

稀土与 2, 4-D 及邻菲罗啉配合物的研究

Complexes of Rare Earth with 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 1, 10-phenanthroline

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 19号 530001)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Teachers College, 19 East Mingxiulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 合成钕、钆、镝、镱等稀土 (RE) 与 2, 4-二氯苯氧乙酸 (HDCP) 邻菲罗啉 (Phen) 三元配合物。用化学分析法研究配合物的组成及其在不同溶剂中的溶解性能和摩尔电导等物理性质。用红外光谱、紫外光谱、热重-差热分析等方法研究新合成三元配合物的结构及性质。确定了配合物中 RE^{3+} 与 DCP、Phen 之间的成键特性。配合物通式为 $RE(DCP)_3 \cdot Phen$ ($RE = Nd, Gd, Dy, Lu$; $DCP = C_8H_7O_3Cl_2$ Phen = 1, 10-邻菲罗啉), 配合物中 RE^{3+} 为 8 配位。

关键词 稀土 2, 4-二氯苯氧乙酸 邻菲罗啉 配合物

中图法分类号 O 614.33

Abstract Four solid ternary complexes of trivalent rare earth (neodymium, gadolinium, dysprosium, lutetium) with 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid and 1, 10-phenanthroline were synthesized. Their components and molar conductivity and solubility in different solvents were analyzed by chemical analysis. They were also characterized by infrared, ultraviolet and thermogravimetric analysis. Their composition was proved to be $RE(DCP)_3 \cdot Phen$ ($RE = Nd, Gd, Dy, Lu$; $DCP = C_8H_7O_3Cl_2$) and the coordination number is 8.

Key words rare earth, 2, 4-dichlorophenoxyacetic, 1, 10-phenanthroline, complexes

稀土元素能够通过与 N、O 等原子的配位与许多有机化合物形成配合物, 2, 4-D 是植物生长促进剂, 稀土元素对作物也有增产效果^[1,2], RE-2, 4-D 配合物对植物生长产生协同作用。初步试验表明, 稀土-2, 4-D 配合物用于番茄座等方面, 其效果比使用单一的 2, 4-D 要好^[3]。邻菲罗啉具有杀菌作用^[4]。预料标题配合物既能促进作物生长, 还能防治作物病害。本文介绍国内、外文献均未报道的稀土元素与 2, 4-二氯苯氧乙酸和邻菲罗啉的三元配合物的合成和表征。这类化合物对生物无机化学、植物生理学理论和实用都是有意义。

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; 2, 4-二氯苯氧乙酸为化学纯, 上海试剂四厂; 1, 10-邻菲罗啉分析纯, 天津试剂厂; 其余试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

德国 Elementer 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; SETARAM 公司的 TG-DTA92 热分析仪; 上海 756MC 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

2, 4-二氯苯氧乙酸钠 (NaDCP) 由 2, 4-二氯苯氧乙酸 (HDCP) 和等计量 NaOH 在 95% 乙醇中进行中和反应制得。

1.4 三元固体配合物的合成

$\times 10^{-3}$ mol 的 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $\times 10^{-3}$ mol phen 加到 10 ml 水中, 搅拌 0.5 h, 逐滴滴入溶有 $\times 10^{-3}$ mol 的 NaDCP 的 15 ml 95% 乙醇溶液中, 边加边激烈搅拌, 即有沉淀析出, 继续搅拌 2 h, 抽滤, 用 50% 乙醇洗涤至无 Cl^- 为止, 产品真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 配合物的性质和组成

配合物的碳、氢、氮的含量由元素分析仪测定,

配合物的稀土含量由 1:1 HNO₃-HClO₄ 混和酸硝化分解后, 用 EDTA 络合滴定测定 (二甲酚橙为指示剂)。配合物的含氯量用硝酸汞滴定法 (试样在氧气中燃烧, 用 NaOH 和 H₂O₂ 吸收, 以溴酚蓝和二苯卡巴腓为指示剂)^[5], 配合物的组成见表 1, 元素分析结果与化学式 RE (DCP)₃ Phen 相符, 括号内为理论值。

实验表明: 配合物在空气中稳定, 难溶于水、乙醇、丙酮、氯仿、苯、环己烷、乙腈和乙醚。易溶于 DMF、DMSO。

在 26°C, 浓度为 $\times 10^{-3}$ mol L⁻¹ 的 DMSO 中, 测定了配合物的摩尔电导, 数据见表 1, 结果表明配合物为非电解质^[6]。

