

高氯酸铒与蛋氨酸配合物的合成及结构研究

马爱增 李来明* 林永华 席时权

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

在水溶液中合成了标题配合物, 其化学式为 $\text{Er}(\text{Met})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (Met 为蛋氨酸)。研究了配合物的红外光谱, 用 X 射线单晶衍射法测定了配合物的晶体结构, 结果表明, 其结构式为 $[\text{Er}_2(\text{DL-Met})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数为: $a = 13.846(5) \text{ \AA}$, $b = 21.794(7) \text{ \AA}$, $c = 19.131(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.51(3)^\circ$, $V = 5772.84(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ 。每两个 Er 原子之间通过四个蛋氨酸的羧基桥相连而形成双核配合物, 两对对位的蛋氨酸中, 其中一个为 *L* 型, 而另一个为 *D* 型。每个 Er 原子还与四个水分子配位, 其配位数为 8。对于每个双核离子而言, 其配位多面体由两个四方反棱柱体组成。

关键词: 高氯酸铒 蛋氨酸 配合物 晶体结构

随着稀土在农业、医学及生物分子研究中的广泛应用, 导致了稀土进入环境, 并通过多种途径进入生物体内, 因此人们迫切希望了解稀土的生物作用及其远期效应。 α 氨基酸是生物体内一类重要的配体, 近年来, 人们在稀土氨基酸配合物的合成、结构及性质研究方面做了大量的工作^[1-7]。文献[2, 3]曾报道了稀土与混合配体蛋氨酸和甘氨酸配合物的晶体结构。本文在水溶液中培养了单一配体蛋氨酸与铒配合物的单晶, 对其红外光谱和单晶结构进行了研究。

实 验 部 分

一、试剂

氧化铒纯度 > 99.9%, *L*-蛋氨酸为生化试剂, 其余均为分析纯试剂。

二、配合物的制备

将高氯酸铒与 *L* 蛋氨酸按 1:1 摩尔比溶解在一定量的蒸馏水中, 在水浴上加热(70~80℃), 并不断搅拌, 待全部固体溶解后加稀盐酸调 pH~4。继续在水浴上反应 7~8 小时。加热浓缩后, 放置在盛有五氧化二磷的干燥器中挥发溶剂, 六周后得到粉红色透明棱状晶体。

结 果 与 讨 论

一、配合物的组成

配合物用 Carlo Erba-1106 型元素分析仪按常规方法做 C、H、N 元素分析, 用 EDTA 滴定法测定稀土含量。各组分的含量为 Er 20.01%、C 14.12%、H 3.81%、N 3.45%, 与预测计算值 Er 19.79%、C 14.20%、H 3.67%、N 3.31% 相符, 此结果表明配合物的组成为

本文于1993年12月8日收到。

* 通讯联系人。

$\text{Er}(\text{Met})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

二、配合物的红外光谱

用 KBr 压片法制样, 在 Digilab FTS-20E 型付里叶变换红外光谱仪上测量了配合物的 4000~400 cm^{-1} 区的红外光谱, 分辨率为 2 cm^{-1} (图 1).

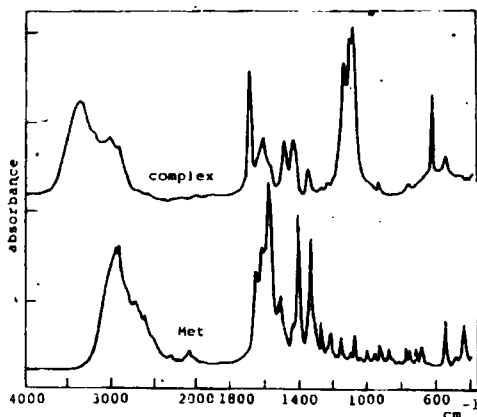


图 1 配合物和蛋氨酸的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of complex and methionine

