



镧系离子同乙酰水杨酸和 1,10-二氮杂菲三元配合物的研究

牛选军 钱博 高改玲 王立达 成淑英

(陕西师范大学化学系, 西安 710062)

合成了镧系离子(Ln^{3+})同乙酰水杨酸(Asal)和1,10-二氮杂菲(Phen)的三元配合物并确定其组成为 $\text{Ln}(\text{asal})_3 \cdot \text{phen}$ 。考查了三元配合物的红外光谱、热稳定性和溶解性及其乙醇-水溶液的电子光谱和荧光光谱。

关键词: 乙酰水杨酸 1,10-二氮杂菲 镧系配合物 超灵敏跃迁

Ln^{3+} 同 β -二酮和 Phen 三元配合物的超灵敏跃迁、荧光性质及其与 Asal 配合物的消炎和抗菌活性的研究已有报道^(1,2,3)。我们研究了 Ln^{3+} 、Asal 和 Phen 乙醇-水溶液的超灵敏跃迁; 合成并表征了轻稀土配合物, 为研究其生物活性和用于荧光免疫分析提供实验依据。

实 验

一. 试剂和仪器

La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 纯度为 99.9%, 其余均为 S.P.(Johnson Mettley 化学有限公司产品), Asal 和 Phen 均为 A.R. (上海试剂三厂产品); UV-260 分光光度仪 (日本岛津), PE-2400 型元素分析仪, RF-540 荧光光度计 (日本岛津), PERKIN-ELMER 热重分析仪(TG-7)。

二. 实验方法

1.超灵敏跃迁试验 向一定体积的 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}/\text{dm}^3$ LnCl_3 乙醇-水溶液中, 加入所需体积的 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}/\text{dm}^3$ Asal 和 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}/\text{dm}^3$ Phen 乙醇-水溶液, 用 NaOH 溶液调节 pH 值至 5.5。在相当于 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 的超灵敏跃迁范围内(Nd^{3+} 为 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2, 7/2}$, 550-600nm; Ho^{3+} 为 ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$, 430-480nm; Er^{3+} 为 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2, 13/2}$, 500-550nm)内记录吸收光谱。

2.合成配合物 称取 $6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ Ln_2O_3 , 用浓盐酸 (G.R.) 溶解, 蒸发近干; 用约 5cm^3 80% 乙醇-水溶液溶解。将 $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Asal 和 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Phen 分别溶于 15cm^3 乙醇-水溶液中, 加入到 LnCl_3 溶液。用 NaOH 溶液调节 pH 值至 5.5, 搅拌 1 小时, 形成大量沉淀。静置 24 小时后抽滤, 用 95% 乙醇和水洗涤, 烘干并置于以 P_2O_5 干燥的干燥器中。

3.荧光试验 取 1.0cm^3 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$ LnCl_3 乙醇-水溶液, 向其中加入

$3.0\text{cm}^3 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ Asal 和 $1.0\text{cm}^3 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ Phen 乙醇-水溶液, 调节 pH 值至 5.5, 稀释至 10cm^3 , 测定荧光光谱.

结果与讨论

一. 电子光谱

图 1 中 a、b、c 分别是乙醇-水溶液中 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 的氯化物及其与 Asal 和 Phen 的二元和三元配合物的电子光谱. 由图 1 可知, Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 形成三元配合物时, 其超灵敏跃迁吸收峰分别由 574.6、451.0、522.2nm 移到 580.2、450.8、520.2nm, 它们的摩尔吸光度分别由 5.07、3.20、2.27 增加到 9.47、12.5、7.20. 由此可见, 它们的超灵敏跃迁波长位置有所变动, 且其吸收峰的强度显著增大. 因此, Ln^{3+} 与 Asal 和 Phen 能形成三元配合物.

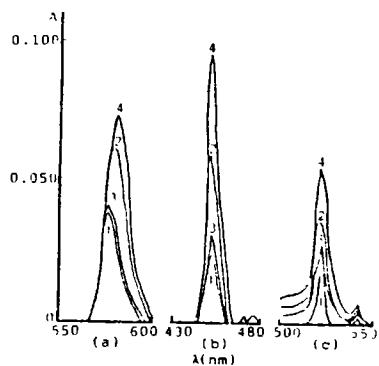


图 1 钕系配合物的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of lanthanide coordination compounds

$[\text{Ln}^{3+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;

$[\text{Asal}] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$;

$[\text{Phen}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

1. LnCl_3 , 2. Ln-phen ,

3. Ln-asal , 4. Ln-asal-phen ;

$l = 1\text{cm}$, 溶剂空白

二. 配合物的组成和溶解性

用 EDTA 容量法测定 Ln^{3+} 的含量, 用元素分析仪测定 C、H、N 的含量, 其数据列于表 1 中. 由表 1 中数据可知, 配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{asal})_3 \cdot \text{phen}$. 它们易溶于氯仿、吡啶、二甲苯, 溶于 50–60% 的乙醇-水溶液, 不溶于乙醇、苯和丙酮等溶剂.

