



## 钕(III)和铒(III)的氨基酸配合物

张若桦 陈敬堂 赵芬芝 徐连滨

(南开大学化学系, 天津 300071)

合成和鉴别了  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 与谷氨酸(Glu)、天冬氨酸(Asp)形成的四个新的配合物, 其组成为  $\text{Ln}_4\text{Glu}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ln}_4\text{Asp}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$ ), 其中配体通过羧基的氧原子与镧系离子配位, 并通过配合物的水溶液的  $f-f$  光谱, 计算了能级、成键和强度等参数。

关键词: 钕 铒 氨基酸配合物  $f-f$  光谱

镧系离子与谷氨酸(Glu)、天冬氨酸(Asp)的配合物已有研究<sup>[1,2]</sup>, 随溶液的 pH 值和组成变化而形成摩尔比不同的物种, 离析出几种谷氨酸的镧系配合物, 组成也不相同<sup>[2,3]</sup>。我们从 pH~5 的溶液中离析出  $\text{Ln}_4\text{Glu}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ln}_4\text{Asp}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$ ) 的四个新的配合物, 并对其性质和水溶液光谱进行研究。

### 一、配合物的合成

由 L-谷氨酸(或 L-天冬氨酸)的锂盐(3mmol 酸和 3mmol  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )水溶液(10ml), 在室温、边搅拌下滴加到  $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (或  $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )的乙醇溶液中, 再搅拌 2h。搅拌过程中析出粘稠状半透明化合物。然后倾泻出乙醇水溶液, 向粘稠物加入 10ml 丙酮, 搅拌使粘稠物分散, 得到固体粉末, 过滤, 以丙酮和乙醚依次洗涤, 产品放在干燥器中真空干燥。

### 二、配合物的组成和性质

配合物的元素分析结果: found(calc.)  $\text{Nd}_4\text{Glu}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  C, 26.78(27.20); H, 4.38(4.29); N, 6.25(6.35); Nd, 23.41(23.77);  $\text{Nd}_4\text{Asp}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  C, 23.71(23.24); H, 4.13(4.61); N, 6.35(6.78); Nd, 25.23(25.38);  $\text{Er}_4\text{Glu}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  C, 26.20(26.21); H, 4.13(4.26); N, 6.01(6.12); Er, 26.84(26.55);  $\text{Er}_4\text{Asp}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  C, 22.59(22.33); H, 3.86(3.46); N, 6.54(6.51); Er, 28.27(28.28) (Glu 以  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4^-$ , Asp 以  $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4^-$  形式存在于配合物中)。配合物组成的实测值和计算值相符。

$\text{Nd}_4\text{Asp}_{11}\text{ClO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  以 Rigaku 标准型 TG-DTA 热分析仪进行热分析。其中 DTA 曲线指出在室温至 900℃ 有四个热效应 [最大热效温度 110℃、254℃(吸热效应), 379℃、501℃(放热效应)]。TG 曲线表明配合物在 60℃ 左右开始失重, 曲线在 220℃ 转折、连续失重直至 800℃ 左右恒定。失重数据如下: 60~220℃ 失重% = 6.54, 相当于配合物中失去 8 分子  $\text{H}_2\text{O}$  (计算值为 6.34%); 220~800℃ 失重% = 68.57, 相当于  $\text{Nd}_4\text{Asp}_{11}\text{ClO}_4$  分解为  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (计算

值为 68.39%), 并对最后残渣进行分析, 其中  $Nd\% = 85.71(Nd_2O_3 \text{ 中 } Nd\% = 85.73)$ 。从失水温度范围推断、配合物中存在着结晶水和配位水。其余三个配合物的 DTA 曲线表明与  $Nd_4Asp_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$  的有相似效应。

配合物的红外光谱指出配合物的羧基反对称和对称的伸缩振动峰的峰形和位置与相应的自由氨基酸比较有明显的变化。并羧基的对称振动峰发生分裂, 说明氨基酸以羧基的氧原子与金属配位<sup>[4]</sup>, 并氨基酸的两个羧基的配位状况可能不完全相同。由于  $NH_3^+$  基团的振动峰出现在谱图中, 说明  $-NH_2$  的 N 原子未与金属配位。并谱图中存在  $ClO_4^-$  的振动峰( $\sim 1090$  和  $630cm^{-1}$ ), 说明  $ClO_4^-$  存在于配合物中。红外光谱的主要振动峰见表 1。