自由配体蛋氨酸的红外光谱中出现了 $-\text{COO}^-$ 基团的振动带 1581(ν_{as})、1413(ν_{s})、779(δ)、685(ω)、553(ρ)和 $-\text{NH}_3^+$ 基团的振动带 1655、1622(δ_{as})、1515(δ_{s})、1160 cm^{-1} (ρ)^[8]等, 而 $\nu_{\text{NH}_3^+}$ 与 $\nu_{\text{C-H}}$ 相重叠, 说明蛋氨酸是以内盐的形式存在的。形成配合物后, 在配合物的光谱中以上基团的特征吸收带依然存在, 而无 $-\text{COOH}$ 基团的特征带出现, 说明配合物中蛋氨酸依然以内盐的形式存在。但与自由配体相比发生了一些变化。配合物红外光谱在 1690、1435、764 和 551 cm^{-1} 出现吸收, 分别为 $-\text{COO}^-$ 基团的反对称伸缩(ν_{as})、对称伸缩(ν_{s})、变角振动(δ)和面内摇摆振动带(ρ), 与自由配体的相应谱带相比发生了位移, 说明蛋氨酸是以 $-\text{COO}^-$ 基团与稀土配位的。配位后 $-\text{NH}_3^+$ 基团的伸缩振动带出现在 3219 和 3020 cm^{-1} , 较自由配体发生了蓝移, 说明蛋氨酸分子间的强氢键被破坏^[9]。 $\delta_{\text{asNH}_3^+}$ 被水分子的 δ 振动带 1633 cm^{-1} 所掩盖, 而 $\delta_{\text{sNH}_3^+}$ 出现在 1489 cm^{-1} , 与自由配体相比发生了红移, 进一步说明配合物中 $-\text{NH}_3^+$ 基团以较弱的氢键存在。此外, 在配合物红外光谱中 1142~1090 cm^{-1} 出现了三条很强的吸收带, 在 941 cm^{-1} 出现一弱吸收带, 在 628 cm^{-1} 出现一强吸收带, 分别为离子型化合物中 ClO_4^- 基团的 ν_3 、 ν_1 和 ν_4 振动带, 表明 ClO_4^- 未参与配位。而 ν_1 谱带的出现也同时说明 ClO_4^- 是以扭曲的四面体的形式存在的^[10]。配合物中 3353、1633 cm^{-1} 吸收带的出现表明配合物中有水存在。

三、配合物的晶体结构

用 Nicolet R3M/E 型四圆衍射仪、 $\text{MoK}\alpha$ 辐射, 在 $3^\circ < 2\theta < 34^\circ$ 范围内, 以 $\theta/2\theta$ 扫描方式收集了独立衍射点 9452 个, 其中 $I > 3\sigma(I_0)$ 8721 个做为可观察衍射用于结构的测定和修正。利用 Ranton 法得到重原子 Er_1 和 Er_2 的位置, 经数轮 Fourier 合成后得到全部非氢原子坐标, 经过对原子坐标和各向异性温度因子进行修正后, 对其氢原子坐标利用理论计算的方法得到。对包括氢原子坐标和各向同性温度因子在内的全部结构参数经数轮最小二乘修正后, R 因子收敛至 0.0819。配合物属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶体学参数 $a = 13.846(5)\text{\AA}$,

$b = 21.794(7) \text{ \AA}$, $c = 19.131(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.51(3)^\circ$, $V = 5772.84(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 3360$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 35.2 \text{ cm}^{-1}$.

表1列出了非氢原子坐标和热参数以及相应的标准偏差,表2和表3分别列出了有关原子的键长和键角数据。图2为配合物离子的结构,图3为配位多面体的构型。

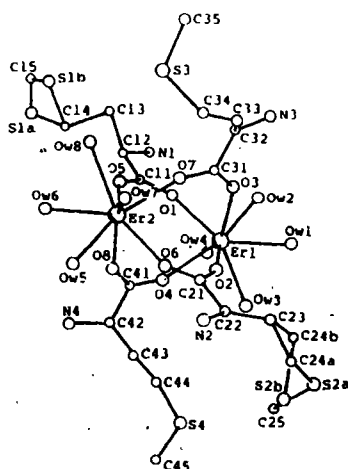


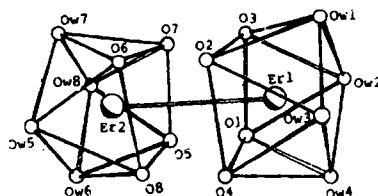
图2 配位离子 $[\text{Er}_2(\text{DL-Met})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ 的结构

Fig. 2 Structure of coordination ion



图3 配位多面体的构型

Fig. 3 Configuration of coordination polyhedron



结果表明,蛋氨酸通过双齿桥式与希土离子配位,每两个希土离子之间都是通过四个羧基桥相连接而形成双核配离子,在双核的两侧希土离子还分别与四个水分子配位。位于双核之间的四个氨基酸两两成对,每对氨基酸的羧基和这两个希土离子共面。每对氨基酸中的两个氨基酸的构型分别为 *D* 型和 *L* 型,即互为对映异构体。而我们合成配合物时所用的原料为 *L* 蛋氨酸,这就是说,在配合物的形成过程中,有 50% 的 *L* 蛋氨酸转化成为 *D* 蛋氨酸,这种构型转变是如何发生的是一个值得深入研究的问题。

