

## 稀土乙酰丙氨酸咪唑配合物的合成及光谱性质

杨一心<sup>\*1</sup> 王艳<sup>1,2</sup> 赵天成<sup>3</sup> 王党辉<sup>1</sup> 郝惠娣<sup>3</sup> 武祥龙<sup>1</sup> 谢志海<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 西北大学化学系, 西安 710069)

(<sup>2</sup> 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000)

(<sup>3</sup> 西北大学化工学院, 西安 710069)

关键词: 稀土配合物; *N*-乙酰-*DL*-丙氨酸; 咪唑; 光谱性质

中图分类号: O614.33<sup>2</sup>; O614.33<sup>3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0578-05

### Synthesis and Spectral Property of the Rare Earth (Ce, Pr) Complexes with Acetyl-alanine and Imidazole

YANG Yi-Xin<sup>\*1</sup> WANG Yan<sup>1,2</sup> ZHAO Tiao-Cheng<sup>3</sup> WANG Dang-Hui<sup>1</sup>

HAO Hui-Di<sup>3</sup> WU Xiang-Long<sup>1</sup> XIE Zhi-Hai<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000)

(<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069)

**Abstract:** Two new coordination compounds of rare earth chloride with *N*-acetyl-*DL*-alanine and imidazole have been prepared from absolute alcohol. The general formula  $\text{RE}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Ce}, \text{Pr}$ ) of these compounds were identified, by chemical and elemental analysis, FTIR spectra, UV spectra, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra, and molar conductance. The processes of thermal decomposition were identified by TG-DSC curves. The possible reaction mechanisms and the kinetics equation were investigated by comparing the kinetics parameters. The activation entropy of dehydration, as well as enthalpy values of dehydration and decomposition were obtained by DSC curve. The three-dimensional fluorescence spectra of liquid compounds were measured. The phenomenon of the up-conversion fluorescence is discussed.

**Key words:** rare earth compound; *N*-acetyl-*DL*-alanine; imidazole; spectral property

稀土元素由于特殊的外层电子构型, 在与不同类型配体配位时, 呈现出丰富多彩的配位行为和结构, 其配合物, 特别是有机配合物, 由于具有发光性强、选择性好的特点, 在发光、激光材料创制、结构探针、荧光免疫分析及生物传感器等领域的研究和应用引起广泛关注。氨基酸、肽是各种生物大分子的基本组成单元, 咪唑存在于组氨酸、羧肽酶、血红蛋白

等生物分子中参与配位或“变构效应”成为活性部位结构, 咪唑有丰富的能级, 其作为含 N 富电子体系可与稀土离子形成既有生物活性, 又有优良光学性能的配合物。已有文献对稀土氨基酸咪唑配合物的生物活性和光学性质进行了报道<sup>[1-3]</sup>, 但对稀土与 *N*-乙酰化氨基酸、咪唑配合物的研究却很少<sup>[4]</sup>。本文报道了稀土(铈、镨)氯化物与 *N*-乙酰-*DL*-丙氨酸、咪唑配

收稿日期: 2004-08-03。收修改稿日期: 2004-09-30。

陕西省科技厅攻关项目(No.2001K08-G5), 西安市科委攻关项目(No.GG200142), 陕西省教育厅重点项目(No.99JK10)及西北大学科学研究基金(No.02NW06)资助。

\*通讯联系人。E-mail: shalott@163.com; TEL: 88302054(O), 88363311(H)

第一作者: 杨一心, 女, 58 岁, 研究员; 研究方向: 配位化学及热化学。

合物的合成、热分解机理及荧光特性,以期为该类别化合物的研究、应用提供一些信息。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

*N*-乙酰-*DL*-丙氨酸(简写 Ac-Ala)为生化试剂;氯化铈、氯化镨、咪唑(简写 Im)及其他试剂均为分析纯试剂。元素分析用德国 Vario EL III CHNOS 元素分析仪测定;FTIR 用德国布鲁克公司 EQUINX55 型傅里叶变换红外光谱仪测定;固体及溶液 UV-Vis 光谱分别用美国 PE 公司 LAMBDA 17 型和 40 型 UV/Vis 分光光度计测定;核磁共振用美国 Varian INOVA-4 型核磁共振仪测定,氘代 CD<sub>3</sub>OD 为溶剂,TMS 作内标;TG-DSC 采用 NETZSCH STA449C 热分析仪,氮气气氛,升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>;三维荧光激发和发射光谱采用日立 F4500 荧光仪测试,激发光源为氙灯,激发和发射波长分别为 200~900 nm 连续可调,缝宽 EX/EM:10.0 nm/5.0 nm,扫描间隔 EX/EM:10.0 nm/5.0 nm,扫描速度 12 000 nm·min<sup>-1</sup>。

