

稀土、苯氧乙酸与 8-羟基喹啉 三元固体配合物的表征及抑菌试验

Characterizing of Complexes of Rare Earth with Phenoxyacetic Acid and 8-Hydroxyquinoline and Their Fungistasis

邓洪 陈超球 梁利芳
Deng Hong Chen Chaoqiu Liang Lifang

(广西师范学院化学系 南宁市明秀东路 530001)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Teachers College, East Mingxiulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 在乙醇水溶液体系中合成 4 种稀土苯氧乙酸与 8-羟基喹啉三元固体配合物, 其通式为 $RE_2(POA)_2 \cdot hq$ ($RE = Nd, Gd, Dy, Lu$; $POA =$ 苯氧乙酸根; $hq =$ 8-羟基喹啉)。4 种配合物均溶于 DMF、DMSO, 但不溶于水、乙醇、乙醚和丙酮。除 $Nd(POA)_2 \cdot hq$ 为黄绿色粉末外, 其它 3 种为黄色粉末。摩尔电导 $7.32 \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \sim 8.36 \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对配合物进行 IR、UV、TG-DTA 分析, 表明各配合物的紫外光谱、红外光谱均相似; 在紫外光区均产生 $\pi - \pi$ 跃迁吸收光谱; 配合物热稳定性高于游离配体; 随着稀土离子半径的减少, 配合物分解温度升高而热稳定性增加。以马铃薯为培养基, 在 $30^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$ 下观察各配合物 (浓度: 250×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 1000×10^{-6}) 对酵母菌的抑菌作用, 二甲基甲酰胺为对照, 重复 2 次, 结果抑菌环直径为 $5.7 \text{ mm} \sim 12.2 \text{ mm}$; 表明各配合物对酵母菌的生长有较强的抑制作用, 并随配合物浓度增加而增加; 配合物与配体 8-羟基喹啉的相差不大, 但比稀土效果好。

关键词 稀土 苯氧乙酸 8-羟基喹啉 配合物

中图分类号 O 614.33

Abstract Four new solid complexes of rare earth (III) with phenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline were synthesized in ethanol-water solution. The general formula for these complexes is $RE_2(POA)_2 \cdot hq$ ($RE = Nd, Gd, Dy, Lu$; $POA =$ phenoxyacetic Acid; $hq =$ Hydroxyquinoline). These complexes are all soluble in DMF and DMSO, but insoluble in water, ethanol, ether and acetone. Three of the complexes are yellow powders with exception of $Nd(POA)_2 \cdot hq$ being yellow green powders. Their molar conductance is $7.32 \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \sim 8.36 \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. The structure of the complexes are investigated by IR, UV, TG-DTA. These four complexes have similar shape in ultraviolet and ultrared spectra, and produce a $\pi - \pi$ saltant absorption spectrum in the ultraviolet field. The thermal stability of the complexes are higher than that of ligand, and increase with reducing of ion radial of rare earth accompanying decomposition temperature raising. Microzyme was treated in three concentrations (250×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 1000×10^{-6}) of the four complexes at $30^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$, with potato as medium, DMF as control and repeating test twice. The fungistatic spot ranged from 5.7 mm to 12.2 mm in diameter. These complexes have strong fungistasis to microzyme, and have a trend of increasing with increase of concentration of the complexes. There is no much difference between the complexes and ligand 8-hydroxyquinoline, but the complexes are better than rare earth in fungistasis.

