

⑨ 251-255

杭州大学学报(自然科学版), 第 24 卷, 第 3 期, 1996 年 7 月

Journal of Hangzhou University (Natural Science)

Vol. 24, No. 3, July, 1996

# $\alpha$ -甲基丙烯酸稀土配合物的合成与表征

陆维敏 邢宗平 陈伟国 胡金波 罗晓阳 董南

(杭州大学化学系 杭州 310028)

0614.33

## 摘 要

A 本文合成了十四种稀土- $\alpha$ -甲基丙烯酸固体配合物, 用化学方法确定其组成为  $REL_n \cdot nH_2O$  ( $HL = C_4H_6O_2$ ;  $RE = La, Ce, Pr, Nd, n = 2$ ;  $RE = Sm, Eu, Gd, Tb, n = 1$ ;  $RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y, n = 0$ ), 用红外光谱、紫外可见光谱、核磁共振等测试技术对这些配合物的性质与结构进行了研究.

关键词: 稀土,  $\alpha$ -甲基丙烯酸, 配合物

中图分类号: O614

~~稀土配合物~~ 结构  
合成

关于稀土与不饱和有机酸形成配合物的研究起步较晚, 且报道不多. 八十年代末, 丁建平<sup>[1]</sup>、高亿慈<sup>[2]</sup>、吴集贵<sup>[3]</sup>等人对这方面的研究发现配合物中羧基的配位形式存在着有趣的多变现象, 并指出  $\alpha$ -取代的支链化一元酸由于空间效应的影响, 对稀土元素的萃取分离性能优于简单的脂肪酸<sup>[4]</sup>.  $\alpha$ -甲基丙烯酸为一典型的不饱和酸的衍生物, 具有大  $\pi$  键共轭体系, 是一种易聚合的分子. 关于  $\alpha$ -甲基丙烯酸稀土配合物的研究和应用, 迄今国内外尚未见报道, 因此研究此类配合物的性质与结构, 对开发我国丰富的稀土资源有一定的意义, 并为实际应用提供了可靠的科学依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

稀土氧化物: 纯度 99.5%, 上海跃龙化工厂生产;  $\alpha$ -甲基丙烯酸(HL)为 C.R 级, 其余试剂均为 A.R 级.

### 1.2 分析方法和仪器

配合物的组成分析: 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 配位滴定测定稀土含量. C、H 含量用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测定.

紫外吸收光谱用 UV-265 型紫外分光仪测定; 红外吸收光谱用 Perkin-Elmer 683 型红

收稿日期: 1995-12-28

外吸收光谱仪测定,样品用 KBr 压片;核磁共振谱用 AC-60型核磁共振仪测定,以 TMS 为内标,二甲亚砜(DMSO)为溶剂;摩尔电导用 DDS-11A 型摩尔电导仪测定。

### 1.3 配合物的合成

将稀土氧化物转化为稀土碳酸盐,按  $RE_2O_3 \cdot 3CO_2 = 1:3$ (摩尔比)的计量关系计算其起始物的用量,并使稀土过量 5%。将一定量的稀土碳酸盐(0.5641g)置于烧杯中,加入适量蒸馏水,并于 55℃ 的水浴中加热,在不断搅拌下滴加 HL(0.46ml),使稀土碳酸盐基本溶解,过滤,所得滤液在水浴(60℃)中蒸发至干,得固体  $REL_3 \cdot nH_2O$ (0.8517g),产率约 82.7%。用水-甲醇混合溶液(体积比 1:4)溶解,重结晶,所得晶体用混合溶剂洗涤数次,干燥后备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及物理性质

从  $\alpha$ -甲基丙烯酸稀土配合物的元素分析数据(见表 1),可确定配合物的组成为  $REL_3 \cdot nH_2O$ ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, n = 2$ ;  $RE = Sm, Eu, Gd, Tb, n = 1$ ;  $RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y, n = 0$ )。配合物具有相应三价稀土离子的颜色,含有两个结晶水的晶体为片状,无结晶水的为针状。

配合物溶于水,甲醇,乙醇,异丙醇,二甲亚砜,四氢呋喃,二甲基甲酰胺等极性溶剂,微溶于乙醚,氯仿,二氯甲烷,丙酮,难溶于苯,四氯化碳,乙酸乙酯,环己烷等弱极性或非极性溶剂中。

配合物分别以 DMF 和  $H_2O$  为溶剂(浓度约  $10^{-3} mol/L$ ),测得摩尔电导值(表 1),表明这类化合物在某些指定溶剂中为非电解质,而在水中部分电离,这与文献报道一致<sup>[2,5]</sup>。熔点测定表明该类化合物在未达到其熔点之前就变色分解(分解温度见表 1),从 La 到 Nd 配合物的分解温度较低,可能与配合物中存在两个水有关。

