

稀土硝酸盐与胞嘧啶固体配合物的合成和性质研究

谢文磊

(郑州粮食学院, 郑州 450052)

彭周人 王流芳

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

关键词: 胞嘧啶 稀土 配合物

同过渡金属相比, 对稀土生物化学行为的研究不很充分。胞嘧啶是生命遗传的物质基础, 与金属的作用有重要意义。已有人合成了过渡金属与胞嘧啶的配合物, 并研究其配位方式⁽¹⁾。本文研究稀土胞嘧啶配合物的合成及性质, 这项工作尚未见文献报道。

一. 配合物的合成

将一定量稀土硝酸盐(纯度 99.9% 稀土氧化物转化而得) 加入到少量无水甲醇-原甲酸三乙酯混合液(体积比 1:1) 中, 加热制得其盐溶液。按稀土硝酸盐比胞嘧啶(简称 Cyt, 生化试剂, 上海试剂二厂) 摩尔比 1:2.5, 将 Cyt 加入到无水甲醇-原甲酸三乙酯混合液中, 加热使溶解完全, 将上述盐溶液加入, 回流搅拌 2-3h, 然后浓缩反应液为原体积 2/3, 室温搅拌 8-10h, 出现白色沉淀, 抽滤, 用无水甲醇和苯洗涤, 产品干燥至恒重。

二. 配合物的组成及物性

1106 型元素分析仪分析 C、H 含量, 用配位滴定法分析稀土含量。分析结果(表 1) 表明配合物的组成为 $RE(Cyt)_2(NO_3)_3$ 。配合物均为白色粉末, 易溶于 DMF、DMSO、吡啶, 微溶于氯仿、丙酮、THF, 不溶于苯、乙醇、乙醚等有机溶剂。

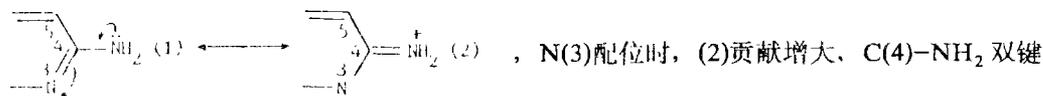
表 1 配合物的组成分析数据

Table 1 Data of Composition Analyses for Complexes

complexes	RE%		N%		H%		C%	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
La-Cyt	25.20	25.38	22.26	23.03	1.94	1.85	17.56	17.57
Ce-Cyt	25.47	25.53	22.27	22.93	1.82	1.84	17.52	17.53
Pr-Cyt	25.02	25.65	22.14	22.89	1.76	1.83	17.31	17.51
Nd-Cyt	25.41	26.10	22.41	22.81	1.47	1.82	17.30	17.41
Sm-Cyt	26.25	26.91	22.13	22.59	1.53	1.81	17.03	17.22
Eu-Cyt	26.59	27.12	22.07	22.52	1.45	1.80	17.38	17.16
Gd-Cyt	27.03	27.80	21.54	22.31	1.39	1.78	16.74	17.01
Ho-Cyt	27.86	28.77	22.08	22.01	1.72	1.76	15.89	16.78

三. IR 和 Raman 光谱

IR 光谱用 170SX 型红外光谱仪记录, Raman 光谱用 Spex 1403 Raman 光谱仪摄谱。各配合物的 IR 谱和 La、Ce、Gd 配合物的 Raman 谱 (其他配合物 Raman 谱由于荧光干扰未作出) 类同。Cyt 形成配合物后, $\nu\text{C}(4)\text{-NH}_2$ IR 吸收峰从 1290cm^{-1} 移至 1300cm^{-1} 附近, 同 Cyt 形成 $\text{Cyt} \cdot \text{HCl}$ (N(3)被质子化) 情形类似。从共振角度考虑, C(4)-NH₂ 有共振形式



