

稀土-罗丹明配合物的合成 和性质的研究

李林书 王瑞芬

杨燕生 李沅英

(河北师范学院化学系)

(中山大学化学系)

摘 要

本文报道12种稀土(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb) - 罗丹明B的固体配合物制备,通过元素分析、溶解度及摩尔电导测定、差热重分析、X-射线衍射、红外、紫外、可见、荧光光谱以及¹H NMR谱等对它们的配位作用和性质进行了研究。

关键词 稀土硝酸盐, 罗丹明B, 稀土配合物

罗丹明由于其苯环间氧桥的存在,使其分子结构稳定性增强。由于它的刚性平面结构能产生荧光,因此,它可作为溶液中三元配合物的荧光分析试剂^[1~4]。但稀土对罗丹明荧光的影响以及配位形式尚未见报道,为此,本文合成了12种稀土-罗丹明B二元固体配合物,通过元素分析、溶解度及摩尔电导测定、热重差热分析以及红外、紫外、可见、荧光光谱、¹H NMR谱和X-射线衍射对它们的配位作用和性质进行了研究。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

稀土氧化物: Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₄O₇、Dy₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃, 纯度均为99.9%, 跃龙化工厂产品。罗丹明B、乙腈、氢氧化钠, 均为A. R. 试剂。

元素分析: 稀土含量(RE%), 800℃灼烧恒量后, EDTA容量法测定; C、H、N含量: 日本柳本公司MT-3元素分析仪; 红外光谱: 日本日立260-50红外光谱仪; 紫外可见光谱: 日本UV-3000分光光度计; 荧光光谱: 日立650-60荧光光度计; X-射线粉末衍射: 日本理学D/max-II A型; 电导测定: DDS-II型电导率仪; 热重差热分析: LCT-示差精密热天平; ¹H NMR谱: FX-100Q JEOL型核磁共振仪。

1.2 配合物的制备

将由稀土氧化物转化所得的稀土硝酸盐与由罗丹明B(简称罗-B)所制得的罗丹明B钠盐(简称R-Na)按配比1:1溶于乙腈, 混合后搅拌约2h, 有沉淀产生, 过滤, 用乙腈洗涤、真空干燥。

本文1989年11月17日收到

* 本文是李林书、王瑞芬在中山大学进修期间与杨燕生、李沅英共同完成的

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

合成的配合物的元素分析结果列于表1。

表1 配合物的元素分析结果(%)

Tab. 1 Elemental analysis of the complexes

complexes	C		H		N		RE	
	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
LaR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	41.85	41.23	4.27	4.03	8.72	8.69	17.29	17.62
CeR(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	40.87	39.98	4.42	3.88	8.51	9.17	17.03	17.12
PrR(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	40.83	40.68	4.41	3.91	8.51	8.62	17.11	17.32
NdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	41.57	41.25	4.25	4.32	8.66	8.94	17.83	17.12
SmR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	41.26	40.94	4.21	4.23	8.59	8.68	18.45	17.94
EuR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	41.18	41.34	4.20	4.28	8.58	8.69	18.61	19.07
GdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	40.97	41.40	4.18	4.01	8.52	8.78	19.14	19.59
TbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	40.83	41.29	4.17	4.13	8.51	8.56	19.29	19.67
DyR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	40.65	41.53	4.15	4.09	8.47	8.68	19.65	20.02
ErR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	40.42	41.04	4.13	4.40	8.42	8.67	20.11	20.18
YbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	40.14	39.43	4.10	3.88	8.36	8.64	20.65	21.13
Yb((NO ₃) ₃) ₂ ·2H ₂ O	44.62	44.99	4.56	4.08	9.30	9.35	11.80	12.16

由元素分析数据可见配合物的组成可表示为 RE(C₂₈H₃₀N₂O₃)(NO₃)₃·nH₂O (简称: RER(NO₃)₃·nH₂O, n = 2, 3)。

配合物外观均为红褐色, 但稍有深浅差别。它们可溶于水、乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃、二氧六环、三氯甲烷等极性溶剂; 微溶于乙腈; 而不溶于四氯化碳、乙醚、石油醚等非极性溶剂。

