镧系元素-1-氨基乙酸-1,10-二氮

杂菲固态三元配合物的合成及表征

白光弼 陈广德 王喆明 袁 莉 康致万 高锦章

(西北师范学院化学研究所,兰州)

本文报道了镧系离子Ln(I)与1-氨基乙酸及1,10-二氨杂非反应所形成的固态三元配合物,考察了这类配合物的红外光谱,荧光光谱,热谱。比较了X-射线粉末衍射及元素分析数据。确定该类配合物的组成为Ln·(Gly),·(phen),·H₂O(Gly 为1-氨基乙酸, phen为1,10-二氨杂非)。

关键词: 调系配合物

鉴于α-氨基酸在人体内的生理作用,对其金属配合物的研究越来越引起人们的重视。近年来有关镧系离子与氨基酸所形成的二元固体配合物已有报道^(1,2,3),但对其 三元固态配合物的研究尚未见到。本文研究了十四种 Ln(**I**)离子与1-氨基乙酸(Gly) 及1,10-二氮杂菲(phen)所形成的十四种三元固态配合物,并对其某些物理性质、化 学性质进行了初步探讨。

实 验

1. 主要仪器及试剂:

Perkin-Elmer983型红外分光光度计。

日立MPF-4型荧光分光光度计。

LCT型示差精密热天平。

1-氨基乙酸(A.R.)。

1,10-二氮杂菲(A.R.)

0.1M Ln(Ⅱ)离子溶液的制备:准确称取计算量的镧系氧化物,用1:1盐酸加热 溶解,蒸发至近干,用蒸馏水配成规定浓度的溶液。

2. 镧系元素-1-氨基乙酸配合物按 $LnCl_3$: Gly = 1:3 (摩尔比) 计量将镧系氯化 物溶液和 1-氨乙酸溶液混合 ($pH \simeq 4 - 5$),搅拌30分钟,在水浴上缓慢蒸发浓缩,

本文于1987年2月3日收到。

静置过夜,析出固体配合物。

3. 镧系元素-1-氨基乙酸-1,10-二氮杂菲三元 配 合 物 按 LnCl₃:Gly:phen = 1: 2:3(摩尔比)计量,将镧系氯化物和1,10-二氮杂菲溶 液 混合,搅拌30分钟,滴 加 1-氨基乙酸溶液继续搅拌30分钟,在水浴上缓慢蒸发浓缩至 5 ml,静置,析出 固 体 三元配合物,用乙醇及石油醚洗涤,干燥至恒重。

结果与讨论

一、配合物的性质及组成

Ln(I)离子与1-氨基乙酸形成的固体配合物的颜色与水合Ln(I)离子溶液的颜色相似,即Pr³⁺(淡绿),Nd³⁺(淡红),Sm³⁺(淡黄),Ho³⁺(淡黄),Er³⁺(粉红),Yb³⁺(淡黄),其余均为无色。该类配合物易溶于水,难溶于乙醇,丙酮,乙醚,四氢呋喃。表1列出了类配合物的颜色及其元素分析结果,可以看出,三元配合物的组成为Ln:Gly:phen

