维普资讯 ht	tp://www.cqvip.com
---------	--------------------

Vol. 15, No. 6 Nov., 1999

064.33

# **え希土脯氨酸邻菲啰啉固体配合物合成和表征**

何其庄" 王则民 杨海峰 王桂华 王伟鸣

(上海师范大学生命与环境学院化学系,上海 200234) 名喇

毛

本文报道首次合成了希土离子 RE<sup>3+</sup>(RE=Y、La、Nd、Sm、Eu、Et)与脯氨酸(Pro)、邻菲啰啉 (Phen)形成的三元固体配合物,对它们进行了元素分析,确定其化学组成为[RE(Pro),phen]Cl。· 2H<sub>3</sub>O,用摩尔电导、IR·Fat-IR、UV、XPS、<sup>1</sup>H NMR、TG-DTA 分析等研究了配合物的有关性质。



脯氨酸是生命体必需的氨基酸之一,邻菲啰啉具有荧光性质,合成希土脯氨酸邻菲啰 啉三元配合物可作为生物大分子的探针[1-2],这对于考察希土生物活性,进一步探索它们对生 态环境和人类健康有着重要意义。希土脯氨酸二元配合物的合成和性质已有一些研究:3],希土 脯氨酸邻菲啰啉三元固体配合物的合成和研究则未见报道,为此,我们首次合成了6种希土脯 氨酸邻菲啰啉三元配合物、并对它们的某些性质作了研究。

1 实验部分

第6期

1999 年 II 月

**€**2ι

### 1.1 仪器与试剂

Rerkin-Elmer2400 型自动元素分析仪(美国)、Mattson PK 60000-First 红外光谱仪(美国)、 Bio-Rad FTS-185 型红外光谱仪(美国)、Pekin-Elmer Lamlde 17 型紫外可见光谱仪(美国)、 Bruker 公司 AC-80Q 核磁共振仪(D2O 为溶剂)(法国)、EM-390 核磁共振仪(DMSO-ds 为溶剂) (美国)、Perkin Elmer 公司 PHI 5000c ECSA system 光电子能谱仪(美国)、CDR-1 型差动热分析 仪(国产)、JRT-1型热重分析仪(国产)、DDS-11A型电导仪(国产)。

L-脯氨酸(生化试剂、层析纯、上海康达氨基酸厂)、邻菲啰啉(分析纯、上海试剂三厂)、 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RE=Y、La、Nd、Sm、Eu、Er)(纯度 99.9%以上,上海跃龙有色金属有限公司。)

1.2 配合物的合成

RECl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O由RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶于盐酸制得。

三元固态配合物的合成

分别将 0.015 mol L-Proline 和 0.005 mol Phen · H2O 溶于 30 mL 无水乙醇中,两者混合后 在水浴上加热,再加入 0.005 moi RECla • 6H2O 30 mL 乙醇溶液,水浴回流 6 h,静置过滤,水浴

收稿日期:1998-12-14。 收修改稿日期:1999-02-28。

上海市教委重点学科资助项目(No. 97102)。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。

第一作者;何其庄,女,48岁,副教授;研究方向;配位化学、应用化学。

第15卷

蒸发至粘稠, 置于 P₂Os 干燥器中结晶,用丙酮洗涤沉淀,抽滤,产品真空干燥 6 h,即得希土脯 氨酸邻菲啰啉三元固体配合物。产率约为90%左右。

#### 结果与讨论 2

#### 2.1 配合物的组成和性质

用 EDTA 配位滴定法测定希土含量,用佛尔哈德反滴定法测定氯离子含量,用自动元素分 析仪测定 C、H,N 的含量,列于表 1。

实验表明,配合物易溶于水、无水乙醇、DMF,难溶于无水乙醚、丙酮、苯、四氯化碳。

在 25 C,浓度为 1×10-3 mol · L-3 的水和无水乙醇中,分别测定了配合物的摩尔电导,数 据见表 1. 根据文献<sup>[3]</sup>, 可确定配合物为 1:3 电解质, 配合物中的氯离子均未参与配位, 处于 配离子的外界。