Key words rare earth, phenoxyacetic acid, 8-Hydroxyquinoline, complexes

稀土和植物生长素都可以促进作物生长, 其配合物可起协同作用, 引起了大家注意, 国内相继有所报道^[1-4], 某些稀土 8-羟基喹啉三元配合物具有良好的杀菌、抑菌作用。本文合成了未见文献报道的 4 种稀

土苯氧乙酸和 8-羟基喹啉三元固体配合物, 并研究了它们的组成和性质, 预料这类三元配合物在促进植物生长和抑止植株病菌生长上具有潜在应用前景, 因此合成和表征这类化合物对于丰富稀土配合物研究内容不失为一项有意义的工作。

1 实验部分

1.1 试剂

稀土氧化物 (RE_2O_3 纯度) 99.9%, 珠江冶炼厂出品; 苯氧乙酸、化学纯、上海试剂一厂出品; 8-羟基喹啉、分析纯; 其余试剂均为分析纯

1.2 测试仪器

德国 Elemerntar Vario EL 元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 AVATAR 360 型傅立叶 FT-IR 红外分光光度仪 (KBr 压片, 摄谱范围 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$); SETARAM 公司的 TQ-DTA92 热分析仪; 上海 756M C 型紫外可见光光度仪; 上海 DDS-II 型电导率仪

1.3 配合物的合成

1.3.1 稀土氯化物制备

用相应稀土氧化物和 1:1 盐酸反应后, 浓缩、结晶真空干燥, 得到 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Nd, Gd, Dy, Lu}$)

1.3.2 稀土、苯氧乙酸·邻菲罗啉配合物的合成

往 15 ml 含 2 mmol 苯氧乙酸的乙醇溶液中, 加入计量的 NaOH 溶液, 使其生成钠盐, 然后与 10 ml 含 1 mmol 8-羟基喹啉的乙醇溶液混合, 在 60°C 和搅拌条件下, 将 5 ml 含 1 mmol $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液慢慢滴加入上述混和配体的热溶液中, 继续保温搅拌 3 h, 控制最终 pH 值为 6.5~7.0, 陈化、抽滤、用二次蒸馏水洗涤至无 Cl^- 离子, 再用 95% 乙醇洗涤, 真空干燥, 得到固体配合物, 产率 87%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

以 1:1 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 加热分解配合物后, 用 EDTA 络合滴定法测定稀土含量。用元素分析仪测 C H N 含量结果见表 1, 配合物组成为 $\text{RE}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$

表 1 配合物的组成

Table 1 The composition of complexes

配合物 Complex	RE (%)	C (%)	H (%)	N (%)
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉 合钕(III) $\text{Nd}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	24.40 (24.43)	51.02 (50.82)	2.40 (2.37)	3.38 (3.39)
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉 合钆(III) $\text{Gd}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	26.13 (26.05)	49.68 (49.92)	2.30 (2.32)	3.34 (3.31)
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉 合镝(III) $\text{Dy}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	26.67 (26.70)	49.08 (49.92)	2.36 (2.30)	3.29 (3.29)
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉 合镱(III) $\text{Lu}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	28.30 (28.17)	48.26 (48.30)	2.33 (2.25)	3.20 (3.22)

括号内为理论值 Theoretic values in parentheses

2.2 配合物的物理性质

配合物的颜色, 溶解性能和摩尔电导列于表 2, 结果表明它们是分子型配合物

2.3 配合物的紫外可见光谱

以 DMF 溶剂在 $200\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 扫描范围内, 测定了游离配体和配合物的紫外光谱 (表 3)。

表 2 配合物的颜色、溶解性和摩尔电导

Table 2 The colour, solubility and molar conductivity of complexes

配合物* Complex	颜色 Colour	摩尔电导** ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) Molar conductivity
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钕(III) $\text{Nd}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	黄绿色粉末 Yellow green powder	8.04
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钆(III) $\text{Gd}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	黄色粉末 Yellow powder	7.38
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镝(III) $\text{Dy}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	黄色粉末 Yellow powder	7.32
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镱(III) $\text{Lu}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	黄色粉末 Yellow powder	8.36

* 均不溶于水、乙醇、乙醚、丙酮, 溶于二甲基酰胺、二甲基亚砷。Unsoluble in ethanol, ether, acetone; soluble in DMF, DMSO. ** 溶剂 Solvent DMF.

