



分子科学视域下的 化学前沿问题研究

《天水师范学院60周年校庆文库》编委会 | 编

光明日报出版社



分子科学视域下的 化学前沿问题研究

《天水师范学院60周年校庆文库》编委会 | 编

天水师范学院内部使用

光明日报出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分子科学视域下的化学前沿问题研究 / 《天水师范学院
学院 60 周年校庆文库》编委会编. -- 北京: 光明日报出
版社, 2019. 9

ISBN 978 - 7 - 5194 - 5507 - 1

I. ①分… II. ①天… III. ①化学工程—研究 IV.

①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 189342 号

分子科学视域下的化学前沿问题研究

FENZI KEXUE SHIYU XIA DE HUAXUE QIANYAN WENTI YANJIU

编 者:《天水师范学院 60 周年校庆文库》编委会

责任编辑:郭玫君

责任校对:赵鸣鸣

封面设计:中联学林

责任印制:曹 诤

出版发行:光明日报出版社

地 址:北京市西城区永安路 106 号, 100050

电 话:010-67078251 (咨询), 63131930 (邮购)

传 真:010-67078227, 67078255

网 址: <http://book.gmw.cn>

E - mail: guomeijun@gmw.cn

法律顾问:北京德恒律师事务所龚柳方律师

印 刷:三河市华东印刷有限公司

装 订:三河市华东印刷有限公司

本书如有破损、缺页、装订错误, 请与本社联系调换, 电话: 010-67019571

开 本: 170mm × 240mm

字 数: 238 千字

印 张: 19

版 次: 2019 年 9 月第 1 版

印 次: 2019 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978 - 7 - 5194 - 5507 - 1

定 价: 89.00 元

版权所有 翻印必究

《天水师范学院 60 周年校庆文库》

编委会

主 任：李正元 安 涛

副主任：师平安 汪聚应 王旭林 李 淳

汪咏国 安建平 王文东 崔亚军

马 超

委 员：王三福 王廷璞 王宏波 王贵禄

尤晓妮 牛永江 朱 杰 刘新文

李旭明 李艳红 杨 帆 杨秦生

张跟东 陈于柱 贾利珠 郭昭第

董 忠

编 务：刘 勍 汪玉峰 赵玉祥 施海燕

赵百祥 杨 婷 包文娟 吕婉灵

总 序

春秋代序,岁月倥偬,弦歌不断,薪火相传。不知不觉,天水师范学院就走过了它60年风雨发展的道路,迎来了它的甲子华诞。为了庆贺这一重要历史时刻的到来,学校以“守正·奋进”为主题,筹办了缤纷多样的庆祝活动,其中“学术华章”主题活动,就是希冀通过系列科研活动和学术成就的介绍,建构学校作为一个地方高校的公共学术形象,从一个特殊的渠道,对学校进行深层次也更具力度的宣传。

《天水师范学院60周年校庆文库》(以下简称《文库》)是“学术华章”主题活动的一个重要构成。《文库》共分9卷,分别为《现代性视域下的中国语言文学研究》《“一带一路”视域下的西北史地研究》《“一带一路”视域下的政治经济研究》《“一带一路”视域下的教师教育研究》《“一带一路”视域下的体育艺术研究》《生态文明视域下的生物学研究》《分子科学视域下的化学前沿问题研究》《现代科学思维视域下的数理问题研究》《新工科视域下的工程基础与应用研究》。每卷收录各自学科领域代表性科研骨干的代表性论文若干,集中体现了师院学术的传承和创新。编撰之目的,不仅在于生动展示每一学科60年来学术发展的历史和教学改革的面向,而且也在于具体梳理每一学科与时俱进的学脉传统和特色优势,从而体现传承学术传统,发扬学术精神,展示学科建设和科学研究的成就,砥砺后学奋进的良苦用心。

《文库》所选文章,自然不足以代表学校科研成绩的全部,近千名教职员工,60年孜孜以求,几代师院学人的学术心血,区区九卷书稿300多篇,个中内容,岂能一一尽显?但仅就目前所成文稿观视,师院数十