麦1 元素分析数据

chelate	%C•	%H ■	% Nª	%M=	colour
$La(Gly)_{(phen)_2}(H_2O)$	48.36 (48.52)	3.77 (3.66)	13.52 (13.26)	19.11 (19.17)	white
Ce(G1y),(phen) ₂ (H ₂ O)	48.60 (48.45)	3.80 (3.66)	13.40 (13.18)	19.01 (18.84)	white
$Pr(Gly)_{1}(phen)_{2}(H_{2}O)$	48.60 (48.39)	3.80 (3.66)	13.25 (13.17)	18.50 (18.93)	green
$Nd(G1y)_{3}(phen)_{2}(H_{2}O)$	48.4 1 (48.19)	3.88 (3.64)	13.20 (13.11)	19.01 (19.29)	violet light
$Sm(Gly)_3(phen)_2(H_2O)$	47.72 (47.79)	3.60 (3.61)	13.01 (13.00)	19.25 (19.94)	yellow
$Eu(Gly)_3(phen)_2(H_2O)$	47.13 (47.71)	3.55 (3.60)	13.21 (12.98)	20.00 (20.12)	white
$Gd(Gly)_{3}(phen)_{2}(H_{2}O)$	46.98 (47.37)	3.80 (3.58)	13.51 (12.89)	20.50 (20.68)	w h ite
$Tb(Gly),(phen)_2(H_2O)$	47.90 (47.27)	3.40 (3.57)	12.53 (12.86)	21.00 (20.85)	white
Dy(G1y) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O)	47.00 (47.08)	3.58 (3.56)	13.01 (12.81)	20.68 (21.23)	white
$Ho(Gly)_{3}(phen)_{2}(H_{2}O)$	46.85 (46.90)	3.53 (3.54)	14.00 (12.76)	20.83 (21.47)	light yellow
Er(Gly) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O)	46.70 (46.76)	3.50 (3.53)	11.06 (12.72)	21.77 (21.71)	pink
$Tm(Gly)_{1}(phen)_{2}(H_{2}O)$	46.80 (46.66)	3.58 (3.52)	13.18 (12.70)	20.66 (21.88)	white
Yb(Gly),(phen) ₂ (H ₂ O)	45 .33 (46.41)	3.41 (3.41)	12.86 (12.63)	23.54 (22.29)	light yellow
Lu(G1y),(phen) ₂ (H ₂ O)	49.82 (46.30)	3.58 (3.50)	11.55 (12.60)	22.30 (22.48)	white

Table 1 Results of Elementary Analysis

a) Calculated values are given in parenthesis.

=1:3:2(作者曾在溶液中用连续变化法和摩尔比法测定过该类三元配合物的组成, 其结果与该类三元固体配合物的元素分析结果一致)。三元配合物易溶于水,微溶于乙 醇、丙酮及其他非极性溶剂。

二、红外光谱

常温下1-氨基乙酸以内盐形式NH₃⁺--CH₂--COO⁻存在,其红外光谱呈现--NH₃⁺和 - COO⁻的特征吸收峰(3165 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 1588 cm⁻¹,1522 cm⁻¹,1410 cm⁻¹)。当 Ln(Ⅱ)离子与1-氨基乙酸形成配合物时,这些特征峰仍被保留下来,这说明1-氨基乙 酸与Ln(Ⅱ)离子配位后其内盐结构不变。但与游离的1-氨基乙酸相比,某些谱带却发 生了明显变化。其中-NH₃⁺的伸缩振动频率红移约100cm⁻¹,反对称弯曲振动频率紫 移约20cm⁻¹,这可能是由于氢键影响的结果⁽⁴⁾。在镧系配合物中-COO⁻的反对称伸 缩振动频率基本保持不变,但对称伸缩振动频率均发生紫移,说明-COOH基团在镧系 1-氨基乙酸配合物中离子化程度更完全。综上所述,Ln(Ⅱ)离子与-COO⁻基之间具 有明显的离子键性质。

所有Ln(Ⅱ)(钷除外)离子与1,10-二氮杂菲形成的配合物的红外光谱基本相似, 但与自由配体的红外光谱相比均发生了明显变化,如图1所示,phen与Ln(Ⅱ)离子配 位后它的C=C/C=N伸缩振动频率由原来的1616cm⁻¹,1587cm⁻¹分别移到1596cm⁻¹, 1540cm⁻¹,证明1,10-二氮杂菲分子中具有孤对电子对的N原子与Ln(Ⅱ)离子以配价键 相结合。同时在 320~300cm⁻¹范围广出现一新的弱吸收峰,该峰为N-M伸缩振动吸收 峰^(5, 6)。



图 1 phen·H₂O(a)及Gd(phen)₂·Cl₃(b)的红外光谱 Fig. 1 IR spectra of phen·H₂O(a) and Gd(phen)₂·Cl₃(b)

Ln(I)离子与1-氨基乙酸及1,10-二氮杂菲所形成三元配合物的典型红外光谱图示 子图 2,由图 2 得到的红外光谱振动频率列于表 2。从表 2 数据及图 2 可以看出,不同 Ln(I)离子的配合物的红外光谱基本相似,说明该类配合物在结构上的相似性,但与 自由配体及二元配合物的红外光谱比较却有明显的变化,其中 – NH₃⁺的伸缩振动频率 红移,反对称弯曲振动频率紫移,使 $\Delta \nu = \nu_{as}(-coo^{-}) - \nu_{s}(-coo^{-})$ 降低,证明在三元配合 物中1-氨基乙酸仍以内盐形式存在,Ln(I)离子与 – COO⁻仍以离子键结合。phen的 C=C/C=N伸缩振动频率在三元配合物中发生紫移,证明N原子与Ln(I)离子配位成 键, 同时在 320—300cm⁻¹ 附近 出 现 N-M 伸缩振动的弱吸收峰^(5,6), 也证明了 三 元 配合物的形成。3430cm⁻¹峰的出现说明配合 物中有结晶水的存在。