配合物的摩尔电导数据列于表2。它表明配合物在水溶液中的行为和 Y(NO₃)₃·6H₂O 一样离解成4个质点, 可见, 它在水溶液中不稳定; 而在乙醇溶液中则和罗-B一样, 离解成两个质点, 为1-1型电解质。

所有配合物的热分析谱图基本相似, 它们都没有无失重的吸热峰, 说明均无熔点; 而在300℃左右开始分解, 在300℃以前无热效应, 对应曲线也无失重, 可见水分子参与配位。图1以钇配合物为代表给出它的热分析谱图。热重曲线第一个转折估计是失去2个水分子和部分NO₂; 在400℃以上是配体的升华和分解, 直到676℃时才全部分解离去, 曲线出现Y₂O₃形成的吸热峰。罗-B在328℃以前几乎无失重现象, 至338℃突然失重升华。

根据以上元素分析、摩尔电导测定和热分析三方面的结果表明; 稀土配合物组成符

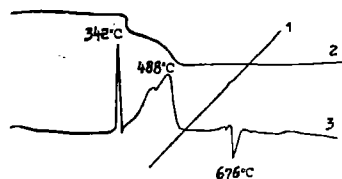


图1 YR(NO₃)₃·2H₂O的热分析谱图
Fig. 1 The thermograms of YR(NO₃)₃·2H₂O

合 $RER(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ，但它们在水和无水乙醇中的电离性质不同，前者为 $[RER]^{+3}$ 和 $3NO_3^-$ ，而后者可能是 $[RER(NO_3)_2]^+$ 和 NO_3^- 。

表2 配合物的摩尔电导数据

Tab. 2 The molar conductivities of the complexes in ethanol and water (298K)

complexes	$C \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		$I \times 10^{-2} (\mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$		$\Lambda (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	
	water	Et. alc.	water	Et. alc.	water	Et. alc.
LaR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.12	0.98	4.05	29	362	30
CeR(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	1.07	1.85	3.90	42	364	23
PrR(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	1.61	1.03	5.48	35	340	34
NdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.10	1.18	3.70	32	337	27
SmR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.21	1.26	4.08	40	337	32
EuR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.00	1.02	3.55	35	355	34
GdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.01	1.09	3.60	36	356	33
TbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.18	1.12	4.07	38	346	34
DyR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.68	0.97	5.60	32	330	33
ErR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.16	0.97	4.05	32	348	33
YbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.51	1.06	5.08	36	336	34
YR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	9.34	1.14	3.20	44	343	39
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.25		4.40		352	
C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	1.51	1.55	3.30	46	219	30

2.2 配体与 Ln³⁺ 之间的配位作用

2.2.1 配位作用的存在 图2绘出镧配合物和 R-Na 的可见吸收光谱，它表明在无乙醇溶液中 R-Na 的 $\lambda_{\max} = 542\text{nm}$ ，而配合物 $\text{LaR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液的 λ_{\max} 则移至 $548 \sim 550\text{nm}$ ，且强度增大，这说明 La^{3+} 和罗-B之间确实存在配位作用。配位作用的存在也可以从表3所列出的 R-Na 和稀土配合物的 X-射线衍射数据的差别得到证实：表3中稀土配合物 2θ 角、晶面间距 d 值和衍射强度 (I/I_0) 与 R-Na 及 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都不同，且非它们的加和，说明配合物是新的化合物形成。

2.2.2 配体中参与配位作用的基团 图3a 是以钇为例的稀土配合物红外光谱，将它和 R-Na (图3b) 的红外光谱相比较，可以看出如下几点主要差异：① 羧基的反对称和对称伸缩振动频率之差不同；钇配合物的 $\Delta\nu_{\text{as}(\text{COO}^-) - \text{s}(\text{COO})} = 1585\text{cm}^{-1}$ -

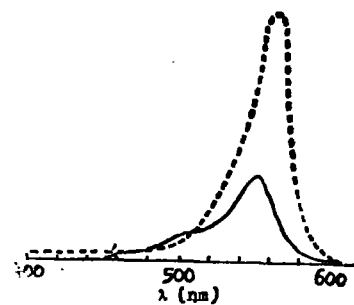
图2 R-Na³⁺和 La(III)配合物在乙醇中的可见吸收光谱

Fig. 2 The visible spectra of R-Na and La (III) complex in ethanol

实线: R-Na

(浓度 $1.60 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)虚线: $\text{LaR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (浓度 $1.96 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