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of Coordination Compounds

complex	Ln%		C%		H%		N%	
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
$\text{La(asal)}_3 \cdot \text{phen}$	16.22	16.13	54.69	54.88	3.413	3.326	3.270	3.560
$\text{Ce(asal)}_3 \cdot \text{phen}$	16.33	16.13	54.61	54.33	3.408	3.288	3.266	3.501
$\text{Pr(asal)}_3 \cdot \text{phen}$	16.41	16.35	54.56	54.53	3.405	3.280	3.263	3.560
$\text{Nd(asal)}_3 \cdot \text{phen}$	16.73	16.70	54.35	54.46	3.392	3.299	3.250	3.520
$\text{Sm(asal)}_3 \cdot \text{phen}$	17.32	17.13	53.96	53.95	3.367	3.280	3.227	3.452
$\text{Eu(asal)}_3 \cdot \text{phen}$	17.47	17.35	53.87	53.92	3.361	3.200	3.221	3.436

三. 荧光光谱

配合物的荧光数据及紫外灯下的颜色列于表 2. 从表 2 可知, 轻稀土配合物均有紫色荧光. 其中镧配合物的荧光是受中心离子影响的配体荧光, 这是因为 La^{3+} 的电子构型为 $4f^0$, 不能发生从金属到配体的能量转移. 配合物的最大激发波长均为 325nm.

表2 配合物的荧光数据

Table 2 Fluorescence Spectra Data of Coordination Compounds

complex	λ_{ex} (nm)	relative intensity	λ_{em} (nm)	colour
La(asal) ₃ · phen	325		ligand	purple
Ce(asal) ₃ · phen	325	10.5	635	purple
Pr(asal) ₃ · phen	325	20.2	655	purple
Nd(asal) ₃ · phen	325	44.0	664	purple
Sm(asal) ₃ · phen	325	24.5	663	purple
		12.6	610	
Eu(asal) ₃ · phen	325	39.0	621	purple
		59.8	673	

四. 热重分析

由 Nd(asal)₃ · phen 的热重图可知, 在 218°C 它开始分解, 292.4°C 显著分解, 475°C 分解完全。在 645°C 达到恒重, 生成 Nd₂O₃, 其产率为 19.02%, 与理论产率 19.25% 相吻合。其余配合物的热重谱与之基本相似。

五. 红外光谱

从 Ln(asal)₃ · phen 的红外光谱可知, Asal 的羟基吸收 (2400–3200cm⁻¹) 消失, 乙酰基的 C=O 振动 (~1700cm⁻¹) 依然存在, ~1680cm⁻¹ 处的羧羰基 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 吸收红移到 1620cm⁻¹。Phen 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收 (~1614cm⁻¹) 红移到 ~1600cm⁻¹, 且与羰基吸收峰重叠, 呈现出较宽的肩峰。Phen 环 C-N 振动 (~1446, ~1422cm⁻¹) 吸收分别红移到 ~1420cm⁻¹ 和 ~1405cm⁻¹, 并显著加强。~420cm⁻¹ 处出现 Ln-O 吸收峰。

参 考 文 献

- [1] Roy, A. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51(5), 1525(1978).
- [2] Топилова, З. М. И др., *Ж. Неор. Хим.*, 34(9), 2224–2230(1989).
- [3] 张仲生等, 兰州大学学报(自然科学版), 26(4), 69–75(1990).

STUDY ON TERNARY COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANIDES WITH ACETYLSALICYLIC ACID AND *o*-PHENANTHROLINE

Niu Xuanjun Qian Bo Gao Gailing Wang Lida Cheng Shuying

(Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xian 710062)

The solid state ternary coordination compounds of lanthanides with acetylsalicylic acid (Asal) and *o*-phenanthroline (Phen) have been synthesized. The composition of the coordination compounds determined by spectrophotometry and elemental analysis is Ln(asal)₃ · phen, where Ln stands for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu. The electronic absorption spectra of Nd³⁺, Ho³⁺ and Er³⁺ with Asal and Phen were investigated in ethanolic–water solvent system. The fluorescence spectra, infrared spectra, thermostability and solubility of the coordination compounds were studied also.

Keywords: acetylsalicylic acid *o*-phenanthroline coordination compound of lanthanon hypersensitive transition