

[RE(AGly)₂(Im)₂(H₂O)₃](ClO₄)₃ · H₂O 多元 固体配合物的研究

何水样,张迪,郭艳丽,曹文凯,陈军利,宋迪生

(西北大学 化学系,陕西 西安 710069)

摘要:在甲醇介质中,合成了稀土混配固态配合物[RE(AGly)₂(Im)₂(H₂O)₃](ClO₄)₃ · H₂O(RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy; AGly-乙酰胺氨酸; Im-咪唑)。通过化学分析,元素分析确定了配合物的组成;利用¹H NMR, IR, UV, X-射线粉末衍射等分析,并结合 TG-DTG 对配合物热分解机理的研究,讨论了配合物的配位行为。用 AM1 半经验法对配体进行了结构优化,计算了它们的电荷分布,推测出该类配合物可能的结构。

关键词:稀土配合物;乙酰胺氨酸;咪唑

中图分类号:O624.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(2001)01-0029-04

稀土元素与氨基酸二元配合物的研究已有大量工作^[1~3],稀土与氨基酸及另一配体的多元固态配合物也有报道^[4~6]。由于咪唑是一种具有杀菌、抗炎能力的杂环化合物,并且生物体内的组氨酸中的咪唑基团可与金属离子相结合,是蛋白质的主要生物活性部位之一,因此,过渡金属与咪唑及氨基酸类的混配配合物早已被合成^[4,5]。为寻找既能保持稀土的助长作用,又具杀菌能力的新配合物,我们曾对稀土与丙氨酸(甘氨酸)和咪唑的三元配合物进行了研究^[7,8],稀土与乙酰胺氨酸和咪唑的混配固态配合物迄今未见文献报道,为此,本文合成了该类配合物,并对其进行了配位行为研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

RE(ClO₄)₃ · nH₂O 用其氧化物(>99.95%)和高氯酸(优级纯)制备;CH₃CONHCH₂COOH 为生化试剂;Im 和其他试剂为分析纯。

配合物中稀土的质量分数用 EDTA 滴定;C, H, N 质量分数用 PE2400 元素分析仪测定;IR 用 IR-440 型红外光谱仪;¹H NMR 用 FT-AC400 核磁共振仪;TG-DTG 采用 DELTA 系列 TGA7 型热重

分析仪;UV 用 PE-lambda-17 紫外-可见分光光度计;X-衍射用日本理学 D/max-II C 型衍射仪;CHEM-3D 软件在 Pentium II 上进行计算。

1.2 配合物的合成

将恒重的高氯酸稀土盐,AGly,Im 按物质的量比 1:2:2 称量,分别溶于甲醇中。先将高氯酸盐的甲醇溶液在 60℃ 水浴中加热,搅拌下加入 AGly 甲醇溶液,将未溶的用少量甲醇冲洗入烧瓶,反应 0.5h 后,再向反应液中加入咪唑的甲醇溶液,反应 4h,直至溶液澄清。在 60℃ 水浴中浓缩至有晶膜出现,在空气中自然冷却,待大量晶体出现,抽滤,用乙醚-丙酮的混合溶剂充分洗涤。过量的 Im 被乙醚洗掉,过量的稀土和 AGly 被丙酮洗掉。晶体置于 P₄O₁₀ 干燥器中恒重。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

各配合物的元素分析结果如表 1 所示。

从表中看出,配合物中各成分的实验值与理论值基本相符,说明配合物组成为 RE(AGly)₂(Im)₂(ClO₄)₃ · 4H₂O(RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)。

收稿日期:2000-01-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29471023);陕西省自然科学基金资助项目(98H010)

作者简介:何水样(1946-),女,陕西蒲城人,西北大学副教授,从事稀土配位化学研究。

表 1 配合物的元素分析结果

Tab. 1 Elementary analytical results of complexes

配合物	w(RE)		w(C)		w(H)		w(N)		%
	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值	
La	15.79	15.68	19.11	19.05	3.44	3.45	9.55	9.34	
Pr	15.98	15.86	19.07	18.99	3.43	3.28	9.53	9.75	
Nd	16.29	16.58	19.00	19.27	3.42	3.17	9.50	9.26	
Sm	16.87	16.83	18.96	19.22	3.41	3.17	9.48	9.60	
Eu	17.02	17.36	18.82	19.11	3.36	3.19	9.42	9.61	
Gd	17.52	17.39	18.71	18.91	3.34	3.22	9.36	9.19	
Dy	17.99	18.29	18.60	18.39	3.32	3.07	9.31	9.62	

