

镧与 β -丙氨酸配合物 $\{[\text{La}_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成及晶体结构

马录芳 梁福沛* 章海错 张漫波 胡瑞祥

(广西师范大学化学系, 桂林 541004)

郝开北

(中国科学院成都有机所分析测试中心, 成都 610041)

关键词: 镧配合物 β -丙氨酸 晶体结构

分类号: O614.331

稀土在羊毛染色剂中用做助染剂^[1]、在钙蛋白中用做钙离子的探针^[2]得到广泛的应用, 稀土的生物效应是与其与各种生物配体如氨基酸、肽、蛋白质、核酸等生物分子的作用为基础的, 因此研究稀土氨基酸配合物的单晶结构对于探讨稀土离子与生物体的作用很有意义, 稀土与有关 α -丙氨酸的摩尔比为 1:1^[3-4]和 1:2^[5-7]类型的配合物的单晶结构已有报道, 而有关稀土 β -丙氨酸配合物的研究还很少^[6], 特别是关于稀土 β -丙氨酸配合物的单晶结构还未见报道, 本文合成了高氯酸镧与 β -丙氨酸的 1:3 型的配合物, 并测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氧化镧纯度为 99.95% (上海试剂厂), 用高氯酸将其全部溶解, 然后小火缓慢蒸除过量的高氯酸, 配制成高氯酸镧贮备溶液待用。 β -丙氨酸为生化试剂 (上海试剂三厂), 其它试剂均为分析纯。美国 PE-2400 元素分析仪, Siemens P4 四圆衍射仪。

1.2 配合物的合成

将摩尔比为 1:3 的高氯酸镧水溶液与 β -丙氨酸水溶液混合, 用稀高氯酸溶液调其 pH 值到 3.5, 加热浓缩后在室温下挥发, 三个月后得到无色棱状晶体。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.52 \times 0.48 \times 0.32 \text{mm}^3$ 的单晶置于 Siemens P4 衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{nm}$) 在 $1.62^\circ < \theta < 25.02^\circ$ 范围内以 ω - 2θ 扫描方式于 293(2)K 下共收集到 9796 个衍射点, 其中 8899 个 ($F_o > 4\sigma(F_o)$) 可观测点用于结构修正, 晶体结构由直接法解出, 有两个高氯酸根 ($\text{Cl}5, \text{Cl}6$) 在晶体结构中呈无序分布。对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修, 最终偏差因子 $R = 0.0365$, $R_w = 0.0974$ 。所有计算均在 IBM586/PC 机上用 Simens SHELXTL97 程序包进行。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成

配合物元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 14.21(14.42), H 3.58(3.47), N 5.58(5.63), 表明配合物组成为 $\{[\text{La}_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 。

2.2 晶体结构

晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.946(1) \text{nm}$, $b = 1.2917(1) \text{nm}$, $c = 2.1726(3) \text{nm}$, $\alpha = 76.79(1)^\circ$, $\beta = 80.85(1)^\circ$, $\gamma = 83.35(1)^\circ$, $V = 2.5429(5) \text{nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.958 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

所有非氢原子坐标和热参数列于表 1, 部分键

收稿日期: 2001-06-14。收修改稿日期: 2001-09-18。

广西自然科学基金资助项目 (No. 桂自 9912044)。

* 通讯联系人。E-mail: xsm010@263.net

第一作者: 马录芳, 男, 28 岁, 硕士; 研究方向: 配位化学。

表 1 非氢原子坐标及热参数

Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinations ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\text{nm}^2 \times 10^5$)