<b>compla</b> y			$A_m/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$				
complex	RE	с	Н	N	<u>ຕ</u>	ethanol	water
Y(Pro)3phenCla • 2H2O	11. 48(11. 47)	41.78(41.84)	5.35(5.34)	9,02(9,04)	13.85(13.74	) 39.8	350.0
La (Pro) 3 phen Cl3 • 2H2O	17.25(17.21)	41.17(40.91)	4.98(4.87)	8.54(8.68)	13.20(13.18	) 38.0	365.0
Nd(Pro)3phenCl1 • 2H2O	17.87(17.75)	39.54(39.92)	4.90(4.85)	8.53(8.62)	13.20(13.11	> 39.2	356.0
Sm (Pro) phenCl <sub>1</sub> • 2H <sub>2</sub> O	18.36(18.37)	40.47(39.62)	4.90(4.80)	8.36(8.56)	13.05(12.99	) 36.5	356.0
Eu(Pro)aphenCla • 2H2O	18.59(18.53)	39.86(39.54)	4.75(4.80)	8.61(8.54)	13.07(13.03	) 42.2	365.6
Er (Pro) 3phenCl3 • 2H2O	20.25(20.03)	38.88(38.82)	4.70(4.71)	7.98(8.39)	12.81(12.73	) 41.2	357.0

