维普资讯 http://www.cqvip.com

第5期 无机化学学报 Vol. 15, No. 5
1999年9月 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Sep., 1999

研究简报

$LaCl_3$-FuH-H_2O 三元体系 50℃相平衡及 $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$ 的合成与表征

张 通* 黄国强 刘声普 王 丽

(内蒙古工业大学化学工程系，呼和浩特 010062)

关键词：相图 氯化镧 氟脲嘧啶 镧配合物
分类号：O645.12 O614.33 O641.4

氟脲嘧啶(Fluorouracil，FuH)是常用代谢类抗癌药，但毒性稍大。某些希土化合物能通过干扰癌细胞遗传基因达到抗癌作用，且毒性很低。希土与FuH的配合物中希土离子与配体产生协同作用，使配合物具有更好的选择性，并且毒性低而药效强[1]。因此研究希土化合物与FuH的配合物有现实意义。曾研究过的有关配合物有：过渡元素-FuH[2]、Pr^{3+}-FuH[3]、Nd^{3+}-FuH[4]、希土-邻菲罗啉-FuH[5]。除过渡元素外，其他均在非水溶剂中，在水溶液中合成 La^{3+}-FuH 配合物未见报道。采用高浓度FuH溶液可合成配合物，但理论上难以推知合适的浓度值，相平衡法能从全浓度范围探知合成配合物的条件。本文采用恒温溶解度法测定50℃时 $LaCl_3$-FuH-H_2O 三元体系的溶解度数据，根据溶解度数据合成出分子为 $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$ 的配合物，并对其进行表征。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

$LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 由 La_2O_3(99.9%)与稍过量盐酸反应后重结晶制得，FuH(99.7%)为江苏南通制药总厂产品，其余试剂为分析纯。实验中使用的主要仪器有美国 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪，日本岛津 DT-40 热分析仪(Ar 气流、10℃/分升温、10～410℃、α-Al_2O_3 参比)、美国 PE-1730 型 FT-IR 光谱仪(KBr 压片、中红外、分辨率 4 cm^{-1})、日本 D/Max-3B X-射线衍射仪(Cu 靶、管压 40 kV、管流 100 mA)。

1.2 分析方法

La^{3+} 用 EDTA 配合滴定，Cl^- 用 $AgNO_3$ 电位滴定，FuH 用分光光度法(凯氏定氮法校核)，氟元素由氧瓶燃烧-氟离子选择电极双标准法测定，C、H、N 用元素分析仪测定。

收稿日期：1998-10-16。 收修改稿日期：1999-01-29。
国家自然科学基金资助项目(No. 2946601)。
* 通讯联系人。
第一作者：张 通，男，47岁，副教授；研究方向：流体相平衡。

维普资讯 http://www.cqvip.com

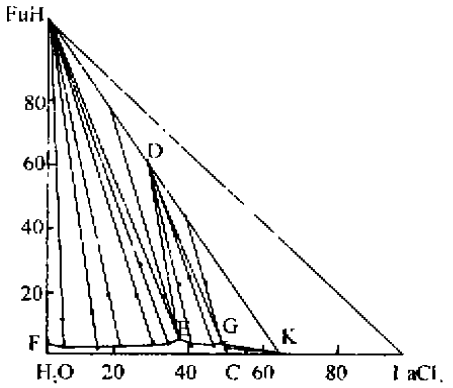
1.3 实验方法

所有计量仪器均经校正，恒温槽温度为 50±0.05 ℃。溶解度数据的测定采用拉点法配点，固液比 1∶3～1∶2，平衡时间 8 天，取样分析液相和湿渣组成。根据所测溶解度数据按相图中配合物单固相区的复体配点(固液比 1∶3)后，样品在 50℃恒温槽中经八天转鼓平衡后分离固相产品，经苛性钠干燥器至恒重，供表征用。

2 结果与讨论

2.1 相平衡结果

在 50℃时对 $LaCl_3$-FuH-H_2O 三元体系进行了相平衡研究，实验共测得 12 组溶解度数据，根据实验数据绘制了该体系相图(图 1)。相图由三条溶解度曲线 FE、EG、GC 构成，相应的三个固相为 FuH、$LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 和组成为 $LaCl_3$-$(FuH)_4 \cdot 7H_2O$ 的固液异组成配合物(简称 LaX)。