对于希土离子而言,每个希土离子的配位数为 8,配位多面体为四方反棱柱体,羧基的四个氧原子构成四方反棱柱的一个面,配位水的四个氧原子构成另一个面(见图 3)。

在配合物中,高氯酸根没有参与配位,而是以离子键和氢键的形式存在于双核离子之间。 $-\text{COO}^-$ 基的最大 $\text{C}-\text{O}$ 键长为 $1.243 \text{ \AA}$,最小键长为 $1.180 \text{ \AA}$,夹角为 128° ,表明羧基不再具有典型的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的性质,而是以平均化的形式存在的,所以羧基是离子化的。蛋氨酸以内盐的形式存在于配合物中, N 原子不参与希土离子的配位。从 N_1-O_1 2.639,

$\text{N}_2\text{-O}_6$ 2.611、 $\text{N}_3\text{-O}_3$ 2.632 和 $\text{N}_4\text{-O}_8$ 2.778 Å 可知, 在 $-\text{NH}_3^+$ 与羧基氧原子之间形成了分子内氢键。此外 S 原子也没有参与配位。

表 1 部分原子坐标($\times 10^4$)及其热参数($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U
Er(1)	2413(1)	1781(1)	9796(1)	30(1) *
Er(2)	8457(1)	1624(1)	5995(1)	36(1) *
Cl(1)	8424(3)	1759(2)	8987(3)	57(2) *
Cl(2)	2032(4)	1086(2)	4619(3)	60(2) *
S(1a)	4675(9)	4835(6)	8288(7)	150(5)
S(1b)	3743(15)	5091(10)	8436(11)	56(8)
S(3)	455(12)	4710(8)	11302(10)	303(9)
N(1)	3077(9)	3145(7)	7992(7)	49(6) *
N(3)	-463(11)	2998(9)	10036(11)	102(9) *
O(1)	2828(7)	2680(5)	9252(6)	44(4) *
O(2)	2482(9)	1812(6)	10986(6)	58(5) *
O(3)	1230(7)	2450(5)	10084(6)	45(5) *
O(4)	4078(7)	1872(7)	10007(7)	67(6) *
O(5)	3416(11)	3456(7)	9809(7)	92(7) *
O(6)	3053(7)	2529(5)	11685(5)	38(4) *
O(7)	1876(8)	3193(6)	10709(7)	60(5) *
O(8)	4538(8)	2651(5)	10638(6) *	51(5) *
Ow(1)	1002(7)	1201(5)	10123(6)	48(5) *
Ow(2)	1314(7)	1731(6)	8833(6)	58(5) *
Ow(3)	2873(10)	732(6)	9975(6)	63(5) *
Ow(4)	3268(8)	1424(5)	8774(6)	47(5) *
Ow(5)	4530(8)	3401(6)	11973(6)	62(5) *
Ow(6)	4827(8)	3995(6)	10698(7)	59(5) *
Ow(7)	2607(10)	3745(6)	12007(6)	65(6) *
Ow(8)	2887(12)	4423(7)	10843(9)	97(8) *
Ow(9)	8665(11)	84(7)	9768(10)	112(8) *
C(11)	3181(12)	3187(8)	9287(8)	43(7) *
C(12)	3365(14)	3518(8)	8574(8)	58(8) *
C(13)	2976(25)	4177(14)	8549(27)	418(43)
C(14)	4045(29)	4409(23)	8662(32)	521(58)
C(15)	4384(21)	5175(14)	7643(14)	146(12)
C(31)	1218(10)	2925(8)	10426(9)	40(6) *

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

表2 部分键长(Å)

Table 2 Selected Bond Lengths (Å)

Er(1)—O(1)	2.291(11)	Er(1)—O(2)	2.279(11)
Er(1)—O(3)	2.263(11)	Er(1)—O(4)	2.348(10)
Er(1)—Ow(1)	2.411(11)	Er(1)—Ow(2)	2.392(11)
Er(1)—Ow(3)	2.396(12)	Er(1)—Ow(4)	2.415(11)
Er(2)—O(5a)	2.276(14)	Er(2)—O(6a)	2.336(11)
Er(2)—O(7a)	2.291(12)	Er(2)—O(8a)	2.281(11)
Er(2)—Ow(5a)	2.389(11)	Er(2)—Ow(6a)	2.398(12)
Er(2)—Ow(7a)	2.405(13)	Er(2)—Ow(8a)	2.434(15)
S(1a)—C(14)	1.462(52)	S(1a)—C(15)	1.495(31)
N(1)—C(12)	1.435(22)	N(2)—C(22)	1.458(25)
N(3)—C(32)	1.444(27)	N(4)—C(42)	1.352(23)
Cl(1)—O(11)	1.375(15)	Cl(1)—O(12)	1.393(15)
Cl(1)—O(13)	1.364(18)	Cl(1)—O(14)	1.487(19)