性质增强, $\nu\text{C}(4)\text{-NH}_2$ IR 吸收峰向高波数位移。据此推测 N(3)已配位。文献〔1〕报道 N(3)质子化后 (相当金属配位), $\nu\text{C}(2)=\text{O}$ 向高波数位移, 然而本文配合物 $\nu\text{C}(2)=\text{O}$ IR 峰在 1604cm^{-1} 附近, 较 Cyt 相应峰位低 40cm^{-1} , 是 C(2)=O 与希土配位之故, 且键合较强。此外, 配合物 $\delta\text{N}(1)\text{-H}$ (面内) 同 Cyt 相应 IR 峰比较, 几乎未位移, 说明 N(1)未配位。Cyt 环振动 IR 峰在 $400\text{-}800\text{cm}^{-1}$, 配合物在此频区也有类似峰, 且在 610 和 400cm^{-1} 附近出现新的 IR 弱吸收峰, 可合理地归属为 N(3)和 C(2)=O 配位的特征吸收峰。

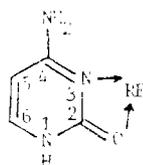


图1 胞嘧啶 N(3)和

C(2)=O 位置同希土配位

Fig.1 Rare carths coordination with

N(3) and C(2)=O sites of cytosine

表2 配体和配合物的主要红外吸收峰 (cm^{-1})

Table 2 Main Absorption Peaks in IR Spectra for Ligand and Complexes(cm^{-1})

assignment	Cyt	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Ho
νNH_2	3439m 3367s	3445m 3350s	3447m 3346s	3456s 3334s	3460s 3357s	3442m 3362s	3451s 3356m	3458m 3340s	3443m 3347s
$\nu\text{N}(1)\text{-H}$	3180m	3176m	3184s	3180m	3187m	3175m	3184s	3176m	3185s
ν_{ring}	1500s	1492s	1493s	1496s	1486s	1498s	1491s	1501s	1504s
$\nu\text{C}(4)\text{-NH}_2$	1289m	1301sh	1299sh	1298sh	1304sh	1303sh	1305sh	1305sh	1304sh
$\nu\text{C}(2)=\text{O}$	1642s	1607s	1606s	1606s	1608s	1601s	1604s	1604s	1607s
$\delta\text{N}(1)\text{-H}$	1518m	1520m	1519m	1520m	1517m	1520m	1523m	1523m	1520m

对照文献〔2〕, 配合物 Raman 谱中 $1523\text{-}1529\text{cm}^{-1}$ 、 549cm^{-1} 、 $604\text{-}607\text{cm}^{-1}$ 的谱峰指认为 Cyt 环对称振动峰。 1661cm^{-1} 的峰为 δNH_2 。 788cm^{-1} 的最强 Raman 峰是环对称呼吸振动峰, 且峰位不随希土不同而变动, 游离 Cyt 该峰在 892cm^{-1} , 也是最强峰。配合物振动光谱中出现配位及未配位 NO_3^- 谱峰〔3〕, 以 La 配合物为例, 配位 NO_3^- , IR: $1494\text{cm}^{-1}(\nu\text{NO})$ 、 $1300\text{cm}^{-1}(\nu_a\text{NO})$ 、 $1035\text{cm}^{-1}(\nu_s\text{NO})$ 、 $810\text{cm}^{-1}(\pi\text{NO}_3^-)$ 、 $737\text{cm}^{-1}(\delta_s\text{NO}_2)$ 、 $708\text{cm}^{-1}(\delta_a\text{NO}_2)$; Raman: $1316\text{cm}^{-1}(\nu_a\text{NO})$ 、 $1039\text{cm}^{-1}(\nu_s\text{NO})$ 、 $733\text{cm}^{-1}(\delta_s\text{NO}_2)$ 、 $710\text{cm}^{-1}(\delta_a\text{NO}_2)$ 。未配位 NO_3^- , IR: $1369\text{cm}^{-1}(\nu_d\text{NO})$ 、 $843\text{cm}^{-1}(\pi\text{NO}_3^-)$ 、 $682\text{cm}^{-1}(\delta_d\text{ONO})$; Raman: $1356\text{cm}^{-1}(\nu_d\text{NO})$ 、

1099cm⁻¹(ν₃NO).