表 1 配合物的元素分析、摩尔电导和分解温度

配合物	C%		H%		RE%		摩尔电导 ( $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ )		颜色	分解温度 ( $^{\circ}C$ )
	calc	found	calc	found	calc	found	DMF	$H_2O$		
$LaL_3 \cdot 2H_2O$	33.50	33.43	4.45	4.38	32.29	32.31	4.60	160.9	无	~152
$CeL_3 \cdot 2H_2O$	33.42	33.22	4.44	4.29	32.49	32.60	3.18	159.9	淡黄	~150
$PrL_3 \cdot 2H_2O$	33.35	33.32	4.43	4.45	32.60	32.56	2.95	151.5	绿	~152
$NdL_3 \cdot 2H_2O$	33.09	33.06	4.40	4.39	33.12	33.06	2.98	146.9	紫红	~152
$SmL_3 \cdot H_2O$	34.02	33.98	4.04	3.90	35.49	35.90	3.52	136.5	淡黄	~194
$EuL_3 \cdot H_2O$	33.95	33.12	4.03	3.85	36.74	35.92	4.30	190.2	无	~184
$GdL_3 \cdot H_2O$	33.48	33.50	4.00	3.91	36.52	36.80	3.75	127.6	无	~203
$TbL_3 \cdot H_2O$	33.35	33.45	3.96	3.89	36.77	36.97	3.66	138.0	无	~206
$DyL_3$	34.50	34.69	3.62	3.58	38.90	39.41	3.16	122.4	无	~204
$HoL_3$	34.30	34.14	3.60	3.74	39.25	39.71	3.02	137.0	淡红	~202
$ErL_3$	34.15	33.81	3.59	3.68	39.59	39.40	2.97	159.5	粉红	~192
$TmL_3$	33.98	33.89	3.56	3.63	39.82	40.21	3.12	160.1	无	~182
$YbL_3$	33.65	33.43	3.54	3.57	40.40	40.47	3.74	162.2	无	~196
$YL_3$	41.88	41.86	4.39	4.48	25.83	25.73	2.62	153.4	无	~174

## 2.2 配合物的紫外光谱

在200—300nm 范围内取图,液槽厚1.0cm,以甲醇为溶剂,配合物浓度为 $2 \times 10^{-3}$  mol/L,所得结果见表2.

表2 配合物的紫外可见光谱

配合物	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
波长( $\lambda_{\max}$ )	228.4	225.6	226.8	224.3	225.8	227.0	226.2	228.4	227.4	226.0	225.7	228.4	228.0	227.4

稀土配合物在紫外区吸收峰峰形对称且尖锐,说明这些配合物具有较大的排布对称性.与配体( $\lambda_{\max} = 229.9\text{nm}$ )相比,各配合物的最大吸收波长均出现幅度不大的兰移现象.导致兰移的原因可能是由于配合物形成后,减弱了羧基中C=O键的双键成分,增加了 $\pi-\pi^*$ 能量间隔,使配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带向短波方向移动.这也证明RE-O键的形成.

## 2.3 配合物的核磁共振谱

$\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物与配体 $\alpha$ -甲基丙烯酸的NMR谱见图1,实验测得的化学位移值( $\delta$ )列于表3.数据表明,在NMR谱中配体HL弱场的质子峰( $\delta\text{-OH}$ )在配合物中消失了,这是羧酸与稀土离子配位的重要证据. $\alpha$ -, $\beta$ -位上质子的化学位移均发生变化, $\beta$ -位都向高场移动,这可能是由于配体与金属生成配位键,使配体的电子向金属转移所致.与丙烯酸稀土配合物NMR谱不同的是, $\beta$ -位两个质子的各向异性并没有减弱或消失<sup>[2]</sup>,反而进一步增大.此现象同样出现在配合物 $[\text{REL}_3(\text{phen})]$ 中<sup>[6]</sup>.这可能是配体配位后,C=C双键的反磁各向异性减弱, $\alpha$ -位的甲基对两个质子影响的结果.

