

## 利用红外光谱分析有机羧酸在均相反应中的配位作用机理

梅 燕, 聂祚仁\*, 王 为

北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022

**摘 要** 利用红外(IR)光谱、X射线衍射(XRD)及透射电子显微镜(TEM)等手段,对有机羧酸在尿素及硝酸铈的均相反应混合溶液中所起的配位作用进行了分析,并对产品的物相和形貌进行了测试与表征。实验结果表明:在尿素及硝酸铈的混合溶液中分别加入一元羧酸硬脂酸,二元羧酸酒石酸和三元羧酸柠檬酸时,一元羧酸硬脂酸在混合溶液中只起表面活性剂的作用,其产物为斜方晶系的单晶  $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$  微粉,且表面活性剂硬脂酸的加入使得晶体的晶化程度明显提高;而二元羧酸酒石酸与三元羧酸柠檬酸在均相反应中则起螯合剂的作用,分别与  $Ce^{3+}$  形成螯合物酒石酸铈和柠檬酸铈,这些结果的造成是由于其反应机理的不同所导致的。

**关键词** 红外光谱;有机羧酸;均相沉淀法;机理  
**中图分类号**: O643.3; O614.3 **文献标识码**: A

**文章编号**: 1000-0593(2007)02-0254-05

### 引 言

稀土元素位于周期表的ⅢB,共有15个元素,也称镧系元素。由于其价电子处于受屏蔽较大的4f轨道,因而与含d轨道的过渡金属相比,其与官能团的配位有自己的特点,如4f轨道成键能力较弱,导致了稀土金属与配体轨道间的相互作用也较弱;它们具有较大的离子半径和较高的配位数(4~12),因此这些化合物很不易达到配位饱和;再有,这些元素的化学性质活泼,与碱金属,碱土金属相近,具有很强的离子性,亲氧性。在稀土化合物的合成及反应中,金属与配体轨道间的相互作用虽不起主要作用,但只要在满足电荷和空间要求的条件下,配体的重排,配位几何形状的变化都很容易<sup>[1,2]</sup>。

以往的研究证实<sup>[3]</sup>:离子稀土与有机含氧配位体,如羧酸、羟基羧酸等,通过氧原子键合,能形成稳定的络合物。有机含氧配位体中氧原子有两种形式,带电荷的氧(负氧,如离解的羟基  $R-O^-$  及羧基  $R-COO^-$ ) 和不带电荷的氧(如未解离的羟基  $R-OH$  及羰基氧  $R-CO-R$ ) 都能与稀土离子键合。不带电荷的氧原子,通过未配对电子成键,形成溶剂化络合物,一般都不太稳定。稀土离子与含负氧原子的一合配位体,如一元羧酸、一元醇等形成的络合物,一般稳定性较小,与含2个以上能键合氧原子的二合和多合配位体,如羟基羧酸等形成的络合物稳定性较大。若氧键合原子处于

配位体的 $\alpha$ 或 $\beta$ 位置,产生螯合效应,形成稳定的五元环或六元环,稳定性增大。若在形成的螯环中,存在电荷移动的共轭 $\pi$ 键,则稳定性更大。

最近,关于有机羧酸与金属离子的反应已引起研究者的关注,且有相关的报道<sup>[4-7]</sup>。但有机羧酸和稀土离子  $Ce^{3+}$  的反应及作用机理尚未见报道。本文以三价铈盐  $Ce(III)$  为原料,在均相沉淀反应中加入羧酸,制备出成分不同且形貌各异的超细粉体并对其反应机理进行了讨论。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的制备

取3份等体积的摩尔比为  $Ce^{3+}$ :尿素=1:40的溶液,分别加入0.6%(重量百分比)的一元羧酸硬脂酸,二元羧酸酒石酸和三元羧酸柠檬酸。将混合液放入85℃的恒温水浴中强搅拌4h,发现硬脂酸得到的产物为白色沉淀,而加入酒石酸和柠檬酸得到的沉淀产物为黄色。将所得沉淀物分离、洗涤、干燥,制得三种粉体。

#### 1.2 样品的表征

利用日本JEOL公司生产的JEM-2010型透射电镜和德国BRUKER公司生产的D8 advance-XRD仪对所得粉体进行形貌观察和结构分析。FTIR光谱采用KBr压片法,用德国BRUKER公司VERTEX70型红外光谱分析仪进行测试,波数范围为400~4000  $cm^{-1}$ 。

