

· 研究简报 ·

Nd(Ⅲ)和Er(Ⅲ)与氨基酸配合物的合成和表征*

吴伯能 朱家芹 杨燕生**

(化学系)

摘 要

合成了组成为 $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的固体配合物(其中 $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$, $\text{AA} =$ 丙、缬、亮、蛋、丝氨酸)。IR谱表明AA是以 COO^- 基与 $\text{Ln}(\text{Ⅲ})$ 形成对称桥式配位。f-f超灵敏跃迁光谱证明在甲醇溶液中配合物的配位方式是相似的。同时还证明蛋氨酸和丝氨酸的第一配位基团没有参加配位。

关键词 稀土, 氨基酸, f-f超灵敏跃迁光谱

固体稀土氨基酸配合物的研究已有一些报道^[1], 并测定了甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸部分稀土配合物的单晶结构^[2~5]。但是, 侧链上有第二配位基的氨基酸稀土配合物的报道却很少见到。

本文报道具有第二配位基团的蛋氨酸和丝氨酸的Nd(Ⅲ)和Er(Ⅲ)固体配合物的合成。为了探讨蛋氨酸和丝氨酸上的侧链基团是否参加配位, 也选择合成了几种没有第二配位基团的氨基酸的配合物, 以比较它们与蛋氨酸及丝氨酸配位的异同。用IR和超灵敏跃迁光谱方法对配合物的结构和性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂 Nd_2O_3 、 Er_2O_3 , 99.95%, 珠江冶炼厂。DL- α -丙氨酸, BR, 广州化学试剂厂。DL- α -缬氨酸, DL- α -蛋氨酸, DL- α -丝氨酸, BR, 上海试剂三厂。L- α -亮氨酸, BR, 上海人发综合利用。

1.2 合成及分析

(1) 蛋氨酸和丝氨酸稀土配合物的合成: $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与AA(蛋氨酸、丝氨酸)以1:4摩尔比混合, 在甲醇溶液沸腾下回流1天。冷却, 滤去过量的AA。减压蒸馏去掉溶剂, 然后于90℃真空干燥5h。所得产品加少量甲醇溶解(有时会有少量游离的氨基

本文1990年1月12日收到

- 国家自然科学基金资助项目
- 1984级本科生赵恕参加部分工作

酸析出)。滤去沉淀,蒸出甲醇,真空干燥。重复以上操作数次,至产品没有游离氨基酸析出为止。

(2)丙、缬、亮氨酸配合物的合成: $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与AA(丙、缬、亮氨酸)以摩尔比为1:3混合,于甲醇中回流至氨基酸完全溶解,得澄清液。蒸出甲醇,然后于90℃真空干燥5h。

(3)配合物的组成分析: Ln^{3+} 的含量用EDTA滴定法测定;C、H、N含量用Perkin-Elmer-240型元素分析仪测定。

(4)波谱分析:红光谱用Nicolet-5DX FTIR测定,KBr压片;f-f超灵敏跃迁光谱用UV-240型紫外分光光度计(日岛津)测定。测量范围为560~625nm和510~535nm。振子强度(P)的计算方法是:在超灵敏跃迁范围,每隔1nm读出吸光度 A ,用梯形法求出积分 $\int \epsilon(\nu) d\nu$,代入公式 $P = 4.318 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu$ 算出 P 值。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和性质 从表1的元素分析结果表明,各合成的配合物可用通式 $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 表示。配合物的吸湿性很强,溶于水和甲醇,微溶于乙醇,不溶于丙酮、氯仿、四氯化碳、乙醚等有机溶剂。

表1 配合物的元素分析
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
Nd(Ser) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	18.10	17.96	4.43	4.19	6.65	6.98	23.48	23.96
Er(Ser) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	17.24	17.30	4.57	4.03	6.82	6.73	26.51	26.77
Nd(Met) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	24.32	24.56	4.99	5.08	5.38	5.73	19.72	19.66
Er(Met) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	23.82	23.81	5.23	4.93	5.29	5.55	21.96	22.09
Nd(Ala) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	20.27	19.52	5.20	4.55	7.16	7.59	25.68	26.04
Er(Ala) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	18.66	18.74	5.17	4.37	6.94	7.29	28.79	29.00
Nd(Val) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	28.64	28.24	5.78	5.85	6.38	6.59	22.25	22.60
Er(Val) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	26.94	27.25	5.71	5.64	6.06	6.36	25.62	25.31
Nd(Leu) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	31.84	31.79	6.52	6.37	6.11	6.18	21.12	21.20
Er(Leu) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	30.85	30.31	6.34	6.03	5.88	5.89	23.91	23.46

* Ser——丝氨酸, Met——蛋氨酸, Ala——丙氨酸, Val——缬氨酸, Leu——亮氨酸

2.2 红外光谱 氨基酸配位后, $-\text{COO}^-$ 基团的对称(ν_s)和反对称(ν_{as})伸缩振动特征峰仍然保留下来,没有出现 $-\text{COOH}$ 的特征峰(表2),证明氨基酸配位后仍然保持内盐结

构,但它们的一COO⁻基团的 ν_{as} 和 ν_s 相对于自由配体都发生了较大的紫移.根据Manhas和Tripathi^[6],在配位后若 ν_{as} 和 ν_s 均发生紫移时,则羧基配位方式为对称桥式.因此我们推断配合物中氨基酸是以一COO⁻与Ln³⁺形成对称桥式配位.这与前人报道的丙氨酸和谷氨酸稀土配合物的单晶结构分析结果一致^[3~5].