atom	x	y	z	$U(\text{eq})$	atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
La(1)	2781(1)	10049(1)	83(1)	22(1)	La(2)	2209(1)	4907(1)	4982(1)	24(1)
O(1)	2934(4)	10087(3)	1267(2)	38(1)	O(2)	5055(3)	9944(3)	712(2)	32(1)
O(3)	3559(4)	11892(3)	-23(2)	32(1)	O(4)	5940(4)	11765(3)	-280(2)	38(1)
O(5)	585(4)	11103(3)	428(2)	37(1)	O(6)	-1716(4)	10855(4)	576(2)	48(1)
O(7)	1132(4)	8661(3)	884(2)	40(1)	O(8)	1964(5)	11446(3)	-928(2)	43(1)
O(9)	1969(4)	12874(3)	5181(2)	40(1)	O(10)	-104(4)	13796(3)	5129(2)	36(1)
O(11)	1561(4)	14801(3)	3904(2)	38(1)	O(12)	-797(4)	15237(3)	3933(2)	43(1)
O(13)	3350(4)	16144(3)	5405(2)	46(1)	O(14)	5565(4)	15719(3)	5627(2)	38(1)
O(15)	3713(4)	13773(4)	5865(2)	42(1)	O(16)	3134(5)	16489(4)	4089(2)	47(1)
O(17)	3435(6)	8749(4)	3878(2)	69(1)	O(18)	3254(6)	9331(5)	4819(2)	91(2)
O(19)	5266(5)	8282(4)	4508(2)	60(1)	O(20)	4917(6)	10020(4)	3944(3)	91(2)
O(21)	1976(5)	3918(4)	-1277(2)	71(1)	O(22)	1479(6)	4862(5)	-451(3)	87(2)
O(23)	186(6)	3437(4)	-432(2)	70(1)	O(24)	-187(6)	4993(4)	-1160(3)	82(2)
O(25)	8104(6)	8408(5)	2261(2)	82(2)	O(26)	9979(6)	9477(6)	2051(3)	96(2)
O(27)	9364(9)	8501(6)	3070(3)	121(3)	O(28)	7871(7)	9902(6)	2673(4)	117(2)
O(29)	4356(9)	2647(6)	1203(3)	119(3)	O(30)	4938(8)	2791(5)	2157(3)	105(2)
O(31)	5648(7)	4041(5)	1253(3)	105(2)	O(32)	3260(9)	4009(7)	1669(5)	178(4)
O(33)	3409(16)	7469(9)	2625(7)	184(7)	O(34)	4834(14)	5902(10)	2877(5)	145(5)
O(35)	3523(16)	6170(13)	2044(8)	222(10)	O(36)	5469(12)	7138(11)	1950(5)	156(5)
O(37)	315(15)	12201(17)	3877(5)	148(6)	O(38)	369(14)	10750(8)	3419(9)	172(7)
O(39)	-909(8)	12329(10)	3023(6)	98(3)	O(40)	1560(9)	12216(12)	2876(5)	162(6)
N(1)	2784(5)	9657(4)	2589(2)	47(1)	N(2)	7236(5)	13606(4)	-875(3)	55(1)
N(3)	1293(5)	12899(4)	851(2)	48(1)	N(4)	1953(5)	10680(4)	5735(2)	43(1)
N(5)	-1870(5)	15969(5)	2797(2)	63(2)	N(6)	6176(6)	16502(5)	6681(3)	66(2)
C(1)	4273(5)	10020(4)	1228(2)	25(1)	C(2)	4984(6)	10021(5)	1800(2)	39(1)
C(3)	3961(7)	10357(5)	3355(3)	50(2)	C(4)	4758(5)	12282(4)	-194(2)	27(1)
C(5)	4771(6)	13472(4)	-326(3)	37(1)	C(6)	6245(6)	13842(5)	-331(3)	48(2)
C(7)	-668(5)	11257(4)	679(2)	28(1)	C(8)	-977(6)	12005(5)	1141(3)	41(1)
C(9)	349(7)	12264(5)	1370(3)	46(2)	C(10)	632(5)	12912(4)	5221(2)	29(1)
C(11)	-122(6)	11912(4)	5393(3)	39(1)	C(12)	841(7)	10918(4)	5312(3)	43(1)
C(13)	437(5)	15032(4)	3650(2)	30(1)	C(14)	543(6)	15066(6)	2943(3)	50(2)
C(15)	-289(8)	15992(7)	2590(3)	75(2)	C(16)	4389(5)	16274(4)	5663(2)	26(1)
C(17)	4190(6)	17139(5)	6035(3)	44(1)	C(18)	5535(7)	17404(5)	6228(3)	50(2)
Cl(1)	4208(2)	9122(1)	4287(1)	4(1)	Cl(2)	888(2)	4325(1)	-835(1)	47(1)
Cl(3)	8848(2)	9065(2)	2521(1)	57(1)	Cl(4)	4542(2)	3383(1)	1577(1)	58(1)
Cl(5)	4312(6)	6678(5)	2375(3)	40(1)	Cl(6)	331(7)	11871(8)	3302(4)	61(2)
Cl(5')	4108(9)	6955(6)	2349(4)	79(3)	Cl(6')	370(7)	11705(7)	3439(4)	56(2)
O(33')	2959(16)	7155(13)	2819(6)	184(7)	O(34')	5382(14)	7263(11)	2487(7)	145(5)
O(35')	4260(17)	5861(7)	2340(9)	222(10)	O(36')	3812(15)	7559(12)	1747(5)	156(5)
O(37')	1259(15)	12309(16)	3657(7)	148(6)	O(38')	1077(15)	10695(9)	3404(10)	172(7)
O(39')	-916(8)	11577(9)	3866(5)	98(3)	O(40')	52(15)	12246(13)	2828(4)	162(6)
O(41)	7118(11)	4204(7)	2459(3)	153(4)					

