

三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}(30^\circ\text{C})$ 的相平衡研究及 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成和表征

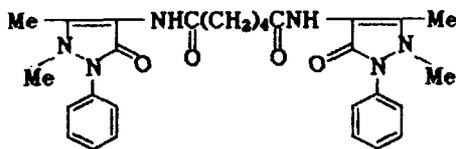
崔斌* 唐宗薰 梁宏斌 郭志箴 陈开勋

(西北大学化学系 西安 710069)

摘要 在 30°C 时采用等温溶度法研究了三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ (BAPHDCA , N, N' -二安替比林-1,6-己二酰胺) 的相平衡, 绘制了体系的溶度图及饱和溶液的折光指数-组成图, 发现并制备了未见文献报道的固液异组成三元化合物 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 通过化学分析、元素分析、IR 光谱、TG-DTG 及 X 射线粉末衍射分析等对其进行了物理化学表征.

关键词 N, N' -二安替比林-1,6-己二酰胺, 相平衡, 三元体系, 高氯酸镧

1913 年 Kolb^[1] 首次合成了安替比林(AP) 的稀土硝酸盐化合物之后, 人们相继对 AP 及其 4 位取代衍生物与各种稀土盐之间的化学行为进行了广泛的研究. 为了进一步研究安替比林类衍生物与稀土盐形成双核或多核化合物的可能性, 作者设计并合成了具有多齿配位能力的新型配体 N, N' -二安替比林-1,6-己二酰胺(BAPHDCA)^[2], 其结构式如下:



本文报道用溶解度等温法^[3,4]研究 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的相平衡, 以确定全浓度范围内 BAPHDCA 与稀土盐作用的可能性.

1 实验

1.1 试剂与仪器

BAPHDCA 系自合成^[2], 用 N, N' -二甲基甲酰胺(DMF)两次重结晶得到, m. p. $310.7 \sim 311.3^\circ\text{C}$. $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 是将一定量的 La_2O_3 (上海跃龙化工厂, 99.99%) 加到稍过量的 1:1 高氯酸中, 在水浴上蒸发浓缩, 冷却结晶, 抽滤得到的晶体用蒸馏水重结晶后放在干燥器中干燥, 产品经分析符合组成.

2400 型元素分析仪(P. E. 公司), 岛津 440 型红外光谱仪, 热重分析仪(P. E. 公司), WZS-型折光仪(上海光学仪器厂), 7520 型紫外可见分光光度计(上海分析仪器厂); 恒温槽(温度

* 男, 29 岁, 硕士, 讲师

收稿日期: 1996-07-29

波动小于 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$).

1.2 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成

根据对体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ (30°C) 的相平衡研究结果确定制备条件. 将 2.91g (约 0.005mol) $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 2.58g (约 0.005mol) BAPHDCA 和 1.37mL 蒸馏水熔封于聚乙烯安瓿瓶, 置恒温槽搅拌平衡七周后滤出固体, 用滤纸压干, 置于空气中干燥 24h 得 3.4g 白色粉状产品, 组成分析见 2.2.1 节. 以苯作为排出液, 用排量法测得 15°C 时的密度为 $1.603\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1.3 分析方法

用 EDTA 容量法滴定 La^{3+} 以确定 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 的含量. 由于 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液在 BAPHDCA 的最大吸收波长处 (259.4nm) 几乎无吸收和 BAPHDCA 与 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 所生成的三元化合物为固液异组成化合物以及 BAPHDCA 在水中的溶解度很小, 因而 BAPHDCA 的含量用重量法加紫外分析法确定, 即湿渣用足量沸水溶解, 冷却, 析出 BAPHDCA, 称重计量, 滤液中及液样中的 BAPHDCA 含量用紫外分析法确定, 湿渣中 BAPHDCA 含量为析出 BAPHDCA 的重量与滤液紫外结果之和.

1.4 实验方法

采用溶解度等温法研究 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ (30°C) 体系的相平衡. 按选定的物系点配样, 在恒温槽中进行搅拌, 定时取液样测定其折光指数和化学组成, 其值保持恒定即视平衡达到. 实验确定该体系在 40 天左右达到平衡, 一般都是在 45 天以后取样分析, 固相组成用 Scherinemakers 湿渣法确定, 并采用合成复体法和对固体进行化学分析、偏光显微镜镜检进行佐证^[5].

