

希土水杨酸与 8-羟基喹啉三元配合物研究

王则民* 曹锦荣 周德兴** 杨海峰**

(上海师范大学化学系, 上海 200234)

合成了六种希土(RE)-水杨酸(H₂sal)-8-羟基喹啉(Hhq)三元固体配合物, 其通式为 RE(Hsal)₂·hq(RE=Y, La, Nd, Sm, Ho, Er). 通过元素分析、摩尔电导、IR、Far-IR、UV-Vis、TG-DTA 分析, 研究了配合物的组成、性质和成键特性。通过抑菌试验表明配合物对于霉菌具有抑真菌能力。

关键词: 希土 水杨酸 8-羟基喹啉 三元配合物 抑真菌

希土水杨酸与 8-羟基喹啉三元配合物稳定常数已被测定^[1], 但是三元固体配合物的研究至今未见报道。由于希土离子、水杨酸或 8-羟基喹啉都有一定的杀真菌作用^[2], 可以预料三元配合物也会有良好的抑真菌能力。我们合成和研究了它们的有关组成及性质。

实 验 部 分

一、试剂

RE₂O₃(RE=Y, La, Nd, Sm, Ho, Er), 纯度 99.9% 以上; 水杨酸(H₂sal)、8-羟基喹啉(Hhq) 为 AR 试剂。RECl₃·6H₂O 由 RE₂O₃ 溶于盐酸制得。

二、仪器

意大利 1106 型元素分析仪; 美国 Mattson-FT IR 红外光谱仪(KBr 压片); 美国 Perkin Elmer 983 红外光谱仪(石蜡油糊状法, CsI 压片); 美国 Hp 8451 Diode Array 紫外可见光谱仪; 国产 ZRY-1 型综合热分析仪; DDS-11A 型电导率仪。

三、配合物合成和组成分析

往含有 10mmol H₂sal 的乙醇溶液中加入计量 NaOH 溶液, 生成钠盐, 然后与含 5mmol Hhq 的乙醇溶液混合。在加热搅拌下, 将上述混合溶液滴入含 5mmol RECl₃·6H₂O 的乙醇溶液中。调节 pH 为 6.5~7.0。将沉淀抽滤、洗涤、真空干燥, 得固体配合物。

配合物经 1:1 HNO₃-HClO₄ 加热分解后, 用 EDTA 配位滴定法测定希土含量。用元素分析仪测定 C、H、N 含量。

结 果 与 讨 论

一、配合物组成和一般性质

配合物均为黄色固体, 不溶于水、丙酮、乙醚、苯, 微溶于无水乙醇, 能溶于 N-二甲基

收稿日期: 1994-11-19.

* 通讯联系人.

** 周德兴在上海师大生化公司, 杨海峰在上海师大实验中心.

第一作者: 王则民, 男, 53 岁, 教授。研究方向是希土配位化学。

甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷。表 1 列出配合物化学组成及其在 DMF 中的摩尔电导值。配合物在 DMF 中不电离, 以中性分子形式存在⁽³⁾。

表 1 配合物的化学组成和摩尔电导*

Table 1 Molar Conductance and Chemical Composition of the Complexes

complexes	RE %	C %	H %	N %	Λ
					$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
Y(Hsal) ₂ · hq	17.59(17.53)	55.40(54.45)	3.13(3.18)	3.32(2.76)	3.8
La(Hsal) ₂ · hq	24.93(24.92)	49.92(49.57)	2.69(2.89)	2.50(2.51)	8.1
Nd(Hsal) ₂ · hq	25.62(25.63)	48.79(49.10)	2.55(2.87)	2.40(2.49)	5.5
Sm(Hsal) ₂ · hq	26.47(26.44)	47.59(48.56)	2.48(2.84)	2.77(2.46)	4.0
Ho(Hsal) ₂ · hq	28.22(28.27)	47.57(47.36)	2.44(2.76)	2.61(2.40)	2.1
Er(Hsal) ₂ · hq	28.66(28.56)	47.20(47.16)	2.55(2.75)	2.76(2.39)	2.1

* in parentheses are calculated values.