收稿日期:2005-10-26,修订日期:2006-03-05

基金项目:国家杰出青年科学基金项目(50525413)资助

作者简介:梅 燕,1967年生,北京工业大学材料与工程学院博士,副教授

\* 通讯联系人

e-mail: zmie@bjut.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机羧酸对所得产物形貌的影响

加入三种不同有机羧酸的合成的产物呈现不同的形态,

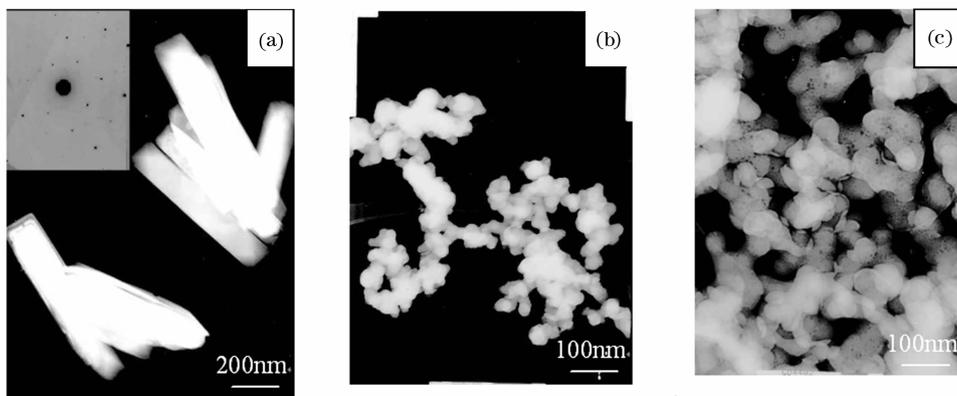
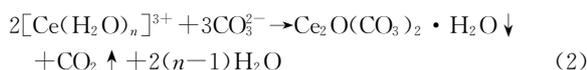


Fig. 1 TEM and SAED image of the products obtained by different organic carboxylic acid

(a) stearic acid; (b) tartaric acid; (c) citric acid

### 2.2 有机羧酸的分子结构及在反应过程中的作用机理

尿素在均相沉淀中的水解及沉淀过程包括两个步骤:



但当有机羧酸加入时,反应机理则发生变化,以下我们分别讨论这三种羧酸的作用机理。

#### 2.2.1 硬脂酸( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ )的作用机理

硬脂酸是一种一元弱酸,分子中含有 1 个可离解的羧基。其分子式为:  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 。

图 2 为硬脂酸及所得产物的 FTIR 分析谱图。其中图 2 中 *a* 谱线为纯硬脂酸样品的 FTIR 图,波数  $2\ 850.3$  和  $2\ 918.7\ \text{cm}^{-1}$  处显示的峰值分别对应于  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3-$  基团中 C—H 的对称伸缩  $\nu_{\text{as}}$  和反对称伸缩  $\nu_{\text{s}}$  振动峰,为典型的饱和烃类的 C—H 振动模式,这是由硬脂酸中的非极性部分——脂肪族长碳链基团所引起的。硬脂酸分子中的极性部分 C=O 的伸缩振动  $\nu(\text{C}=\text{O})$  在  $1\ 701.0\ \text{cm}^{-1}$  处出现一吸收峰;  $1\ 463.8\ \text{cm}^{-1}$  处的尖峰则主要是  $\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH})$  (偶合带)的贡献,  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  的伸缩振动在  $1\ 299.2\ \text{cm}^{-1}$  处,  $939.4\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为羟基面外弯曲振动所引起的。

图 2 中 *b* 谱线为未加硬脂酸的尿素及  $\text{Ce}^{3+}$  的混合溶液中,均相沉淀法所形成的产物的 FTIR 图。与图 2*a* 相比,图 2*b* 中与硬脂酸相似的是非极性部分引起的吸收峰依然存在,它们属于甲基( $\text{CH}_3$ )和亚甲基( $\text{CH}_2$ )的特征吸收峰  $\nu_{\text{as}}$  ( $2\ 850.3\ \text{cm}^{-1}$ )和  $\nu_{\text{s}}$  ( $2\ 918.7\ \text{cm}^{-1}$ ),这表明实验制得的产物中仍然存在长碳链。不同的是属于羧基的吸收带发生了明显的变化,在  $1\ 701.0$ ,  $1\ 463.8$ ,  $1\ 299.2$  和  $939.4\ \text{cm}^{-1}$  处的振动峰明显减弱甚至消失,说明  $\text{COOH}$  已经去质子化,产物中无游离的脂肪酸。从中可以判断,尿素与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  发生化学反应生成了新的物质,后经 XRD(见图 3)证实为一水合碳酸氧铈  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。呈现在  $1\ 491.6 \sim 1\ 419.3$

