数据经 LP 校正和经验吸收校正。用 Patterson 法得到镧原子的坐标, 再用数轮 ΔF 合成法找齐一个不对称单位中非氢原子坐标。经全矩阵最小二乘法修正(氢原子用各项同性温度因子)。最终偏差因子: R=0.066。非氢原子坐标及热参数, 部分键长和键角分别见表 2 和表 3。

表 2 非氢原子坐标及热参数

Table 2 Coordinates and Thermal Parameters of Non-Hydrogen Atoms				
atom	X	Y	Z	B(Å ²)
La	0.000	0.09814(9)	0.250	1.15(1)
Cl	0.3106(8)	0.3139(9)	0.4765(3)	3.5(1)
O1	0.2762(9)	0.503(1)	0.6849(4)	3.0(2)
O2	0.1812(9)	0.702(1)	0.7337(4)	3.0(2)
O3	-0.0251(9)	0.750(1)	0.6379(4)	2.8(2)
O4	0.391(1)	0.414(1)	0.3272(5)	4.2(2)
C1	0.186(1)	0.610(1)	0.6858(5)	2.0(2)
C2	0.070(1)	0.623(1)	0.6248(6)	2.3(2)
C3	-0.026(2)	0.480(2)	0.6187(9)	5.1(4)
C4	0.150(2)	0.658(2)	0.5624(6)	4.6(3)

表 3 部分键长(Å), 键角(°)

Table 3 Selected Bond Lengths(Å) and Bond Angles(Degree) (°)			
La-O(1)	2.435(8)	La-O(4*)	2.48(9)
La-O(1*)	2.435(8)	O(1)-C(1)	1.23(4)
La-O(2)	2.431(9)	O(2)-C(1)	1.24(5)
La-O(2*)	2.431(9)	O(3)-C(2)	1.43(4)
La-O(3)	2.567(8)	C(1)-C(2)	1.51(2)
La-O(3*)	2.567(8)	C(2)-C(3)	1.51(3)
La-O(4)	2.48(9)	C(2)-C(4)	1.52(3)
O(2)-La-O(3)	61.0(2)	O(2)-C(1)-C(2)	118.(1)
O(2)-La-O(4)	93.(1)	O(3)-C(2)-C(1)	106.(1)
O(3)-La-O(4)	78.(1)	O(3)-C(2)-C(3)	107.(1)
La-O(2)-O(1)	156.(1)	O(3)-C(2)-C(4)	109.(1)
La-O(3)-O(2)	56.(1)	C(1)-C(2)-C(3)	109.(1)
O(1)-C(1)-O(2)	124.(1)	C(1)-C(2)-C(4)	108.(1)
O(1)-C(1)-C(2)	116.(1)	C(3)-C(2)-C(4)	114.(1)

La(HIB)₂·Cl·2H₂O 属单斜晶系, C2/c 空间群, 结晶学参数: a=9.007(5); b=8.700(3); c=19.770(5)Å; β=96.14(3)°; Z=4; D_c=1.797g/cm³; V=1540 Å³。

从配合物的分子结构图 4 中可看出: La (Ⅲ) 与周围 4 个 α-羟基异丁酸根及 2 个水分子的 8 个氧原子配位。氯原子没有参与配位, 而是无序分布在对称中心相关的二个位置上。每个位置的占有率为 0.5。这和 Nd(HIB)₂·NO₃·2H₂O 中 NO₃ 不配位的情形相似。每个 α-羟

基异丁酸根中的一个羧基氧和 La (Ⅲ) 配位, 剩下的一个羧基氧则和另一个 La (Ⅲ) 配位, 这样通过羧基的桥联作用使得整个分子呈如图 5 所示的聚合链状结构。

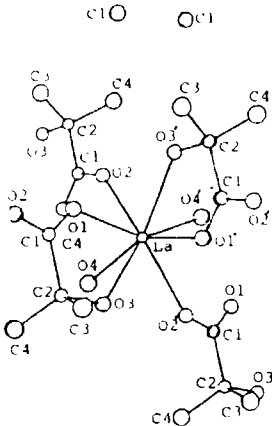


图4 $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构
Fig.4 Molecular structure of $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