二、红外光谱

各配合物的 IR 谱很相似, 但明显区别于游离配体。水杨酸有 5 个特征吸收峰⁽⁴⁾: ν_{O-H}^{COOH} (分子内氢键, $3237cm^{-1}$, s)、 ν_{O-H}^{COOH} (分子间氢键, $2857cm^{-1}$, s)、 $\nu_{O-H}(COOH)$ ($2598 cm^{-1}$, s)、 $\nu_{C=O}(COOH)$ ($1663cm^{-1}$, vs)和 $\delta_{O-H}(phenol)$ ($1483cm^{-1}$, s)。形成配合物后, 除了 δ_{O-H}^{phenol} 保留外, 其余 4 个特征峰均消失。同时还出现了羧酸根的 $\nu_{as}(COO^-)$ 和 $\nu_s(COO^-)$ 两个新峰(见表 2)。表明 Hsal⁻ 中的羧基氧参与配位, 而酚羟基氧不配位。由于生成配合物后 $\nu_{as}(COO^-)$ 和 $\nu_s(COO^-)$ 均向高波数方向移动, 而且 $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$ 值与水杨酸钠的 $\Delta\nu$ 值($205cm^{-1}$)相近, 因此可推断 Hsal⁻ 的羧酸根离子与稀土离子呈对称双齿桥式配位⁽⁵⁾。

8-羟基喹啉有 4 个特征吸收峰: ν_{O-H} ($3138cm^{-1}$, m)、 $\nu_{C=O}$ ($1094cm^{-1}$, w)、 $\nu_{C=N}$ ($1578 cm^{-1}$, w)和 δ_{O-H} ($1223 cm^{-1}$, s)。形成配合物后, ν_{O-H} 和 δ_{O-H} 吸收峰消失, $\nu_{C=O}$ 峰向高波数方向移动 $9 \sim 11cm^{-1}$ 。但是 $\nu_{C=N}$ 峰难以分辨, 这可能是由于 $\nu_{C=N}$ 弱峰位移后被 $\nu_{as}(COO^-)$ 强峰所掩盖。

配合物在 $492cm^{-1}$ 左右出现 ν_{RE-O} 峰, 它们的振动频率与 RE³⁺ 离子的离子势(Z/r)呈线性关系(见图 1)。说明 RE-O 键主要成分是离子键。

表 2 配合物的红外光谱数据(cm^{-1})

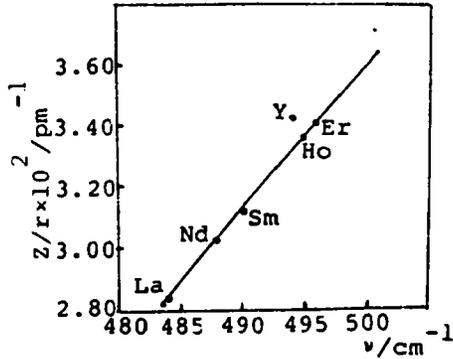
Table 2 IR Spectral Data of Complexes

complexes	Hsal ⁻			$\Delta\nu$	hq ⁻		ν_{RE-O}
	δ_{O-H}^{phenol}	$\nu_{as}^{COO^-}$	$\nu_s^{COO^-}$		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	
Y(Hsal) ₂ · hq	1485s	1593vs	1385s	208	1105m	bc covered	494w
La(Hsal) ₂ · hq	1483s	1593vs	1387s	206	1103m	bc covered	484w
Nd(Hsal) ₂ · hq	1485s	1593vs	1385s	208	1103m	bc covered	488w
Sm(Hsal) ₂ · hq	1485s	1593vs	1389s	204	1103m	bc covered	490w
Ho(Hsal) ₂ · hq	1467s	1595vs	1389s	206	1105m	bc covered	495w
Er(Hsal) ₂ · hq	1483s	1595vs	1391s	204	1105m	bc covered	496w