表 3 紫外光谱数据

Table 3 Data of UV spectra

配合物 Complex	浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	λ_{max} (nm)	A	ϵ_{max} ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
苯氧基乙酸 HPOA	1.028×10^{-4}	220	0.542	5272
8-羟基喹啉 Hhq	1.000×10^{-4}	319	0.241	2410
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钕(III) $\text{Nd}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	5.000×10^{-5}	215	0.743	14860
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钆(III) $\text{Gd}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	5.000×10^{-5}	216	0.737	14740
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镝(III) $\text{Dy}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	5.000×10^{-5}	217	0.729	14580
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合镱(III) $\text{Lu}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$	5.000×10^{-5}	218	0.768	15360

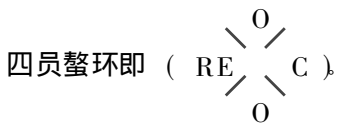
溶剂 Solvent DMF.

游离配体及配合物在紫外光区均产生 $\pi - \pi$ 跃迁吸收光谱, HPOA 的各配合物的紫外谱形状相似。与 Hhq 的峰形有明显差别, 配合物峰形和 HPOA 较相似, 但配合物的 $\lambda_{\text{max}} = 220$, $\log X_{\text{max}} = 3.72$; Hhq 的 $\lambda_{\text{max}} = 316\text{ nm}$, $\log X_{\text{max}} = 3.38$; $\text{Na}(\text{POA})_2 \cdot \text{hq}$ 的 $\lambda_{\text{max}} = 215$, $\log X_{\text{max}} = 4.18$; 各配合物的紫外谱形状相似。与 Hhq

的峰形有明显差别,配合物峰形和 HPOA 较相似,但配合物的 λ_{\max} 均蓝移 5 nm 左右,摩尔吸光系数明显增强(表 3)。这可能是由于配合物中的苯环数目增多,使 π 键共轭程度增大,又使苯环和喹啉环上的电子云发生变化的结果

2.4 红外光谱

以 KBr 压片,在 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了 HPOA, Hhq 及各配合物的 IR 谱,四种配合物的红外光谱相似,游离的苯氧乙酸有 3 个特征吸收峰它们是 $\nu_{\text{O-H}}^{\text{COOH}}$ (3012 cm^{-1}), $\nu_{\text{O-H}}^{\text{COOH}}$ (1736 cm^{-1}), $\delta_{\text{O-H}}^{\text{COOH}}$ (1095 cm^{-1}) 形成三元配合物后,这三个特征吸收峰均消失,同时出现了羧酸根的 $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ 和 $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ 两个新峰(表 4),说明 POA^- 的羧基参与配位,其配位方式与苯氧乙酸钠(NaPOA)的 $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ (1606 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ (1425 cm^{-1}) 作比较判断,由于生成配合物后, $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ 和 $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ 的差值小于苯氧乙酸钠的 $\Delta\nu$ 值 (181 cm^{-1}),所以可推定, POA^- 的羧基与 RE^{3+} 属双齿配位,形成



游离的 8 羟基喹啉有 4 个特征吸收峰^[7,8], 它们是 $\nu_{\text{O-H}}$ (3616 cm^{-1}), $\nu_{\text{C-O}}$ (1578 cm^{-1}), $\nu_{\text{C-H}}$ (1213 cm^{-1}), 形成配合物后 $\nu_{\text{O-H}}$ 和 $\delta_{\text{C-H}}$ 吸收峰均消失, $\nu_{\text{C-O}}$ 吸收峰向高波数方向有所移动, $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰难以分辨出来,这是由于与 POA^- 的 $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ 强峰发生重叠,从 Hhq 的 IR 特征吸收峰的位移和变化情况表明 hq 的羟基氧和杂氮原子与 RE^{3+} 离子配位,生成五员螯环。此外,配合物在 485 cm^{-1} 左右还出现了新的弱吸收率,它是 RE-U 键的伸缩振动峰 $\nu_{\text{RE-O}}$ 。^[9]