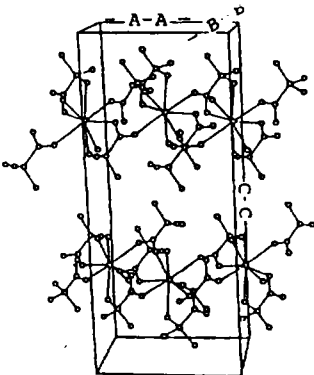


图5 $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶胞中的链状排布
Fig.5 Arrangement of $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 4 配合物的抑菌结果

Table 4 Bacterisotatic Results of the Complexes			
complex	strain zone of inhibition	escherichia coli	staphylococcus aureus
		hay bacillus	
$\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0.85	1.10
$\text{Ce}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0.82	1.22
$\text{Pr}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.9	1.06
$\text{Nd}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		1.26	0.95
$\text{Sm}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		1.15	1.15
$\text{Eu}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		1.06	1.07
$\text{Gd}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		1.25	1.30
$\text{Tb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.98	1.21
$\text{Dy}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		1.03	1.03
$\text{Ho}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.80	1.24
$\text{Er}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		1.08	1.16
$\text{Tm}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.92	1.26
$\text{Yb}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.81	1.18
$\text{Lu}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.97	1.02
$\text{Y}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.95	0.90
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		1.06	1.10
$\alpha\text{-HIBA}$		0.68	0.72

六.配合物的抑菌性能

抑菌试验采用扩散法^[8]。观察 24h 内 1 / 万浓度的配合物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌三种细菌的抑制能力。并用同样浓度的丙酸钙抑菌剂作为对照。实验结果见表 4。

实验结果表明：所合成的十五种希土配合物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草杆菌有

较强的抑菌能力。我们曾将配合物的浓度降至 $1/10$ 万作抑菌试验, 发现仍存在抑菌效应。我们所作的 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的抑菌试验没有得到明显的结果, 而浓度 $1/10$ 万的 HIBA 的抑菌试验效果明显低于配合物的抑菌效果。故我们认为希土离子和 α -羟基异丁酸的协同效应增强了抑菌活性。从标志抑菌能力强弱的抑菌圈大小来看, 此类配合物的抑菌能力已和商品化的抑菌剂丙酸钙相当。故具有一定的实用价值。

参 考 文 献

- [1] Therald Moeller, Edith Schleitzer-Rust, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Part D5:221.
- [2] Manning, P.G., *Can. J. Chem.*, **43**, 3258(1965).
- [3] 韩冬梅、倪兆艾, 高等学校化学学报, **7**, 959(1986).
- [4] 徐 诚、倪兆艾, 杭州大学学报 (自然科学版), **19**, 184(1992).
- [5] 徐 诚、倪兆艾, 高等学校化学学报, **13**, 10(1992).
- [6] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [7] 李来明、曾广赋等, 化学学报, **46**, 9(1988).
- [8] 马振瀛、吴小梅, 《工业防霉》, 轻工业出版社, (1983).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CRYSTAL STRUCTURE AND THEIR BACTERIOSTATIC EFFECT OF RARE EARTH CHLORIDE WITH α -HYDROISOBUTYRIC ACID

Lin Feng Ni Zhaoai

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Xu Cheng

(Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Fifteen rare earth complexes of $\text{Ln}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HIB} = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$) had been synthesized and characterized by elemental analyses, molar conductance, infrared spectroscopy, TG-DTA and X-ray powder diffraction.

The crystal structure of $\text{La}(\text{HIB})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was determined. The crystal is monoclinic with space group $C2/c$. The unit cell parameters are: $a = 9.007(5)$; $b = 8.700(3)$; $c = 19.770(5) \text{ \AA}$; $\beta = 96.14(3)$; $Z = 4$. $R = 0.066$. The coordination number of $\text{La}(\text{III})$ in the complex is eight. Each two La atoms are connected with bridging carboxyl group to form a chain polymeric molecule. The chloride in the complex is not coordinated with $\text{La}(\text{III})$ and situated on two positions near the symmetric centre. The bacteriostatic tests show that these kinds of complex have strong bacteriostatic effect.

Keywords: lanthanid chloride α -hydroisobutyric acid complex crystal structure
bacteriostasis