2.2 红外光谱

自由配体及配合物的红外吸收光谱中重要的振动频率列于表 2。

表 1 配合物的颜色、元素分析结果及摩尔电导

Table 1 Colour, analytical data and molar conductivity of the complexes

配合物 Complex	颜色 Colour	元素分析 Elemental analysis (%)					摩尔电导 (Molar conductivity) (cm ² mol ⁻¹) DMSO
		C	H	N	Cl	RE	
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合钕 III Nd (DCP) ₃ Phen	浅红色粉末 Pale pink	43.64 (43.88)	2.47 (2.34)	2.76 (2.84)	6.80 (7.21)	14.87 (14.64)	15.87
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合钆 III Gd (DCP) ₃ Phen	白色粉末 White pink	43.39 (43.31)	2.26 (2.31)	2.84 (2.81)	7.04 (7.12)	15.70 (15.76)	14.25
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合镝 III Dy (DCP) ₃ Phen	白色粉末 White pink	43.12 (43.08)	2.32 (2.25)	2.86 (2.79)	7.03 (7.08)	16.35 (16.20)	12.32
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合镱 III Lu (DCP) ₃ Phen	白色粉末 White pink	43.11 (42.55)	2.14 (2.26)	2.58 (2.76)	6.83 (6.99)	17.16 (17.23)	16.21

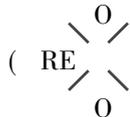
* 括号内为理论值 Data in brackets are in theory.

表 2 配体及配合物的重要红外光谱

Table 2 Important IR absorption bands of the ligands and complexes

配合物 Complex	COOH (cm ⁻¹)			-COO- (cm ⁻¹)			Phen (cm ⁻¹)		ν RE-O-
	ν COOH O-H	ν C=O	δ COOH O-H	ν a _s ^{COO-}	ν s ^{COO-}	$\Delta\nu$	ν (C=C, C=N)	δ C-H	
2, 4-二氯苯氧乙酸邻菲罗啉 HDCPPhen	2978	1736	714	-	-	-	1561	856 742	-
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合钕 III Nd (DCP) ₃ Phen	-	-	-	1589	1427	162	被掩盖 Covered	841 729	475
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合钆 III Gd (DCP) ₃ Phen	-	-	-	1590	1429	161	被掩盖 Covered	840 728	474
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合镝 III Dy (DCP) ₃ Phen	-	-	-	1592	1430	162	被掩盖 Covered	840 728	474
三 (2, 4-二氯苯氧乙酸根) 邻菲罗啉合镱 III Lu (DCP) ₃ Phen	-	-	-	1592	1429	163	被掩盖 Covered	842 730	476

从红外光谱数据可以看出, HDCP 中羧基的 3 个特征吸收峰 (ν O-H, ν C=O, δ O-H) 在形成配合物后均消失, 在配合物中出现了 -COO- 的反对称 (ν a_s) 和对称 (ν s) 伸缩振动峰, 表明羧酸脱掉质子酸根的形成参与了配位。RE (DCP)₃ 的 Δ (ν a_s^{COO-} - ν s^{COO-}) 值均小于 NaDCP 的 $\Delta\nu$ 值 (= 210), 根据文献 [7, 8] 显示羧基与 RE 属双齿配位, 形成四员螯环



(RE)₂C(O)₂, Phen 的骨架振动峰 ν C=C 和 ν C=N 收峰被配位 (DCP) 的 ν a_s^{COO-} 和 ν s^{COO-} 强峰所掩盖, 难以分辨, 面外弯曲振动 δ C-H, 由 856 和 742 cm⁻¹ 红移到 841 cm⁻¹ 和 723 cm⁻¹ 附近, 表明 Phen 的氮原子参与了配位。同时, 配合物在 474 cm⁻¹ 出现了 ν RE-O 振动吸收峰。进一步证明 HDCP 的羧基氧原子及 Phen 的氮原子与 RE³⁺ 离子配位。

2.3 配合物的紫外光谱

以 DMSO 为溶剂, 测定了游离配体与配合物的紫外光谱 (表 3), HDCP 在紫外区产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收光谱, HDCP 的 $\lambda_{\max} = 282 \text{ nm}$; Phen 的 $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$ 形成三元配合物后其峰形与 λ_{\max} 值与 Phen 的较相似, 但配合物的 ϵ_{\max} 值比游离配体明显增大, 这可能是由于配合的中的稠环数目增多, 使芳香环上的 π 键共轭程度有所增加, 致使配合物在紫外区的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能有所减少, 从而使摩尔吸收系数有所增加 (表 3)。