三、荧光光谱

Eu(I)离子, Eu³⁺-Gly 二元配合物 及Eu³⁺-Gly-phen 三元配合物的激发光谱 和发射光谱分别示于图 3 与图4。Eu(I) 激发波长位于392nm,发射波长位于615nm Eu(I)与1-氨基乙酸形成二元配合物 后 其 激发波长与发射波长不变,但其吸收强度增 加约 3 倍。Eu(I)与1,10-二氨杂菲形成二 元配合物后其激发 波长由 392nm 位 移至 350nm,吸收峰强度增加约30倍。当Eu(I) 与1-氨基乙酸,1,10-二氨杂菲形成三元 配 合物时,激发波长由392nm位移到345nm, 吸收峰强度增加约40倍。Sm(I),Tb(I) Dy(I)等在形成三元配合物后其荧光强度 亦有明显增强。

四、热分析

制得的三元配合物用显微熔点法测定其 熔点,并对其进行了热重及差热分析。结 果表明,Ln³⁺-Gly-phen 三元配合物在熔 化前已开始分解,没有确定的熔点。图5分 别给出了1,10-二氮杂 菲, 1-氨基乙酸及Ln(T)(Ln (T)=Pr,Gd)-1--氨基 乙酸-1,10-二氮杂菲三元配

合物的热分析曲 线 。 在 图 5 (2)中G1y于238℃出现吸





图 2 Ln(Gly)₃ · (phen)₂(H₂O)的红外光谱 Fig. 2 IR spectra of Ln(Gly)₃ · (phen)₂(H₂O) where a. Ln=La b. Ln=Pr c. Ln=Nd d. Ln=Eu e. Ln=Tb f. Ln=Ho g. Ln=Yb

热峰时加热失重明显,剧烈分解。在265℃以后,当温度继续升高时Gly继续分解,其后有机物在空气中氧化放热,故差热曲线表现缓慢放热现象。不同Ln(Ⅱ)离子与Gly及phen所形成的三元配合物的热分析曲线基本相似(如图 5(3)及(4))。 Pr(Ⅱ)和Gd(Ⅱ)的三元配合物加热至105℃时开始失重,继续升温,失重比较缓和。在 147℃以前出现的 113℃ 及147℃的吸热峰是配合物失H2O所致。 正常的结晶水是在 100℃失去, 在镧系元素配合物中,水分子与Ln(Ⅱ)离子配位形成配位键,故其在100℃以上方能失去。 三元配合物中水分子的存在红外光谱中也同样得到证实。147℃以后失重缓和, 而在243℃后失重加剧并有296℃吸热峰出现是配合物骨架断裂, 分解加速所引起的。 其后有机物在空气中氧化放热, 随着失重的同时,差热曲线缓慢向上移动,并在441℃有放热峰出现。

