维普资讯 http://www.cqvip.com

94－98

第26卷 第1期 西北农业大学学报 Vol. 26 No. 1
1998年2月 Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalis Feb. 1998

21

稀土氯化物与咪唑配合物的合成、表征及抑菌作用

杨一心[1] 赵天成[2] 张泉珍[1] 贾敬肖[3] 薛岗林[1] 宋迪生[1]
(1 西北大学热化学研究室·2 化工系·西安 710069)
(3 陕西省动物研究所·西安 710032)

C614.33

摘 要 制备了3种稀土氯化物(La、Nd、Sm)与咪唑的配合物。用化学分析、元素分析确定其组成为$RE(Im)_2Cl_3 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2HCl \cdot nH_2O$(Im＝咪唑)。利用IR、UV、电导、X-射线衍射及TG-DTG、MDSC对配合物进行了表征，并用题示配合物对棉花黄萎病菌(*Verticillium dahliae* Kleb)和小麦赤霉病菌(*Fusarium graminearum*)进行了室内抑菌试验。

关键词 稀土、咪唑、配合物、抑菌作用
中图分类号 O614.335.

自从1963年首次制备出弱碱氮配体与稀土元素的配合物以来[1]，此方向的研究引起人们广泛关注，但有关咪唑与稀土盐配合物的研究很少[1~3]，镧系无机盐与咪唑配合物的合成尚未见报道。咪唑具有较强的抗炎功效，不少稀土元素对植物生长有促进作用，同时又具有一定抑菌效果[4,5]，制备稀土咪唑配合物，可望在促进植物生长、防治病虫害方面发挥一定作用。

1 材料和方法

1.1 试剂

稀土氯化物按文献[6]制备；咪唑分析纯，江苏太仓光耀试剂厂；其他试剂为分析纯。

1.2 配合物的制备

$RECl_3$与咪唑按化学计量比1∶6溶于体积分数为50%的甲醇水溶液中，用1∶1 HCl调节溶液pH＝5，50℃反应6 h，浓缩至适量体积，室温下置于浓H_2SO_4干燥器中，数日后析出规则矩形棱锥状晶体。

1.3 分析方法和仪器

1.3.1 *分析方法* 配合物中RE^{3+}用EDTA配位滴定法测定；Cl^-用佛尔哈德返滴定法测定；C、H、N用美国PE公司2400型元素分析仪测定。

1.3.2 *主要仪器* 日本岛津IR-440型红外光谱仪；美国PE公司LAMBDA 170 UV/VIS分光光度计；日本理学D/max-Ⅱc型X-衍射仪；PE公司DELTA系列TG7型热重分析仪；美国TA公司TA2100系列MDSC2910型调幅式差示扫描量热计；上海雷磁仪器厂DDS-11A型电导率仪。

收稿日期 1997-06-19
课题来源 国家自然科学基金和陕西省教委专项基金资助项目
作者简介 杨一心，女，1946年生，副研究员

维普资讯 http://www.cqvip.com

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析结果见表1. 由表1知，配合物的组成通式为 $RE(Im)_2Cl_3 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2HCl \cdot nH_2O$. 且配合物无确定熔点，其熔化过程伴随着分解。配合物易溶于水、甲醇，微溶于乙醇，难溶于丙酮、乙醚、苯和 CCl_4.

表1　配合物的元素分析结果　%

配合物	颜色	RE^{3+}	C	H	N	Cl^-
$LaCl_3 \cdot 2Im \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$	白	27.51 (27.43)	15.84 (15.70)	3.38 (3.16)	11.60 (11.36)	35.11 (35.01)
$NdCl_3 \cdot 2Im \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$	紫红	28.25 (28.18)	14.95 (15.24)	3.09 (3.12)	10.85 (11.14)	34.85 (34.65)
$SmCl_3 \cdot 2Im \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$	浅黄	30.18 (30.09)	15.40 (15.60)	2.94 (2.80)	11.14 (11.20)	35.81 (35.47)

注：括号内为计算值。

2.2 摩尔电导

25℃测定了浓度为 1×10^{-3} mol·L^{-1}的 $LaCl_3 \cdot 6H_2O$ 及3种配合物水溶液的摩尔电导。盐的摩尔电导值为332 S·cm^2·mol^{-1}，La、Nd、Sm 配合物分别为546、557、582 S·cm^2·mol^{-1}，是稀土盐摩尔电导值的5/3倍，这表明配合物中各离子均处于电离状态。