### 1.2 配合物的制备

在无水乙醇中,按化学计量比 LnCl<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O:Ac-Ala:Im=1:2:2 (Ln=Ce,Pr) 取料,0.01 mol LnCl<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O 中加入 Ac-Ala,60 °C 回流搅拌 30 min,滴加 Im,再回流 4 h。浓缩,析出固体,抽滤,依次用乙醚和丙酮充分洗涤,干燥恒重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成与性质

Ln<sup>3+</sup>含量用 EDTA 滴定,Cl<sup>-</sup>含量用佛尔哈德返滴定,C、H、N 含量用元素分析仪测定,其结果(括号内为计算值,%)为:Ce 配合物 Ce<sup>3+</sup>:19.26(19.54),C:26.72(26.78),H:5.05(4.74),N:11.03(11.72),Cl<sup>-</sup>:14.45

(14.83);Pr 配合物 Pr<sup>3+</sup>:19.40(19.63),C:26.25(26.75),H:4.91(4.74),N:11.52(11.70),Cl<sup>-</sup>:14.78(14.82)。配合物的组成与 Ln(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 符合(Ln=Ce,Pr)。曾分别按反应物的化学计量比 LnCl<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O:Ac-Ala:Im=1:1:2,1:2:3,1:2:4 取料,优化选择合成条件,产物均与上述组成相同。配合物在水溶液中的  $\Lambda_m$  值 (10<sup>-2</sup> S·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>) 分别为 4.38 和 4.25,PrCl<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 为 3.72,配体 Ac-Ala 为 0.82,Im 为 0.16。表明水溶液中,配合物所有离子均处于电离状态。配合物无固定熔点,熔化过程伴随分解。

### 2.2 FTIR 光谱

Ce 与 Pr 配合物 FTIR 光谱数据(cm<sup>-1</sup>)分别为: $\nu_{C=N}$  1 630 和 1 622, $\nu_{as(COO^-)}$  1 598 和 1 595, $\nu_{s(COO^-)}$  1 424 和 1 427, $\nu_{C=O}$ (酰胺 I)均为 1 640~1 570, $\delta_{NH}$ (酰胺 II) 1 542 和 1 550, $\nu_{Ln-O}$  546 和 544, $\nu_{OH}$  均为 2 600~3 500。看出,两种配合物谱图相似,说明配合物的形成及配位结构的相似性。但与配体相比,配合物相应谱带位置及强度均有变化。Ac-Ala 羧酸部分的羰基振动峰在配合物中消失,而出现羧基  $\nu_{as(COO^-)}$  和  $\nu_{s(COO^-)}$  的振动吸收,表明 Ac-Ala 中羧基参与配位<sup>[5]</sup>,酰胺 I 吸收被 1 640~1 570 cm<sup>-1</sup> 间的羧基宽峰所掩盖,酰胺 II 变化不大,表明肽基未参与配位,配合物 540~550 cm<sup>-1</sup> 的吸收属于 Ln-O 键的伸缩振动<sup>[6]</sup>,进一步证明稀土离子与羧基氧原子发生了配位。Im 1 670cm<sup>-1</sup> 处 -C=N-伸缩振动峰在配合物中分别红移了 48 cm<sup>-1</sup> 和 40 cm<sup>-1</sup>,说明 Im 3 位 N 原子发生了作用<sup>[1]</sup>。配合物 2 600~3 500 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{NH}$  峰与 3 400 cm<sup>-1</sup> 附近水的 O-H 伸缩振动强宽峰重叠。

### 2.3 UV-Vis 光谱

测定了两种配合物固体及 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> 水溶液的紫外光谱,数据列于表 1。由表 1 知,配合物水溶