2 结果与讨论

2.1 三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ 在 30°C 时的相平衡研究

根据在 30°C 对三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡研究得到的溶度数据及饱和溶液的折光指数值 (见表 1) 绘制出的溶度图及饱和溶液的折光指数 - 组成图示于图 1. 从图可以看出:

(1) 体系溶度曲线和饱和溶液的折光指数曲线均由三支组成 (见图 1 的线段 ab, bc, cd), 分别与 BAPHDCA, 三元化合物 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 相对应.

(2) 在溶度图中, BAPHDCA 和 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的相区均较小, 因而与之相应的溶度曲线和折光指数曲线都很短.

(3) BAPHDCA 及三元化合物在水中的溶解度都很小, 致使溶解度曲线几乎与相图中 $\text{La} \cdot (\text{ClO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 边相重叠, 看不出溶度曲线的明显转折.

(4) 折光指数曲线仅有微小的转折, 无明显的斜率变化, 这是由于 BAPHDCA 及三元化合物的溶解度均很小, 溶液的折光指数值近似地随溶液中稀土高氯酸盐的含量而变化的缘故.

(5) 体系中生成的新物相 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为未见文献报道的在水溶液中为固液异组成溶解的化合物, 即化合物 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加水后发生分解, 生成相应的 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 和配体 BAPHDCA.

表 1 三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ 在 30°C 的溶解度和饱和溶液折光指数数据

编号	液相组成 (wt%)		湿固相组成 (wt%)		平衡固相	$\frac{\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \times 100\%}{\text{La}(\text{ClO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}}$	折光指数
	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	BAPHDCA	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	BAPHDCA			
1	0.00	0.38	—	—	BAPHDCA	0.00	1.3331
2	3.19	0.32	2.43	33.83	BAPHDCA	3.20	1.3358
3	5.53	0.44	4.82	19.45	BAPHDCA	5.55	1.3381
4	7.03	0.58	5.80	41.15	BAPHDCA + C	7.07	1.3405
5	7.03	0.58	12.83	26.44	BAPHDCA + C	7.07	1.3405
6	12.34	0.59	16.89	21.30	C	12.41	1.3462
7	18.08	0.50	21.27	22.72	C	18.18	1.3525
8	23.86	0.56	25.52	21.89	C	23.99	1.3597
9	35.12	0.53	32.99	20.83	C	35.31	1.3754
10	39.16	0.50	35.85	20.70	C	39.36	1.3820
11	47.14	0.58	42.01	18.86	C	47.42	1.3961
12	53.30	0.50	46.59	16.13	C	52.56	1.4062
13	55.58	0.43	50.40	12.06	C	55.82	1.4110
14	59.60	0.38	56.28	7.95	C	59.83	1.4207
15	65.86	0.36	59.09	12.53	C	66.10	1.4362
16	67.33	0.41	69.14	2.79	C+S	67.61	1.4412
17	67.33	0.41	69.74	1.52	C+S	67.61	1.4412
18	67.29	0.00	—	—	S	67.29	1.4394

C = $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (以下同).