长和键角列于表 2, 配合物的晶体结构和配位多面体示于图 1 和图 2。

由图 1 可见, 配合物为无限链状分子, 其结构式可以表示为 $[[\text{La}_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, 晶体中 $[\text{La}_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 构成了双聚结构单元, 每一单元中含有两个 La(III) 离子, 同时又含有六个 β -丙氨酸, 根据配位情况 β -丙氨酸可

分为三类: 第一类 β -丙氨酸的羧基以螯合桥式配位, 其中一个氧原子只与一个 La(III) 离子配位, 而另一氧原子同时与同一单元的两个 La(III) 离子配位而形成三原子桥氧键, 其中单配位的 La-O 键键长为 0.2592nm, 桥连的 La-O 键键长为 0.2691nm; 第二类 β -丙氨酸的羧基中的两个氧原子分别与同一单元中的两个 La(III) 离子配位; 第三类 β -丙氨酸通过羧

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Angles($^\circ$)

La(1)-O(5)	0.2459(31)	La(1)-O(3)	0.2522(3)	La(1)-O(1)	0.2610(3)
La(1)-O(7)	0.2652(4)	La(1)-O(8)	0.2661(4)	La(1)-O(2)	0.2702(3)
La(1)-C(1)	0.3040(5)	La(2)-O(13)	0.2439(4)	La(2)-O(11)	0.2551(3)
La(2)-O(9)	0.2592(4)	La(2)-O(16)	0.2601(4)	La(2)-O(15)	0.2637(4)
La(2)-O(10)	0.2691(4)	O(1)-C(1)	0.1251(6)	O(2)-C(1)	0.1257(5)
O(6)-C(7)	0.1243(6)	O(9)-C(10)	0.1250(6)	O(13)-C(16)	0.1251(6)
O(3)-C(4)	0.1261(6)	O(4)-C(4)	0.1244(6)	O(5)-C(17)	0.1237(6)
N(1)-C(3)	0.1470(8)	N(2)-C(6)	0.1453(7)	N(4)-C(12)	0.1465(7)
O(5)-La(1)-O(13)	75.22(12)	O(5)-La(1)-O(11)	74.82(12)	O(3)-La(1)-O(1)	78.03(12)
O(5)-La(1)-O(7)	74.32(12)	O(3)-La(1)-O(7)	139.64(12)	O(1)-La(1)-O(7)	68.90(13)
O(5)-La(1)-O(8)	71.11(13)	O(3)-La(1)-O(8)	66.69(13)	O(1)-La(1)-O(8)	135.75(13)
O(7)-La(1)-O(8)	125.23(14)	O(5)-La(1)-O(12)	117.34(11)	O(3)-La(1)-O(12)	69.75(11)
O(1)-La(1)-O(2)	48.46(10)	O(7)-La(1)-O(12)	102.18(12)	O(8)-La(1)-O(12)	131.19(12)
O(13)-La(2)-O(9)	138.94(13)	O(11)-La(2)-O(9)	80.34(13)	O(13)-La(2)-O(16)	68.12(15)
O(11)-La(2)-O(16)	68.81(14)	O(9)-La(2)-O(16)	140.83(14)	O(13)-La(2)-O(15)	72.18(14)
O(11)-La(2)-O(15)	139.05(13)	O(9)-La(2)-O(15)	66.83(13)	O(16)-La(2)-O(15)	124.73(15)
O(13)-La(2)-O(10)	145.28(13)	O(11)-La(2)-O(10)	68.92(12)	O(9)-La(2)-O(10)	48.64(11)
O(16)-La(2)-O(10)	131.34(13)	O(15)-La(2)-O(10)	103.01(13)		