表3 配合物和配体的X-射线衍射数据 (Cu靶)
 Tab. 3 Data of X-ray powder diffraction of the compounds (Cu target)

compounds	$2\theta(^{\circ})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	compounds	$2\theta(^{\circ})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
LaR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.35	10.00	12.03	TbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.89	10.00	11.20
	10.50	5.63	8.43		24.32	8.75	3.66
	14.90	8.37	5.94		20.15	8.57	4.41
	8.30	3.28	10.65		19.50	8.30	4.55
	17.20	2.97	5.16		21.20	8.30	4.19
CeR(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	7.54	10.00	11.72	DyR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.70	10.00	11.48
	8.25	7.31	10.72		8.25	6.70	10.72
	17.20	4.11	5.16		10.35	2.62	8.55
	10.20	3.60	8.67		18.25	2.19	4.86
	15.55	2.06	5.70		15.50	2.15	5.71
PrR(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	7.60	10.00	11.63	ErR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.80	10.00	11.33
	8.10	6.16	10.92		15.60	2.23	5.68
	10.29	4.60	8.59		16.70	2.00	5.21
	9.02	3.23	9.81		13.75	1.96	6.44
	13.90	2.88	4.95		21.80	1.69	4.08
NdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.70	10.00	11.48	YbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.60	10.00	11.63
	10.40	7.07	8.51		10.20	3.22	8.67
	8.20	6.76	10.78		16.82	2.79	5.27
	9.10	3.77	9.72		12.08	2.70	7.33
	19.18	2.12	4.63		16.43	2.70	5.39
SmR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.70	10.00	11.48	YR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.70	10.00	11.48
	8.35	6.62	10.59		8.37	3.90	10.56
	10.40	5.38	8.51		17.30	3.00	5.13
	8.90	3.47	9.94		22.15	2.95	4.01
	18.15	2.10	4.89		22.85	2.86	3.89
EuR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.70	10.00	11.48	R-Na	31.60	10.00	2.83
	9.75	7.87	9.07		16.90	3.50	5.25
	18.05	3.47	4.91		21.70	3.26	4.10
	20.64	3.25	4.30		15.70	2.60	5.64
	15.35	2.87	5.77		24.10	2.57	3.69
GdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	7.70	10.00	11.48	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	9.50	10.00	9.31
	10.30	8.25	8.59		11.70	9.69	7.53
	20.54	3.50	4.32		19.47	5.63	4.56
	18.10	2.63	4.90		21.74	5.25	4.10
	25.04	1.98	3.56		20.93	5.12	4.24

$1420\text{cm}^{-1} = 165\text{cm}^{-1}$, R-Na的 $\Delta\nu = 1590\text{cm}^{-1} - 1405\text{cm}^{-1} = 185\text{cm}^{-1}$,这说明钇配合物中 COO^- 与 Y^{3+} 之间形成螯合或桥式配位^[6]。②R-Na在 $\sim 1750\text{cm}^{-1}$ 的峰在钇配合物中消失,却出现了R-Na谱图中不具有的 NO_3^- C_{2v} 对称的 $1480(\nu_1)$ 、 $1300(\nu_4)$ 、 $1038(\nu_2)$ 、 $815(\nu_6)$ 、 $740(\nu_3)$ 和 $700(\nu_5)\text{cm}^{-1}$ 峰值^[6],这表明 R-Na中的羟基已被 NO_3^- 所取代。根据 Curtis^[7]提出 $|\nu_1 - \nu_4|$ 和 $|\nu_3 - \nu_5|$ 差值判断,钇配合物中的配位 NO_3^- 均为 C_{2v} 对称的双齿配位;另外在谱图也观察到 D_{3h} 对称的自由 NO_3^- 的吸收峰(1380cm^{-1} 和 720cm^{-1}),说明配合物分子中同时存在有未配位的 NO_3^- 离子,这点和无水乙醇中摩尔电导数据测定结果是一致的。③钇配合物在 $430\sim 450\text{cm}^{-1}$ 处出现 R-Na 所没有的二重振动吸收峰,这表明钇配合物中生成两种不同的 $\nu_{\text{RF-O}}$ 吸收峰^[8]。此外,二者均在 3400cm^{-1} 处出现宽而大吸收和 1640cm^{-1} 处出现较小肩峰,表明R-Na和钇配合物中均存在有结晶水。而钇配合物在 $1485\text{cm}^{-1}\sim 1490\text{cm}^{-1}$ 处未出现新峰值,说明乙腈未参与配位。