表 1 配合物的元素分析数据和摩尔电导

#### 2.2 红外光谱

六种配合物的 IR 谱相似,配合物的谱图与配体有明显差别,对照文献[1-5]可将各特征吸收 峰归属,列于表 2。

表 2	配体及配合物的红外光谱
~~~~	DO 14 VA DO 10 10/03/21/1/2018

Table 2 IR Spectrum Date of Ligands and Complexes

		L-Pro					phen	H <sub>2</sub> O				
compound	NH	le+		-000		- CH2	-CCN	- Фс-н	*c=c	PCHN	<sup>и</sup> о-н	₽RE-CI
	1 <sup>1</sup> ésa	$\nu_{\rm H}$	Vma	γ,	đ۶	ð	ų					•
L-proline	3057s	2984s	1620vs	1406s	214	1169m	947m					
Phen • H <sub>3</sub> O								853s,739	s 1645m	1586m	3319-3445 s.b	
Y(Pro), phenCl3 • 2H2O	3059m	2985m	1623vs	1424s	199	1170m	948m	850, 729	m 1637 m	1560m	3377-3431 vs. b	
La(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	3057	2982	1622vs	1423s	199	1170m	946m	849m,73	3 <b>m1</b> 637m	1561m	3363-3500 s. b	461w
Nd(Pro)3phenCl3 • 2H2O	3060m	2984m	1621vs	1423s	198	1171m	947m	850, 730	)m1637m	1560m	3370-3482 vs.b	467w
Sm(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	3054	2981	1624vs	1424s	200	1172m	949m	850, 732	2m1637m	1560m	3359-3500	459w
Eu (Pro) 3 phenCl3 • 2H2O	3059m	2985	162 <b>2vs</b>	1424s	198	1169m	949m	853, 730	m1637m	156 <b>0</b> m	3383-3459 vs. b	465w
Er (Pro) sphenCls • 2H2O	3054	2978	1622vs	1422s	200	1173m	946m	850, 731	m1638m	1560m	3384-3529 s. b	460w

vs; very strong, sistrong, m; middle, w; weak, b; broad peak

L-Pro 配体出现了 COO<sup>-</sup>的反对称伸缩振动(1620 cm<sup>-1</sup>)和对称伸缩振动(1406 cm<sup>-1</sup>),同 时也出现了 NH2-的反对称伸缩振动(3057 cm-1)和对称伸缩振动(2984 cm-1),说明自由配体 L-Pro 是以内盐形式存在的,在三元配合物中,仍保留了 COO<sup>-</sup>和 NH<sub>2</sub>+的特征吸收峰,表明

*L*-Pro在配合物中仍以内盐形式存在,由于脯氨酸的氢化吡咯环上带正电荷的 NH<sub>2</sub>+基团与 RE<sup>3+</sup>离子间存在静电相斥作用,因此 NH<sub>2</sub>+与 RE<sup>3+</sup>未成键,但与 *L*-Pro 的自由配体比较,配合 物中 COO<sup>-</sup> 的反伸缩振动由 1620 cm<sup>-1</sup>移至 1623 cm<sup>-1</sup>左右,对称伸缩振动由 1406 cm<sup>-1</sup>移至 1423 cm<sup>-1</sup>左右,均向高波数位移, $dv_{a_1}$ 由自由配体的 214 cm<sup>-1</sup>移至 200 cm<sup>-1</sup>左右,表明 *L*-Pro 的羧基氧与希土离子配位。且配位特征是离子键兼有共价键成分。其配位方式可与 *L*-脯氨酸 钠的  $v_{a_1}$ (COO<sup>-</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup>)和  $v_{a_2}$ (COO<sup>-</sup>, 1410 cm<sup>-1</sup>)作比较来判断。由于生成配合物后,COO<sup>-</sup> 的  $v_{a_1}$ 和  $v_{a_2}$ 均向高波数方向移动,而且 J<sup>n</sup> 值与 *L*-脯氨酸钠的 Jv(190 cm<sup>-1</sup>)较接近,因此可推断 配合物的 COO<sup>-</sup>属于对称双齿桥式配位<sup>[3,4]</sup>。

在配合物中,虽然 NH<sub>2</sub><sup>-</sup>基团的反对称伸缩振动和对称伸缩振动的强度减弱,但吸收峰的 频率变化很小,排除了 L-Pro 中氦原子配位的可能性。

Phen • H<sub>2</sub>O 在 853 cm<sup>-1</sup>和 739 cm<sup>-1</sup>处为 C-H 面外弯曲振动峰,在 1645 cm<sup>-1</sup>处为 C=C 伸 缩振动峰,在 1586 cm<sup>-1</sup>处为 C=N 伸缩振动峰,Phen • H<sub>2</sub>O 与希土离子配位后,C-H 面外弯曲 振动频率变化很小,说明 Phen • H<sub>2</sub>O 的基本结构未变,Phen • H<sub>2</sub>O 骨架上的 C=C 伸缩振动频 率由 1645 cm<sup>-1</sup>移至 1637 cm<sup>-1</sup>,C=N 伸缩振动频率由 1586 cm<sup>-1</sup>移至 1560 cm<sup>-1</sup>,向低波数方 向移动了 8 cm<sup>-1</sup>和 26 cm<sup>-1</sup>,说明 Phen • H<sub>2</sub>O 分子中 2 个氮原子上的孤对电子可能与希土离子 发生双齿配位,形成螯环<sup>[5]</sup>。