它们的 TEM 照片如图 1 所示。可以看到,一元羧酸硬脂酸的加入,得到的产物为较为均匀的、单晶结构的纺锤状形貌,而加入二元羧酸酒石酸和三元羧酸柠檬酸后,产物的形貌发生了明显的变化,微粉形貌为均匀的类球状。

$\text{cm}^{-1}$  和  $800 \sim 880\ \text{cm}^{-1}$  处的 2 个新吸收带,考虑是产物中所生成的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子所致。

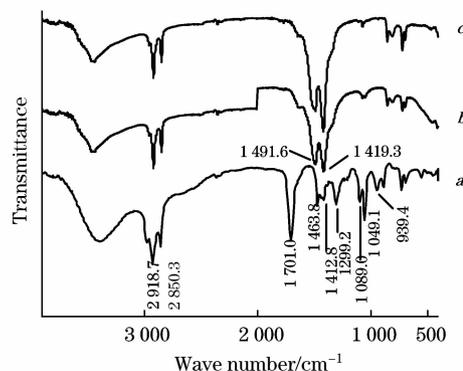


Fig. 2 FTIR spectra of stearic acid and the products

*a*: 硬脂酸; *b*: 未加硬脂酸的产物; *c*: 加入硬脂酸后的产物

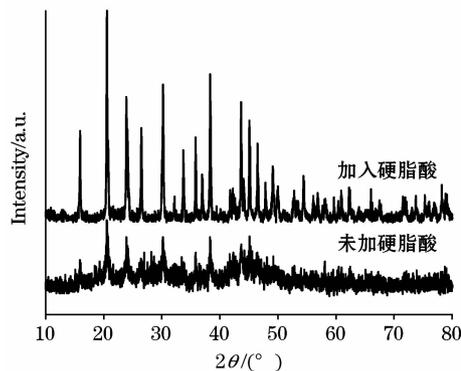


Fig. 3 XRD patterns of the products

图 2 中 *c* 谱线为硬脂酸加入到尿素及  $\text{Ce}^{3+}$  的混合溶液中,均相沉淀法所形成产物的 FTIR 图。与图 2 中 *b* 谱线相比,其谱图与未加硬脂酸的产物基本一致,说明硬脂酸与

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和尿素的混合溶液并未发生化学反应,只是起到分散剂和表面活性剂的作用,从而保证产物的小尺寸。由谱图 2c 还可以看出,代表羧基的振动峰消失,说明硬脂酸分子间通过氢键缔合在一起的结构已被打破,因此推断硬脂酸稀土中酸根与  $\text{Ce}^{3+}$  离子间的配位作用是不明显的,即相互作用力主要是离子键性质。

将未加硬脂酸的产物 XRD 图谱与加入硬脂酸后的产物 XRD 图谱比较(见图 3),发现产物的 XRD 图谱基本相同,且具有同一结构。将图中的各谱峰与 JCPDS 卡片(No. 43-0602)对照,谱峰的数据与斜方晶系  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  基本一致,只是硬脂酸的加入增加了其晶化效果。这个事实进一步证实了硬脂酸在混合溶液中只起表面活性剂的作用。

### 2.2.2 酒石酸( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )的作用机理

酒石酸是一种羟基羧酸,分子中含有 2 个可离解的羧基。其分子结构式如图 4 所示。

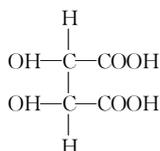
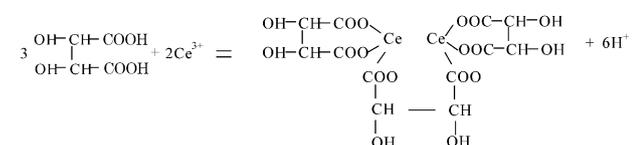