表 1 配合物的 UV-Vis 光谱数据

Table 1 Data of UV-Vis absorption of the compounds

| Compound                             | $\lambda$ / nm (solid) |              | $\lambda$ / nm (solution) |
|--------------------------------------|------------------------|--------------|---------------------------|
| Ce compound                          | 263.4(0.584)           | 347.9(0.722) | 198.7(0.973)              |
| Pr compound                          | 261.2(0.299)           | 347.4(0.217) | 199.4(1.013)              |
|                                      | 469.5(0.278)           | 483.8(0.269) | 590.3(0.207)              |
| CeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 264.2(-0.588)          | 347.6(0.219) | 499.6(0.065)              |
| PrCl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 263.2(-0.071)          | 364.0(0.051) | 444.0(0.293)              |
|                                      | 468.8(0.221)           | 481.6(0.200) | 593.6(0.178)              |
| Im                                   | 260.8(0.051)           | 377.6(0.129) | 504.8(0.073)              |
| Ac-Ala                               | 261.8(0.135)           | 341.0(0.201) | 194.4(0.298)              |

\* The data in brackets are absorbency.

液相对于单体 Im 的最大吸收分别紫移了 7.1 nm 和 6.4 nm。各固体配合物吸收光谱都保留了配体 Im 在 260 nm 和配体 Ac-Ala 在 261 nm 及 341 nm 紫外及近紫外区的吸收峰,并且强度增大;在可见光区,Im 有弱吸收,Ac-Ala 和 Ce 配合物均无吸收;Pr 配合物有较丰富的吸收谱线,并与 PrCl<sub>3</sub> 的谱线相似,可见这主要是稀土离子的吸收所致。但是 Pr 配合物强于 PrCl<sub>3</sub>,表明配体对 Ln(III)离子的能量传递有一定的影响<sup>[1]</sup>。

#### 2.4 镨配合物 <sup>13</sup>C NMR 谱(碳定量)和 <sup>1</sup>H NMR 谱

镨配合物 <sup>13</sup>C NMR 谱(碳定量)见图 1。两种配合物具有相似的 <sup>13</sup>C NMR 谱和 <sup>1</sup>H NMR 谱,其相应的化学位移测定值列于表 2。实验表明,配合物的图谱中既有特征于 Ac-Ala 的甲基、羰基和羧基,又有特征于 Im 的 -CH=CH-、=CH- 的核磁峰,说明配合物中包含两种配体,并且在碳定量的 <sup>13</sup>C NMR 谱中,CH<sub>3</sub> 与 =CH- 峰积分面积之比为 1:1,即 Ac-Ala 与 Im 的物质的量比为 1:1,证实了配合物的组成。属于 Ac-Ala 的次甲基碳原子和氢原子的信号被溶剂峰所掩盖,而 2 种甲基氢核、亚胺基氢核以及 2 种甲基碳核、羰

基碳核和羧基碳核的化学位移在配合物中均向低场移动,这是由于配位后 COO<sup>-</sup>电子云向 Ln<sup>3+</sup>离子转移时,碳核特别是羧基碳核周围的去屏蔽效应引起的<sup>[7]</sup>。配合物中未发现羧酸根的质子峰,说明羧酸根脱去质子参与配位,这与红外光谱的结果一致。属于 Im-CH=CH-、=CH- 的碳核和氢核的特征化学位移发生了变化,说明咪唑环的 N 发生了作用。

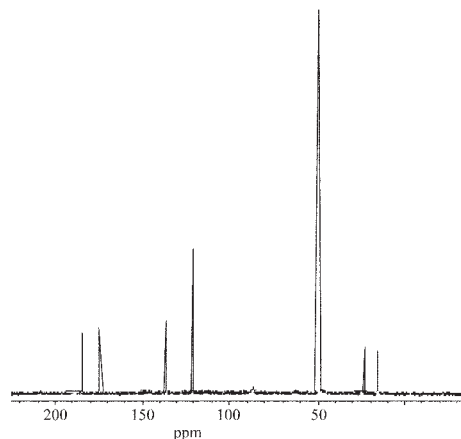


图 1 Pr 配合物的 <sup>13</sup>C NMR 谱(碳定量)