在 3450 cm<sup>-1</sup> 附近出现了 O-H 伸缩振动 峰,表明配合物分子中有水存在。

配合物在 460 cm<sup>-1</sup>附近出现了两个配体 均没有的小峰,为 RE-O 的伸缩振动峰<sup>[7]</sup>。

远红外光谱: 以 Cs1 压片, 在 500~150 cm<sup>-1</sup>范围摄谱, 测试样品: L-Pro, Phen · H<sub>2</sub>O, [La(Pro)<sub>3</sub>phen]Cl<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O,结果如图 1。比较三 个样品结果发现,配合物在 472 cm<sup>-1</sup>处产生 峰;在 354 cm<sup>-1</sup>和 266 cm<sup>-1</sup>处产生两个 ν<sub>La</sub>,新 峰,说明配合物中 phen 分子确实与 La<sup>3+</sup>生成 了金属一氮键<sup>[7]</sup>。





2.3 紫外光谱

L-Pro水溶液在紫外光区不产生光谱,表3数据为配体 Phen · H<sub>2</sub>O 及六个配合物的紫外 光谱。

游离配体 Phen・H<sub>2</sub>O 在紫外光区(190~400 nm)产生强烈的吸收谱带,它是 Phen・H<sub>2</sub>O 环上 π→π・既迁吸收光谱,其最大吸收峰为 203.3 nm、230.5 nm、267.5 nm。三元配合物的峰 形与 Phen・H<sub>2</sub>O 较相似,但吸收波长发生一定的紫移(约 2~5 nm 左右)。这是由于 Phen 形成 三元配合物后,氮原子配位,电子云向 RE<sup>3+</sup>移动,使 Phen 环上的共轭性减少,波长发生紫移。 吸收峰的相对强度发生一定变化,配合物三个吸收峰的摩尔吸光系数比 Phen・H<sub>2</sub>O 有所增 强,这可能是由于配合物中稠环数目积累,π键共轭程度增大。

第15卷

	Table 3 UV Spectral Data (Solvent: Water)									
			λ,		λ2	Âg				
compounds	$c/(mol \cdot L^{-1})$	λ <sub>αιαλ</sub> / .nm	<sup>ε</sup> max/ (L • mol + cm <sup>−1</sup> )	λ <sub>πιχ</sub> / 	<sup>8</sup> max/ [L + mol + cm <sup>-1</sup> ]	ກ‱./ )ກ⊡	$\epsilon_{mix}/$ (L + mol + cm <sup>-1</sup> )			
Phen • H <sub>2</sub> O	1.029×10-4	203. 3	18144	230.5	26588	267.5	28416			
Y(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>1</sub> • 2H <sub>2</sub> O	1.004×10-4	201. U	18528	226.0	29615	265.5	27064			
La(Pro)aphenCla • 2H2O	1.006×10-4	201.0	18430	225.5	26640	264.5	29625			
Nd(Pro)aphenCla + 2H <sub>2</sub> O	0.9972×10 <sup>-1</sup>	201.0	18251	226.5	28821	265.5	26274			
Sm(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>1</sub> • 2H <sub>2</sub> O	1.007 × 10 - 4	200. 0	18252	225.0	26596	264. 0	29196			
Eu(Pro), phenCl <sub>1</sub> • 2H <sub>2</sub> O	1.005×10-4	200.0	19139	226.0	29956	264.5	27816			
Er(Pro)3phenCl3 + 2H2O	1.005×10-4	199. 5	18388	225.0	26816	265.0	29870			

表 3 紫外光谱数据

#### 2.4 核磁共振氢谱

为了研究由配体配位作用引起的<sup>1</sup>H NMR 谱的变化,我们选择镧系诱导位移 LIS 值为零的 4f°电子构型的镧(II)配合物作为研究对象,分别测得 *L*-Pro、Phen 及镧(II)配合物的<sup>1</sup>H NMR 谱,对照文献<sup>[1~9]</sup>,可确定各共振峰的归属,其结果如表 4。

		pyrrolidine					phenanthrene ring				
No. compound solvent	solvent	a.c	<i>₿</i> -сн <sub>2</sub> -	У-сн <sub>±</sub> -	δ. <sub>СК2</sub> -	H <sub>2,9</sub>	H1,1	H <sub>4,7</sub>	H6.6		
L-Pro	D20	4.12	2.09	2.02	3. 37						
Phen · H <sub>2</sub> O	DMSO-d6					9.14	7.83	8.44	7.98		