表 4 配合物的红外光谱

Table 4 IR spectra data of complexes

配合物 Complex	POA^-			hq^-		$\nu_{\text{RE-O}}$
	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合钕 (III) Nd(POA) ₂ ·hq	1 588	1 425	163	1104	被掩盖 Covered	487
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合钆 (III) Gd(POA) ₂ ·hq	1 585	1 425	160	1104	被掩盖 Covered	487
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合镝 (III) Dy(POA) ₂ ·hq	1 588	1 426	162	1104	被掩盖 Covered	485
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合镧 (III) Lu(POA) ₂ ·hq	1 590	1 426	164	1103	被掩盖 Covered	486

2.5 热分析

在 $40^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 范围内,于静态空气气氛测定

TG-DTA HPOA 在 98°C 开始熔化, 220°C 气化分解 Hhq 在 72°C 熔化, 207°C 气化分解。以 Nd(POA)₂·hq 为例,热分析表明,随着失重的进行,差热曲线出现多个放热峰,是配合物分解、氧化、燃烧的结果。配合物在 $290^\circ\text{C} \sim 337^\circ\text{C}$ 之间有明显失重并伴有 2 个低矮的放热峰,当温度升至 520°C 左右出现大量放热,峰形尖而高,与之相应的热重线又有明显的失重拐点,到 560°C 左右热量和重量趋于恒定,表明配合物分解和氧化终止(图 1)。

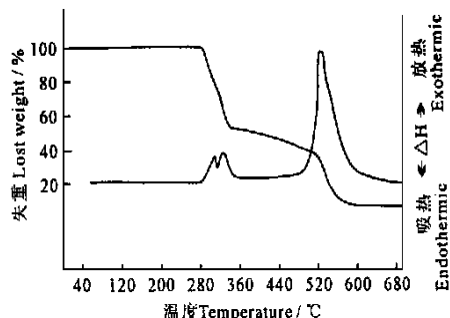


图 1 Nd(POA)₂·hq 的 TG-DTA 图

Fig. 1 TG-DTA diagram of Nd(POA)₂·hq

表 5 配合物的 TG-DTA 数据

Table 5 Data of TG-DTA of the complexes

配合物 Complex	分解放热峰峰温 Temperature at exothermic peak in the decom- position ($^\circ\text{C}$)	总失重百分率 Percent of gross lost weight (%)	
		理论值 Theoretical data	实测值 Measured data
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合钕 (III) Nd(POA) ₂ ·hq	290, 337, 520	71.5	72.4
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合钆 (III) Gd(POA) ₂ ·hq	329, 459, 563	69.96	70.3
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合镝 (III) Dy(POA) ₂ ·hq	412, 489, 571	69.35	68.1
二(苯氧乙酸根)。 8 羟基喹啉合镧 (III) Lu(POA) ₂ ·hq	422, 496, 580	67.63	68.7

结果表明: (1) 配合物热稳定性高于游离配体;

(2) 随着稀土离子半径的减少,配合物的分解温度依次升高,热稳定性增加。

2.6 抑菌试验

将 NdCl₃·8 羟基喹啉、Nd(hq)₃ 按文献 [10] 方法合成 Nd(POA)₂·hq, DMF 作溶剂,配成相同浓度梯度的溶液,采用单片碟法^[11],对其抑菌活性进行试验。

实验用培养基为马铃薯培养基。取少量酵母菌溶于培养基中,搅拌均匀后立即倒入已灭菌的培养皿

中,水平放置,即得平板,每个培养皿倒约 15 ml,放入滤纸片,平行 2次,以 DMF溶剂作对照试验,将培养皿放入 30°C ~ 37°C的恒温培养箱中,1 d后观察其抑菌活性

表 6 配合物的抑菌作用

Table 6 Fungistasis of complex to microzyme

化合物 Complex	浓度 Concentration ($\times 10^{-6}$)	抑菌环直径 Fungistatic diameter (mm)
二甲基甲酰胺 DMF	-	5.8
8-羟基喹啉 Hhq	250	6.5
	500	9.3
	1 000	11.8
三(8-羟基喹啉)合钕 (III) Nd(hq) ₃	250	6.5
	500	9.3
	1 000	11.8
三氧化钕 NdCl ₃	250	5.7
	500	7.3
	1 000	8.0
二(苯氧乙酸根)·8-羟基喹啉合钕(III) Nd(POA) ₂ ·hq	250	7.2
	500	8.8
	1 000	12.0