Fig.1 <sup>13</sup>C NMR spectrum of Pr compound

表 2 配合物的 NMR 化学位移

Table 2 NMR spectral data of compounds

(ppm)

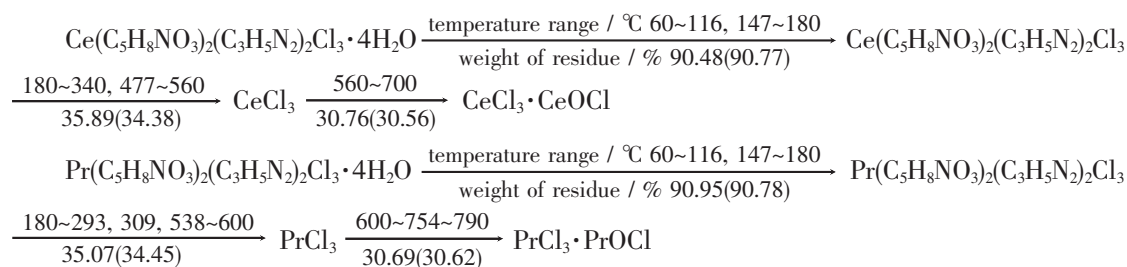
| Compound            | $\delta$ -CH=CH- | $\delta$ =CH- | $\delta$ COOH | $\delta$ C=O  | $\delta$ CH <sub>3</sub> | $\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> | $\delta$ CH |
|---------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------|
| <sup>13</sup> C NMR |                  |               |               |               |                          |                                       |             |
| Ac-Ala              | —                | —             | 177           | 170.9         | 16.3                     | 18                                    | 53.7        |
| Im                  | 121.8            | 135.3         | —             | —             | —                        | —                                     | —           |
| Pr compound         | 120.5            | 135.9         | 183.7         | 175.7         | 16.9                     | 23.4                                  | —           |
| Ce compound         | 120.1            | 136.5         | 181.7         | 174.8         | 17.2                     | 22.5                                  | —           |
| Compound            | $\delta$ -CH=CH- | $\delta$ =CH- | $\delta$ COOH | $\delta$ -NH- | $\delta$ CH <sub>3</sub> | $\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> | $\delta$ CH |
| <sup>1</sup> H NMR  |                  |               |               |               |                          |                                       |             |
| Ac-Ala              | —                | —             | 11            | 8             | 1.43                     | 2.02                                  | 4.64        |
| Im                  | 7.09             | 7.69          | —             | —             | —                        | —                                     | —           |
| Pr compound         | 7.59             | 7.94          | —             | 8.53          | 1.85                     | 2.32                                  | —           |
| Ce compound         | 7.48             | 7.82          | —             | 8.36          | 1.78                     | 2.41                                  | —           |

<sup>a</sup> Symbolizes the methyl linked with amido.

#### 2.5 配合物的热分解及动力学研究

图 2 是 Pr 配合物 TG-DTG 及 DSC 曲线,Ce 配合物与之相似。由曲线推测化合物可能的热分解过

程如下,其中分解温度(℃)范围中间值为 DTG 峰值, TG 失重残留率(%),括号内为计算值。



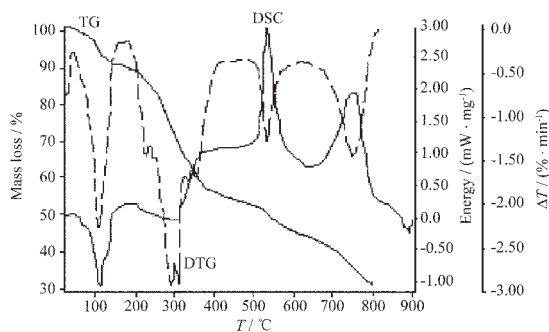


图2 Pr配合物TG-DTG及DSC曲线

Fig.2 TG-DTG and DSC curves of the Pr compound

从上述热分解步骤看出,两种配合物热失重行为基本相似,均经历三个阶段:1.脱水;2.脱去配体生

表3 配合物脱水焓、分解焓及脱水活化熵

Table 3 Dehydration enthalpy, decomposition enthalpy and activation entropy of dehydration for the complexes

| Compound    | Dehydration enthalpy<br>$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Dehydration entropy<br>$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Decomposition enthalpy / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |        |       |
|-------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------|-------|
|             |                                                                        |                                                                                          | 1                                                            | 2      | 3     |
| Ce compound | -713.6                                                                 | 167.29                                                                                   | -92.4                                                        | 1624.5 | —     |
| Pr compound | -195.0                                                                 | 150.57                                                                                   | -313.6                                                       | 288.0  | 429.6 |

1 means the thermal decomposition and oxidation process of ligands, 2 means the decomposition and oxidation of residue and the rare-earth salt was obtained, 3 means the hydrolyzation of rare-earth salt at high temperature.