La complexes	$D_2O$	4, 19	2.13	2.05	3.42	8.88	7.49	8.10	7.60		
La complexes	DMSO-d <sub>6</sub>	4.07	2.67	2.02	3.32	9.43	8.01	8.69	8.20		
4=(3)-(1)	$D_2O$	+ 0. 07	+0.04	+0.03	+0.05						
4 = (4) - (2)	DMSO-d <sub>6</sub>					+0.29	+0.18	+0.25	+0.22		

表 4 配体与镧的配合物 H-NMR 化学位移

d In (Bea) when

order and radical in this table is



在 D<sub>2</sub>O 溶剂中,配合物与游离 L-Pro 的<sup>1</sup>H NMR 比较,形成配合物后,使 L-Pro 上氢化吡咯 环上各个碳上氢核的化学位移均不同程度增大,其中以 a.cn.上氢核的化学位移值增加最多(为 +0.07 ppm),这表明 L-Pro 的羧基氧与 La<sup>3+</sup>发生弱配位作用,同时由于 L-Pro 的 COO<sup>-</sup>基给出 电子后,使氢化吡咯环上电子密度降低,从而使此环上其它碳相连的氢核也向低场移动,但  $\delta$  值增加幅度小于 a.cn.。

DMSO-4。溶剂中,配合物与游离 phen 比较,配位后使 phen 的菲环上氮原子给出电子,因此使菲环上电子密度降低,各个碳的氢核化学位移均增大,其中又以 Hz.。的氢核的增大最多 (+0.29 ppm),显然这是因为 Hz.。处在 phen 的 1,10 位氦原子的邻位。

#### 2.5 X-光电子能谱

测定配体和配合物的 XPS 谐(测定条件背景真空 2×10<sup>-7</sup> Pa),阳极靶 MgKa(Ex=1253.6 eV),通能 58、70 V,高压 14、0 kV,功率 250 W,所有能峰均以内标 C<sub>1</sub>(*B*b=284.6 eV)进行校 正。结果如表 5。

7	25	
	· · · ·	-

	表 5 Table 5 D	结合能数据 ate of Binding E	nergy		el
compound	Ln34 5/2	Ln4¢ 5/2	N	in	0u
LaCi <sub>1</sub> • 6H <sub>2</sub> O	839.2				
NdCl3 · 6H2O	984. 9				
SmCl3 · 6H2O	1085. 3				
EuCl3 · 6H2O		137.4			
ErCl <sub>3</sub> • 6H <sub>2</sub> O		170. 2			
L-Pro				401.7	530. 3
Phen • H <sub>2</sub> O			398. 4		
La(Pro),phenCl <sub>3</sub> · 2H;O	838. 8		399. 2	401.5	532.5
Nd(Pro)3phenCl3 · 2H <sub>0</sub> O	983. 9		399. 7	401.9	532.0
Sm (Pro)sphenCl3 • 2H2O	1054.3		399.8	401, <b>9</b>	531.9
Suv Pru) 3 phenCl <sub>3</sub> • 2H <sub>2</sub> O		136. 8	399.6	401.8	532.6
Er (Pro) 3phenCl3 • 2H2O		169.2	399. 5	401.4	533.0

从表中数据可知形成配合物后 Ln3d 5/2 和 Ln4d 5/2 的 Eb 值降低 0.6~1.0 eV,说明希土 离子 Ln<sup>3+</sup> 在配合物中是电子受体。

形成配合物后,邻菲啰啉 Phen 的 Nu的 Eto 值(398.4 eV)分别升高 0.8~1.4 eV,说明 phen 的 N 原子是电子给予体,参与 Ln<sup>3+</sup>离子的配位作用。

在配合物中,*L*-脯氨酸(*L*-Pro)的 O<sub>1</sub>的 *B*b 值由 530.3 eV 分别升高了 1.6~2.7 eV,说明 *L*-Pro 中的羧基氧是电子给予体,参与配位。而 *L*-Pro 的 N<sub>1</sub>的 *B*b 值(401.7 eV)在配合物中基本不变,说明 *L*-Pro 中的氨基氮原子未参与配位。

2.6 热分析

在静态空气气氛中,进行热重-差热分析,配合物与游离配体相比,它们的热谐图有明显差别。表 6 列出了配合物的热分析数据。图 2 为 Er(Pro)sphenCls・2H<sub>2</sub>O 的 TG-DTA 图。

用微量熔点测定仪测得 L-Pro 及配合物均无固定熔点。配体 L-Pro 的 TG-DTA 曲线上 不出现熔化吸热峰,在 217~250℃出现的为骨架断裂吸热峰,在 250~295℃出现一氧化放热 峰。

complex	dehydration endothermic peak	breakdown of skeleton endothermic peak	first exidation exothermic peak	second oxidation exothermic peak	dehydration weightless- ness/%	
					found	calc.
Y(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	98-142(121)	237-315(284.5)	366-500(467.5)	510-615(550)	4.78	4.76
$La(Pro)_{3}phenCl_{3} + 2H_{2}O$	106-150(120)	253-315(289)	409-473(435)	480-577(533)	4. 52	4.47