实验结果表明:各化合物对酵母菌有较强的抑制能力,其抑菌环直径随化合物的浓度增加而增强。配

合物与配体 8-羟基喹啉相差不大,但比稀土效果好。由于配合物的稳定性,它的用途将更广泛

参考文献

- 1 王则民,博楚谨. 稀土吡啶-3-乙酸和吡啶-3-丁酸配合物的合成. 表征及成键特性研究. 高校化学学报, 1990, 11 (4): 345.
- 2 曹锦荣,王则民. 稀土萘氧乙酸配合物的合成及其成键特征的研究. 高校化学学报, 1992, 13 (2): 157.
- 3 朱福森,曹锦荣. 稀土-2,4-配合物的研究. 上海师范大学学报(自然科学版), 1992, 21 (3): 66.
- 4 王则民,朱福森. 稀土萘乙酸固体配合物的合成和表征. 无机化学学报, 1992, 8 (3): 343.
- 5 Manhas B S et al. Synthesis rare earth chlore, Indian J Chem, 1973, (11): 1068.
- 6 [日]中本一雄著. 无机和配合物的红外和拉曼光谱. 黄德如译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 283.
- 7 白光弼,王云普. 钆与噻吩甲酰三氟丙酮-8-羟基喹啉三元配合物的合成及其醛化活性的研究. 中国稀土学报, 1992, 10 (1): 71.
- 8 董南,朱龙观. 稀土. 1992, 13 (1): 9.
- 9 占敬慈. 镧与 8-羟基喹啉配合物固相化学合成与表征. 高校化学学报, 1997, 18 (8): 1262
- 10 陆德源. 医学微生物学. 第 3 版. 人民卫生出版社.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第 39 页 Continue from page 39)

效果随温度缓慢增加,当温度高于 40°C 以后,漂白效果快速增加(表 6),但温度过高,生产过程中能耗大,且不易操作,以 60°C ~ 70°C 为宜

2.5 反应时间

在其他条件相同的情况下,随着反应时间的延

表 6 反应温度对除铁效果的影响

Table 6 Effect of reaction temperature on removal of iron

反应温度 Temperature (°C)	白度 Whiteness	铁浸出量 Removal of iron (%)
20	50.1	48.2
30	60.3	50.0
40	68.0	57.1
60	74.1	67.0
70	76.8	70.5

表 7 反应时间对漂白效果的影响

Table 7 Effect of reaction time on removal of iron

反应时间 Time (min)	白度 Whiteness	铁浸出量 Removal of iron (%)
30	65.3	55.8
60	74.2	67.0
120	77.1	69.8
150	78.5	71.1
180	79.1	72.1

长,对铁的浸出率及产品白度均不断提高,但在反应时间超过 120 min 后,增长速度较小,以 120 min 为宜(表 7)

3 结论

根据上述讨论,取各试验参数的最佳值,在 pH 值 = 3,矿浆浓度等于 20%,连二亚硫酸钠用量 3%,螯合剂用量 1%,反应温度 70°C,反应时间 120 min 条件下进行综合试验,试验产品白度为 77.5,比原矿(26.5)提高近 2 倍,Fe₂O₃ 含量由 6.51% 下降为 2.0%,浸出率达 70%。通过漂白处理后的膨润土已经可以用来制作对白度要求较高的高附加值产品。

参考文献

- 1 荣葵一,宋秀敏. 非金属矿物与岩石材料工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1995. 328~ 347.
- 2 潘兆橹,万朴. 应用矿物学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993. 216~ 221.
- 3 王林江. 湖南临澧县白土膨润土特征及开发应用初探. 地质与勘探, 1999, 35 (6): 34~ 36.

(责任编辑: 蒋汉明)