年科研的旧貌新颜、变化特色,也大体有了一个较为清晰的眉目。

首先,《文库》真实凸显了几十年天水师范学院学术发展的历史痕迹,为人们全面了解学校的发展提供了一种直观的印象。师院的发展,根基于一些基础老学科的实力,如中文、历史、数学、物理、生物等,所以翻阅《文库》文稿,可以看到这些学科及其专业辉煌的历史成绩。张鸿勋、雒江生、杨儒成、张德华……,一个一个闪光的名字,他们的努力,成就了天水师范学院科研的初始高峰。但是随着时代的发展和社会需求的变化,新的学科和专业不断增生,新的学术成果也便不断涌现,教育、政法、资环等新学院的创建自是不用特别说明,单是工程学科方面出现的信息工程、光电子工程、机械工程、土木工程等新学科日新月异的发展,就足以说明学校从一个单一的传统师范教育为特色的学校向一个兼及师范教育但逐日向高水平应用型大学过渡的生动历史。

其次,《文库》具体显示了不同历史阶段不同师院学人不同的学术追求。张鸿勋、雒江生一代人对于敦煌俗文学、对于《诗经》《尚书》等大学术对象的文献考订和文化阐释,显见了他们扎实的文献、文字和学术史基本功以及贯通古今、熔冶正反的大视野、大胸襟,而雍际春、郭昭第、呼丽萍、刘雁翔、王弋博等中青年学者,则紧扣地方经济社会发展做文章,彰显地域性学术的应用价值,于他人用力薄弱或不及处,或成就了一家之言,或把论文写在陇原大地,结出了累累果实,发挥了地方高校科学研究服务区域经济社会发展的功能。

再次,《文库》直观说明了不同学科特别是不同学人治学的不同特点。张鸿勋、雒江生等前辈学者,其所做的更多是个人学术,其长处是几十年如一日,埋首苦干,皓首穷经,将治学和修身融贯于一体,在学术的拓展之中同时也提升了自己的做人境界。但其不足之处则在于厕身僻地小校之内,单兵作战,若非有超人之志,持之以恒,广为求索,自是难以取得理想之成果。即以张、雒诸师为例,以其用心用力,原本当有远愈于今日之成绩和声名,但其诸多未竟之研究,因一人之逝或衰,往往成为绝学,思之令人不能不扼腕以叹。所幸他们之遗憾,后为国家科研大势和

学校科研政策所改变,经雍际春、呼丽萍等人之中介,至如今各学科纷纷之新锐,变单兵作战为团队攻坚,借助于梯队建设之良好机制运行,使一人之学成一众之学,前有所行,后有所随,断不因以人之故废以方向之学。

还有,《文库》形象展示了学校几十年科研变化和发展的趋势。从汉语到外语,变单兵作战为团队攻坚,在不断于学校内部挖掘潜力、建立梯队的同时,学校的一些科研骨干如邢永忠、王弋博、令维军、李艳红、陈于柱等,也融入了更大和更高一级的学科团队,从而不仅使个人的研究因之而不断升级,而且也带动学校的科研和国内甚至国际尖端研究初步接轨,让学校的声誉因之得以不断走向更远也更高更强的区域。

当然,前后贯通,整体比较,缺点和不足也是非常明显的,譬如科研实力的不均衡,个别学科长期的缺乏领军人物和突出的成绩;譬如和老一代学人相比,新一代学人人文情怀的式微等。本《文库》的编撰因此还有另外的一重意旨,那就是立此存照,在纵向和横向的多面比较之中,知古鉴今,知不足而后进,让更多的老师因之获得清晰的方向和内在的力量,通过自己积极而坚实的努力,为学校科研奉献更多的成果,在区域经济和周边社会的发展中提供更多的智慧,赢得更多的话语权和尊重。