三、配合物的  $f-f$  光谱

通过四个配合物的水溶液的  $f-f$  光谱(900~330nm), 计算得到 Slater-Condon 参数( $F_2, F_4, F_6$ )、Landé 参数( $\zeta$ ), 电子云伸展效应系数( $\beta$ ), 成键参数 ( $b^{1/2}$ )和  $f-f$  的振子强度的计算值, Judd-Ofelt 强度参数( $T_2, T_4, T_6$ )等<sup>[5,6]</sup>。数据见表 2。数据表明在配合物中  $Nd^{3+}, Er^{3+}$  的电子云伸展效应和成键参数较小, 配合物的键型基本上是离子键型的。并配体谷氨酸和天冬氨酸对  $Nd^{3+}, Er^{3+}$  的参数影响的差异程度也较小。但由于二个配体的碱度略有差别, 仍看出谷氨酸对镧系离子的影响略大于天冬氨酸, 它们存在着如下的对应关系:

$$F_{2(Glu)} < F_{2(Asp)}, (1-\beta)_{(Glu)} > (1-\beta)_{(Asp)}, b_{(Glu)}^{1/2} > b_{(Asp)}^{1/2}, P_{(Glu)} > P_{(Asp)} (\text{超灵敏跃迁 } Nd^{3+}: ^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}; ^4G_{7/2}; Er^{3+}: ^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2} \text{ 和 } ^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}), T_{2(Glu)} > T_{2(Asp)}$$

表 1 配合物和配体的主要红外光谱频率  $cm^{-1}$

Table 1 Main Frequencies of IR Spectra for Complexes and Ligands  $cm^{-1}$

compound	OH stretch	$NH_3^+$ stretch	$COO^-$ antisymmetric stretch	$NH_3^+$ bend	$NH_3^+$ bend	$COO^-$ symmetric stretch	$ClO_4^-$ stretch	$ClO_4^-$ bend
Glu		3033.9	1665.3, 1643.4	1614.0	1514.9	1419.2		
Asp		3038.4	1691.3, 1645.9	1608.4	1517.4	1420.9		
$Nd_4Glu_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	3368.3	3096.2	1624.0, 1546.0	1579.6		1443.6, 1409.3	1081.7	627.6
$Nd_4Asp_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	3423.4	3170.3	1623.4, 1553.1	1589.3	1515.1	1454.7, 1412.5	1082.0	632.0
$Er_4Glu_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	3418.7	3148.0	1620.6, 1545.4	1602.3	1511.4	1452.1, 1413.9	1086.6	626.6
$Er_4Asp_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	3402.3	3156.2	1579.4	1596.6	1504.0	1416.4, 1398.7	1105.7	627.9

表 2  $Nd^{3+}$  和  $Er^{3+}$  的配合物的各相互作用、成键和强度参数

Table 2 Various Interactions, Bonding Parameter and Intensity Parameter( $cm^{-1}$ )

complex	$Nd^{3+}$ or $Er^{3+}$										
	$F_2$	$F_4$	$F_6$	$F_4/F_2$	$F_6/F_2$	$\zeta$	$\beta$	$b^{1/2}$	$T_2 \cdot 10^{10}$	$T_4 \cdot 10^{10}$	$T_6 \cdot 10^{10}$
$Nd_4Glu_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	329.30	49.47	5.04	0.150	0.0153	876.34	0.9944	0.0529	4.69	4.89	10.03
$Nd_4Asp_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	329.63	49.52	5.04	0.150	0.0153	873.96	0.9953	0.0485	4.04	4.92	10.28
$Er_4Glu_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	433.86	66.64	7.14	0.154	0.0165	2407.31	0.9822	0.0943	2.86	1.76	1.26
$Er_4Asp_{11}ClO_4 \cdot 8H_2O$	435.94	66.58	7.23	0.153	0.0166	2404.84	0.9870	0.0806	2.56	1.93	1.36

## 参 考 文 献

- (1) Brittain, H.G., *Inorg. Chim. Acta*, **70**, 91(1983); *Inorg. Chem.*, **18**, 1740 (1979).
- (2) Legendziewicz, J., Huskowska, E., Argay, Gy., Waskowska, A., *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 57 (1984).
- (3) Li Xuyi, Pan Kezhen, *JieGou HuaXue*, **4**(1), 75 (1985).
- (4) Chow, S.T., McAuliffe, C.A., *Prog. Inorg. Chem.*, **19**, 51 (1975); 中本一雄著, 黄德如等译, 无机配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社 (1986) .
- (5) Surana, S.S.L., Singh, M., Misra, S.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 61(1980).
- (6) Carnall, W.T., Fields, P.R., Rajnak, K., *J. Chem. Phys.*, **49**, 4424(1968).

**Nd<sup>3+</sup> AND Er<sup>3+</sup> COMPLEXES WITH AMINO ACID**

Zhang Ruohua    Chen Jingtang    Zhao Fenzhi    Xu Lianbin

*(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)*

Four novel Nd<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> complexes with aspartic acid and glutamic acid have been synthesized and characterized. Their composition are Ln<sub>4</sub>Asp<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O, Ln<sub>4</sub>Glu<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O (Ln = Nd, Er). In these complexes amino acid connect the Ln ions through the oxygen atoms of carboxyl groups. Absorption spectra of solution state in range 900–330 nm have been analyzed to calculate Slater–Condon, Lande, nephelauxetic effect and Judd–Ofelt intensity parameters.

**Keywords:** neodymium    erbium    complex of amino acid    *f-f* spectra