表2 Ln(AA)₃·Cl₃·2H₂O的一COO⁻的 ν_{as} 和 ν_s 频率(cm⁻¹)
Tab. 2 The ν_{as} and ν_s frequencies of -COO⁻ group in complexes

配合物	ν_{as}	ν_s	$\Delta\nu_{as-s}$
丝氨酸 (Serine)	1575	1430	145
Nd(Ser) ₃ Cl ₃ ·2H ₂ O	1620	1450	170
Er(Ser) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1630	1450	180
蛋氨酸 (Methionine)	1585	1417	168
Nd(Met) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1630	1440	180
Er(Met) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1627	1445	182
丙氨酸 (Alaine)	1595	1405	190
Nd(Ala) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1605	1430	175
Er(Ala) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1635	1435	200
缬氨酸 (Valine)	1587	1408	179
Nd(Val) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1620	1440	180
Er(Val) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1623	1445	178
亮氨酸 (Leucine)	1583	1410	173
Nd(Leu) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1620	1440	180
Er(Leu) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1635	1440	195

我们观察到蛋氨酸配位前后,其S—C键伸缩振动都在685cm⁻¹处出现^[7],没有发生位移,这表明S原子并没有参加配位.

2.3 f-f超灵敏跃迁光谱^[8] 表3列出不同浓度缬氨酸铈在甲醇溶液中的 P 值.结果表明 P 值基本不随浓度而改变,说明配合物在甲醇溶液中浓度改变时不发生聚合、分解及配位方式的变化.同时也说明配合物的超灵敏跃迁不受甲醇溶剂的影响,甲醇溶剂处于配位外界.

表3 Nd(Val)₃·Cl₃·2H₂O在甲醇中的超灵敏跃迁振子强度(P)
Tab. 3 The oscillator strength (P) of f-f hypersensitive transition of Nd(Val)₃Cl₃·2H₂O in methanol

浓度 (mol/L) × 10 ³	75.73	37.86	18.93	9.47	3.79
$P \times 10^6$	19.25	19.20	19.00	18.68	18.66

表4列出各种氨基酸铈和铒的配合物在甲醇溶液中的超灵敏跃迁 P 值。它表明氨基酸配合物较相应水合物的 P 值大很多,说明各种氨基酸均能与Nd(Ⅲ)和Er(Ⅲ)发生配位作用。而且,由于当氨基酸的种类不同时,配合物的 P 值仍很相近,说明这几种氨基酸与稀土离子配位的方式和结构基本上是相同的。同时也说明氨基酸种类不同,所形成的Ln—O配位键的共价性是相近的。

表4 在甲醇中Nd(Ⅲ)和Er(Ⅲ)配合物的超灵敏跃迁 P 值
Tab. 4 The oscillator strength (P) of f-f hypersensitive transition of Nd(Ⅲ) and Er(Ⅲ) complexes in methanol

配合物	浓度 (mol/L) × 10 ²	$P \times 10^6$	配合物	浓度 (mol/L) × 10 ²	$P \times 10^6$
Nd(H ₂ O) ₉ ·Cl ₃	3.510	9.917	Er(H ₂ O) ₉ ·Cl ₃	1.622	3.483
Nd(Ser) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.023	19.38	Er(Ser) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.910	8.229
Nd(Met) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.918	19.00	Er(Met) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.643	8.496
Nd(Ala) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.568	18.84	Er(Ala) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.321	8.681
Nd(Val) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.161	19.91	Er(Val) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.270	8.133
Nd(Leu) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.320	18.70	Er(Leu) ₃ ·Cl ₃ ·2H ₂ O	1.242	7.884

由于丝氨酸和蛋氨酸配合物的 P 值与其它侧链上没有第二配位基团的氨基酸的配合物的 P 值相近,并没有发生突变,因此推断侧链上的基团没有参加配位。另外,如果蛋氨酸的S原子参加配位,形成Ln—S键应增强配合物的共价性,必然导致 P 值有较大的增加。但这种情况并没有被观察到。这也与红外光谱中没有观察到S原子配位是一致的。

参 考 文 献

- 1 Leopold Gmelin, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 39 Part D1, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1980: 103~118
- 2 Legendziewicz J, Huskewska E. Inorg Chim Acta, 1984; 92(2): 151
- 3 Legendziewicz J, Huskewska E. Rare Earth Spectrosc Proc Int Symp, 1984: 146~155
- 4 Li Xuye, Pan Kezhen. J Structural Chem, 1985; 4(1): 56~75
- 5 金天柱, 高松, 黄春辉等. 中国稀土学报, 1987; 5(3): 1
- 6 Manhas B S, Trikha A K. J Indian Chem Soc, 1982; 59(2): 315
- 7 Bellamy L J. The Infrared-red Spectra of Complex Molecules, 3rd Edition, London: Chapman and Hall, 1975: 397
- 8 王则民. 化学通报, 1988; 3: 24

Studied on the Synthesis and Properties of Several Aminoacid Complexes with Nd(Ⅱ) and Er(Ⅱ)

Wu Boneng* Zhu Jiaqin Yang Yansheng

Abstract

Several rare earth aminoacid solid complexes with composition of $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$; $\text{AA} = \text{alanine, valine, leucine, methionine and serine}$) were synthesized and characterized by elemental analysis, infrared and f-f hypersensitive transition spectra. The vibration frequencies of both ν_s and ν_{as} ($-\text{COO}^-$) of AA in complexes shifted higher. This indicates that in methanol, the carboxy group in AA is coordinated with $\text{Ln}(\text{Ⅱ})$ in symmetrical bridge and in bidentation. The oscillator strengths of f-f hypersensitive transition of the complexes were almost the same, showing that the complexes possessed a similar coordination structure, and the side groups in methionine and serine did not join in coordination.

Keywords rare earth, aminoacid, f-f hypersensitive transition

* Department of Chemistry