

希土与甘氨酸及 2, 2'-联吡啶氮氧化物 多元固体配合物研究

甘新民 谭民裕* 唐 宁 冀成起

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

在非水介质中合成出希土氯化物、硝酸盐与甘氨酸及 2, 2'-联吡啶氮氧化物的多元固体配合物 $\text{LnGly}(\text{BipyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LnGly}(\text{BipyO}_2)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)。通过元素分析、红外光谱、荧光光谱、DSC—TGA 分析、溶解性及摩尔电导测定, 研究了配合物的组成和性质。

关键词: 希土 甘氨酸 2, 2'-联吡啶氮氧化物 多元配合物

希土在肿瘤中可大量积累, 且一旦进入细胞就会破坏钙镁泵的作用^[1], 从而破坏肿瘤细胞。据文献报道^[2], 甘氨酸钬具有较强的抗肿瘤作用, 而且毒性较低。因此, 这类化合物有希望成为新型的抗肿瘤药物。希土的生物无机化学和生化作用已越来越引起人们的重视。但到目前为止, 大部分研究工作都集中在二元配合物, 而希土氨基酸的多元配合物还少有报道。本工作在非水溶剂中合成出希土氯化物、硝酸盐与甘氨酸及 2, 2'-联吡啶氮氧化物的多元固体配合物, 并通过元素分析、红外光谱、荧光光谱、DSC—TGA 分析、溶解度及摩尔电导测定, 研究了配合物的组成和性质。

实 验 部 分

一、试剂

希土氧化物, 纯度大于 99.9%, 上海跃龙化工厂生产; 甘氨酸 (Gly), 分析纯; 北京化工厂生产; 2, 2'-联吡啶氮氧化物 (BipyO_2), 按文献^[3]合成, 产物经过元素分析和核磁共振谱^[4]。其余试剂均为分析纯。

二、分析方法及仪器

元素分析: 碳、氢、氮含量用意大利 1106 型元素分析仪测定, 金属含量用 EDTA 配位滴定法测定。红外光谱: 用美国 Nicolet 170FT—IR 红外光谱仪, CsI 压片法测定。荧光光谱: 使用日本 Hitachi 850 型荧光光谱仪于室温下测定固体样品的荧光光谱。DSC—TGA 分析用美国 Dupont 1109 型热谱仪, 静态空气气氛, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。摩尔电导用国产 DDS—IIA 型电导率仪。

三、配合物的合成

将 0.5 毫摩尔相应的希土氯化物或硝酸盐溶于 20 毫升甲醇中, 搅拌下加入 0.5 毫摩尔甘氨酸。待甘氨酸完全溶解后, 加入 1 毫摩尔 2, 2'-联吡啶氮氧化物。搅拌下反应 4 小时

本文于1988年9月20日收到。

* 通讯联系人。

国家自然科学基金资助课题。

后,滴加乙醚使配合物析出,抽滤,用乙醚洗涤沉淀,产物置于 P_2O_5 真空干燥器中(约 0.5mmHg 柱)干燥三天以上,所得配合物均为粉末状固体,产率约 70%。配合物易吸水,但可长期保存在干燥器中。

结 果 与 讨 论

一、配合物的组成

配合物的元素分析数据及组成列于表 1。从表中数据可知,多元配合物中金属离子、甘氨酸、2, 2'-联吡啶氮氧化物三者的比例为 1:1:2。

表 1 配合物的元素分析数据及摩尔电导值

Table 1 Elemental Analysis and Molar Conductance of the Complexes

complexes	C%		H%		N%		M%		molar conductance ($\Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	
LaGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	36.57	36.17	3.24	3.52	9.80	9.74	19.44	18.96	119.2
CeGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	36.91	37.20	3.24	3.42	9.78	9.94	19.57	19.69	115.7
PrGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	37.87	36.98	3.23	3.41	9.77	9.38	19.67	19.23	117.6
NdGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	37.70	36.70	3.22	3.24	9.73	9.26	20.03	19.66	109.5
SmGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	36.39	36.77	3.19	3.33	9.64	9.55	20.71	20.18	107.8
EuGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	36.31	35.94	3.19	3.46	9.62	9.45	20.88	20.32	107.3
LaGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	34.76	33.71	2.92	2.81	14.11	13.77	17.49	17.18	110.2
CeGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	33.21	32.94	2.91	2.75	14.08	13.76	17.61	17.31	112.4
PrGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	33.18	33.41	2.91	2.97	14.07	14.31	17.69	17.58	105.3
NdGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	33.04	32.91	2.90	2.67	14.01	14.27	18.04	18.55	109.1
SmGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	32.79	32.96	2.88	2.97	13.91	13.57	18.66	18.17	110.2
EuGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	32.72	32.78	2.87	2.86	13.88	13.35	18.82	18.70	103.8

二、红外光谱

氯化镧和硝酸镧多元配合物的红外光谱图分别示于图 1 和图 2。甘氨酸、2, 2'-联吡啶氮氧化物及氯化镧、硝酸镧多元配合物的某些基团的红外光谱振动频率列于表 2。