2.3 IR 光谱

咪唑及3种配合物的红外光谱如图1所示。形成配合物后，咪唑的许多吸收谱带消失，一些特征频率发生显著位移。咪唑在1 670 cm^{-1}附近的－C＝N－伸缩振动峰红移了42～45 cm^{-1}，表明咪唑环上三位N原子参与了配位。固态咪唑由于分子间氢键的存在，在2 400～3 300 cm^{-1}出现较宽范围的N－H吸收带，而在配合物中相对变窄到3 000～3 200 cm^{-1}，这种变化也表明了稀土离子与咪唑环上的N发生了配位及分子间的氢键有所减弱[2]。所有配合物在3 350～3 400 cm^{-1}附近的吸收峰说明配合物中水分子的存在。甲醇的吸收峰由于其他配体的吸收重迭，难以从红外图谱上确认。

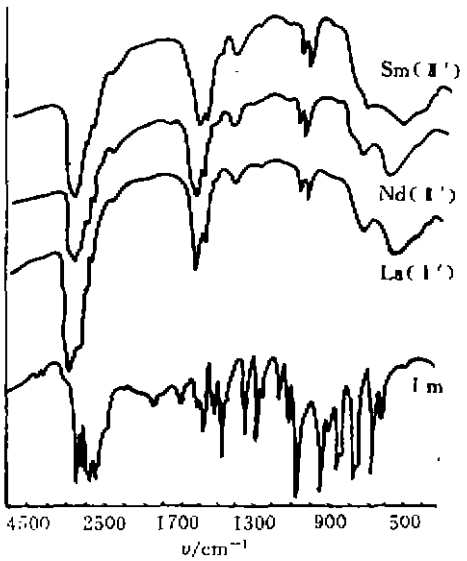

图1　配合物和Im的IR图谱

2.4 UV 光谱

在 1×10^{-4} mol·L^{-1}体积分数为50%的甲醇水溶液中，对配合物及配体进行了紫外测试。Im在205.8 nm有一极大吸收峰。同配体Im相比，配合物中Im的最大吸收波长(nm)La配、Nd配和Sm配分别为206.6、206.8和206.6，均发生红移，表明Im同稀土离

维普资讯 http://www.cqvip.com

子可能有作用。

2.5 X-粉晶衍射

表2为配合物及配体Im、稀土水合盐的X-粉晶衍射数据，从衍射角和衍射峰的相对强度对比看，配合物与稀土盐、Im有明显不同，是一类新化合物。

表2 配合物X-射线衍射数据

$LaCl_3 \cdot 3H_2O$[7]		Im		La配		Nd配		Sm配	
d(nm)	I/I_0	d(nm)	I/I_0	d(nm)	I/I_0	d(nm)	I/I_0	d(nm)	I/I_0
0.5933	85	0.6868	5	0.8125	100	0.8095	60	0.8037	77
0.3537	49	0.4802	4	0.7064	35	0.7020	100	0.6005	32
0.2970	22	0.4358	52	0.5870	46	0.5824	42	0.5847	75
0.2707	100	0.4271	100	0.5618	38	0.5604	33	0.5687	50
0.2464	54	0.3619	8	0.5323	73	0.5298	90	0.5590	34
0.2247	28	0.3464	60	0.4392	28	0.4375	42	0.4247	27
0.2002	51	0.3432	99	0.4051	84	0.4037	81	0.4063	100
0.1982	29	0.2904	33	0.3229	36	0.3211	99	0.2722	39

2.6 热分解过程

在O_2流量60 mL·min^{-1}、升温速率10℃·min^{-1}条件下测得3种配合物TG-DTG曲线，由TG曲线推测了它们的热分解过程[4]；又在N_2流量60 mL·min^{-1}、升温速率(℃·min^{-1})分别为15、10、7.5，测定了3种配合物的TG-DTG曲线，用Kissinger法[8]求得了3种配合物热分解失咪唑过程的表观活化能[4]。

