

文章编号: 0529-6579 (2000) 02-0051-05

丙二酰二异羟肟酸稀土配合物的结构与性质^{*}

王喜梅¹, 施开良²

(1. 中山大学测试中心, 广州 510275; 2. 中山大学化学与化学工程学院)

摘 要: 合成了丙二酰二异羟肟酸及其稀土离子的二元和三元配合物 (以邻菲罗啉为第二配体), 用元素分析等方法确定其化学式为 $\text{RE}_2 (\text{MHA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 报导了丙二酰二异羟肟酸的离解常数. 利用红外、紫外和荧光等方法研究了两类配合物的结构和性质.

关键词: 丙二酰二异羟肟酸; 稀土配合物; 离解常数

中图分类号: O614.8 **文献标识码:** A

异羟肟酸是一种活泼的有机弱酸, 存在两种互变的异构体, 酮式结构是主要的存在形式, 在与金属离子形成配合物时, 多是通过羰基和羟基的 2 个氧原子与金属离子配位形成五员环螯合物. 在稀土元素异羟肟酸配合物研究方面, 尤其是稀土配合物的荧光发光机理方面^[1,2], 国内外报导不多. 考虑到丙二酰二异羟肟酸 (MHA) 分子 2 个酰基的结构与 β -二酮分子中 2 个酰基结构相似, 而 β -二酮是稀土离子良好的螯合配位体, 其配位能、配合物的结构和性质与其两个配位基团密切相关, 且研究表明 β -二酮类稀土配合物具有发光性质. 本文选取丙二酰二异羟肟酸作为配体, 对其稀土配合物进行了性质研究和结构分析.

1 实验部分

1.1 试剂和主要仪器

(1) 试剂: 稀土氧化物, $w = 99.95\%$, 广州珠江冶炼厂; 丙二酸二乙酯 (CP), 上海试剂三厂; 无水甲醇 (AR), 上海振兴化工一厂; 盐酸羟胺 (AR), 丹东化工二厂; 氢氧化钠 (CP), 齐齐哈尔化工总厂; 邻菲罗啉 (AR), 北京芳草医药化工研制公司.

(2) 主要仪器: PE 240-C 元素分析仪. 美国 Nicolet 205 FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片. JEOL FX-90Q 核磁共振光谱仪. 美国 VG ZAB-HS 型质谱仪. 日立 3200 Spectrophotometer 紫外光谱仪. 日立 850 型荧光分光光度计.

1.2 丙二酰二异羟肟酸 (MHA) 的制备

用盐酸羟胺和丙二酸二乙酯作为主要试剂, 以甲醇为溶剂, 按照异羟肟酸的一般制法, 在碱性的条件下合成了丙二酰二异羟肟酸. 产率约 50%, 用蒸馏水重结晶, 回收率约为 25%. 熔点为 154 ~ 155 °C.

* 收稿日期: 1999-04-06 作者简介: 王喜梅 (1968 ~), 女, 硕士, 助理工程师.

元素分析结果 ($w/\%$, 括号里为计算值): C 26.70 (26.86), H 4.47 (4.47), N 20.56 (20.89), 实验值与理论值基本相符。 ^1H NMR 谱证实其分子式为 $\text{CH}_2(\text{CONHOH})_2$, 为目标产物。

1.3 丙二酰二异羟肟酸离解常数的测定

文献中没有报导 MHA 的离解常数的数据, 用电位滴定法^[3]测定其离解常数为 19.70。

用 ZD-2 型酸度计测 pH 值, 电磁搅拌, 温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 恒定离子强度 (KNO_3 , $c = 1.0 \text{ mol/L}$), $\varphi = 60\%$ 甲醇-水作溶剂, 标准 NaOH 浓度为 0.0100 mol/L 。所得实验数据代入下列公式求出生成函数 $n = [c_A(2 - \alpha) - c(\text{H}^+) + c(\text{OH}^-)]/c_A$, $\alpha = c_B/c_A$ 。其中, α 为校正系数, 为每 mol 被测样品中加入的 $n(\text{NaOH})$, mol; c_A 为二酰异羟肟酸总浓度; c_B 为在被测溶液中滴加 NaOH 总浓度; $c(\text{H}^+)$ 为被测溶液中 H^+ 浓度; $c(\text{OH}^-)$ 为被测溶液中 OH^- 的浓度; n 为生成函数, 为二酰异羟肟酸平均离解质子数。

通过 n 对 pH 作图 (图 1), 用半整数法求得 $n = 0.5$ 处的 pK_2 值和 $n = 1.5$ 处的 pK_1 值分别为 10.50 和 9.20, 得到 MHA 的离解常数 pK 值为 19.7 ($\text{pK} = \text{pK}_1 + \text{pK}_2$)。