r Nd Sm Eu 4 20 1631 1621 1630 36 20 1631 1621 1630 16 20 1531 1621 1630 16 20 1522 1525 1520 16 21 1101 1118 1101 11 21 1522 1526 1520 16 21 1385 1586 1398 16 23 1423 1424 14 14 37 1046 1041 1036 16 37 1046 1041 1036 16 37 1046 1041 1036 16 37 1046 1041 1036 16 36 910 906 906 6 310 310 318 3 3 30 3430 3430 3430 3430 34	La Ce Pr Nd Sm Eu 4 063 3069 3080 3065 3081 3080 36 620 1621 1620 1631 1621 1630 16 525 1525 1520 1521 1630 16 110 1101 1101 1101 11101 111 550 1590 1587 1585 1526 15 580 684 684 684 685 6 6 6 540 1590 1587 1585 1423 1424 1424 14 580 684 684 686 685 6
r Nd Sm Eu C 80 3065 3081 3080 30 20 1631 1621 1630 16 20 1522 1525 1520 15 20 1522 1525 1520 15 20 151 1621 1630 16 20 1522 1525 1520 15 21 1101 1118 1101 11 87 1585 1586 1598 15 87 1583 1424 1424 14 87 1586 1001 111 1036 91 906 906 906 9 91 1540 1540 15 15 17 309 310 318 3 30 3430 3430 3430 3430	La Ce Pr Nd Sm Eu C 063 3069 3080 3065 3081 3080 30 620 1621 1620 1631 1630 16 525 1521 1522 1525 1520 15 110 1101 1101 1118 1101 11 525 1520 1522 1525 1520 15 540 1590 1587 1585 1586 13 580 684 684 684 685 66 540 1590 1561 1001 11 16 14 541 684 684 684 685 66 9 545 1540 1541 1036 906 906 9 16 1
r Nd 20 3065 3 20 1631 1 20 1531 1 20 1522 1 87 1585 1 37 1046 1 10 1543 1 37 1046 1 10 1542 1 36 910 1 17 309 3 30 3430 3	La Ce Pr Nd 063 3069 3080 3065 3 063 3069 3080 3065 3 620 1621 1620 1631 1 525 1525 1520 1531 1 530 1621 1620 1631 1 540 1590 1587 1585 1 110 1101 1101 1101 1 540 1590 1587 1585 1 580 684 684 684 684 610 1037 1037 1037 1046 908 900 906 910 315 317 309 320 3430 3430 3430
	La Ce P 620 1621 16 620 1621 16 525 1525 15 110 1101 11 110 1101 11 110 1101 11 110 137 10 684 6 684 6 684 6 1540 15 1540 1540 1540 1540 1540 1540 1540 1540

无

机

化

学

comp. = complex

36

4巻

•

.

.



图 4 Eu³⁺, Eu³⁺—phen, Eu³⁺—Gly及Eu³⁺—Gly—phen配合物的发射光谱 Fig. 4 Emission spectra of Eu³⁺, Eu³⁺—phen, Eu³⁺—Gly and Eu³⁺—Glyphen chelates

where: 1. Eu^{3+} , 1×10^{-2} M $\lambda_{ex} = 392$ nm $f^{\bullet} = 3$

- 2. Eu³⁺-phen, 1×10^{-2} M $\lambda_{ex} = 350$ nm f = 0.1
- 3. $E_{u^{3+}} G_{1y}$, 1×10^{-2} M $\lambda_{e_{x}} = 392$ nm f = 3
- 4. Eu¹⁺-Gly-phen, 1×10^{-2} M $\lambda_{ex} = 3.45$ nm f = 0.3
- f* amptitude coefficient of the intensity for absorbed peak in emission spectra

38



۰.

图 5 热分析曲线 Fig. 5 TG and DTA curves where 1. phen·H₂O 2. Gly 3. Pr(Gly), (phen)₂·H₂O 4. Gd(Gly), (phen)₂·H₂O



where a. Gly b. phen·H₂O c. Pr³⁺—Gly d. Pr³⁺—phen e. pr(Gly), ·(phen)₂·H₂O

39

五、X-射线粉末衍射

Gly, phen, Pr³⁺-Gly 及 Pr³⁺-phen 二元配合物及 Pr³⁺-Gly-phen 三元配合物 的X 一射线粉末衍射数据(表 3 及图 6)表明,它们均为晶体,但其结构明显不同。由 三元配合物的衍射数据表明,它既不同于配体及二元配合物,也不是二者的加和,而是 一种新物相。