为探讨热分解过程中可能出现的复杂或重叠状态转化，需提高灵敏度和分辨率对其进行分离，在N_2流量50 mL·min^{-1}、升温速率10 ℃·min^{-1}时进行了3种配合物MDSC测定。图2示出La配合物经调制热流(总热流)的MDSC曲线；图3是其总热流分离出的可逆热流(热容部分转化成的热流信号)与不可逆热流(动力学过程热流)的MDSC曲线。Nd和Sm的MDSC曲线与La相似。由图3知，配合物升温时其可逆热流(熔融等)无明显相变峰，而是与不可逆热流(分解等)相伴随，后者大于前者且均为吸热过程。这与显微熔点仪下观察到的现象(前述)一致。由图2知，经调制热流为样品中所有热学变化之总和(当测量条件相同时同DSC)，即为可逆与不可逆热流之总和，由它测出的配合物的脱水焓和分解焓(见表3)则也应是各自阶段可逆与不可逆过程热效应之和。其MDSC曲线为可逆热流信号与不可逆热流信号之迭加：从曲线看出，三种配合物均有5个吸热峰，其峰温值(℃)分别为La：95、120、229、291、361；Nd：96、145、295、318、351；Sm：82、151、304、337、408. 前两个峰为配合物脱水峰，后3个为配体分解的多重吸热峰。

表3 配合物的脱水焓和分解焓

配合物	脱水温度(℃)		脱水焓 (J·g^{-1})	分解温度范围及峰温 (℃)	分解焓 (J·g^{-1})
	起始温度	峰温			
La	85	95、120	155.50	221～230、292、361～391	908.60
Nd	80	96、146	173.15	240～295、319、352～400	887.50
Sm	60	82、152	133.14	249～305、337、408～435	983.60

维普资讯 http://www.cqvip.com

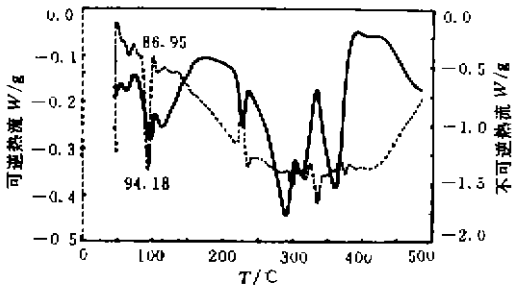

图2　La配合物经调制热流的MDSC曲线

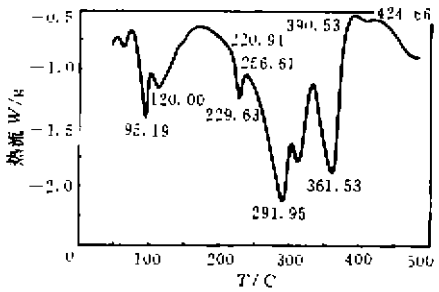

图3　La配合物可逆热流与不可逆热流的MDSC曲线

2.7　抑菌试验

表4　配合物对棉花黄萎病菌和小麦赤霉病菌抑菌效果

配合物	浓度 (g/kg)	棉花黄萎病菌					小麦赤霉病菌				
		药后3d菌落数			药后7d菌落直径(cm)		药后3d菌落数			药后7d菌落直径(cm)	
		3次平均值	抑制率(%)	菌落	3次平均值	抑制率(%)	3次平均值	抑制率(%)	菌落	3次平均值	抑制率(%)
La	64	0	100	没有生长	1.1	66.7	3	40	菌丝稀疏	2.2	55.1
	32	5	0	菌丝稀疏	2.1	32.3	5	0	菌丝较稀疏	3.8	22.4
	16	5	0	菌丝稀疏	2.7	12.9	5	0	菌丝茂密	4.3	12.2
	8	5	0	菌丝茂密	2.9	6.5	5	0	菌丝茂密	4.9	0
	CK	5	—	菌丝茂密	3.1	—	5	—	菌丝茂密	4.9	—
Nd	64	5	0	菌丝稀疏	2.2	26.7	1.67	66.7	菌丝稀疏	3.6	26.5
	32	5	0	菌丝较稀疏	2.5	16.7	5	0	菌丝茂密	4.7	4.1
	16	5	0	菌丝茂密	2.8	0.67	5	0	菌丝茂密	4.9	0
	8	5	0	菌丝茂密	3.0	0	5	0	菌丝茂密	4.9	0
	CK	5	—	菌丝茂密	3.0	—	5	—	菌丝茂密	4.9	—
Sm	64	0	100	没有生长	1.2	60.0	5	0	菌丝茂密	4.7	4.1
	32	5	0	菌丝稀疏	1.8	40.0	5	0	菌丝茂密	4.7	4.1
	16	5	0	菌丝稀疏	2.4	20.0	5	0	菌丝茂密	4.9	0
	8	5	0	菌丝茂密	2.9	3.3	5	0	菌丝茂密	4.9	0
	CK	5	—	菌丝茂密	3.0	—	5	—	菌丝茂密	4.9	—
$NaCl_3 \cdot 3H_2O$	64	0	100	没有生长	1.2	60.0	5	0	菌丝茂密	4.2	10.6
	32	5	0	菌丝稀疏	1.9	36.7	5	0	菌丝茂密	4.5	4.3
	16	5	0	菌丝较稀疏	2.4	20.0	5	0	菌丝茂密	4.6	2.1
	8	5	0	菌丝茂密	3.0	0	5	0	菌丝茂密	4.7	0
	CK	5	—	菌丝茂密	3.0	—	5	—	菌丝茂密	4.7	—
Im	64	0	100	没有生长	1.2	61.3	5	0	菌丝茂密	4.2	8.9
	32	5	0	菌丝稀疏	1.7	45.2	5	0	菌丝茂密	4.7	2.1
	16	5	0	菌丝较茂密	2.2	29.0	5	0	菌丝茂密	4.8	0
	8	5	0	菌丝茂密	2.6	16.1	5	0	菌丝茂密	4.8	0
	CK	5	—	菌丝茂密	3.1	—	5	—	菌丝茂密	4.8	—