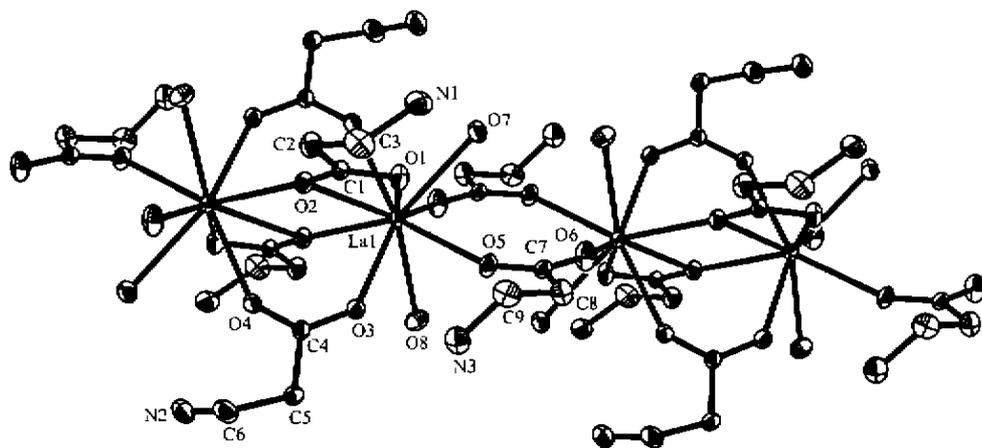


图 1 配合物分子结构

Fig. 1 Molecular structure of complex $[[La_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

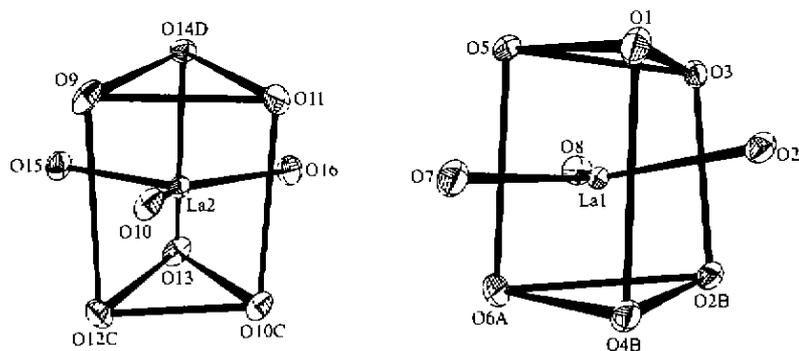


图 2 配合物 $[[La_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 的配位多面体

Fig. 2 Coordination polyhedron of complex $[[La_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