1.4 丙二酰二异羟肟酸稀土配合物的合成^[4]

(1) 稀土氯化物的制备。称取一定质量的稀土氧化物, 用 6 mol/L HCl 溶解, 在电炉上加热, 反复加水蒸除 HCl, 至 $\text{pH} \approx 5$, 加水稀释。

(2) 二元配合物 (REA)。① MHA 适量 ($w(\text{MHA}) : w(\text{RE}) = 3 : 2$) 溶于水, 加 NH_4Cl 搅拌溶解, 将稀土氯化物溶液与之混合, 逐滴加入氨水-氯化铵缓冲溶液至 $\text{pH} 4 \sim 6$, 有沉淀产生, 混合液水浴加热搅拌; ② 静置过夜, 陈化、抽滤、干燥。

(3) 三元配合物 (REAP): 重复步骤①; 加入第二配体, 水浴加热搅拌, 溶液颜色略带淡红色, 收集沉淀。

两类稀土配合物均难溶于水、乙醇、氯仿、丙酮、乙腈、二氯甲烷; 微溶于甲醇、二甲基亚砜; 易溶于无机酸 (分解)。

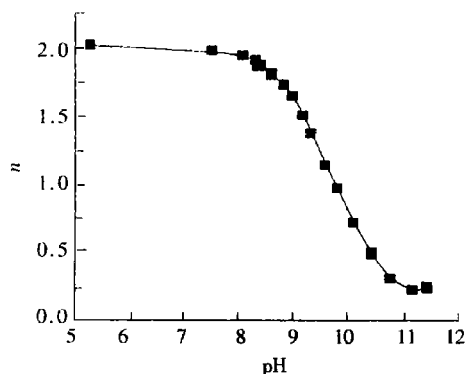


图 1 MHA 的生成函数与 pH 的关系

Fig. 1 The relation of formation function of MHA with pH

2 结果与讨论

2.1 元素分析

配合物 C、H、N 含量由元素分析仪测出; 配合物中金属含量用 EDTA 滴定法测定。结果列于表 1, 由表中数据可看出, 实验值与理论值基本相符。

2.2 丙二酰二异羟肟酸稀土配合物的红外光谱分析

配体 MHA 和其稀土配合物的红外光谱数据列于表 2。

表 1 二元、三元异羟肟酸稀土配合物元素分析

Tab.1 The elemental analytical data of the complexes

配合物	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(RE)/%
La ₂ (MHA) ₃ ·3H ₂ O	14.18(14.84) ¹⁾	2.42(2.47)	10.79(11.54)	37.02(38.17)
Pr ₂ (MHA) ₃ ·3H ₂ O	14.38(14.76)	2.51(2.46)	11.39(11.48)	37.90(38.51)
Nd ₂ (MHA) ₃ ·3H ₂ O	13.99(14.62)	2.23(2.44)	10.23(11.37)	38.92(39.06)
Sm ₂ (MHA) ₃ ·2H ₂ O	13.88(14.74)	2.05(2.18)	10.22(11.46)	40.46(41.05)
Eu ₂ (MHA) ₃ ·3H ₂ O	14.11(14.33)	2.23(2.39)	10.01(11.14)	38.69(40.31)
Dy ₂ (MHA) ₃ ·2H ₂ O	13.13(13.94)	2.32(2.48)	9.23(10.84)	40.35(42.93)
Er ₂ (MHA) ₃	13.31(14.78)	1.62(1.64)	10.24(11.50)	43.45(45.79)
Yb ₂ (MHA) ₃	13.62(14.55)	1.50(1.62)	10.43(11.32)	45.13(46.64)
La ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	28.89(29.52)	2.42(2.34)	12.18(13.12)	31.44(32.54)
Pr ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	28.97(29.38)	2.67(2.33)	12.03(13.06)	32.16(32.85)
Nd ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	27.73(29.15)	2.45(2.31)	11.16(12.96)	33.12(33.37)
Sm ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	27.26(28.74)	2.46(2.28)	11.74(12.77)	35.64(34.31)
Tb ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	26.54(28.19)	2.54(2.24)	12.14(12.53)	34.81(35.56)
Dy ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	25.64(27.97)	2.16(2.22)	11.39(12.43)	35.42(36.74)
Er ₂ (MHA) ₃ ·2Phen	26.57(27.68)	2.16(2.20)	11.97(12.30)	35.89(36.74)