六十年风云今复始,千万里长征又一步。谨祈《文库》的编撰和发行,能引起更多人对天水师范学院的关注和推助,让天水师范学院的发展能够不断取得新的辉煌。

是为序。

李正元 安涛

2019年8月26日

目 录

CONTENTS

双功能化合物—二氯荧光素二丙烯酸酯的合成与生物活性研究	
唐慧安 赵恺寅 王流芳 杨汝栋	1
稀土茜素黄 R 配合物的合成、表征及荧光性质	
唐慧安 赵恺寅 杨汝栋	6
流动注射电化学发光分析法测定煤灰中微量铀	
杨玲娟	10
三七素及其异构体的高效液相色谱检测	
杨玲娟 焦成瑾 高二全	15
SiH_4 与 Na、Mg 和 Be 等金属氢化物分子间反向氢键相互作用	
袁焜 左国防 刘艳芝 朱元成 刘新文	23
靶用钨粉的制备	
章德玉 雷新有 张建斌	37
用于溅射靶材的高纯钨粉的制备工艺研究	
章德玉 刘伟生	49
Study of Binary Complexes of Several Transition Metal Ions with	
D - Naproxen in Methanol—Water Medium by Potentiometry	
Y. C. ZHU X. N. DONG J. G. WU R. W. DENG	57
The Study of Binary and Ternary Complexes of Some Transition Metal	
Ions (II) Involving Vitamin B ₅ and Imidazole in Aqueous by	
Potentiometry	

YUAN – CHENG ZHU JI – GUI WU RU – WEN DENG	65
Electronic Structure of Gold Carbonyl Compounds RAuL ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{BO},$ $\text{Br}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{HCC}, \text{Mes}_3\text{P}, \text{SIDipp}; \text{L} = \text{CO}, \text{N}_2, \text{BO}$) and Origins of Aurophilic Interaction in the Clusters $[\text{RAuL}]_n$ ($n = 2 - 4$) : A Theoretical Study Zhi – Feng Li	75
Fabrication and Characterization of Tunable Wettability Surface on Copper Substrate by Poly(ionic liquid) Modification via Surface – Initiated Nitroxide – Mediated Radical Polymerization Shijia Long Fei Wan Wu Yang Hao Guo Xiaoyan He Jie Ren Jinzhang Gao	99
An In – situ Surface Modification Route for Realizing the Synergetic Effect in $\text{P3HT} - \text{SnO}_2$ Composite Sensor and Strikingly Improving Its Sensing Performance Tianyu Zhao Xianwei Fu Xinhang Cui Gang Lian Yang Liu Side Song Kang Wang Qilong Wang Deliang Cui	115
A study on photo – induced intramolecular electron – transfer in fullerence – benzothiadiazole – triphenylamine using time – dependent density functional theory Huixue Li Sujuan Pan Xiaofeng Wang Zhifeng Li Huian Tang Renhui Zheng	132
Theoretical Study of the Phosphorescence Spectrum of Tris (2 – phenylpyridine) iridium Using the Displaced Harmonic Oscillator Model Xiao – Feng WANG Guo – Fang ZUO Zhi – Feng LI Hui – Xue LI	155
Basic photophysical analysis of a thermally activated delayed fluorescence copper(I) complex in solid state; theoreticalestimations from a polarizable continuum model(PCM) – tuned range – separated density functional approach	

Lingling Lv Kun Yuan	175
Theoretical studying of basic photophysical processes in a thermally activated delayed fluorescence copper(I) complex; Determination of reverse intersystem crossing and radiative rate constants	
Lingling Lv Kun Yuan	203
Three - Dimensional 3D Supramolecular Architectures with Co II Ions Assembled from Hydrogen Bonding and $\pi \cdots \pi$ Stacking Interactions; Crystal Structures and Antiferromagnetic Properties	
Chang - Dai Si	229
Dib Ligand - Dependent Zn II and Cd II Coordination Polymers from a Semirigid Tricarboxylate Acids; Topological Structures and Photoluminescence Property	
Chang - Dai Si	255
Corannulene - Fullerene C ₇₀ Noncovalent Interactions and Their Effect on the Behavior of Charge Transport and Optical Property	
Yan - Zhi Liu Kun Yuan Yuan - Cheng Zhu Ling - Ling Lv	269
后记	287