基桥连相邻单元的相邻两个 La(III)离子而形成一维无限长链结构,这与文献^[9]中所报道的 $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 结构类似,而与文献^[3-7]中所报道的 α -丙氨酸稀土配合物结构均不相同,后者所报道的稀土离子的配位数都为 8,且不同的稀土离子之间均由羧基桥连而无螯合-三齿配位桥连方式。配合物中 La1 和 La2 分别形成两条相互交错的一维无限长链, ClO_4^- 没有参与配位,它与未配位的水分子一起存在于 La1 链与 La2 链之间,并与相应的 β -丙氨酸供给氢的氮原子形成氢键把上下两层链相连形成网状结构,从而增加了晶体的稳定性。每个 La(III)离子除了与来自六个 β -丙氨酸的七个氧配位外,同时还与两个水分子配位,所以镧的配位数为 9,形成三帽三角棱柱配位多面体。

已报道的稀土与丙氨酸不同摩尔比的配合物的组成和结构有以下几类:(1)摩尔比为 1:3 的配合物阳离子的结构式为 $[\text{Ln}_2(\text{ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{n+}$, Ln 为稀土离子,链状结构。(2)摩尔比为 1:2 的配合物阳离子的结构式为 $[\text{Ln}_2(\text{ala})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$,双核结构^[3-7]。(3)摩尔比为 1:1 的配合物阳离子结构式为 $[\text{Ln}(\text{ala})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,链状结构^[3,4]。稀土与丙氨酸的配合物为什么会有这样不同的结构和组成,其详细的反应机理还有待进一步的探讨。

Synthesis and Structure Determination of Lanthanum Complex with β -Alanine $[\text{La}_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

MA Lu-Fang LIANG Fu-Pei* QIN Hai-Cuo ZHANG Man-Bo HU Rui-Xiang

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

YU Kai-Bei

(Chengdu Center of Analysis and Measurement, Academia Sinica, Chengdu 610041)

The complex, $[\text{La}_2(\beta\text{-ala})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, was synthesized in aqueous solution and its crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The crystal is triclinic with space group of $P\bar{1}$. The cell parameters are $a = 0.946(1)$ nm, $b = 1.2917(1)$ nm, $c = 2.1726(3)$ nm, $\alpha = 76.79(1)^\circ$, $\beta = 80.85(1)^\circ$, $\gamma = 83.35(1)^\circ$, $V = 2.5429(5)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.958$ g · cm⁻³. The complex is an one-dimensional infinite chain. The coordination number of lanthanum ion is nine, forming a distorted tricapped trigonal prism.

Keywords: lanthanum complex β -alanine crystal structure

参 考 文 献

- [1] FANG Jian-Yun(方建云), JIN Tian-Zhu(金天柱), XU Guang-Xian(徐光宪), XIE Jun(谢军) *Zhongguo Yitu Xuebao* (*J. Chin. Rare Earth Soc.*), **1987**, *5*(4), 47.
- [2] Reuben J. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **1979**, *3*, 515.
- [3] Glowiak T., Legendziewicz J., Dao C. N. et al *J. Less-Common Metals*, **1991**, *168*, 237.
- [4] Li Jun-Ran(李俊然), ZHOU Li-Ping(周丽萍), JIN Tian-Zhu(金天柱) *Zhongguo Yitu Xuebao* (*J. Chin. Rare Earth Soc.*), **1997**, *15*(2), 97.
- [5] JIN Tian-Zhu(金天柱), GAO Song(高松), HUANG Chun-Hui(黄春辉) *Zhongguo Yitu Xuebao* (*J. Chin. Rare Earth Soc.*), **1987**, *5*(3), 1.
- [6] Zeng H. D., Pan K. Z. *J. Struct. Chem.*, **1992**, *11*(5), 393.
- [7] Dao C. N., Glowiak T., Huskowska E. et al *J. Less-Common Met.*, **1988**, *136*, 339.
- [8] MENG Qing-Bo(孟庆波), LIU Jian-Xue(柳建学), WANG Zeng-Lin(王增林) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chin. Univ.*), **1993**, *14*(10), 1333.
- [9] MA Ai-Zeng(马爱增), LI Lai-Ming(李来名), LIN Yong-Hua(林永华) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1993**, *9*(4), 401.