## 2.6 荧光光谱

### 2.6.1 配合物的三维荧光激发和发射光谱

图3是浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Pr配合物的三维荧光激发和发射光谱,图中纵坐标是激发光(EX)波长变化,横坐标是发射光(EM)波长,将荧光强度相等各点连接起来,在 $\lambda_{\text{em}}-\lambda_{\text{ex}}$ 构成的平面上显示了由一系列等强度线组成的等高线光谱。一级瑞利射线则是沿 $\lambda_{\text{em}}=\lambda_{\text{ex}}$ 的 $45^\circ$ 对角线切割并投影在发射波长轴上的轮廓线。故正常荧光谱线出现在对角线右侧,即长波方向,而上转换荧光出现在左侧,即短波方向。通过计算机进行数据处理,可以得到在某个确定波长的激发光作用下的荧光光谱,也可以得到某一确定的荧光峰所对应的激发光谱。因此反映了荧光特性的全貌。从图3看出,以220~280 nm激发光产生的荧光最强,有两个荧光区:300~420 nm间的强荧光区,其峰值在350 nm处(强度15000),和630~770 nm间的弱荧光区;350 nm处的荧光可能源于 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ 超灵敏跃迁<sup>[9]</sup>。对于Ce配合物,以200~310 nm激发光产生的荧光最强,也有两个荧光区:300~430 nm间的强荧光区,峰值在345 nm处(强度16000),和620~780 nm间的弱荧光区,345.0 nm的荧光为 $\text{Ce}^{3+}$ 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征荧光<sup>[11]</sup>。

成 $\text{LnCl}_3$ ;3.高温水解生成 $\text{REOCl}$ 。

通过41种不同的动力学机理方程 $f(\alpha)$ (微分机理方程)和 $G(\alpha)$ (积分机理方程),分别用5种方法对非等温动力学数据进行了线性回归处理<sup>[8]</sup>,推断出目标配合物脱水阶段的热分解机理都是Avrami-Erofeev方程,即成核和生长, $n=1/2$ ,其中 $f(\alpha)=\frac{1}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$ , $G(\alpha)=[- \ln(1-\alpha)]^2$ 。

从图2 DSC曲线所观察到配合物热分解过程的热效应数据与上述TG曲线所测结果相吻合。由DSC曲线处理峰面积得到配合物的脱水焓、分解焓及脱水活化熵见表3。

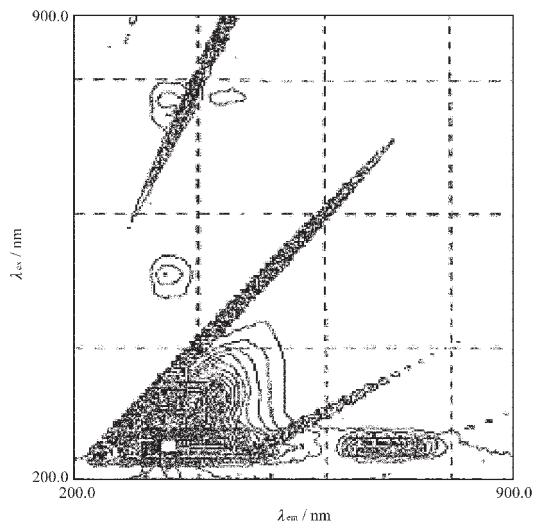


图3 Pr配合物的三维荧光光谱

Fig.3 Excitation and emission 3D spectra of Pr compound

### 2.6.2 配合物的上转换荧光

从图3可观察到Pr配合物在瑞利射线左侧有两个区域出现荧光谱线,其最大峰值均在350 nm处,即用480~520 nm和750~800 nm的激发光都能产生350 nm a和b的近紫外荧光,但强度不同,分别为a峰60.8,b峰53.4(见图4);对Ce配合物分别