D: $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$;
K: $LaCl_3 \cdot 7H_2O$

图 1 50℃时的 $LaCl_3$-FuH-H_2O 三元体系相图

Fig. 1 Phase diagram of $LaCl_3$-FuH-H_2O system at 50 ℃

2.2 配合物的表征

2.2.1 配合物的组成

对所合成的配合物进行了 C、H、N、La^{3+}、Cl^- 及氟元素测定，方法如前述，差减法得 0%。最终确定配合物组成为 $LaCl_3 \cdot (C_4H_3FN_2O_2)_4 \cdot 7H_2O$，其中 $C_4H_3FN_2O_2$ 即为配体 FuH。配合物组成分析结果与理论值吻合(见表 1)。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of the Compound

	La%	Cl%	C%	N%	H%	F%	O%
analysis data	15.46	11.99	22.22	12.48	3.07	8.64	26.14
calculated values	15.56	11.93	21.55	12.57	3.94	8.52	26.91

2.2.2 TG-DTA 分析

配合物热谱与配体 FuH 及 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 热谱相比有显著差别。首先，FuH 的尖陡溶化峰(280℃)从配合物的热谱中消失，另外在 Ar 气流中仅配合物有肩形放热峰(～294℃)，显示热稳定性降低。其次，$LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 失水次序是在 85.9℃时失重 19.07%而成为 $LaCl_3 \cdot 3H_2O$、在 119.9℃时失重 9.649%成为 $LaCl_3 \cdot H_2O$、最后在 156.8℃时失重 4.824%成为无水 $LaCl_3$；而配合物是在 73.9℃失重 8.050%成为 $LaCl_3(FuH)_4 \cdot 3H_2O$，在 104.8℃失重 5.932%失去其余的结晶水。配合物最初失 $4H_2O$ 温度区间(45～100℃)与 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 相同，由于温度低它们相对其余 $3H_2O$ 处于外配位层，另外结晶水处于内配位层[7]。

2.2.3 IR 谱

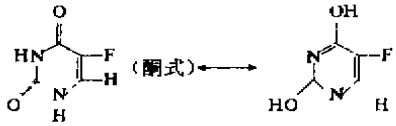
$LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 的 IR 谱中，结晶水的反对称和对称伸缩振动峰 ν(O-H)为 3400～3168 cm^{-1}，弯曲振动峰 δ(O-H)为 1623 cm^{-1}。配合物结晶水的 ν(O-H)为 3193～3066 cm^{-1}、δ(O-H)为 1667 cm^{-1}，变动较大，表明配合物与 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 的结晶水位置有变化，这与热谱中失水型式

维普资讯 http://www.cqvip.com

相符。配体 FuH 的特征吸收峰有 ν(C-F)、$\delta(N^3\text{-}H)$、$\delta(N^1\text{-}H)$、$\nu(C^4{=}O{+}C{=}C)$、$\nu(C^2{=}O)$，顺次为 1250[2]、1428[2]、1530[2]、1663[2]、1727 cm^{-1}[2]。在配合物中依次为 1247、1429、1503、1667、1667 cm^{-1}，其中仅 $\nu(C^2{=}O)$红移后与 $\nu(C^4{=}O{+}C{=}C)$及 δ(O-H)重叠，即 $C^2{=}O$ 的氧原子与 La^{3+} 有成键迹象。常温下 $LaCl_3$ 水溶液易水解，但从热谱知配合物受热后仅失水而没有发生 La^{3+} 的水解即分解出 HCl，可推知 Cl^- 在外配合位层。因为固态由定域粒子组成，除非 H_2O 与 Cl^- 均在内配位层才能使 La^{3+} 水解释放出 HCl。事实上，含水希土氯化物配合物热分解时放出 HCl 分子数目常与处于内配位层 Cl^- 数目相等或有关[9]。至此可初步推断配合物的可能结构式为 $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$。