1) 括号内为理论计算值

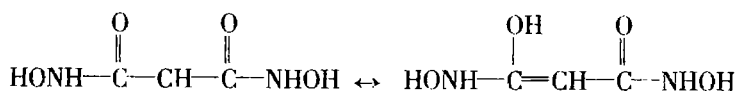
表 2 配体 MHA 及其配合物的 IR 特征吸收频率

Tab.2 Characteristic IR bands of MHA and complexes

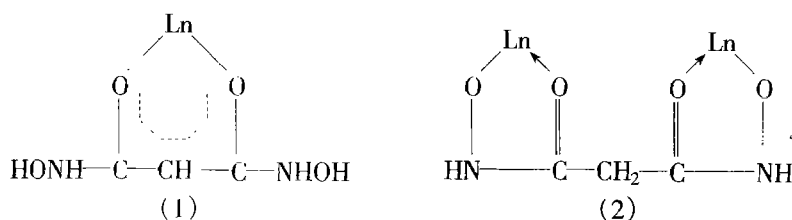
cm⁻¹

归属	MHA	LaA	PrA	SmA	DyA	LaAP	PrAP	SmAP	DyAP
$\nu(\text{C}=\text{O})$ 酰胺 I	1 662vs	1 644vs	1 626vs	1 622vs	1 616vs	1 642vs	1 624vs	1 622vs	1 619vs
$\delta(\text{N}-\text{H})$ 酰胺 II	1 545m	1 541m			1 526m	1 587m	1 532m	1 531m	1 524m
$\nu(\text{C}-\text{N})$ 酰胺 III	1 257w	1 266w	1 266w	1 264w	1 264w	1 266w	1 264w	1 265w	1 265w
$\nu(\text{CH}_2)$	1 419w	1 414w	1 411w	1 388m	1 398m	1 411w	1 409w	1 409w	1 402m

对于异羟肟酸及其配合物的红外光谱主要特征峰是 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NO}$ 和 $-\text{CN}$ 的伸缩振动或弯曲振动。在 $2\,800\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰 ($-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 的重叠峰) 在配合物中有所减弱, 说明羟基的 H 被稀土离子取代。自由配体中的酰胺 I、II、III 吸收峰在配合物的谱图中仍然存在, 配合物中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (Amide I) 较配体的吸收峰发生红移表明稀土与配体形成了配位键: $-\text{O}-\text{M} \leftarrow \text{O}=\text{C}$, 使 $\text{C}=\text{O}$ 双键的特性减小; 自由配体中 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ 的酰胺 II 吸收 $\delta(\text{NH})$ 由于 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的位移, 有的在配合物谱中已被覆盖, 但 $1\,257\text{ cm}^{-1}$ 的酰胺 III $\nu(\text{C}-\text{N})$ 峰在配合物中仍比较明显, 而酰胺 II、III 吸收是仲酰胺独具的性质, 由此也可以说明异羟肟酸是以氧原子与稀土配位而不是以氮配位, 因为 MHA 结构的特殊性, 可能存在互变异构:



所以与稀土离子配位形成环状螯合物时有 2 种可能的结构



在配合物谱图上, 近于 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处出现一吸收带, 表明存在 $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 基团, 即排除结构 (1) 的可能性。

自由 Phen 在 $1\,649$, $1\,586$, $1\,422$, $1\,344\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ 偶合伸缩强吸收峰在三元配合物中基本消失, 可解释为 Phen 环上孤对电子参加配位, 使环上电子密度减小, 各类键强度, 特别是配位原子 N 附近的键强度相应减弱而导致特征频率有不同程度的红移, 与配体其他吸收重叠, 由此表明 Phen 参加了稀土离子的配位^[5]。

2.3 丙二酰二异羟肟酸配合物的紫外光谱分析

因为这类配合物均难溶于水, 所以我们用固体样品来测定其紫外吸收光谱。先将固体配合物捣成粉状, 然后薄薄地均匀涂在白色滤纸上, 用透明胶固定, 用白色滤纸贴上透明胶作为参比, 得到配合物的吸收光谱及其归属如表 3。

表 3 稀土配合物紫外光谱数据

Tab.3 UV spectral data of the complexes

二元配合物	$\pi-\pi^*$ ($\text{C}=\text{O}$)	三元配合物	$\pi-\pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)	$\pi-\pi^*$ ($\text{C}=\text{C}$)	$n-\pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)
MHA(s)	237.2(1.090)	Phen(s)	266.0(0.568)	290.0(0.773)	344.8(1.232)
LaA	258.1(1.640)	LaAP	264.7(1.539)	287.1(1.400)	337.1(0.669)
NdA	252.1(1.268)	NdAP	261.3(1.671)		
SmA	262.1(1.749)	SmAP	258.3(1.716)	293.3(1.909)	342.4(1.067)
EuA	311.9(0.624)	EuAP	259.3(1.666)	296.5(1.665)	323.5(1.470)
TbA	251.7(1.544)	TbAP	257.5(1.662)	295.5(1.859)	339.1(1.352)
ErA	253.3(1.513)	DyAP			339.5(0.381)