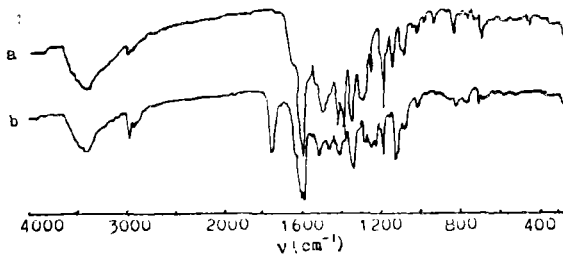


图3 (a) $\text{YR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和(b) R-Na的红外光谱图

Fig. 3 The IR spectra of (a) $\text{YR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (b) R-Na

在比较图4和表4中 R-Na 与Nd及Eu配合物的 ^1H NMR各种质子峰化学位移值时,发现R-Na谱中出现4个分别对应于苯环、甲基、亚甲基和羟基活泼氢的4种氢原子的单峰,在Nd及Eu配合物谱中羟基氢原子化学位移($\delta = 4.4\sim 4.72\text{ppm}$)则消失,其他3种质子信号均有不同程度的位移,且信号变宽,这符合顺磁性 Eu^{3+} 和 Nd^{3+} 导致谱线加宽的事实。因此 ^1H NMR谱也证实了R-Na分子中的羟基被 NO_3^- 所取代,而罗-B分子中羧基与 Ln^{3+} 离子间的配位作用,导致罗-B分子中苯基、甲基和亚甲基等质子信号不同程度的位移,并被拉开。

表4 配合物与配体的 ^1H NMR谱数据(相对于TMS的 δppm)

Tab. 4 The chemical shifts of R-Na and complexes (δppm related to TMS)

compounds	δ ppm			
	phenyl proton	methyl proton	methylene proton	hydroxyl proton
R-Na	6~8.4	0.7~1.35	3~3.56	4.4~4.72
$\text{NdR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.4~7.6	1~1.4	3.2~3.76	
$\text{EuR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7~8.36	1.2~2.2	3.44~4.44	

续上表

EuR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.02	533	578	(52.65)
GdR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.09	535	577	(57.06)
TbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.12	532	579	(52.16)
DyR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.94	521	582	(48.3)
ErR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.94	518	582	(47.91)
YbR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.06	534	578	(58.44)
YR(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	1.14	536	577	(55.06)
C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	1.55	524	572	(69.88)
R-Na	1.60	532	582	(66.9)

参 考 文 献

- [1] Полузтков Н С, и др., Ж. А. Х., 24(1969), 12, 1828
 [2] Мищенко Е Г, и др., Ж. А. Х., 29(1974) 2, 2396
 [3] Полузтков Н С и др., Ж. А. Х., 27(1972), 2, 266
 [4] 罗家铭, 三元络合物在分析化学中的应用, 高等教育出版社, 1981, 132~135
 [5] Deason G B et al., *Coord. Chem. Rev.*, 33(1980), 3, 227
 [6] 臧 焰等, 无机化学, 3(1987), 1, 66
 [7] Curtis N F et al., *Inorg Chem.*, 4(1965), 804
 [8] 陈 滇等, 应用化学, 3(1983), 1, 15
 [9] 洪山海编著, 光谱解析法在有机化学中的应用, 科学出版社, 1981, 135

Study on the Synthesis and Properties of Coordination Compounds for Rare Earths with Rhodamine B

Li Linshu Wang Ruifen Yang Yansheng Li Yuangying*

Abstract

Twelve solid coordination compounds of RE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) with Rhodamine B were prepared. Their compositions were confirmed by elemental analysis, molar conductance, and thermal analysis. Coordination between the ligand and the RE ion was proved by X-ray powder diffraction and UV spectra. The coordinated function groups of the ligand were examined by IR and ¹H NMR spectra.

Keywords rare earth nitrates, Rhodamine B, rare earth coordination compounds

* Department of Chemistry