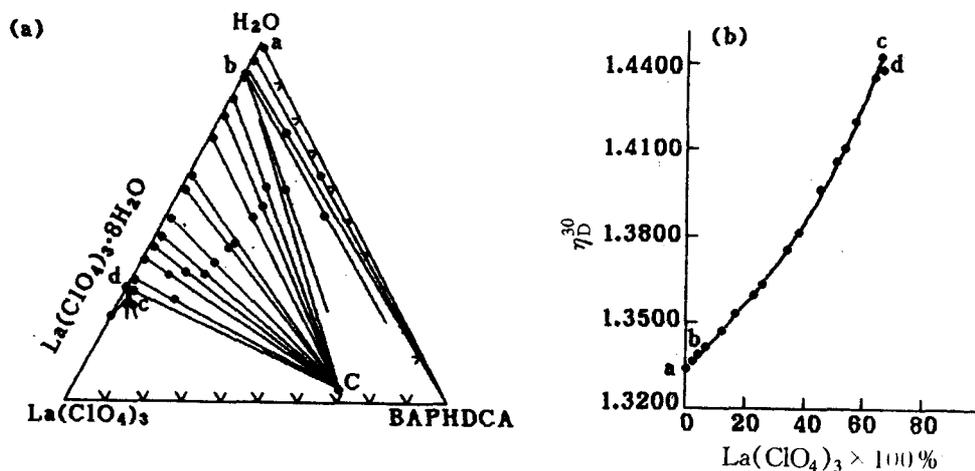


图 1 三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 - \text{BAPHDCA} - \text{H}_2\text{O}$ 在 30°C 时的溶解度图 (a) 和饱和溶液的折光指数 - 组成图 (b)

2.2 三元化合物的表征

2.2.1 组成分析 根据元素分析和化学分析结果可得三元化合物的组成为 $\text{La}(\text{C}_{28}\text{H}_{32} \cdot \text{N}_6\text{O}_4)_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [计算值: C, 43.60; H, 4.67; N, 10.90; $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, 28.35. 实测值: C, 43.89; H, 4.59; N, 10.30; $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, 28.40], 相对分子质量为 1542.5.

2.2.2 三元化合物的红外光谱分析 用 KBr 压片法得到了三元化合物 $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图, 其主要基团的振动吸收数据列于表 2 中.

表2 La(BAPHDCA)₂(ClO₄)₃·4H₂O(用C代表)的主要基团的振动吸收数据(cm⁻¹)

	H ₂ O 中羟基	仲酰胺 N—H	侧链羰基	环上羰基	叔胺 C—N	苯环骨架	单取代苯	游离的 ClO ₄ ⁻		
	ν _{OH}	ν _{N-H}	ν _{C=O}	ν _{C=O}	ν _{C-N}	ν _{C=C}	特征吸收	ν ₃	ν ₄	
BAPHDCA	—	3255	1688	1659	1302	1495 1516	702 771	—	—	
C	3450	3350	1650	1640	1350	1500 1538	702 771	1110	620	

三元化合物在 3450cm⁻¹处有一强而宽的羟基吸收峰,这与三元化合物中含水分子有关。在 1110cm⁻¹出现了 ClO₄⁻ 三重简并的 Cl—O 伸缩振动吸收(ν₃)和在 620cm⁻¹左右出现的 ClO₄⁻ 的振动吸收(ν₄),表明 ClO₄⁻ 没有参与同 La³⁺ 配位,而是以游离状态存在于晶格^[6,7]。

在三元化合物中,BAPHDCA 的环羰基和侧链羰基的吸收分别在 1640 和 1650cm⁻¹左右,较自由的 BAPHDCA 分别向低频方向移动 19cm⁻¹和 38cm⁻¹,有力的证明了 BAPHDCA 中的两种羰基氧与稀土离子都发生了配位作用。

2.2.3 三元化合物的热分析 图 2 示出 La·(BAPHDCA)₂(ClO₄)₃·4H₂O 在氩气保护下,以 5℃·min⁻¹的升温速率将三元化合物样品加热到 680℃时记录的 TG-DTG 曲线及其相应的热分析数据;样品在 800℃下通入氧气使其分解为最终产物的残余百分率为 12.74%。由图可见,在峰温 72.4℃有一个失水峰,在峰温 333.4℃有一步大的失重,在 800℃下通入氧气使其分解为最终产物 LaOCl,据此,我们初步拟合其可能的热分解机理为:

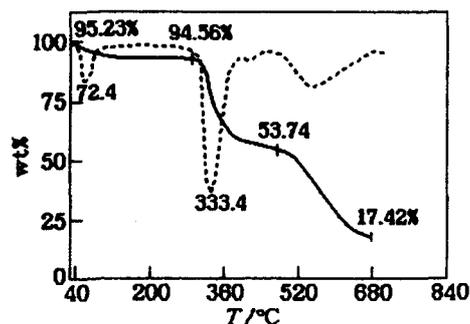
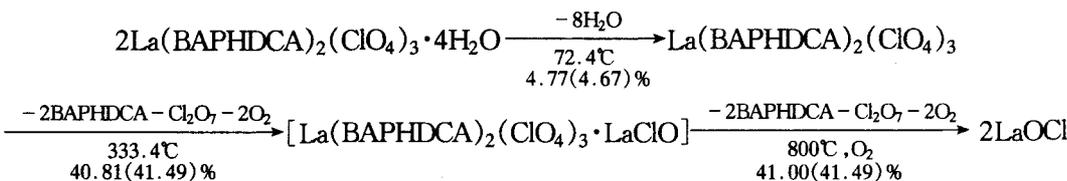