对比 MHA 及和其稀土配合物的固体紫外吸收光谱, 可见二元配合物的配体 $\text{C}=\text{O}$ 的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰发生红移和增色现象, 说明稀土离子与配体结合后形成共轭体系, 存在离域 π 键, π 电子更容易被激发而跃迁到反键 π 轨道上去。配体 Phen 的特征吸收 $\text{C}=\text{N}$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁为 266 nm , $n-\pi^*$ 为 344.8 nm , 形成三元配合物后均有蓝移现象, 说明 Phen 上的 N 已参加配位作用, 由于 N 上孤对电子配位给 Ln^{3+} 后, 使 Phen 自身的共轭性受到影响, 即使共轭反键 π 轨道的能级升高, 成键 π 轨道能级降低, 而非键 n 轨道能级基本不变, 所以 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁所需能量均增加。

2.4 丙二酰二异羟肟酸配合物的荧光分析

常温下测定固体配合物的激发光谱和发射光谱的谱峰位置及其荧光强度数据。其中激发光谱所用的荧光波长 ($\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$) 为 Eu 613, Tb 545, Dy 576, Sm 563, Nd 541。

配合物的激发光谱中有稀土离子的特征发射, 也有配体发光。实验结果 MHA 对 Tb (III), Dy (III) 的敏化能力比对 Eu (III), Sm (III) 的敏化能力强, 即前者配合物荧光强。

度较强. 三价稀土离子的第一激发能级是 $\text{Tb(III)} > \text{Dy(III)} > \text{Eu(III)} > \text{Sm(III)}$, 表明 MHA 传能给具有较高第一激发能级的稀土离子. 加入第二配体后, 三元配合物的激发光谱图没有明显的变化, 说明 Phen 并没有显著改变配体向稀土离子的能量传递. 一般来说, 三元配合物的荧光强度高于二元配合物, 这是由于第二配体参与配位后取代了配位 H_2O 分子, 消除了 H_2O 的猝灭作用, 而 Phen 却使 Dy 荧光降低, 其可能的作用方式是 Phen 接受或猝灭异羟肟酸的激发态能量.

3 结 论

合成了 MHA 及其部分稀土的二元和三元配合物, 利用元素分析等方法确定了配合物的分子式为 $\text{RE}_2(\text{MHA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RE}_2(\text{MHA})_3 \cdot 2\text{Phen}$, 利用红外、紫外和荧光等方法研究了两类配合物的结构和配位性质, 得出配合物中金属离子与羰基氧原子、羟肟去质子氧原子键合形成五元螯环结构, 两类配合物都有一定的荧光性质. 首次报导了丙二酰二异羟肟酸的离解常数.

参考文献:

- [1] 刘光华. 铜系元素-异羟肟酸配合物的研究[J]. 核化学与发射化学, 1990, 12(2): 99~106.
- [2] 刘光华. 某些三价稀土离子与二酰异羟肟酸固态配合物的合成及性质[J]. 化学通报, 1989(1): 42~43.
- [3] 李新生, 吴华彬, 田君, 等. 几个脂肪二酰异羟肟酸的合成及其酸性[J]. 江西大学学报(自然科学版), 1986, 10(3): 81.
- [4] BRAHMA S K, CHAKRABURTTY A K. Studies on complexes of rare earth with malonohydroxamic acid[J]. J Indian Chem Soc, 1987, 64(1): 58.
- [5] 李小静, 邢雅成, 完颜辉, 等. 稀土与氧代吡唑酮-甲酰甲酸及氮杂菲配合物的合成及性质[J]. 中国稀土学报, 1991, 9(1): 9.

Structures and Properties of Rare Earth Compounds of Malondihydroxamic Acid

WANG Xi-mei^{*}, SHI Kai-liang

Abstract: The malonodihydroxamic acid (MHA) and its binary and ternary complexes were synthesized. Their formula were confirmed by elemental analysis as $\text{RE}_2(\text{MHA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The structures and the properties of these compounds were studied by IR, UV and fluorescence spectroscopy and their dissociation constants were reported for the first time.

Keywords: malondihydroxamic; rare earth compound; dissociation constant

^{*} Instrumentation Analysis & Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China