本文还测定了 H₂sal、Hhq、La (Hsal)₂ · hq 和 Er(Hsal)₂ · hq4 个化合物的远红外光谱。结果表明: 配合物中除了出现 RE-O 键的 ν_{RE-O} 新峰之外, 还出现 RE-N 键的 ν_{RE-N} 新

峰⁽⁶⁾, La(III)配合物出现在 201, 393cm⁻¹, Er(III)配合物出现在 205, 399cm⁻¹。从而确证 hq⁻的羟基氧和杂氮原子与 RE³⁺离子配位形成五员螯环。

图1 RE-O 振动频率与离子势的相关性
Fig. 1 Relation between RE-O vibration frequency and ionic potential



三、紫外光谱

配合物在 DMF 溶剂中具有相似 UV 谱带(见表 3)。λ₁ 是 B 吸收带, 表示化合物中含芳香核; λ₂ 是 K 吸收带, 表示化合物内存在共轭体系。B 吸收带具有水杨酸根的特征, 其摩尔吸光系数比水杨酸增强 1.6~2.6 倍。配合物的 K 吸收带的 λ_{max} 产生红移, 摩尔吸光系数比 Hhq 增强 2.7~8.4 倍, 这是由于配合物中 π 键共轭程度增加的结果。

表 3 配体和配合物的紫外光谱数据

Table 3 UV Spectral Data of the Ligands and Complexes (solvent: DMF)

compounds	λ ₁		λ ₂	
	λ _{max} , nm	ε _{max} , L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹	λ _{max} , nm	ε _{max} , L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹
H ₂ sal	302.6	3830	258.8	1070
Hhq	317.2	2720	261.6	1190
Y(Hsal) ₂ · hq	304.4	7680	266.4	9040
La(Hsal) ₂ · hq	301.2	10080	267.1	4240
Nd(Hsal) ₂ · hq	301.8	8960	262.2	3280
Sm(Hsal) ₂ · hq	302.2	8460	267.8	5520
Ho(Hsal) ₂ · hq	304.4	6020	267.4	4580
Er(Hsal) ₂ · hq	303.8	7620	267.4	6480

四、可见光谱

在 DMF 溶剂中配成浓度为 1.000 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 溶液, 测定 Vis 光谱。H₂sal 在可见光区无吸收峰。Hhq 在 654nm 产生一个较强吸收峰, 在各配合物溶液中仍保留该特征峰, 但摩尔吸光系数减少 11~45 倍。

f 电子数不为零的 Nd(III)、Sm(III)、Ho(III)和 Er(III)配合物, 在可见光区产生尖、窄、弱的 f-f 跃迁吸收峰, 显示希土离子特征⁽⁷⁾。它们的摩尔吸光系数比相应的 RE³⁺(aq)有明显增强。Nd(III)的 ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, ⁴G_{7/2} 属于 f-f 超灵敏跃迁吸收峰, 由于配位作用, 使该吸收峰发生显著的劈裂现象。

表4 $f-f$ 跃迁吸收光谱特征峰Table 4 Characteristic Peaks of $f-f$ Transition Absorptive Spectra

complexes	energy level and transition	λ_{max} , nm	ν , cm^{-1}	ϵ , $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Nd(Hsal) ₂ · hq	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	580.5	17226	21.7
	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	525	19048	8.5
Sm(Hsal) ₂ · hq	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^2M_{5/2}, ^4I_{11/2}$	477	20964	13.5
Ho(Hsal) ₂ · hq	$^3I_4 \rightarrow ^3F_4$	538	18587	15.7
Er(Hsal) ₂ · hq	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	521	19193	19.1
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	485	20618	13.0

五、热分析

在静态空气中,于30~750℃范围测定TG-DTA。结果表明: H₂sal在158℃熔化,211℃气化分解; Hhq在72℃熔化,207℃气化分解。配合物在198~280℃出现一个熔化吸热弱峰,在350~500℃相继出现1或2个分解氧化放热的强峰,并伴随发生显著失重现象。由表5可知: (1)配合物热稳定性高于游离配体; (2)从第一分解氧化峰温度发现,配合物热稳定性是轻希土 < 中希土 < 重希土; (3)钇配合物热稳定性与重希土配合物较相似。