实验表明配合物易溶于水,溶于甲醇,微溶于乙醇、丙酮,不溶于乙醚。

2.2 红外光谱分析

配体咪唑、乙酰甘氨酸以及配合物的红外光谱数据列于表 2。

配合物的 IR 图谱与两个配体的 IR 图谱相比,某些吸收峰发生了明显的移动,强度也有较大变化,说明稀土高氯酸盐与 AGly 和 Im 发生了化学作用。而且,各配合物的特征吸收峰近似,说明其成键方式相近。

表 2 配合物的红外光谱数据

Tab. 2 IR Spectral data for main groups in complexes

指派	AGly	Im	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	cm ⁻¹
ν_{COO^-}	1 580		1 582	1 583	1 578	1 580	1 580	1 580	1 583	
ν_{COO^-}	1 380		1 400	1 400	1 400	1 400	1 420	1 420	1 420	
δ_{COO^-}	682		760	760	760	760	760	760	760	
$\nu_{\text{C-O}}$	1 720		1 740	1 733	1 735	1 733	1 735	1 730	1 731	
$\nu_{\text{C-N}}$		1 670	1 622	1 624	1 620	1 624	1 620	1 618	1 620	
$\nu_{\text{C=C}}$		1 450	1 440	1 430	1 420	1 435	1 438	1 440	1 440	
$\nu_{\text{-NH-}}$		3 115	3 160	3 160	3 150	3 150	3 145	3 150	3 150	
$\nu_{\text{Cl-O}}$			1 085	1 087	1 080	1 080	1 080	1 085	1 081	
			625	625	625	625	625	625	625	
ν_{OH}			3 400	3 400	3 400	3 400	3 380	3 400	3 400	
			525	525	525	525	525	525	525	
$\Delta\nu_{\text{C-O}}$	200		182	183	178	180	160	160	163	

根据文献[9]进行红外光谱的指派。从表 2 可见,在配合物中,—COO⁻基团的对称、不对称伸缩振动及面内歪曲振动均发生了明显紫移,而且,配合物的 $\Delta\nu = \nu_{\text{COO}^-}$ 和 ν_{COO^-} 均比自由乙酰甘氨酸的 $\Delta\nu = 200 \text{ cm}^{-1}$ 小,说明配合物中的羧基是以双齿形式配位的,且配合物的对称性并不太好。配合物中酰基氧的 $\nu_{\text{C=O}}$ 虽紫移了 15~25 cm^{-1} ,但根据立体效应不可能与羧基氧配位于同一金属离子。所以,这可能和其他原子形成氢键有关。咪唑的 $\nu_{\text{C=N}}$ 和 $\nu_{\text{C=C}}$ 伸缩振动在配合物中均发生了红移,与文献[4]相比,说明咪唑的 3 位 N 原子参与了配位。配合物在 1 145~1 080 cm^{-1} 出现了 3 条很强的吸收带,在 940 cm^{-1} 出现了一条弱尖吸收带,在 625 cm^{-1} 出现一吸收带,分别为离子型化合物中 ClO₄⁻ 的振动带,说明

了 ClO₄⁻ 未参与配位。各配合物中 3 400 cm^{-1} 附近出现了—OH 的伸缩振动强宽峰,说明配合物中水分子的存在,525 cm^{-1} 处出现了—OH 的面内摇摆振峰,说明配合物中有水分子参与了配位^[10]。这一点也被配合物的 TG-DTG 曲线中脱水温度所证实。

2.3 紫外光谱分析

以水作溶剂,测定了高氯酸盐、乙酰甘氨酸、咪唑及三元配合物在浓度约为 10⁻⁴ mol/L 时的紫外光谱。发现他们在可见光区(400~900 nm)均无吸收,在 190~300 nm 有不同的吸收,其结果列于表 3。从表 3 可见,各配合物的最大吸收峰的波长与盐、AGly 和 Im 均不同,而 La~Dy 的配合物的最大吸收峰的波长则较相近,这说明 RE³⁺ 与两种配体都有配位作用。

表 3 配体及稀土配合物的紫外光谱

Tab. 3 UV spectragram of rare earth complexes

样品	La(ClO ₄) ₃	AGly	Im	La	Pr	Nd	Eu	Gd	Dy
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	194.4	<190.0	208.0	200.0	203.0	198.0	204.6	203.8	204.8

2.4 ¹H NMR 分析

的¹H NMR 谱, 将其特征化学位移 δ 值列于表 4。

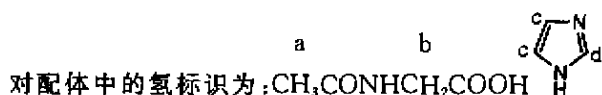
我们根据 Nd 配合物及两种配体 (AGly, Im)