双功能化合物—二氯荧光素二丙烯酸酯的合成与生物活性研究

唐慧安 赵恺寅 王流芳 杨汝栋*

合成了化合物二氯荧光素二丙烯酸酯(I),用元素分析、IR、¹HNMR、UV、荧光光谱对之进行了表征。测试了(I)对小鼠白血病 L₁₂₁₀ 细胞生长曲线的影响和对人体胃腺癌 SGC-7901 的抗肿瘤活性。结果表明:对体外培养肿瘤细胞 L₁₂₁₀ 有很强的瞬时杀伤作用(在 $\rho(I) = 0.1 \mu\text{g/mL}$ 时,24h 的杀死率几乎为 100%);对人体胃腺癌 SGC-7901 有很强的细胞增殖的抑制作用(在 $\rho(I) = 0.1 \mu\text{g/mL}$ 时,克隆数约为 $3\% \pm 1.1$,集落形成率 = 0.15%,存活率 = 0.4%。研究表明(I)是有希望的脂溶性、带荧光的抗肿瘤药化学化合物。之后,用其对蚕豆细胞进行染色。研究发现:其可用于蚕豆细胞生活力的检测,鉴定蚕豆花粉细胞的生活力和生活状态。

1871 年 Baeyer 合成了荧光素,有关荧光素衍生物在生物学和医学上的应用已有一些报道.他们主要用于生物细胞染色。本文合成了二氯荧光素二丙烯酸酯,用元素分析,核磁共振,红外、紫外光谱、荧光光谱对它进行了表征;之后,研究了它对小鼠白血病 L₁₂₁₀ 细胞生长曲线的影响和对人体胃腺癌 SGC-7901 的抗肿瘤活性,发现它对体外培养肿瘤细胞 L₁₂₁₀ 有很强的瞬时杀伤作用;对人体胃腺癌(SGC-7901)细胞增殖有很强的抑制作用。研究还发现其可用于对蚕豆细胞生活力的检测,鉴定蚕豆花粉细胞的生活力和生活状态。

1 实验

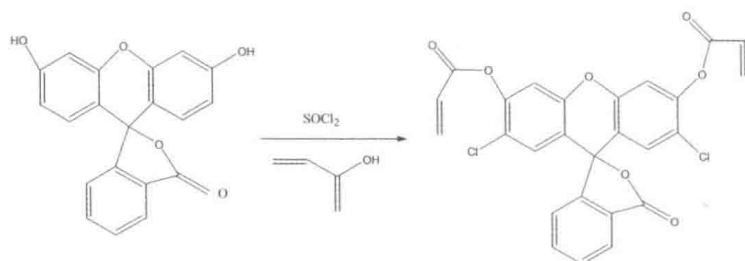
1.1. 试剂与仪器

荧光素(上海医药化工试剂采购供应站 A.R)、丙烯酸(A.R)、氯化亚砷(A.

* 作者简介:唐慧安(1963—),甘肃天水人,理学博士,天水师范学院化工学院教授,主要研究肿瘤成像剂、功能配合物与固体废弃物利用。

R). 元素分析用意大利 1106 型元素分析仪测定, 红外光谱用 NICOLET FT-IR 170SX 型仪器 (KBr 压片) 测定, ^1H NMR 用 FT-Ac 80 型核磁共振仪测定. 熔点用 KOFLER 熔点仪测得 (温度计未校正)。

1.2. 合成反应



(I)

1.3. 标题化合物的合成 在 500mL 三口瓶中, 加入 100mL 新蒸的丙烯酸, N_2 保护下, 慢慢滴加 120mL 氯化亚砷, 同时微热, 控制至有气泡从液体中缓慢逸出, 滴完氯化亚砷后, 继续反应 30min, 得亮黄色液体 A. 而后于 500mL 三口瓶中加入 25g 荧光素和 140mL N,N-二甲基甲酰胺, 放入冰水中冷却, 在 N_2 保护和电磁搅拌下, 慢慢滴加 180mL A 的溶液, 使反应体系温度不超过 2°C . 反应 6h 后, 体系静置 20min, 溶液呈褐色, 过滤得褐色油状物, 在剧烈搅拌下将混合物倒入冷蒸馏水中后, 放入冰箱中冷却. 72h 后, 有颗粒状沉淀析出, 过滤, 用蒸馏水洗涤沉淀三次, 得到黄色略带红色的颗粒状产物, 置真空干燥器中干燥得粗产品.