表5 配合物的TG-DTA数据

Table 5 Data of TG-DTA for the Complexes

complexes	melting endothermic peak temp. °C	decomposition oxidative exothermic peak temp. °C	total weightlessness %
Y(Hsal) ₂ · hq	205	442	73.96
La(Hsal) ₂ · hq	201	349, 380	73.80
Nd(Hsal) ₂ · hq	198	370, 482	68.05
Sm(Hsal) ₂ · hq	224	428	71.48
Ho(Hsal) ₂ · hq	272	457	63.30
Er(Hsal) ₂ · hq	280	438	64.31

六、抑菌试验

将混合轻希土氯化物、游离配体和配合物分别配制成浓度为0.002 mol · L⁻¹的胶悬剂,采用纸片法检测它们的抗霉活性^[8]。圆滤纸片直径为10mm。经24小时后,测量抑菌圈直径。表6数据说明配合物对于黑曲霉、黑根霉、木霉和毛霉等霉菌具有良好抑菌能力。

表6 化合物的抑菌圈直径(毫米)
Table 6 Fungistasis Ring Diameter for Compounds(mm)

compounds	concentration mol / L	Aspergillus niger.	Rhi. nigricaus	Trichoderma SP	Mucor SP
Y(Hsal) ₂ · hq	0.002	6.70	6.70	5.78	3.30
La(Hsal) ₂ · hq	0.002	4.94	4.94	4.20	1.80
Nd(Hsal) ₂ · hq	0.002	5.34	3.44	4.50	1.70
Sm(Hsal) ₂ · hq	0.002	3.50	2.14	4.24	1.30
Ho(Hsal) ₂ · hq	0.002	6.60	5.10	5.70	5.08
Er(Hsal) ₂ · hq	0.002	4.30	5.00	4.50	4.32
RECl ₃ · 6H ₂ O	0.002	0	0	0	0
H ₂ sal	0.002	0	0	0	0
Hhq	0.002	4.02	4.00	4.76	1.50

参 考 文 献

- [1] Narayana, G. V., Swamy, S. J. et al, *Indian J. Chem., Sect. A*, **25A**(5), 491(1986).
 [2] 张仲生等, *中国稀土学报*, **6**(2), 13(1988).
 [3] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
 [4] Rohatgi, K. K., Sen Gupta, S. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2247(1970).
 [5] 中本一雄著, 黄德如等译, *无机和配位化合物的红外和拉曼光谱*, 北京, 化学工业出版社, 237(1986).
 [6] Aly, H. F., Abdel Kerim, F. M. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 4340(1971).
 [7] Carnall, W. T., Fields, P. R. et al, *J. Chem. Phys.*, **49**(10), 4412(1968).
 [8] 马振瀛等编著, *防霉学*, 云南科技出版社, 昆明, 161(1990).

STUDIES ON TERNARY COMPLEXES OF RARE EARTH WITH SALICYLIC ACID AND 8-HYDROXYQUINOLINE

Wang Zemin Cao Jinrong Zhou Dexiong Yang Haifeng
 (Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

Six new solid complexes of rare earth with salicylic acid(H₂sal) and 8-hydroxyquinoline (Hhq) were prepared. These complexes all have the composition of RE(Hsal)₂ · hq(RE = Y, La, Nd, Sm, Ho, Er; Hsal = C₇H₅O₃; hq = C₉H₆NO). The compositions, properties and bonding specificity between RE³⁺ and ligands have been confirmed by elemental analysis, molar conductance, IR, Far-IR, UV, Vis and TG-DTA measurements. Results from fungistatic testing indicated that these complexes all have fungistatic ability on molds.

Keywords: rare earth salicylic acid 8-hydroxyquinoline
 ternary complex fungistasis