Fig. 4 Structure of tartaric acid

酒石酸是一种强络合剂,由于它是价配位体,同金属离子能形成非常稳定的螯合型配位化合物称为螯合物。酒石酸是具有强配位能力的电子给体,因而当与稀土离子  $\text{Ce}(\text{III})$  相遇时,能克服  $\text{Ce}(\text{III})$  的高电子云密度所产生的空间位阻,形成螯合物酒石酸铈  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$ , 常温下酒石酸铈的溶度积  $K_{\text{sp}}=10^{-19}$ 。

图 5 为纯酒石酸样品及酒石酸加入到混合溶液后所得产物的 FTIR 分析。从图 5 中 a 谱线酒石酸样品的红外光谱可以看出,波数在 1739.7, 1403.4, 1093.0 及 888.6  $\text{cm}^{-1}$  位置的峰是  $\text{C}=\text{O}$  以及羧基上的  $\text{O}-\text{H}$  振动引起的吸收峰,说明酒石酸中含有羧基。3415.2 和 1289.3  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带为羟基的伸缩振动  $\nu(\text{O}-\text{H})$  和弯曲振动  $\delta(\text{O}-\text{H})$  的特征吸收带,表明产物中含有羟基( $-\text{OH}$ )基团。图 5 中 b 谱线为酒石酸形成配合物后产物的红外光谱。配合物在 1739.7  $\text{cm}^{-1}$  处的羧基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰消失,却在 1554.5~1399.5  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一吸收带,为羧基的  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  特征伸缩振动峰,这表明配体中的羧基参与了配位且同时存在多种配位形式。

结合以上的分析,推测  $\text{Ce}^{3+}$  与酒石酸反应的方程表示为:  $3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 6\text{H}^+$ ;



根据反应方程,我们认为酒石酸根离子与  $\text{Ce}(\text{III})$  配位成键的方向沿着  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$  中 6 个氧原子方向取向叠加,由于生长基元在 6 个方向叠加速率相同,最终产物为立

方形或球形(见图 6)。在这一过程中,酒石酸与  $\text{Ce}(\text{III})$  离子的结合改变了  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的生长基元及其连接方式,使沉淀产物生成螯合物;再有,  $\text{Ce}(\text{III})$  离子与酒石酸的螯合作用影响了溶液中沉淀离子的浓度,进而对沉淀粒子的成核和生长产生影响,同时可能因为其所带的电荷、离子大小抑制了沉淀的生长与团聚,所以生成单分散、粒度细的颗粒。没有酒石酸根离子的作用,反应产物为  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 而加入强配体能力的酒石酸以后,酒石酸与  $\text{Ce}(\text{III})$  离子螯合,改变了溶液中存在的生长基元及其相互连接方式,导致最初基本生长基元简单斜结构的  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  得到转变,使  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$  分子通过 6 个氧原子与相邻分子的  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$  连接,进而改变酒石酸铈中  $\text{Ce}(\text{III})$  的配位状态。由于生长基元在 6 个方向叠加速率相同,最终产物为立方或球形<sup>[8]</sup>。因此,酒石酸根离子对  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  结构形貌的影响实质上是酒石酸根离子与  $\text{Ce}(\text{III})$  的一种结构选择的识别作用。模型模拟结果与实际的实验结果球形颗粒相吻合。

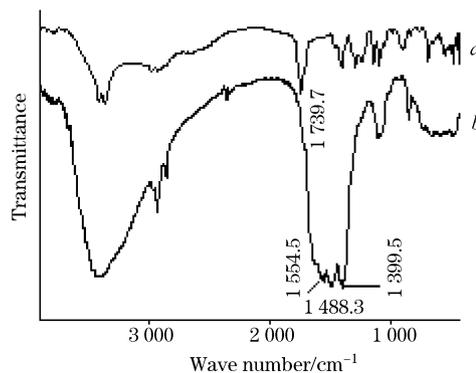


Fig. 5 FTIR spectra of tartaric acid (a) and the prepared powder product (b)

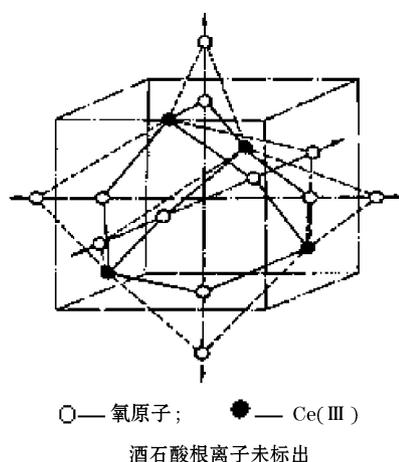


Fig. 6 Combination model of tartaric acid and  $\text{Ce}(\text{III})$

图 7 为加入酒石酸后的产物的 XRD 谱图。XRD 图说明,所得产物为非晶态。这进一步证明了生成的产物为螯合物酒石酸铈,而不是单晶的  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  微粉。