Nd(Pro)aphenCl <sub>3</sub> • 2H <sub>2</sub> O	96-151(117.5)	234-346(287)	404-578(521)		4.51	4. 44
Sm(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>3</sub> • 2H <sub>2</sub> O	114-165(128)	265-328(297)	440-477(460)	482-612(541)	4.48	4.40
Eu(Pro)aphenCl <sub>3</sub> • 2H <sub>2</sub> O	99.5-150(118)	265-322(287.5)	405-456(443)	470-604(505)	4. 43	4. 39
Er(Pro) <sub>3</sub> phenCl <sub>1</sub> • 2H <sub>2</sub> O	108-162(130)	255-327(280)	412-500(475)	516-623(552)	4.40	4.31

表 6 配合物的 TG-DTA 数据(括号内为峰顶温度C) Table 6 Data of TG-DTA for the Complexes

第15卷

Phen • H<sub>2</sub>O 在 92~117℃出现脱水吸热 峰,在 120~140℃出现熔化吸热峰,在 217~ 285.15℃出现升华吸热峰。

配合物均出现了四个峰,配合物无固定熔 点,在100~160℃出现脱水吸热峰,在250~ 330℃出现骨架断裂吸热峰,在400~500℃出 现第一个氧化放热峰,在500~630℃出现第二 个氧化放热峰。

由于配合物的骨架断裂吸热过程的温度 均比 L-Pro高,可推知配合物比 Pro 稳定。



图 2 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG and DTA curves of Er(Pro)<sub>3</sub>phenCl<sub>3</sub> • 2H<sub>2</sub>O

- 参考文献
- [1] NI Jia-Zuan(倪嘉缵) Bromorganic Chemistry of Rare Earth Element (希土生物无机化学), Beijing: Science Press, 1995, 115.
- [2] WANG Ze-Min(王则民) Xi Tu(Chinese Rare Barths), 1992, 18(3), 39.
- [3] WANG Ze-Min(王則民), FU Chu-Jin(傳楚瑾), CAO Jin-Rong(曹锦荣) Wuji Humane Xuebao (Chanese J. Inorg. Chem.), 1989, 5(4), 59.
- [4] Farooq O., Ahmad N. Acta Chamica Academiae Scientiarum Huagaricue, 1975, 85(4), 395.
- [5] WANG Ze-Min(王则民), CAO Jin-Rong(曹锦荣), ZHU Fu-Sen(朱福森) Yinggong Huzzue (Chinese J. of Applied Chem.), 1993, 10(4), 30.
- [6] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1978.
- [7] Aly H. F., Abdel Kerim F. M. et al J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 4340.
- [8] Mossoyan J., Asso M., Beulian D. Organic Magnetic Resonance, 1980, 18(4), 287.
- [9] Sadter Research Laboratories Inc. Nuclear Magnetic Resonance Spectra, vc., 10-12, 1969, 7565 M.
- [10]Sadter Research Laboratories Inc. The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra, 1978, 306.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE SOLID TERNARY COMPLEXES RARE EARTHS WITH L-PROLINE AND 1,10-PHENANTHROLINE

HE Qi-Zhuang WANG Ze-Min YANG Hai-Feng WANG Gui-Hua WANG Wei-Ming (Department of Chemastry, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234)

Six new solid complexes of rare earth with L- proline and 1, 10- phenanthroline have been synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductance, IR, Far-IR, UV, <sup>1</sup>H NMR, XPS, TG-DTA. The compositions of the complexes were confirmed to be  $[RE(Pro)_3(phen)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ .

Keywords: rare earth L-proline 1,10-phenanthroline ternary complex