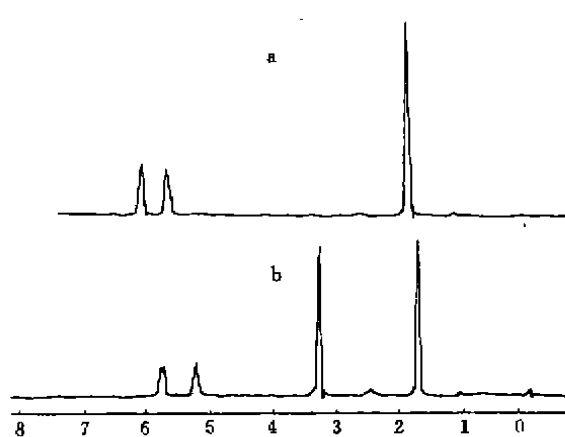


图1  $\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物与配体 $\alpha$ -甲基丙烯酸的 $^1\text{H}$  NMR

表3 配合物 $^1\text{H}$  NMR 的化学位移(ppm)

配合物	$\delta_{\text{Ha}}$	$\delta_{\text{Hb}}$	$\delta_{\text{-CH}_3}$	$\delta_{\text{-COOH}}$
HL	5.66	6.05	1.86	12.0
$\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.28	5.79	1.78	
$\text{SmL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.37	6.05	1.94	
$\text{YL}_3$	5.34	5.88	1.78	

## 2.4 配合物的红外光谱

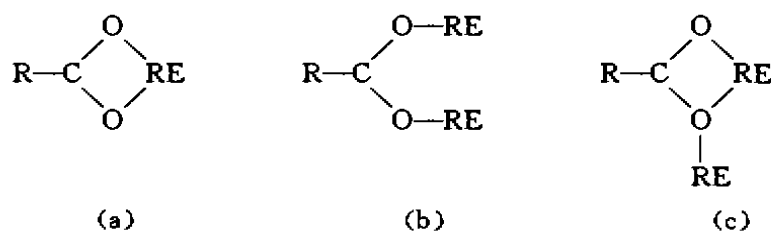
表4列出了 $\alpha$ -甲基丙烯酸的配合物及其钠盐的红外光谱及指证.从La到Yb(包括Y)配合物的IR谱图基本相似.与配体相比, $\nu_{\text{C=O}} = 1715\text{cm}^{-1}$ 峰消失; $\nu_{\text{C=C}}$ 振动频率由 $1650$ 移至 $1657\text{cm}^{-1}$ 左右,在 $1421-1436\text{cm}^{-1}$ 范围内出现OCO对称伸缩振动峰及 $1532-1546\text{cm}^{-1}$ 范围内出现OCO反对称伸缩振动峰,在 $660\text{cm}^{-1}$ 附近出现O-C-O弯曲和变形

振动峰;在 $400-413\text{cm}^{-1}$ 处出现 RE-O 键峰. IR 谱图的这些变化,均证实了稀土配合物的形成. 在 La 到 Tb 配合物的 IR 谱图中, $3450\text{cm}^{-1}$ 处产生强而宽的吸收峰意味着配位水的存在,这与元素分析结果一致.

表4 配体和配合物的某些 IR 光谱( $\text{cm}^{-1}$ )

配合物	IR data						
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO})}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO})}$	$\Delta\nu_{\text{COO}}$	$\nu_{(\text{COO bend})}$	$\nu_{\text{HOH}}$	$\nu_{\text{REO}}$
HL	1650						
NaL	1656	1424	1570	146	659	3500	
$\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1659	1430	1545	115	660	3440	400
$\text{CeL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1656	1424	1540	116	659	3435	400
$\text{PrL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1657	1421	1532	111	657	3445	400
$\text{NdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1657	1428	1546	118	660	3440	400
$\text{SmL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1654	1427	1543	111	658	3445	402
$\text{EuL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1658	1430	1541	111	660	3450	402
$\text{GdL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1657	1428	1542	114	660	3445	413
$\text{TbL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1654	1430	1538	108	664	3450	412
$\text{DyL}_3$	1657	1436	1540	104	660		412
$\text{HoL}_3$	1655	1428	1540	112	662		412
$\text{ErL}_3$	1654	1429	1540	111	660		412
$\text{TmL}_3$	1654	1430	1540	112	664		412
$\text{YbL}_3$	1656	1430	1540	112	663		411
$\text{YLL}_3$	1658	1429	1540	111	660		412

羧酸根离子对金属离子的配位方式和类型与 IR 光谱中羧基伸缩频率( $\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}$ )的移动方向及对称和反对称伸缩振动频率的差值  $\Delta\nu$  有着密切关系<sup>[7,8]</sup>. 配合物与其相应的钠盐对照,  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$  向低频方向移动, 而  $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$  略向高频方向移动;  $\Delta\nu$  为  $104-118\text{cm}^{-1}$ , 远小于钠盐的  $\Delta\nu$  ( $146\text{cm}^{-1}$ ), 可认为 RE-O 键主要为离子键特征; 并且, 羧基都采用双齿配位形式<sup>[9]</sup>. 按文献报道<sup>[10]</sup>, 羧基与金属离子双齿配位的形式主要有以下三种:



典型的桥式配位(b)和螯合配位(a), 其  $\Delta\nu$  分别为  $140$  和  $80\text{cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>. 本系列配合物的 IR 谱结果表明, 羧基采取非单一形式的双齿配位, 在  $\sim 1430\text{cm}^{-1}$  的肩峰和  $\sim 1540\text{cm}^{-1}$  的宽峰支持了以上观点. 根据已测定的  $[\text{LaL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  晶体结构<sup>[12]</sup>, 羧基同时以(a), (b)和(c)的形式与  $\text{La}^{3+}$  离子配位, 形成无限链状聚合物(图2), IR 结果分析与实测晶体结构一致.

根据 IR、元素分析、紫外吸收光谱、NMR 的结果, 整个系列配合物存在几种不同的结构形式. Ce、Pr 和 Nd 配合物的光谱和元素分析结果与 La 配合物的情况相似, 同晶结构的可能性最大; 而含一个水的中稀土配合物(Sm-Tb)和无水的重稀土配合物(Dy-Yb 包括 Y)的结构有待确定. 但这些配合物红外光谱中的  $\Delta\nu$  并无明显变化, 表明中心离子

$RE^{3+}$  与羧基仍以双齿配位形式存在, 但不能确定其配位模式.

### 参 考 文 献

- 1 丁建平, 杨燕生. 无机化学学报, 1991; 7(4): 196
- 2 高忆慈, 史启桢等. 高等学校化学学报, 1986; 7(4): 292
- 3 吴集贵, 曾正志等. 应用化学, 1987; 4(2): 77
- 4 杨燕生. 中山大学学报, 1986; (2): 12
- 5 Krishnamurthy V N. Less Common Metal, 1967; 13: 263
- 6 Lu Wei-min, Shao Zhong-ping, et al. J Coord Chem, submitted.
- 7 Janowski A and Lewondowski W. J Inorg Nucl Chem, 1980; 42(4): 561
- 8 杨燕生. 中国稀土, 1983; 1: 9
- 9 Manhas B S and Trikha A K. J Indian Chem Soc, 1982; 2: 315
- 10 Deacon G B and Phillips R J. Coord Chem Rev, 1980; 33: 227
- 11 Kazuo Nakamoto Infrared and Raman Compound, New York, John Wiley and Sons, Inc, 1970; 222
- 12 Lu Wei-min, Hu Jin-bo, Dong Nan, et al. Acta Cryst, 1995; C51: 1568

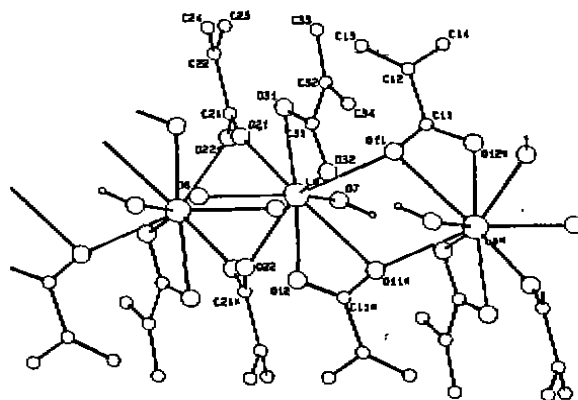


图2  $[LaL_3 \cdot 2H_2O]$  的分子结构

## Synthesis and Characterization of The Complexes of Rare Earth With $\alpha$ -Methylacrylic Acid

Lu Weimin Shao Zhongping Chen Weiguo Hu Jinbo Luo Xiaoyang Dong Nan  
(Department of Chemistry of Hangzhou University, Hangzhou 310028)

### Abstract

In this paper, fourteen complexes of  $REL_3 \cdot nH_2O$  ( $HL = H_2C = C(CH_3)COOH$ ) were synthesized and characterized. According to the composition determined by chemical analysis, the complexes were defined into three types:  $REL_3 \cdot 2H_2O$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd$ ),  $REL_3 \cdot H_2O$  ( $RE = Sm, Eu, Gd, Tb$ , and  $REL_3$  ( $RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$ ). The experimental data obtained from spectroscopic studies of IR, UV and H NMR provided powerful evidence for the synthesis of new complexes. Their properties and structures have been discussed as well.

**Key words:** lanthanide;  $\alpha$ -methylacrylic acid; complex