表 4 配体及配合物的¹H NMR(δ)

Tab. 4 ¹H NMR spectras of ligends and complex

化合物	a	b	c	d	e
Agly	1.88	3.78			
Im			7.09	7.69	
Nd 配合物(Δδ)	2.04(0.16)	4.26(0.48)	7.39(0.30)	8.59(0.90)	4.80

* AGly 和 Im 的数据是取自 Satler 标准图谱。



Nd 配合物的化学位移值与 Slater 标准图谱比较, 说明乙酰甘氨酸的羧基配位对 b 位质子的影响较大; 咪唑的特征化学位移分别向低场移动了 Δδc = 0.30 和 Δδd = 0.90, 与文献[5]报道的相比向低场移动更大。因此, 结合红外图谱, 可认为咪唑环的 N 参与了配位。4.80 为水的化学位移特征值。

结构优化(图 1), 计算了密立根电荷分布及相关键长和键角数据, 结果见表 5。

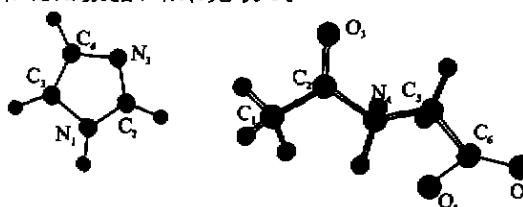


图 1 Im, AGly 的结构图

Fig. 1 The structure of Imizole and Acetylycine

2.5 配体中相关电子密度计算

用 AMI 半经验法, 对配体 AGly 和 Im 进行了

表 5 配体 AGly 和 Im 的非氢原子电子密度、键角和键长

Tab. 5 Electron density, selected bond lengths and angles

电子密度	Im 键角/(°)	键长/nm	电子密度	AGly 键角/(°)	键长/nm
N1	C5N1C2	107.0	C1	C1C2O3	127.58
C2	N1C2N3	104.0	C2	C1C2N4	116.67
N3	C2N3C4	111.2	O3	O3C2N4	115.76
C4	N3C4C5	105.0	N4	C2N4C5	112.47
C5	C4C5N1	112.0	C5	C5C6O7	115.23
			C6	C5C6O8	114.69
			O7	O7C6O8	130.00
			O8		
				O3O7	0.551 22
				O3O8	0.456 71

在 Im 中, 3 位 N 原子的电荷密度最大, 说明 3 位 N 原子配位能力最强。AGly 中酰胺的羰基氧 (O3) 和羧基中的氧 (O7, O8) 电荷密度较大, O7, O8 又比 O3 电荷密度大得多, 故配位能力 O7, O8 更强。由表 5 可见, O7 与 O3, O8 与 O3 间的距离大, 根据立体效应, O3 与 O7, O8 二者同时配位于同一金属离子的可能性较小。因此, 仅 O7, O8 可同时配位于一个金属离子, 这一点与 IR 所示一致。

合物的 TG-DTG 曲线 (N₂ 气氛, 升温速率为 10.0 °C/min), 由曲线读出的各分解阶段及其分解温度范围和相应的 TG 残留率如下所示:

2.6 X-射线粉末衍射

表 6 列出了 La, Pr, Nd 配合物及 Im, AGly, Nd (ClO₄)₃ · 8H₂O 的 X-射线粉末衍射数据。由此可见, 配合物与构成它们的咪唑、乙酰甘氨酸、高氯酸盐的衍射数据均有明显不同, 说明他们是不同的物相。而三种配合物的特征值相近, 说明其结构相似。