图2 La(BAPHDCA)₂(ClO₄)₃·4H₂O 的 TG-DTG 曲线



三元化合物的精细热分解过程较复杂,确切的机理还有待于更进一步研究。从 TG-DTG 曲线可以看出,失水温度较低,三元化合物中的水分子可能是结晶水而非配位水。

2.2.4 X 射线粉末衍射分析 使用 Cu 靶,在管压 40kV,管流 40mA 时对 BAPHDCA 及三元化合物进行了 X 射线粉末衍射测定,表 3 中列出了 BAPHDCA 及三元化合物的前八条强线

表3 BAPHDCA 及三元化合物 La(BAPHDCA)₂(ClO₄)₃·4H₂O 的 X 射线粉末衍射数据

	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
BAPHDCA	d(nm)	0.8874	0.4354	0.4672	0.6375	0.4259	0.4503	0.3537	0.5110
	I/I ₀	100	56	55	52	31	30	25	20
C	d(nm)	1.0274	0.7545	0.4215	0.4462	0.5007	0.4005	0.4081	0.4304
	τ/τ ₀	100	76	59	54	52	49	45	42

的参数,三元化合物谱图明显区别于 BAPHDCA 及相应盐的谱图,且也不是两者的混合物,再次证明了体系中形成的三元化合物为新物种.

3 结论

根据三元化合物的化学分析、元素分析、IR 光谱、TG-DTG 及 X 射线粉末衍射分析结果可见,BAPHDCA 与 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 形成的三元化合物是以前环羰基和侧链羰基四齿与稀土离子螯合配位,抗衡阴离子 ClO_4^- 以自由状态存在而处于配离子的外界,从热分析的结果还可以看出由相图中得到的三元化合物中的水分子是以结晶水的形式存在,三元化合物失水以后稳定性有所提高.

References

- 1 A. Klob, *Z. Anag. Chem.*, **1913**, 83, 143.
- 2 CHENG Kai-Xun, CUI Bin, TANG Zong-Xun, *Chemical Reagents*, **1996**, 18(1), 37(in Chinese).
- 3 WANG Zhi-Yin, Tang Zong-Xun, Guo Zhi-Zhen, *Acta Chimica Sinica*, **1994**, 52, 966(in Chinese).
- 4 Tang Zong-Xun, WANG Zhi-Yin, Guo Zhi-Zhen, *Acta Chimica Sinica*, **1995**, 53, 219(in Chinese).
- 5 XU Xing-ling, Tang Zong-Xun, Guo Zhi-Zhen, *Acta Chimica Sinica*, **1991**, 49, 768(in Chinese).
- 6 W. J. Geary, *Coord. Chem.*, **1971**, 781.
- 7 WANG Zhi-Yin, Tang Zong-Xun, CHENG Kai-Xun, *Chem. J. Universitis*, **1994**, 15(1), 14(in Chinese).

A Study on the Ternary System of $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ - BAPHDCA - H_2O at 30°C and the Preparation and Characterization of $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

CUI Bin* TANG Zong-Xun LIANG Hong-Bin
 GUO Zhi-Zhen CHEN Kai-Xun

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069)

Abstract Solubility and refractive indexes of the saturated solutions of the titled system at 30°C have been studied and the corresponding equilibrium diagram and refractive index diagram were constructed. Both solubility curves and refractive index curves of the system consist of three branches, corresponding to BAPHDCA, $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ respectively. $\text{La}(\text{BAPHDCA})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is a new compound. It was characterized by IR spectra, TG-DTG, X-ray powder diffraction, as well as chemical and elemental analyses.

Keywords phase equilibrium, ternary system, lanthanum perchloride, N, N' -bis(antipyrine-4'-yl)-hexanedicarboxamide