表3 X−射线衍射数器

Tbble 3 Data of X-Ray Powder Diffraction

Gly		phen			$Pr^{3+}-Gly$		
20	d(Å)	I/I .	20	d(Å)	I / I ₀	20	d(Å)
14.9	5.94	1.13	9.9	8.9	1.07	9.2	9.6
19.0	4.67	3.36	14.4	6.2	2.26	13.2	6.7
20.2	4.4	1.18	17.3	5.1	2.59	14.1	6.3
23.9	3.7	2.68	20.2	4.4	10.0	16.9	5.2
28.5	3.1	2.27	22.6	3.9	7.61	21.0	4.2
29.3	3.0	2.73	23.2	3.8	2.07	22.1	4.0
29.9	2.99	10.0	28.6	3.1	1.55	23.4	3.8
35.4	2.5	2.63	32.0	2.8	1.52	24.6	3.6
36.6	2.46	2.76			1	30.2	3.0
					;	34.6	2.6
Pr ³⁺ —Gly	<u></u>	Pr ³⁺ —ph	hen *PGPI				
<i>I/I</i> °	20	d(Å)	1 / 1 ₀		2 0	d(Å)	I / I ₀
10.0	12.5	7.1	6.95		7.9	11	3.55
3.61	12.8	6.9	7.62	9	9. 3	9.4	2.09
3.88	13.5	6.6	5.83	1	1.3	7.8	10.0
3.33	14.6	6.1	6.28	1	5.1 ¦	5.8	1.82
3.33	15.6	5.7	5.83	17	7.1	5.2	1.55
3,61	18.0	4.9	4.93	18	3.7	4.7	1.55
5.28	20.0	4.4	5.83	22	2.1	3.9	1.91
3.33	22.3	4.0	5.38	23	3.0	3.86	1.82
4.16	23.6	3.8	7.17	26	6.4	3.4	2.18
4.0	26.9	3.3	10.0	30	0.3	3.0	1.27
	28.3	3.2	9.87	35	5.2	2.5	1,09
	1			4:	2.4	2.1	1.10

• PGPH

• PGPH is Pr(Gly), (phen)₂ • H₂O

小 结

Ln(Ⅱ)离子均能与1-氨基乙酸生成镧系氨基酸配合物,并能与1,10-二氮杂菲形成 三元配合物。所制得的十四个Ln(Ⅱ)-1-氨基乙酸-1,10-二氮杂菲三元配合物均可溶于 水,在熔化前分解。用红外光谱。荧光光谱,热谱及X一射线粉末衍射证实了新配合物 的生成,其组成为Ln(Gly)₃(phen)₂(H₂O)。并确定在弱酸性介质中Ln(Ⅱ)离子与1-氨基乙酸的羧基成离子键,在形成三元配合物时,Ln(Ⅱ)离子与1,10-二氮杂菲中的氮 原子以配价键结合。

多 考 文 献

[1] Mattar, B.S., et al., J.Inorg.Nucl.Chem., 32, 3277(1970).
[2] 吴集贵等, 兰州大学学报(自然科学版), 20(3), 69(1984).
[3] Lavin Guemes, M.C. et al, Anales Quim., 73(5), 1292(1977).
[4] L.J.贝拉来, 黄维垣等译, 复杂分子的红外光谱, 科学出版社(1975).
[5] khalid Iftikhar, et al., Bull.Chem.Soc.Jpn., 55, 2258(1982).
[6] Arvind, M.S., et al., Indian J.Chem., 22A, 254(1983).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ln(I)-GLYCINE-1,10-PHENA-THROLINE TERNARY CHELATES

Bai Guangbi Chen Guangde Wang Zheming Yuan Li Kang Jingwan Gao Jinzhang

(Institute of Chemistry, Northwest Teachers' College, Lanzhou)

Ln(1)-Glycine(Gly)-1,10-Phenathroline(phen) ternary chelates are synthesized and characterized by elementary analysis, infrared spectra, fluorescence spectra, thermal analysis and X-ray powder diffraction, where Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. The elementary analysis indicates a 1:3:2 metal to Gly and phen stoichiometry with a formula $Ln(Gly)_3 \cdot (phen)_2(H_2O)$ in all the ternary chelates. The chelates are soluble in water, slightly soluble in ethanol and acetone and insoluble in other common solvents. Infrared spectra show that phen coordinate to Ln with two nitrogen atoms. But the Ln-COO⁻ bond is ionic naturally. The peaks in the region 300 to 320 cm^{-1} are assigned to N-Ln stretching mode. When Gly and phen coordinate to metal ion, the fluorescence spectra are changed very much, and all the changes support the conclusion that new ternary chelates are formed. The thermal analysis data illustrate that the ternary chelates decompose before the melting-point. X-ray powder diffraction of Gly, phen, Pr (Gly), (phen), (H₂O), Pr(Gly), xH₂O and Pr(phen), make clear that all of them are crystals. But the ternary chelates have a new structure pattern, which not only different from the ligands or the binary chelates but also different from the sum of the ligands and the binary chelates.

Keywords lanthanide chelate

41