称取 29g 粗产品, 用 $V(\text{丙酮}): V(\text{H}_2\text{O}) = 8:5$ 的溶液溶解, 加入活性炭, 三次重结晶后, 得白色略带黄色片状二氯荧光素二丙烯酸酯 (I) 4.2g, 产率 13%, $m.p = 148 \sim 149^\circ\text{C}$. 该化合物略溶于水, 可溶于丙酮。

1.4 I 对体外培养肿瘤细胞杀伤作用的研究

以苯甲醇 (A.R) 为溶剂, 将 I 配成质量浓度为 $100\mu\text{g/mL}$, $10\mu\text{g/mL}$, $1\mu\text{g/mL}$, $0.1\mu\text{g/mL}$ 的溶液备用. 为研究 I 对体外培养肿瘤细胞瞬时杀伤及增殖抑制作用, 用以下两个指标:

1.4.1 不同质量浓度药物对小鼠白血病 L_{1210} 细胞生长曲线的影响

L_{1210} 细胞由中科院上海药物研究所提供. 用含 $w(\text{小牛血清}) = 10\%$ 的 RPMI1640 培养液, 内加 100 单位/mL 青霉素和链霉素. 实验采用微孔板法. 结果见图 1。

细胞数(万/mL)

Cell number(10^5 /mL)

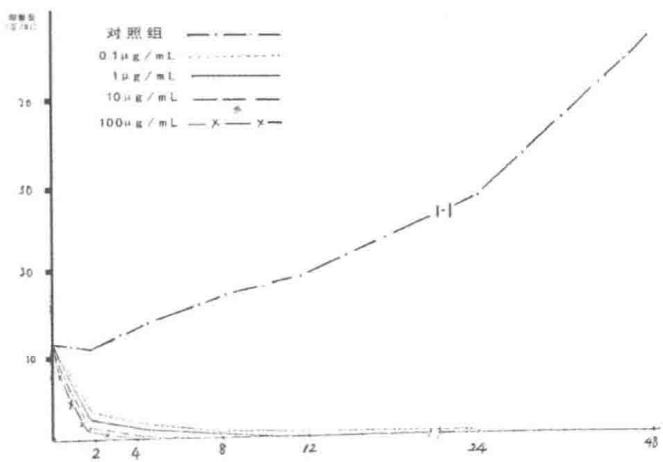


图1 标题化合物对 L₁₂₁₀ 细胞生长曲线的影响

1.4.2 不同质量浓度药物对人体胃腺癌(SGC-7901)细胞增殖的影响

人体胃腺癌(SGC-7901)细胞由中科院上海药物研究所提供。用含 w(小牛血清) = 10% 的 RPMI1640 培养液,内加 100 单位/mL 青霉素和链霉素。细胞常规接种于 150mL 培养瓶,在接种的第三天,细胞生长进入指数生长期时,各瓶(内含培养液 3mL)分别加入质量浓度为 100 μ g/mL、10 μ g/mL、1 μ g/mL、0.1 μ g/mL 的标题化合物 30 mL,对照组 加等量苯甲醇。37 $^{\circ}$ C, w(CO₂) = 5% 培养 2h,取出分别用 w(胰酶) = 0.25% 加 w(EDTA) = 0.02% 等量混合液消化,计数活细胞,再接种 60mm 培养皿内,每个培养皿置 w(CO₂) = 5% 培养箱内培养,12d 后取出,固定 Giemsa 单色,解剖镜下计克隆数(每 50 个细胞为一个克隆)集落形成率即形成的集落数在接种细胞中所占的百分率。存活率按下列公式计算:给药组集落形成率/对照组集落形成率 * 100%。测试所得结果见表 1。

