

· 研究简报 ·

稀土与某些氨基酸和乙酰丙酮三元配合物的合成与性质*

吴伯能 朱家芹 杨燕生

(化学系)

摘 要

合成了组成为 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中 $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Yb}$, $\text{AcAc} =$ 乙酰丙酮基, $\text{AA} =$ 缬氨酸或蛋氨酸)的三元配合物。热分析表明配合物第一失重反应在 100°C 左右发生,分解历程是2分子配合物共同失去1个分子的 HAcAc 。红外光谱发现配合物含有配位水,AA处于内盐状态,N原子不参加配位。红外光谱同时证明AA是以羧基的1个氧原子成单齿配位。f-f超灵敏跃迁光谱证明 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是具有相同结构的配合物。

关键词 稀土, 氨基酸, 乙酰丙酮, 三元配合物

为了探讨不同氨基酸作为第二配体时对三元配合物结构的影响,本文选用侧链较长、空间位阻较大的缬氨酸和蛋氨酸作为第二配体进行研究。结果表明所合成的三元配合物组成为 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$,与第二配体为甘氨酸的三元配合物的组成和结构均不同。这反映了第二配体的空间位阻对三元配合物的组成和结构有一定的影响。

1 实验部分

1.1 试剂 DL-缬氨酸, DL-蛋氨酸(生化试剂),上海试剂三厂。 Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 (99.95%),珠江冶炼厂。 $\text{HAcAc}(\text{A} \cdot \text{R})$,广州化学试剂厂(用前蒸馏提纯)。

1.2 配合物合成 $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HAcAc 与AA(缬氨酸或蛋氨酸)按1:4:3:摩尔比混合,溶于水:乙醇为1:1(v/v)的溶液中。加热沸腾并在搅拌下用15%的氨水调节pH至6~7。放置,溶液自然挥发,1天后有沉淀产生,4天后产率达50%。用丙酮、 CCl_4 或乙醚浸洗除去 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1\sim3$),再用 50°C 蒸馏水浸洗,反复多次。产物在空气中自然干燥7天。配合物为粉末状,可溶于甲醇、乙醇、氯仿,微溶于丙酮,不溶于 CCl_4 ,乙醚和水。

合成了 $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Yb}$ 的三元配合物。合成中发现,即使改变不同条件和原料配比,都未能合成出La-Eu的这一类配合物。

本文1989年6月2日收到

● 国家自然科学基金资助项目

1.3 配合物的组成和波谱分析 Ln^{3+} 用EDTA滴定法测定,测定前用 HClO_4 破坏配合物。元素分析用Perkin-Elmer240型元素分析仪测定。红外光谱用 Nicolet-5DX 红外光谱仪测定, KBr 压片。f-f超灵敏跃迁光谱用UV-240紫外可见分光光度计(日岛津)测定, 甲醇作溶剂。DSC 分析用 Perkin-Elmer1700差热分析仪, 热重分析用Perkin-ElmerTGS-2热重分析仪。测定条件: 空气40cc/min, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 关于配合物的组成 从表1数据看, 配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

表1 配合元素分析

Tab. 1 Elemental analysis of complexes

配合物*	C%		H%		N%		Ln%	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
$\text{Ho}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$	40.73	40.35	5.53	5.76	2.05	2.35	27.67	27.70
$\text{Er}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$	39.95	40.19	5.72	5.73	2.24	2.34	27.70	27.99
$\text{Y}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$	46.52	46.25	6.91	6.60	2.65	2.70	17.17	17.11
$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$	39.55	39.81	6.07	5.68	2.24	2.32	29.01	28.67
$\text{Ho}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.73	38.11	5.29	5.42	2.12	2.23	26.52	26.29
$\text{Er}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.52	38.11	5.31	5.40	2.13	2.22	26.51	26.57
$\text{Y}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	43.32	43.53	6.05	6.17	2.38	2.54	16.43	16.13
$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.94	37.80	5.47	5.35	2.15	2.20	17.12	21.23

* Val为缬氨酸, Met为蛋氨酸

2.2 配合物的热行为 从图1看到, $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解曲线与 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解曲线明显不同,后者在 80°C 之前出现一个失重峰。比较同种

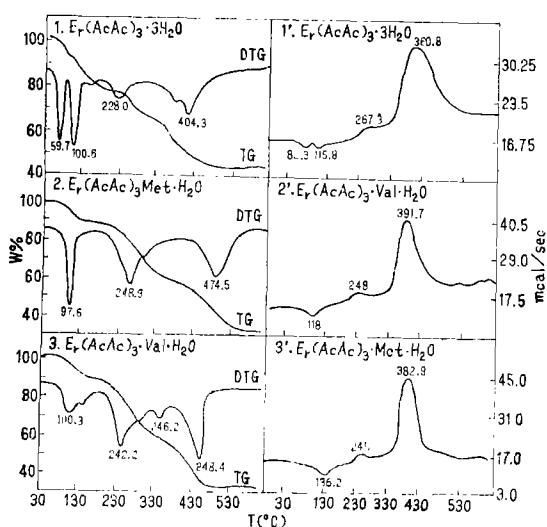


图1 配合物TG/DTE(1, 2, 3,)和DSC(1', 2', 3')曲线

Fig.1 TG/DTG(1,2,3) and DSC(1''2',3') curves of complexes

氨基酸的配合物的 DSC 曲线, 发现其曲线形状及出峰位置都很相近, 说明它们具有相同类型的结构。

从失重百分率看, 两种配合物的第一分解反应应为: 2 分子配合物共同失去 1 个分子的 HAcAc, 如表 2。为了进一步证实这个反应, 在第一失重反应温度下让 Yb 的配合物恒温失重至恒重, 然后测定其残余物的 C、H、N 含量, 实验结果(表 3)与计算结果相吻合。