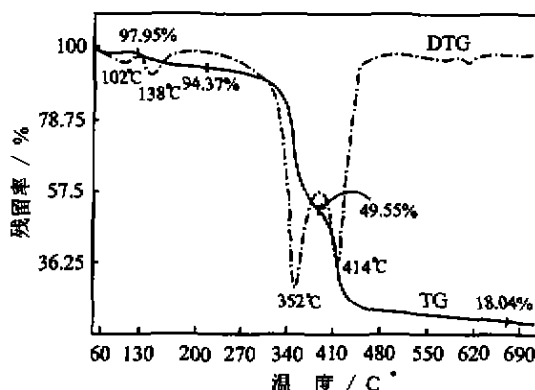


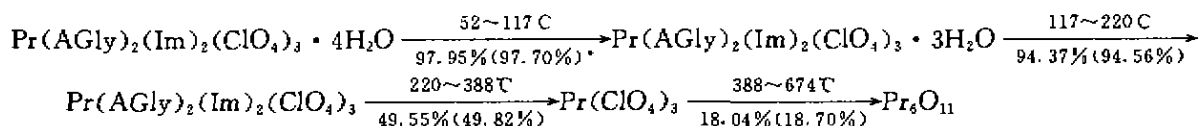
图 2 Pr 配合物的 TG-DTG 图谱

Fig. 2 TG-DTG Spectral of complex

[Pr(AGly)₂(Im)₂(H₂O)₃](ClO₄)₃ · H₂O

2.7 配合物的热分解机理

各配合物的 TG-DTG 图谱相似。图 2 为 Pr 配



* 上式括号内为理论值

表 6 X-射线粉末衍射特征值

Fig. 6 X-ray power diffraction data

物质		X-射线粉末衍射特征值					
Nd 盐	<i>d</i> /nm	0.704	0.606	0.428	0.302	0.246	0.232
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ /%	60	60	100	60	60	30
AGly	<i>d</i> /nm	0.744	0.576	0.497	0.372	0.323	0.225
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ /%	40	50	60	35	100	25
Im	<i>d</i> /nm	0.437 1	0.428 3	0.363 0	0.344 0	0.311 5	0.291 0
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ /%	37	84	6	100	8	28
La 配合物	<i>d</i> /nm	1.129 6	0.968 9	0.535 5	0.400 8	0.363 3	0.285 0
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ /%	18	19	25	75	100	13
Pr 配合物	<i>d</i> /nm	1.251 1	1.017 9	0.543 4	0.404 8	0.366 3	0.286 3
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ /%	45	28	28	26	100	30
Nd 配合物	<i>d</i> /nm	1.216 7	0.995 0	0.537 1	0.400 8	0.363 0	0.284 5
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ /%	34	28	34	43	100	28

由 Pr 配合物的热分解机理可见,第二阶段脱水温度为 117~220℃,结合 IR 图谱说明这 3 分子 H₂O 为配位水,加上以双齿配位的两个乙酰甘氨酸

的羧基氧及两个咪唑氮原子的配位,综合配合物的组成分析,IR, ¹H NMR 及热分析,我们推测其结构为: [Pr(AGly)₂(Im)₂(H₂O)₃](ClO₄)₃ · H₂O。

参考文献:

- [1] 杨 频. 生物化学中的稀土元素[J]. 化学通报, 1985, (7): 31-34.
- [2] 李振祥, 倪嘉缙, 黎乐民. 稀土氨基酸配合物的电子结构与化学键性质[J]. 中国稀土学报, 1990, 8(1): 1-4.
- [3] 黄春辉. 稀土配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 79-135.
- [4] RAO G N, LI N C. Preparation and characterization of some binary and ternary metal complexes of imidazole and amino acids[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1966, 44: 1 637-1 641.
- [5] DRIVER R, WAIKER W R. Copper(II) complexes of glycylglycine and imidazole[J]. Aust J Chem, 1968, 21: 671-677.
- [6] 甘新民, 谭民裕, 唐 宁, 等. 稀土与甘氨酸及 2,2'-联吡啶氮氧化物多元固体配合物研究[J]. 无机化学学报, 1991, 7(1): 42-47.
- [7] 何水祥, 胡 亭, 李焕勇, 等. RE(Ala)₃Im(ClO₄)₃ · H₂O 的合成及对棉花黄萎病菌的作用[J]. 化学通报, 1999, (8): 34-37.
- [8] 刘向荣, 何水祥, 宋迪生. 稀土高氯酸盐甘氨酸咪唑三元配合物的制备与表征[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1998, 28(6): 497-502.
- [9] 中本一雄著. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如译. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [10] 马爱增, 李来明, 林永华, 等. {[Sm₂(Gly)₆(H₂O)₄}(ClO₄)₆(H₂O)₅]_n 的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报, 1993, 9(4): 401-405.

(编辑 杨丙雨)

Study on rare earth complexes containing imidazole and acetylglycine

HE Shui-yang, ZHANG Di, GUO Yan-li, CAO Wen-kai,
CHEN Jun-li, SONG Di-sheng

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

Abstract: New solid RE(La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) perchlorate ternary complexes containing Imidazole and Acetylglycine have been prepared in methanol. The component of the complexes is determined by using element analysis, chemical analysis. The complex has been characterized by IR, ¹H NMR, UV, X-ray powder diffraction, TG-DTG. And the structure of the complexes is studied.

Key words: rare earth complexes; acetylglycine; imidazole