2.4 配合物的热谱

在 $30^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 范围内, 于静态空气气氛中测定了配体和配合物的热重-差热曲线 (表 4)。

表 3 配体和配合物的紫外光谱

Table 3 UV spectra of the ligands and complexes

配合物 Complex	最大摩尔吸收峰 λ_{\max} Maximum of molar absorption peak (nm)	最大摩尔吸收系数 ϵ_{\max} Maximum of molar absorption coefficient ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
2,4-二氯苯氧乙酸邻菲罗啉 HDCP Phen	282	4327
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合钕 III Nd(DCP) ₃ Phen	269	21524
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合铈 III Gd(DCP) ₃ Phen	267	30133
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合钆 III Dy(DCP) ₃ Phen	267	30784
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合镝 III Dy(DCP) ₃ Phen	266	32695
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合镱 III Lu(DCP) ₃ Phen	266	31216

表 4 配体和配合物的热分析数据

Table 4 Data of TG-DTA for the ligands and complexes

配合物 Complex	分析数据 Data of TG-DTA($^\circ\text{C}$)		
	熔化吸热峰 Melt endothermic peak	气化吸热峰 Gasification endothermic peak	分解氧化放热峰 Decomposed oxidation exothermic peak
	2,4-二氯苯氧乙酸邻菲罗啉 HDCP Phen	142	253
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合钕 III Nd(DCP) ₃ Phen	269	112	318
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合铈 III Gd(DCP) ₃ Phen	274		300, 489, 498
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合钆 III Dy(DCP) ₃ Phen	272		312, 520
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合镝 III Dy(DCP) ₃ Phen	270		308, 513
三(2,4-二氯苯氧乙酸根)邻菲罗啉合镱 III Lu(DCP) ₃ Phen	278		331, 550

根据 TG 分析显示配合物不含结晶水, 与元素分析, 红外光谱所示结果一致, 配合物在 274°C 左右才开始熔化, 而 HDCP 在 142°C 开始熔化, Phen 在 112°C 开始熔化。这表明三元配合物的热稳定性明显大于游离配体 HDCP 和 Phen, DTA 测定显示, RE(DCP)₃ Phen 均有一个对应于熔化过程的吸热峰和 2~3 个放热峰, 对应于配合物的分解和氧化, 由 TG 分析中残余物质量, 可推配合物热分解的最终产物为 RE₂O₃^[9]。

3 结论

在溶液中合成了稀土 2,4-二氯苯氧乙酸-邻菲罗啉的三元配合物, 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、热重-差热分析等方法对新合成三元配合物进行了表征。确定其通式为 RE(DCP)₃ Phen (RE = Nd, Gd, Dy, Lu; DCP = C₆H₃O₂Cl₂; Phen = 1,10-邻菲罗啉), 配合物中 RE³⁺ 为 8 配位。

此外, 根据 TG 分析显示配合物不含结晶水, 与元素分析, 红外光谱所示结果一致, 三元配合物的热稳定性明显大于游离配体 HDCP 和 Phen。由 TG 分析残余物质量, 推知配合物热分解的最终产物为相应的稀土氧化物 RE₂O₃。

参考文献

- 郭伯生. 稀土农用研究的现状与前景. 中国稀土学报, 1985, 3 (3): 89.
- 张智勇, 吴吉仁. 稀土氨基酸络合物处理菜豆、黄瓜的生理效应. 上海师范大学学报 (自然科学版), 1990, 19 (4): 59.
- 朱洁芬, 曹锦荣, 杜强等. 稀土-2,4,5-三氯苯氧乙酸配合物的研究. 上海师范大学学报 (自然科学版), 1994, 23 (37): 69.
- Husseini R H et al. Microbios, Letter, 1981, 16 (62): 85.
- 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 1983. 59.
- Geary W J. Coord Chem Rev, 1971, 7: 81.
- 曹锦荣, 王则民, 朱福森等. 稀土萘氧乙酸配合物的合成及成键特征的研究. 高等学校化学学报, 1992, 13(2): 157.
- 朱福森. 稀土-2,4-D 配合物的研究. 上海师范大学学报 (自然科学版), 1992, 21 (3): 66.
- 牛春吉, 张树功, 王增林等. 稀土与 L-谷氨酰胺配合物的电子能谱研究. 高等学校化学学报, 1991, 12 (10): 1386.

(责任编辑: 邓大玉)