表1 抗肿瘤活性测试结果

组别	克隆数	集落形成率/%	存活率/%
对照组	808.7 $\pm$ 79.1	40.4	100
100 μ g/mL	0 $\pm$ 0	0	0
10 μ g/mL	0 $\pm$ 0	0	0
1 μ g/mL	0 $\pm$ 0	0	0
0.1 μ g/mL	3 $\pm$ 1.1	0.15	0.4

1.5 标题化合物对蚕豆花粉细胞活性选择性检测研究

以蚕豆花粉为原料,使用 OPTON 大型万能显微镜观察了标题化合物和荧光素母体对蚕豆细胞的染色。结果表明具有羟基基团的荧光素不能使蚕豆花粉染色,而标题化合物与蚕豆花粉细胞反应后,丰满成熟的花粉细胞呈现极强的荧光,生活力较弱的幼小花粉细胞或败育细胞则难以被染色,荧光极弱或不呈现荧光,据此得出结论,可用标题化合物鉴定蚕豆花粉细胞的生活力和生活状态。

2. 讨论

标题化合物元素分析结果为:理论值(实验值) $w(C) = 61.30\%$ (61.56%); $w(H) = 2.75\%$ (2.43%); $W(Cl) = 13.95\%$ (13.68%)。这和标题化合物组成一致。IR: 荧光素与标题化合物(KBr 压片)红外光谱特征频率(cm^{-1})为:荧光素($C=O$, 1597); 伸缩振动 $C=C$ (苯环): $1466, 1431$; 伸缩振动 $C-O$, 1210 ; 标题化合物($C=O$: $1764, 1611$); 伸缩振动 $C=C$ (苯环): $1496, 1423$; 伸缩振动 $C-O$: $1223, 1227$; $C-Cl$: 760 。可以看出,标题化合物与荧光素红外光谱明显不同,前者在 1764cm^{-1} 和 1611cm^{-1} 处有两类 $C=O$ 的强伸缩振动吸收峰,而后者仅于 1597cm^{-1} 处有一个 $C=O$ 吸收峰,表明标题化合物中酯基的形成;前者在 760cm^{-1} 处新出现的吸收峰,归属为 $C-Cl$ 振动吸收峰,表明标题化合物中 $C-Cl$ 形成。 $^1\text{HNMR}$ (氘代丙酮): $\delta 6.9(4\text{H}, \text{H}_a, \text{丙烯基})$, $\delta 6.5(2\text{H}, \text{H}_b, \text{丙烯基})$, $\delta 7.3-8.9(8\text{H}, \text{H}-1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,)$ 。UV: (CH_3OH , nm), $230, 283$ 。这和标题化合物结构一致。荧光光谱: $\text{Ex}(320)$, $\text{Em}[402.5, 530(\text{s})]$, 表明标题化合物为一荧光物质。综上述,元素分析、IR、 $^1\text{HNMR}$ 、UV 确证了标题化合物的生成。本来我们欲合成荧光素二丙烯酸酯,结果得到非预期产物二氯荧光素二丙烯酸酯,参考文献^[1,2]我们认为其生成的可能的反应机理为图 2 所示。

从测试结果和溶解性可以看出:标题化合物为一脂溶性荧光物质;从图 1 实验和表 1 可以看出,它对体外培养肿瘤细胞(人体及动物细胞)无论瞬时杀伤还是增殖抑制均有较强作用。且与浓度有依赖关系;它对体外培养肿瘤细胞的杀伤有一定的时效关系,但以短间接接触的杀伤作用更为显著。是有希望的抗肿瘤药化学化合物;它与蚕豆花粉细胞反应后,丰满成熟的花粉细胞呈现极强的荧光,生活力较弱的幼小花粉细胞或败育细胞则难以被染色,荧光极弱或不呈现荧光。因此,可用它鉴定蚕豆花粉细胞的生活力和生活状态。显然,(I)是一多用途化合物。其作用机理正在研究中。