表3 部分键角(°)

Table 3 Selected Bond Angles (°)

O(1)—Er(1)—O(2)	114.7(4)	O(1)—Er(1)—O(3)	75.0(4)
O(2)—Er(1)—O(3)	76.6(4)	O(1)—Er(1)—O(4)	76.1(4)
O(2)—Er(1)—O(4)	77.8(5)	O(3)—Er(1)—O(4)	127.9(4)
O(1)—Er(1)—Ow(1)	140.3(4)	O(2)—Er(1)—Ow(1)	77.8(4)
O(3)—Er(1)—Ow(1)	71.8(4)	O(4)—Er(1)—Ow(1)	142.7(4)
O(1)—Er(1)—Ow(2)	81.3(4)	O(2)—Er(1)—Ow(2)	142.8(4)
O(3)—Er(1)—Ow(2)	75.9(4)	O(4)—Er(1)—Ow(2)	130.5(4)
Ow(1)—Er(1)—Ow(2)	70.2(4)	O(1)—Er(1)—Ow(3)	144.4(4)
O(2)—Er(1)—Ow(3)	82.8(4)	O(3)—Er(1)—Ow(3)	140.6(4)
O(4)—Er(1)—Ow(3)	78.2(5)	Ow(1)—Er(1)—Ow(3)	71.2(4)
Ow(2)—Er(1)—Ow(3)	103.6(5)	O(1)—Er(1)—Ow(4)	77.5(4)
O(2)—Er(1)—Ow(4)	143.0(4)	O(3)—Er(1)—Ow(4)	139.5(4)
O(4)—Er(1)—Ow(4)	71.6(4)	Ow(1)—Er(1)—Ow(4)	116.1(4)
Ow(2)—Er(1)—Ow(4)	71.9(4)	Ow(3)—Er(1)—Ow(4)	71.3(4)
C(14)—S(1a)—C(15)	124.0(25)	C(13)—S(1b)—C(14)	44.1(18)
C(14)—S(1a)—C(15)	101.3(25)	C(13)—S(1b)—C(15)	114.1(19)
N(1)—C(12)—C(11)	111.8(14)	N(2)—C(22)—C(21)	112.3(18)
N(3)—C(32)—C(33)	116.1(21)	N(4)—C(42)—C(41)	119.0(16)

参 考 文 献

- [1] Mathur, B. S., Srivastava, T. S., *J. Inorg. Chem.*, **32**, 3277(1970).
- [2] Zheng, Y.F., Pan, K. Z., *Jiegou Huaxue*, **7**(1), 9(1988).
- [3] Zheng, Y.F., Pan, K. Z., *Jiegou Huaxue*, **8**(1), 57(1989).
- [4] 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).
- [5] 高胜利, 江相武, 宋迪生, 傅超然, 刘翊纶, 科学通报, **35**(11), 828(1990).
- [6] 金天柱, 杨常清, 杨清传, 吴瑾光, 徐光宪, 高等学校化学学报, **10**(2), 118(1989).
- [7] 马爱增, 李来明, 席时权, 分析化学, **21**(1), 105(1993).
- [8] Jackovitz, J. F., Walter, J. L., *Spectrochimica Acta*, **22**, 1393(1966).
- [9] Torii, K., Iitaka, Y., *Acta Cryst.*, **B29**, 2799(1973).
- [10] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, P. 107(1963).

STUDY ON SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF
METHIONINE COMPLEX WITH ERBIUM PERCHLORATE

Ma Aizeng Li Laiming Lin Yonghua Xi Shiquan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

The title complex was synthesized in aqueous solution, which chemical formula is $\text{Er}(\text{Met})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (Met = Methionine). The infrared spectra of the complex was studied and the crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The results showed that the molecular formula of the complex is $(\text{Er}_2(\text{DL-Met})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the crystal belongs to monoclinic with space group $P2_1/n$, and the cell parameters: $a = 13.846(5)\text{\AA}$, $b = 21.794(7)\text{\AA}$, $c = 19.131(5)\text{\AA}$, $\beta = 90.51(3)^\circ$, $V = 5772.84(3)\text{\AA}^3$, $Z = 4$. Each pair of Er atoms are linked by four carboxylate groups of the methionine molecules, forming binuclear complex. In each pair of the methionine molecules, one is *L*- configuration and the other *D*- configuration. Each erbium atom is also coordinated by four water molecules. So the coordination number of the erbium atom is eight. The polyhedron of the binuclear coordination ion consists of two square antiprisms.

Keywords: erbium perchlorate methionine complex crystal structure