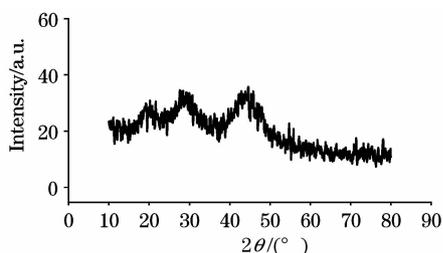


Fig. 7 XRD pattern of the prepared powder product

### 2.2.3 柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)的作用机理

柠檬酸也属于羟基羧酸,分子中含有3个可解离的羧基。其分子结构式如图8所示。

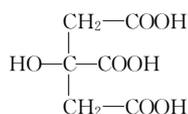
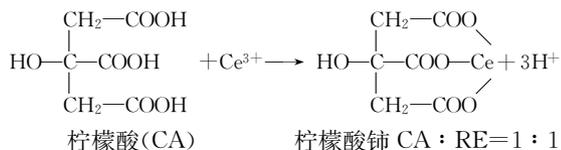


Fig. 8 Structure of citric acid

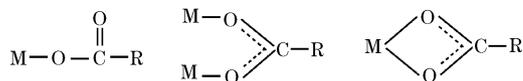
和酒石酸相似,柠檬酸也是一种很强的络合剂,有很强的配位基团,属于多价配位体,同金属离子能形成非常稳定的螯合物。例如,稀土离子和柠檬酸可生成组成比为1:1为主的离子型螯合物<sup>[9]</sup>。柠檬酸和Ce(III)离子反应的方程式表示为: C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> + Ce<sup>3+</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Ce + 3H<sup>+</sup>



此时,每个与Ce原子配位的氧原子上都含有2对孤对电子,当形成1:1的离子型螯合物时,3个与Ce原子配位的氧原子共含有6对孤对电子,容易占据d, f上的空轨道,使能量降低。由于在所有配合物的形成过程中,能量最低的形状为球状,并且Ce(III)离子中心到配体的各个方向受力相等,因此柠檬酸和Ce(III)离子配合物最终缩聚为类球状。

图9中a, b谱线分别为柠檬酸样品及产物柠檬酸铈的红外光谱。从中看出:当形成产物后,在1739.5 cm<sup>-1</sup>处的羰基C=O伸缩振动峰ν(C=O)消失,而在1490.8和1417.4 cm<sup>-1</sup>处出现了2个新的吸收峰,分别隶属于羧酸根(COO<sup>-</sup>)的对称振动和不对称振动ν<sub>as</sub>和ν<sub>s</sub>。Nakamoto认为<sup>[10]</sup>,羧酸根离子能以单齿、双齿或桥连等方式之一与金属离子配位。Deacon等认为<sup>[11]</sup>,有关羧酸根的配位方式可根据Δν(ν<sub>as</sub> - ν<sub>s</sub>)的值进行判断:如果Δν(ν<sub>as</sub> - ν<sub>s</sub>)的值小于自由羧酸根离子的Δν值,则是以螯合或桥连的形式与金属离子结合,反之,则是以单齿方式结合的。而通常,桥连结构中的Δν值较大,一般在120~160 cm<sup>-1</sup>的范围。根据我们的实验结果,柠檬酸铈ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)和ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)的红外吸收光谱位置在这2个峰的差值Δν=ν<sub>as</sub> - ν<sub>s</sub>的值为73.4,与典型的

羧基双齿配位的Δν值(80 cm<sup>-1</sup>)比较接近,由此推知配合物中的羧基氧是以双齿配位的方式与Ce(III)配位成键,说明柠檬酸加入后,有机酸根能进入配合物的内界,与Ce(III)发生了化学反应,即配位作用,使羧酸根离子与Ce(III)以螯合的方式结合,形成螯合物。



单齿 I (Unidentate) II 螯合 (Chelation) III 桥连 (Bridging)