题示配合物采用圆滤纸片抑菌圈法对棉花黄萎病菌(*V. dahliae*)和小麦赤霉病菌

维普资讯 http://www.cqvip.com

(*F. graminearum*)(二致病菌种由陕西省农科院植保所提供)进行了室内抑菌试验(表4)。从表4可以看出,配合物在一定浓度范围内对二致病真菌均有一定抑制作用,浓度为64 g·kg^{-1}时,药后3 d,对棉花黄萎病菌抑制率为100%(除Nd配合物);对小麦赤霉病菌抑制作用不显著,除Nd抑菌率为66.7%外,其余均低于60%;药后7 d,对二病菌菌落生长的抑制作用均有所降低。

试验表明,配合物在一定浓度范围内对上述二致病菌的抑制作用随浓度的增大而增强,随培养时间的延长而有所降低,较合适的浓度及施用时间还需继续探索。试验还表明,在相同条件下,配合物的抑菌作用不低于配体Im和稀土盐;抑菌作用强弱与RE^{3+}及病菌特性有关,这都有待进一步试验和研究。

参考文献

1 易宪武,黄春辉,王慰等.无机化学丛书第七卷.北京:科学出版社,1992:96;325~326

2 Wayda A L,Kaplan M L,Lyons A M. Mixed-ligand imidazole complexes of organolanthanides. Polyhedron,1990,9(5):751~756

3 郭伯生.稀土农用研究的现状与前景.中国稀土学报,1985,3:89~92

4 杨一心,薛岗林,赵天成等.稀土氯化物与咪唑配合物的热分解研究.陕西师范大学学报(自然科学版),1996,24(2):51~54

5 黎植昌,刘炽清.混合氨基酸稀土配合物的研究(Ⅰ).稀土,1988(4):64~65

6 吴集贵,邓汝温,王流芳等.稀土与三种氨基酸的固态络合物研究Ⅰ.兰州大学学报(自然科学版),1984,20(3):69~80

7 王建民,郭志儆,陈运生等.三水合稀土氯化物$RECl_3 \cdot 3H_2O$的制备及表征.西北大学学报(自然科学版),1990(增刊),20:49~56

8 Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. J Res Natl Bur Standa,1956,57:217~221

Synthesis, Characterization and Inhibitory Effect of Coordination Conmplexes of Rare Earth Chlorides with Imidazole

Yang Yixin[1] Zhao Tiancheng[2] Zhang Quanzhen[1]
Jia Jingxiao[3] Xue Ganglin[1] Song Disheng[1]

(1 *Thermochemistry Institute*, 2 *Department of Chemistry Engineering*, *Northwest University*, *Xian*, *Shaanxi* 710069)

(3 *Shaanxi Institute of Zoology*, *Xian*, *Shaanxi* 710032)

Abstract Three rare earth coordination compounds of $RE(Im)_2Cl_3 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2HCl \cdot nH_2O$ (Im=imidazole) have been synthesized and characterized by elemental analyses, IR, UV, malar conductivity measurements, X-ray powder diffractions and TG-DTG, MDSC.

The inhibitory experiment of the complexes against both *Verticillium dahliae Kleb* and *Fusarium graminearum* is conducted in the laboratory.

Key words rare earth, imidazole, coordination compound, inhibitory effect