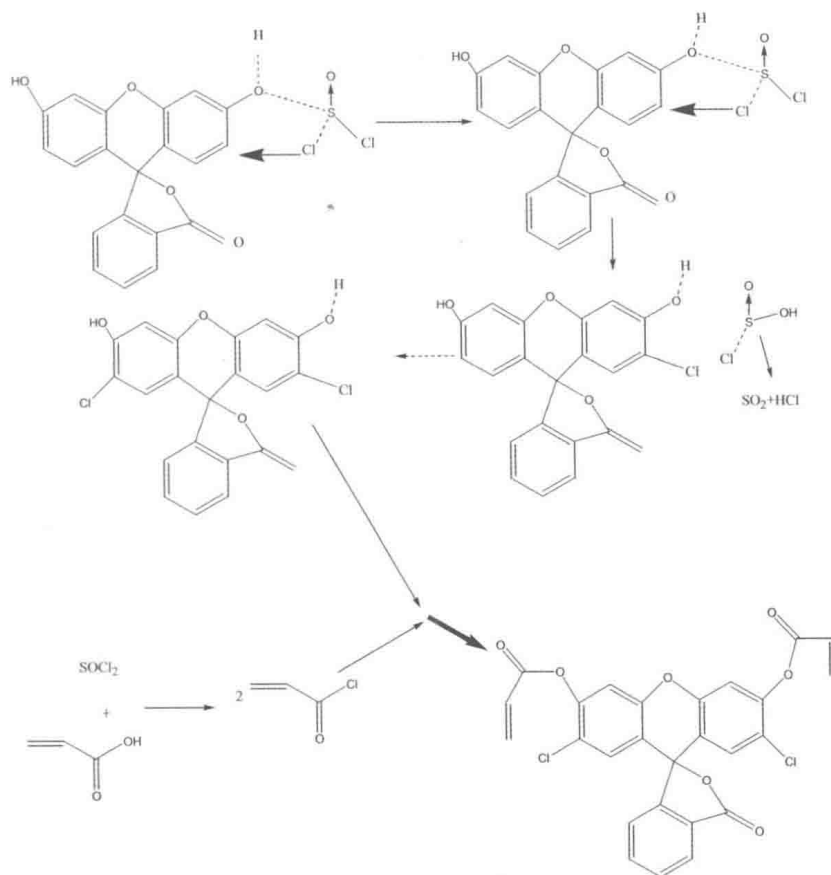


图 2 反应机理

参考文献

- [1] 王葆仁. 有机合成: 下[M]. 北京: 科学出版社, 1965: 472-473.
- [2] 邢其毅. 有机化学: 下[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 1087.

(本文来自 2003 年第 3 期《化学研究与应用》)

稀土茜素黄 R 配合物的合成、表征及荧光性质

唐慧安 赵恺寅 杨汝栋*

本文合成了 4 种茜素黄 R 稀土配合物,通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱的分析,确定它们的组成为: $\text{Na} [\text{REL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{NaHL} = \text{茜素黄 R}$)。红外光谱表明:配体以羧基的氧与稀土离子单齿配位;配体的酚羟基离解,脱去质子后羟基氧与稀土离子配位。亦为紫外光谱所确证, $\text{Na} [\text{Eu L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的强红色荧光分属于 Eu 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁。

稀土作为功能材料一直是非常活跃的研究领域,而稀土配合物有其独特的性能已引起人们越来越广泛的关注。稀土羧酸配合物是一类独特性能的发光材料,本文合成稀土

茜素黄 R 羧酸配合物,对其组成和性质进行了分析和表征,研究了 Eu^{3+} 的荧光性质。

1 试剂和仪器

氯化稀土由 99.9% 稀土氧化物(上海跃龙有色金属公司生产)溶于盐酸制得。茜素黄 R(化学纯),其它试剂均为分析纯。主要仪器有 1106 型元素分析仪(美国),Nicolet-170SX 红外光谱仪、FT-80A 型核磁共振仪(美国),LCT-2 型差热天平(动态空气)(北京分析仪器厂)。