四. 核磁共振谱

对顺磁性配合物, H¹NMR 谱中各峰矮而宽且相互交叠, 难以确定化学位移。在 FT-80A 型核磁共振仪上作出了抗磁性 La 配合物的 H¹NMR 谱 (以 DMSO-d⁶ 为溶剂), 其共振峰数据见表 3。当用 D₂O 交换时, N(1)H 和 NH₂ 共振峰消失, 其余峰未变化。文献 (1) 的研究结果表明, N(3)和 C(2)=O 同过渡金属配位使 C(5)H、C(6)H 及 NH₂ 共振峰较 Cyt 在更低场。分析本文配合物 H¹NMR 可得与之相同结论。N(3)和 C(2)=O 与希土配位, 使环上电子向希土迁移, NH₂ 上孤电子对向 C(4)迁移, 质子负电屏蔽减小, 共振峰向低场位移。此外配合物 NH₂ 共振峰 (宽肩峰) 较 Cyt 更具双峰性质, 原因为 NH₂ 上电子向 C(4)迁移使 C(4)-NH₂ 具部分双键性质, 该键旋转困难, NH₂ 上质子表现为磁不等价。这些结果同 IR 分析相印证, 进一步说明 N(3)和 C(2)=O 与希土配位。

表 3 配体及配合物的化学位移 (ppm)

Compounds	C(5)-H	C(6)-H	C(4)-NH ₂	N(1)-H
Cyt	5.52(d)	7.28(d)	7.00(br.)	10-11(br.-long)
Cyt-Ca(2:1) ⁽¹⁾	5.62(d)	7.30(d)	7.16(br.)	10-11(br.-long)
Cyt-La(2:1)	5.58(d)	7.37(d)	7.20(br.)	10-11(br.-long)

五. 热谱分析

配合物中加 Al₂O₃ 作热谱 (空气气氛), 各热谱图类似, 以 La、Ce、Nd 配合物说明。0-500℃ 有 3 个失重峰: 194、186、179℃ 有微小失重峰, 失重量接近 1 分子水; 287、270、276℃ 出现较锐放热峰, 配合物剧烈氧化分解 (此温不掺 Al₂O₃ 有飞溅现象); 367、339、343℃ 有漂移放热峰, 410℃ 后热重恒定。Cyt 在 0-800℃ 有 3 个失重峰, 峰温为 73、345、606℃。可以看出, Cyt 与希土配位后热稳定性降低, 可能为电子迁移削弱了某些化学键和 NO₃⁻ 参与氧化所致。

六. 配合物中配键的伸缩振动模式

同配体比较⁽²⁾, 配合物振动光谱中出现 4 个新 Raman 和 3 个新 IR (扫描到 230cm⁻¹) 弱峰, 这些峰随希土不同峰位变动敏感, 具希土配键伸缩振动性质, 因它们在配合物 DMSO 溶液的 IR 和 Raman 谱中仍存在, 说明不是晶格振动峰, 据此, 可将其归属为 RE-O, RE-N 伸缩振动峰。检验配合物可能结构, 发现 C_{2h} 骨架对称性与配键伸缩振动数目较好符合。以配键伸缩振动为基矢, 用群论方法, 按 C_{2h} 对称性分类, Γ_v = 3A_g + A_u + B_g + B_u, 其中 3A_g、B_u 为 Raman 活性, 3A_u、B_g 为 IR 活性, 同实验结果较好吻合, 表明骨架似为 C_{2h} 点群, 有待单晶衍射证实。

表 4 RE-O、RE-N 键伸缩振动峰

Table 4 RE-O、RE-N Bonds Stretching Vibration Peaks

complexes	$\nu_{\text{RE-O}}$ $\nu_{\text{RE-N}}$	
	IR	Raman
La	428, 387, 239	431, 396, 213, 161
Ce	430, 388, 240	433, 397, 217, 178
Gd	435, 410, 246	449, 406, 252, 190

参 考 文 献

- [1] Shirotake, S., *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 956 (1980).
 [2] Susi, H. et al., *Spectrochim Acta*, **29A**, 725 (1973).
 [3] 梁映秋、赵永年、张树功等, 化学学报, **41**, 198 (1983).

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
RARE EARTH COMPLEXES OF CYTOSINE

Xie Wenlei

(Zhengzhou Grain College, Zhengzhou 450052)

Peng Zhouren Wang Liufang

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Eight new complexes of cytosine with Lanthanide nitrate were first synthesized in anhydrous solvent. All the complexes obtained have the general formulac $\text{RE}(\text{Cyt})_2(\text{NO}_3)_3$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Cyt = cytosine). Their physico-chemical properties and structure have been elucidated on the basis of elemental analysis, IR and Raman spectra, NMR and thermal analysis.

Keywords: cytosine rare earth complex