2.2.4　^1H NMR 谱

配体 FuH 与配合物(未计水峰)的 ^1H NMR 谱见表 2。FuH 常以脱质子式 Fu^- 与过渡元素成配合物[2]，常以中性分子 FuH 与某些希土成配合物[3,4]。FuH 有互变异构：



平衡位置与 pH 值有关。

在 FuH 中 C^6-H 受相邻质子与 F 偶合分裂为三重峰[10]；N^1 与 N^3 化学环境相似，故 N^1-H 与 N^3-H 峰相近成为"二重峰"，所以自由 FuH 是酮式，与 IR 谱相符。配合物 ^1H 谱(未计水峰)基本未变，说明 FuH 仍以酮式中性分子与 La^{3+} 成键。但有两点变化：一是 C^6-H 峰的分裂现象消失，这是抗磁性 La^{3+} 与 FuH 成键的佐证；二是 N^1-H、N^3-H 的化学位移略移向低场，这是 La^{3+} 与 $C^2{=}O$ 成键后，使氧原子电子云偏向 La^{3+}，逐使 N^1、N^3 电子屏蔽减弱之故。由于 δ 变化小，表明成键强度较弱，这与先期研究相符[3,4]。

表 2　配体及配合物的 ^1H NMR 化学位移(未计水峰)

Table 2　^1H NMR Chemical Shifts (δ, ppm) of Ligand and Compound

compounds	C^6—H	N^1—H 、 N^3—H
FuH	7.6894,7.7644,7.8402	10.7240,11.5134
LaX	7.7667	10.9245,11.5550

2.2.5　XRD 谱

我们对 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$、FuH[11]与配合物 LaX 进行了 X 射线粉末衍射分析。比较各自的 XRD 谱中八条最强衍射峰的 d 和 I/I_0 值知，配合物 LaX 与其它二者的 X 衍射图完全不一样，表明后者不是前二者的简单叠加，说明已形成配合物。

3　结　论

在 $LaCl_3$、FuH 高浓度水溶液中可合成出 $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$ 的配合物。

参　考　文　献

[1] Williams D. R. *Chem. Rev.*, **1972**,72,203.

[2] Michel A. et al *J. Chem. Res., Symp.*, **1985**,(1),24.

[3] Misra S. N. et al *Indian J. Biochem. Biophys.*, **1990**,27,284.

维普资讯 http://www.cqvip.com

[4] Misra S. N. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**,**64**(12),3653.

[5] LIN Ji-Yun(林纪筠) et al *Zhongguo Xitu Xuebao* (*J. of the Chinese Rare Earth Society*), **1996**,**14**(3),193.

[6] GONG Zheng(龚 政) et al *Zhongguo Xitu Xuebao* (*J. of the Chinese Rare Earth Society*), **1985**,**3**(2),13.

[7] SU Qiang(苏 锵) *Chem. of Rare Earths*(稀土化学), Zhengzhou: Science and Technology Press of Henan, **1993**, **98**,107.

[8] ZHANG Shu-Liang(张叔良) et al *Infrared Spectral Analysis and New Technology*(红外光谱分析与新技术), Beijing: China Medical Science and Technology Press, **1993**,p149.

[9] REN De-Hou(任德厚) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese. J. Inorg. Chem.*), **1992**,**8**(2),209.

THE PHASE EQUILIBRIUM OF TERNARY SYSTEM $LaCl_3$-FuH-H_2O AT 50℃ AND CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$

ZHANG Tong* HUANG Guo-Qiang LIU Sheng-Pu WANG Li

(*Chemical Engineering Department of Inner Mongolia Polytechnic University, Hohhot* 010062)

The Equilibrium reaction of the ternary system of $LaCl_3$-FuH (Fluorouracil)-H_2O at 50℃ has been investigated by the solubility isotherm method. The coordination compound composition is $[La(H_2O)_3(FuH)_4]Cl_3 \cdot 4H_2O$. The properties of this compound have been characterization by elemental analysis, IR, TG-DTA, ^1H NMR, XRD.

Keywords: **phase diagram** **lanthanum chloride** **fluorouracil** **lanthanum coordination compound**