1.2 配合物的合成

按 2:1 摩尔比分别称取配体和稀土氯化物,将配体和配合物分别溶于水中,然后同时滴加配体和稀土氯化物的水溶液于盛有 50ml $\text{HAc} - \text{NaAc}$ ($\text{pH} = 5.4 \sim 6.0$) 缓冲溶液的 250ml 三口瓶中,保持温度在 60°C 左右,加热、搅拌 10h,开始有棕

* 作者简介:唐慧安(1963—),甘肃天水人,理学博士,天水师范学院化工学院教授,主要研究肿瘤成像剂、功能配合物与固体废弃物利用。

黄色沉淀出现,继续搅拌 10h,静置,陈化 15h;抽滤,先用蒸馏水洗涤沉淀 4 次,再用乙醇洗 3 次,于 80℃ 红外灯下稍烘,放入盛有 P_4O_{10} 的真空干燥器中干燥 36h。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和性质 *

稀土含量测定:用 1: 1 = HNO_3 : $HClO_4$ 的酸分解配合物,EDTA 容量法测定;原子吸收光谱测定表明配合物中含有 Na、C、H、N 含量用 1106 型元素分析仪测定;元素分析见表 1,由表 1 知:该系列配合物组成为: $Na[REL_2] \cdot 2H_2O$ (NaHL 为配体)。配合物可溶于二甲亚砜、四氢呋喃、丙酮;略溶于甲醇、乙醇;不溶于 H_2O , CCl_4 , 乙醚等溶剂。

表 1 配合物元素分析。实测值(计算值)

配合物	RE	C	H	N
$NaSmL_2 \cdot 2H_2O$	19.05(19.29)	40.25(40.04)	2.33(2.33)	10.80(10.78)
$NaEuL_2 \cdot 2H_2O$	19.57(19.45)	39.70(39.96)	2.35(2.32)	10.42(10.76)
$NaTbL_2 \cdot 2H_2O$	20.14(20.16)	39.25(39.61)	2.18(2.30)	10.19(10.66)
$NaYL_2 \cdot 2H_2O$	12.58(12.38)	43.81(43.47)	2.64(2.53)	11.81(11.70)

2.2 配合物的红外光谱

以美国 170SX 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片)在 $220 \sim 4000cm^{-1}$ 范围内,测定了茜素黄 R 稀土配合物的 IR 谱(列于表 2);从它们的红外光谱可以看出:它们的吸收峰比较相似,说明它们的结构基本相似;配合物与配体有明显区别:(1) 配体在 $3412cm^{-1}$ 处有一宽吸收峰,此为酚羟基吸收峰,该羟基的 δ_{O-H} 在 $1289cm^{-1}$ 处有一吸收峰,后者在配合物中消失,表明在形成配合物时,配体的酚羟基离解脱去质子后羟基氧与稀土离子成键^[1];配体的酚羟基的 ν_{C-O} 在 $1235cm^{-1}$ 处出现的吸收峰,形成配合物后在配合物中则移至 $1256 \sim 1259cm^{-1}$ 之间,向高波数移动了 $24 \sim 21cm^{-1}$,证实了其脱去质子与稀土离子成键^[2]。(2) 配合物在 $3418 \sim 3435cm^{-1}$ 处出现。的一强而宽的吸收峰,表明配合物中含 H_2O ;在 $575 \sim 581cm^{-1}$ 之间出现的新峰为配位 H_2O 的面外摇摆振动吸收峰,说明该 H_2O 为配位 H_2O ^[7]。(3) 配体的 $\nu_{C=O}$ 峰在 $1650cm^{-1}$ 处出现,形成配合物后 $\nu_{C=O}$ 降至 $1601 \sim 1626cm^{-1}$ 之间,低波数移动了 $28 \sim 53cm^{-1}$,这说明羧基的氧与稀土离子之间成键,且形成的键有一定的共价性质;配合物 $\nu(COO^-)$ 和 $\nu_{as}(COO^-)$ 的差 $\Delta\nu = 170 \sim 167cm^{-1}$,表明羧基与稀土离子成键,且为单齿配位^[3]。(4) 配合物在 $415 \sim 435cm^{-1}$ 之间出现的新吸收峰可归属为 RE-O 键的伸缩振动^[3],这与前述分析结