甘氨酸在自由状态下以内盐 ($H_3^+N-CH_2-COO^-$) 形式存在, 光谱中呈现 $-NH_3^+$ 和 $-COO^-$ 的特征峰^[4], 这些峰在配合物的光谱中都保留了下来。显然甘氨酸在多元配合物中仍保持其内盐结构不变。其中 $-NH_3^+$ 的伸缩振动频率发生红移, 可认为是与结晶水形成氢键的结果^[5]。 $-COO^-$ 的反对称伸缩振动频率与对称伸缩振动频率之差 $\Delta\nu$ 较大, 接近 200cm^{-1} , 说明甘氨酸中的羧基是以内盐形式与金属离子配位的^[4]。2, 2'-联吡啶氮氧化物与金属离子配位后, 其 $N-O$ 键伸缩振动频率^[6] 由原来的 1255cm^{-1} 下降到 1214cm^{-1} 附近。 $N-O$ 键伸缩

表 2 甘氨酸、2, 2'-联吡啶氮氧化物及其多元配合物的红外光谱特征频率 (cm^{-1})Table 2 Characteristic Frequencies in the IR Spectra of Gly, BipyO₂, and the Complexes (cm^{-1})

compounds	-NH ₃ ⁺ vibration		-COO ⁻ vibration		N—O bond stretch	NO ₃ ⁻ vibration	O—H stretch
	ν	δ	ν_{as}	ν_{s}			
Gly	3174s	1506 sh	1612 vs	1411 vs			
BipyO ₂					1255 s		
LaGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₃ · H ₂ O	3074 s	1504 sh	1612 v	1423 vs	1214 s	1323 s	3360 s
LaGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₃ · H ₂ O	3085 s	1505 sh	1618 vs	1425 vs	1214 s	1355 s 1460 s	3421 s

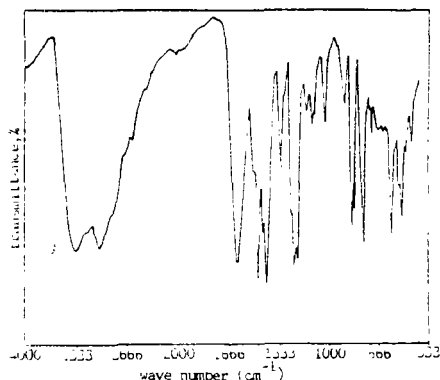


图 1 氯化镧配合物的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of lanthanum chloride complex

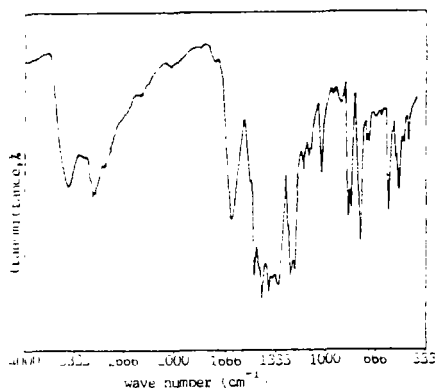


图 2 硝酸镧配合物的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of lanthanum nitrate complex

振动频率的降低是由于 2, 2'-联吡啶氮氧化物与金属离子之间形成 M—O 键而使其 N—O 键上 π 键成分降低^[6], 键力常数减小所致。离子型硝酸根 (D_{3h}) 的特征振动吸收峰 (1355cm^{-1}) 和配位型硝酸根 (C_{2v}) 的特征振动吸收峰^[7] (1323cm^{-1} 、 1460cm^{-1}) 在硝酸盐配合物红外光谱中均被观察到, 说明两种形式的硝酸根在硝酸盐配合物中都存在。硝酸根在较低频率范围内的其余振动吸收峰因与甘氨酸和 2, 2'-联吡啶氮氧化物的振动吸收峰重叠, 尚难以逐一分辨。3400 cm^{-1} 附近的强宽峰的存在, 说明配合物中含有水。

三、荧光光谱

两种镧的配合物在紫外灯 (254nm) 照射下均发出强烈的红色荧光。用荧光分光光度计测得配合物的固态荧光光谱数据列于表 3。从表中数据可以看出, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁强度远比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁强度强。据此可知, 配合物中镧离子的配位几何构型不存在对称中心^[8]。此外, 对希土盐及配合物的荧光观察表明, 镧在形成配合物后, 其荧光显著增强, 这为其应用提供了可能性。

表 3 铕配合物的荧光光谱数据

Table 3 Fluorescence Spectrum Data of the Europium Complexes

complexes	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
EuGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₃ · H ₂ O	592.4nm (8.6) ^a	613.6nm (101.7)	653.2nm (3.4)	701.5nm (28.0)
EuGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₃ · H ₂ O	592.5nm (7.1)	615.1nm (85.2)	653.0nm (2.4)	702.0nm (25.4)

a: The datum in bracket is the relative fluorescence intensity.