图10为加入柠檬酸后的产物的XRD谱图。从图中可以看出,与加入酒石酸一样,所得产物为非晶形态,同样进一步证明生成了螯合物柠檬酸铈。

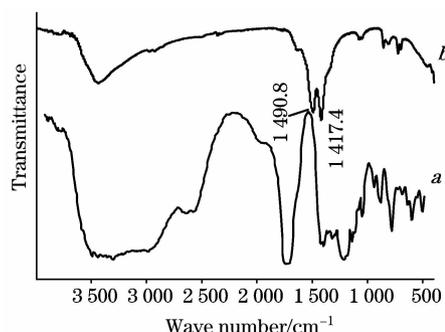


Fig. 9 FTIR spectra of citric acid (a) and the product (b)

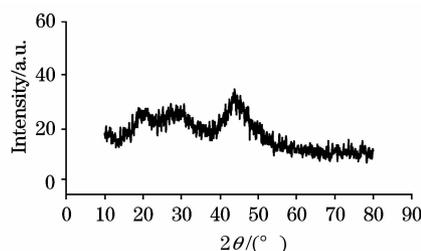


Fig. 10 XRD pattern of the product

## 3 结论

(1)实验表明:一元羧酸硬脂酸和多元羧酸(酒石酸,柠檬酸)在均相反应中的反应机理大不相同,因此其产物成分和形貌也有很大差异。加入一元羧酸,得到的产物为较为均匀的、单晶结构的纺锤状形貌,而加入多元羧酸后,产物的形貌为均匀的类球状。

(2)在反应进程中,硬脂酸没有参与到尿素和Ce<sup>3+</sup>的反应过程中,混合液中的反应仍以尿素水解和Ce<sup>3+</sup>发生化学反应为主,产物仍为单晶微粉Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,硬脂酸的加入只是起到一种表面活性剂的作用,使所得产物的晶化程度提高;而多元羧酸在反应中与Ce(III)螯合,形成有机酸与稀土金属的螯合物。

## 参 考 文 献

- [1] YOU Xiao-zeng, MENG Qing-jin, HAN Wan-shu(游效曾, 孟庆金, 韩万书). Progress in Coordination Chemistry(配位化学进展). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2000. 108.
- [2] FAN Han-lin, CAO Min-hua, QI Yan-juan, et al(范海林, 曹敏花, 齐艳娟, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25: 1419.
- [3] Department of Chemistry Wuhan University(武汉大学化学系编). Analytical Chemistry of Rare Earth Element(稀土元素分析化学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1981. 58.
- [4] CAO Ya-li, JIA Dian-zeng, LIU Lang, et al(曹亚丽, 贾殿赠, 刘浪, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(2): 175.
- [5] ZOU Ling, WU Xue-dong, CHEN Hai-gang, et al(邹玲, 乌学东, 陈海刚, 等). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报), 2001, 17(4): 305.
- [6] LOU Tian-jun, CHEN Sen-lin, CHEN Li-miao, et al(娄天军, 陈森林, 陈立妙, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2005, 21(2): 298.
- [7] ZHENG Yu-ying, CAI Wei-long, FU Ming-lian, et al(郑玉婴, 蔡伟龙, 傅明连, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1533.
- [8] LI Qi-hou, XIAO Song-wen, LIU Zhi-hong, et al(李启厚, 肖松文, 刘志宏, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(9): 1344.
- [9] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth(稀土). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 2002. 645.
- [10] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1987.
- [11] Deacon G B, Philips R J. J. Coord. Chem. Rev., 1980, 33: 227.

## Application of IR Spectrum to the Research on Coordination Mechanisms of Organic Carboxylic Acid during Homogeneous Precipitation

MEI Yan, NIE Zuo-ren\*, WANG Wei

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

**Abstract** Infrared (IR) spectrum, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were used to study and characterize the coordination mechanisms, products and morphology of organic carboxylic acid during homogeneous precipitation in the system of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and urea solution. The results showed that monocarboxylic acid stearic acid played a role of surfactant, and the product was still orthorhombic  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with a high crystallization degree. In turn, duality-carboxylic acid tartaric acid and tri-carboxylic acid citric acid were combined with  $\text{Ce}^{3+}$  to form chelate citric acid and cerium tartaric acid, respectively. The results were caused by different mechanisms of reaction in the solution.

**Keywords** IR spectra; Organic carboxylic acid; Homogeneous precipitation method; Mechanism

(Received Oct. 26, 2005; accepted Mar. 5, 2006)

\* Corresponding author