用 470~530 nm 和 740~800 nm 的激发光都能产生 345 nm 近紫外荧光,它们均属于升频转换荧光。根据频率计算推测升频荧光的产生可能是双光子吸收产生的,一种是稀土离子经双光子吸收,跃迁到高激发态,再经过非辐射跃迁,使第一电子激发态有一定的粒子布居数;另一种可能是配体吸收两个激发光子,跃迁到高能态,通过内部能量传递,使稀土离子第一电子激发态有一定的粒子布居数,从而产生从第一电子激发态跃迁的荧光。在电偶极矩近似下,单光子跃迁只允许在不同宇称的能级间产生,而双光子吸收则要求有关能级具有相同的宇称,因此,二者相互补充扩大了选择性激发的范围<sup>[2,3]</sup>。

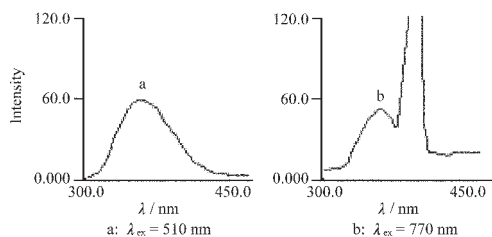


图 4 Pr 配合物的上转换荧光

Fig.4 Up-conversion spectrum of Pr compound

相同实验条件下,激发波长分别为 272 nm 和 274 nm,测出配合物水溶液浓度为  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的荧光谱线,Ce 配合物的峰值在 345 nm 和 380 nm 处,Pr 配合物在 350 nm 处,上述荧光谱线的强度均随溶液浓度降低逐渐减弱,在此浓度范围内,未发现荧光的浓度淬灭现象。

### 3 结 论

本文合成了两种新配合物,FTIR 光谱,固 (液) UV-Vis,  $^{13}\text{C}$  NMR 谱和  $^1\text{H}$  NMR 谱表明这两种具有

相似结构的配合物是不同于配体和稀土盐的新物质,碳定量核磁谱进一步证明了配合物中两种配体的比例;热分析研究表明配合物具有较高的热稳定性;荧光测试表明它们有很好的荧光特性,并具有上转换荧光。

### 参考文献:

- [1] YANG Yi-Xin(杨一心), YANG Yi-Kang(杨宜康), BAI Jin-Tao(白晋涛), et al. *Guangzi Xuebao(Acta Photonica Sinica)*, **2002**,**31**(9):1120~1123
- [2] YANG Yi-Xin(杨一心), ZHAO Tian-Chen(赵天成), BAI Jin-Tao(白晋涛), et al. *Guangzi Xuebao(Acta Photonica Sinica)*, **2002**,**31**(9):1165~1168
- [3] CHEN Wei-Zong(陈慰宗), YANG Yi-Xin(杨一心), SONG Ying-Qian(宋应谦), et al. *Guangzi Xuebao(Acta Photonica Sinica)*, **2000**,**29**(9):857~860
- [4] HE Shui-Yang(何水样), ZHANG Di(张 迪), GUO Yan-Li(郭艳丽), et al. *Xibei Daxue Xuebao(Journal of Northwest University(Natural Science Edition))*, **2001**,**31**(1):29~32
- [5] LI Yong(李 勇), ZHANG Ke(张 珂), XU Yi-Zhuang(徐怡庄), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **2002**,**18**(4):292~296
- [6] LING Qi-Dan(凌启淡), ZHANG Wen-Gong(章文贡). *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **1998**,**16**(1):9~12
- [7] MA Ai-Zeng(马爱增), LI Lai-Ming(李来明), XI Shi-Quan(席时权). *Fenxi Huaxue(Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, **1993**,**21**(1):105~111
- [8] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯). *Kinetic of Thermal Analysis(热分析动力学)*. Beijing: Science Press, **2001**.127~133
- [9] SU Qiang(苏 锵). *Chemistry of Rare Earths(稀土化学)*. Zhengzhou: Henan Science Tech. Press, **1993**.296~302