表 2 第一失重反应失重百分率
Tab. 2 Weight lost in first decomposition

Ln 配合物	Ho		Er		Y		Yb	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
$\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.70	8.41	8.40	8.37	9.70	9.64	8.37	8.29
$\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.13	7.98	8.21	7.95	8.97	9.08	7.93	7.89

表 3 $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 第一失重后残余物元素分析
Tab. 3 Elemental analysis of the residues in first decomposition

配合物	C%		H%		N%		失重%	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.78	37.98	5.08	5.46	2.34	2.46	8.35	8.29
$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	36.68	35.71	4.95	5.15	2.29	2.38	8.00	7.89

2.3 关于配合物的结构 对比 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱, 发现三元配合物中 AcAc^- 基团的特征峰仍然保留下来, 说明 AA 的引入对 AcAc^- 的配位的影响很小。还观察到配位水分子和 NH_4^+ 基团的特征峰, 但没观察到羧酸型的 $\text{C}=\text{O}$ 基振动吸收, 说明 AA 参加配位后, 仍然保持内盐结构。表 4 以 Yb 的配合物为例列出了主要的红外光谱特征吸收。

考察羧基对称与非对称伸缩振动的峰位变化, 可以判断其配位方式^[1]。氨基酸的 COO^- 基的非对称伸缩振动与 AcAc^- 基团的 $\text{C}=\text{O}$ 基振动相重叠, 难以分辨, 但观察到氨基酸配位后, 其对称伸缩振动 ν_{COO^-} 从 1410cm^{-1} 红移到 1310cm^{-1} 附近。通常羧基只有采取单齿配位方式才会发生红移现象。因此, 我们判断氨基酸在三元配合物中是以 COO^- 基的一个氧原子与 $\text{Ln}(\text{III})$ 成单齿配位的。

我们对 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Gly}$ 研究发现, 甘氨酸是双齿螯合的, 但第二配体改为空间位阻较大的缬氨酸和蛋氨酸后, 氨基酸的配位变成单齿的。说明三元配合物的组成和结构与第二配体的空间位阻有一定关系。但对于稀土配合物, 七配位是不饱和的, 因此, 由 1 个空间位阻较小的水分子进入配位壳层占据第八个配位位置, 达到饱和的配位数。因而三元配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 与前述元素分析结果一致。

表4 $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱特征峰Tab. 4 Some IR data of $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

特 特 峰	$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	$\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	文献
H_2O 伸缩	3600~3200 宽	3600~3200 宽	3600~3200 宽	[2a]
弯曲	1650 弱	1650 弱	1640 弱	
NH_3^+ 伸缩	3200~2800 宽、中	3200~2800	—	[3a]
面内摇摆	1140 中	1140	—	[2a]
倍频+组频	2380 中	2380	—	[3b]
COOH基的 羧基伸缩 (1750~1770 cm^{-1})	—	—	—	[2b]

注: —代表不出现

表5为配合物超灵敏跃迁的振子强度。 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 比水合 Ln^{3+} 的振子强度大得多,但比 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的小。 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 P 值十分相近,而且超灵敏吸收峰形状相同,这都说明 Ln 在两种三元配合物中具有相同的配位环境,因此,认为这两种配合物的配位结构是相同的。

表5 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 的配合物的超灵敏跃迁振子强度

Tab. 5 The oscillator strenhth of f-f hypersensitive transition of Ho (II) and Er (III) complexes

配 合 物	超灵敏跃迁	波长范围 (nm)	振子强度 $p \times 10^6$
$\text{Ho}^{3+}(\text{aq})$	$^5\text{G}_6$		6.21
$\text{Ho}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	↑	430~460	97.46
$\text{Ho}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$			72.69
$\text{Ho}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^5\text{I}_8$		70.37
$\text{Er}^{3+}(\text{aq})$	$2\text{H}_{11/2}$		3.24
$\text{Er}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	↑	510~535	30.68
$\text{Er}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$			24.89
$\text{Er}(\text{AlAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^4\text{I}_{15/2}$		24.72

参 考 文 献

- [1] Manhas B S et al., *J, Indian Chem. Soc. Soc.*, 1982, 315
[2] a. 董庆年, 红外光谱法, 化学工业出版社, 1979, 171; b. *ibid.*, 150
[3] a. Kazuo Nakamoto, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(中译本), 科学出版社, 1987, 231; b. *ibid.*, 316

Syntheses and Properties of $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solid Ternary Complexes

Wu Boneng* Zhu Jiaqin Yang Yansheng

Abstract

Solid ternary complexes $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ or Yb , $\text{AA} = \text{methionine}$ or valine), were synthesized and characterized by elemental and thermal analyses, IR spectra, and f-f hypersensitive transition spectra. The complexes began to decompose and lost HAcAc at about 100°C . IR spectra indicated that the complexes contained coordinated water, the AA was in ionized form, and AA bonded to $\text{Ln}(\text{III})$ with unidentate carbonyl group. f-f hypersensitive transition spectra inferred that $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Met} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ln}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{Val} \cdot \text{H}_2\text{O}$ possessed the same coordination structure.

Keywords: rare earth, aminoacid, acetylacetonato, ternary complexes