四、DSC—TGA 分析

对 LaGly(BipyO₂)₂Cl₃ · H₂O 和 LaGly(BipyO₂)₂(NO₃)₃ · H₂O 进行了 DSC—TGA 分析, 热分析数据见表 4。

表 4 配合物的热分析数据

Table 4 Thermal Analysis Data of the Complexes

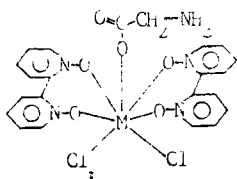
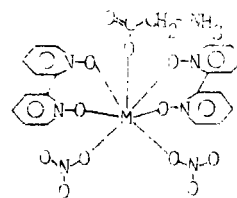
complexes	endothermic peak, °C	exothermic peak, °C	total loss in weight, %	
			calcd.	exp.
LaGly(BipyO ₂) ₂ Cl ₃ · H ₂ O	69	219, 240, 449, 531	complex → LaOCl 73.4	75.2
LaGly(BipyO ₂) ₂ (NO ₃) ₃ · H ₂ O	72	237, 328, 397, 484	complex → La ₂ O ₃ 79.5	78.6

氯化铈配合物和硝酸铈配合物分别于 69℃ 和 72℃ 吸热脱水, 失重率分别为 2.8% 和 2.6% (失去一分子水的理论失重率分别为 2.5% 和 2.3%)。脱水温度较低, 反映出配合物中的水是结晶水而不是配位水^[9]。两个配合物分别于 219℃ 和 237℃ 氧化放热分解, 随后出现多重热效应并继续失重。升温至 800℃ 以上, 氯化铈配合物最终转变为 LaOCl^[9], 硝酸铈配合物最终转变为 La₂O₃, 总失重率的计算值与实验值基本符合。失水后的无水配合物的分解温度都在 200℃ 以上, 表明它们具有较好的热稳定性。

五、溶解性及摩尔电导

氯化物系列和硝酸盐系列配合物的溶解性质基本相似。配合物都易溶于水和甲醇; 微溶于乙醇; 难溶于乙腈、丙酮、硝基甲烷、氯仿和乙醚。25℃ 下测得配合物的甲醇溶液 (10⁻³mol · l⁻¹) 的摩尔电导数据 (表 1 中) 表明配合物属 1:1 电离类型^[10], 反映出配合物中有一个氯离子或硝酸根离子处于配合物的外界, 未与金属离子配位。

综上所述, 可以初步认为, 配合物中与每一个金属离子配位的有一个单齿配位的甘氨酸分子, 二个 2, 2'-联吡啶氮氧化物分子和两个阴离子。其可能的结构分别如图 3 和图 4 所示。

图 3 [MGly (BipyO₂)₂Cl₂]⁺ 的结构Fig. 3 Structure of [MGly (BipyO₂)₂Cl₂]⁺图 4 [MGly (BipyO₂)₂(NO₃)₂]⁺ 的结构Fig. 4 Structure of [MGly (BipyO₂)₂(NO₃)₂]⁺

参 考 文 献

- (1) Верхова О.А., Сорока В.Р., Углич. *Соврем. Биологии*, **90**(3), 365(1980).
- (2) Anghileri, L. J., *Arzneim. -Forsch.*, **25**, 793(1975).
- (3) Simpson, P. G., Vinciguerra, A., *Inorg. Chem.*, **2**, 283(1963).
- (4) 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 235, 316 (1986).
- (5) 吴集贵、邓汝温、王流芳、于明, 兰州大学学报 (自然科学版), **20** (3), 69 (1984).
- (6) Mehs, D. M., Madan, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3017(1968).
- (7) Madan, S. K., Chan, K. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1007(1977).
- (8) 张若华, 稀土元素化学, 天津科学技术出版社, 70—73, (1987).
- (9) Mathur, B.S., Srivastava, T. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3277(1970).
- (10) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).

STUDY ON MULTIDENTATE COMPLEXES OF RARE EARTH WITH GLYCINE AND 2,2'-BIPYRIDINE-N, N'-DIOXIDE

Gan Xinmin Tan Minyu Tang Ning Ji Chengqi

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The new multidentate complexes $\text{LnGly}(\text{BipyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnGly}(\text{BipyO}_2)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ and Eu ; $\text{Gly} = \text{glycine}$ and $\text{BipyO}_2 = 2,2' - \text{bipyridine-N, N' -dioxide}$) have been synthesized using methanol as reaction medium. The IR spectra show that the Gly in the complexes keeps the inner salt structure and is coordinated to the metal ion as an unidentate ligand. The BipyO_2 molecules are coordinated to the metal ion through oxygen atoms. When irradiated with ultraviolet lamp (254nm) the europium complexes exhibit intense red

fluorescence. The molar conductance data measured in methanol solution indicate that all of the complexes are 1 : 1 electrolyte, as suggests that one of the three anions in each complex molecule is not coordinated to the metal ion. The results of DSC-TGA show that the water molecules in the complexes are crystal water and the dehydrated complexes are stable below 200℃.

Keywords: rare earth glycine 2,2'-bipyridine-N, N'-dioxide multidentate complex