

⑨

498-502

# 稀土高氯酸盐甘氨酸咪唑 三元配合物的制备及表征<sup>†</sup>

刘向荣 何水样 宋迪生

06/4.33

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 29岁, 女, 硕士)

**摘要** 在水溶液中, 用稀土高氯酸盐  $RE(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y$ ) 与甘氨酸 GLY 及咪唑 Im 作用, 合成了 9 种新的三元配合物, 对这些配合物经过元素分析、化学分析, 确定了它们的化学式为:  $RE(GLY)_2(Im)(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ ; 并且通过红外光谱 IR、紫外光谱 UV、X-射线衍射分析及溶解性的测定等, 进行了表征, 发现了一些规律。

**关键词** 稀土高氯酸盐; 甘氨酸; 咪唑; 配合物

**分类号** O616

制备

近些年, 有关稀土元素与氨基酸的二元配合物的研究较多<sup>[1~4]</sup>, 但关于稀土元素与氨基酸、咪唑的三元配合物却很少报道<sup>[5~6]</sup>。由于稀土能提高农作物的产量, 氨基酸是蛋白质的基本结构单元、是生命的基础, 咪唑是一种具有杀菌、抗炎能力的杂环化合物, 可以预测这类三元配合物具有广泛的用途。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

$RE(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$  用稀土氧化物与高氯酸自制。稀土氧化物(上海跃龙化工厂生产), 纯度 > 99% (使用前经马弗炉高温灼烧)。甘氨酸为生化试剂; 高氯酸为优级纯; 咪唑、乙醇、乙醚及其他试剂为分析纯。

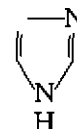
### 1.2 分析方法和仪器

配合物中稀土含量用 EDTA 滴定; C, H, N 含量用美国产 2400 型元素分析仪测定; 水的含量根据元素分析结果计算。

制备配合物所用仪器为上海司乐仪器厂产 81-2 型恒温电磁搅拌器; X-衍射用日本理学 D/max-II C 型衍射仪; 红外分析用日本岛津 IR-440 型红外光谱仪, KBr 压片; 紫外分析用 PE 公司生产的 lambda-dal7 型紫外可见分光光度计。

### 1.3 三元配合物的制备

所用甘氨酸, 结构式为  $H_2NCH_2COOH$ , 简称为 GLY; 所用咪唑, 结构式为



简称为 Im。

按摩尔比  $RE(ClO_4)_3 \cdot nH_2O : GLY : Im = 1 : 2 : 2$ , 称取一定量  $RE(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ , 用二次蒸馏水溶解, 水浴加热, 搅拌下加入 GLY 的水溶液, 反应 30 min; 加 NaOH, 调节 pH 值为 6 左右, 再滴加 Im 水溶液, 此时溶液 pH 值为 7.0~7.5; 反应 4 h, 浓缩至表面有晶膜出现, 放入浓  $H_2SO_4$  干燥器中, 析出晶体, 抽滤, 用乙醚充分洗涤, 用二次水重结晶, 然后放入  $P_2O_5$  干燥器中恒重, 产率达 78%。

† 国家自然科学基金资助课题(No. 29271028)

收稿日期: 1998-02-17

用上述方法共合成了 La(Ⅱ), Pr(Ⅱ), Nd(Ⅱ), Sm(Ⅱ), Eu(Ⅱ), Gd(Ⅲ), Tb(Ⅱ), Dy(Ⅱ), Y(Ⅲ) 9 种稀土离子和甘氨酸 GLY 及咪唑 Im 的三元配合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及溶解性

元素分析结果见表 1。

表 1 配合物的元素分析结果

Tab. 1 Elementary Analysis Data of Complexes

complexes	RE/%		C/%		H/%		N/%	
	calcd	found	calcd	found	calcd	found	calcd	found
La(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	16.54	16.51	15.70	15.36	3.35	3.59	9.99	9.58
Pr(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	16.65	16.70	15.66	15.51	3.35	2.89	9.96	9.74
Nd(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	17.11	17.03	15.60	15.54	3.33	2.72	9.92	9.57
Sm(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	17.67	17.63	15.49	15.18	3.31	2.90	9.85	9.41
Eu(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	18.20	18.16	15.79	16.13	3.31	2.86	10.05	9.31
Gd(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	18.59	18.68	15.69	15.43	3.11	2.70	9.98	10.19
Tb(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	18.79	18.84	15.66	15.89	3.11	2.82	9.96	10.20
Dy(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	19.23	19.18	15.59	15.98	3.09	2.79	9.92	10.44
Y(CLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	11.30	11.23	16.69	16.53	3.57	3.87	10.62	10.84

通过元素分析, 确定了三元配合物的化学式为 RE(GLY)<sub>4</sub>(Im)(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (RE = La, Pr, Nd, Sm, Y 时, n = 2; RE = Eu, Gd, Tb, Dy 时, n = 1),

所有配合物都溶于水、乙醚; 所有配合物都不溶于乙醇。

### 2.2 IR 分析

9 种配合物及甘氨酸、咪唑、高氯酸盐的主要红外吸收及归属列于表 2。其红外光谱的指派是根据文献<sup>[1]</sup>进行。由表 2 可知, 配合物的红外光谱类似, 但它们与两种配体及盐相比, 某些吸收峰发生了明显的位移, 强度也有较大的改变, 说明稀土高氯酸盐与甘氨酸和咪唑发生了化学作用。从表 2 可以看出, 在配合物中, 甘氨酸的 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 反对称伸展振动发生了紫移, -COO<sup>-</sup> 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动都发生了紫移, 且对于 -COO<sup>-</sup> 来说, 其  $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{as}(-COO^-) - \bar{\nu}_s(-COO^-)$  变化为: 甘氨酸的  $\Delta\bar{\nu} = 200 \text{ cm}^{-1}$ , 配合物的  $\Delta\bar{\nu}$  值依 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Y 为 205, 210, 210, 215, 215, 215, 215, 211  $\text{cm}^{-1}$ , 即在配合物中羧基对应的  $\Delta\bar{\nu}$  值比自由配体甘氨酸的  $\Delta\bar{\nu}$  值大, 说明羧基在配合物中是单齿配位的<sup>[7]</sup>。

配合物中咪唑的 -C=N- 伸缩振动发生了红移, -N- 伸缩振动发生了紫移, 位移数值都较大, 说明咪唑环上的 N 参与了配位。在配合物中, Cl-O 的伸缩振动吸收峰分别位于 1 085  $\text{cm}^{-1}$  附近, 620  $\text{cm}^{-1}$ , 630  $\text{cm}^{-1}$  之间, 后一峰未出现分裂, 表明 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 没有参加配位<sup>[6]</sup>。

结合图谱及文献<sup>[7]</sup>中关于晶格水和配位水振动模式的阐述, 认为三元配合物有配位水存在, 它们的特征振动模式与 -CH<sub>2</sub>- 平面摇摆振动和 Ln-O 振动相重合。从配合物的热分解 (TG) 脱水温度在 120  $^{\circ}\text{C}$  ~ 160  $^{\circ}\text{C}$  之间, 也证明了配位水的存在。

另外, 根据文献<sup>[7]</sup>, 配位水除具有特征振动模式外, 还具有晶格水的基本振动模式, 所以有配位水存在并不能排除有晶格水存在, 即配合物中可能还有晶格水存在。

### 2.3 UV 分析

以二次蒸馏水为溶剂, 浓度在 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup> 左右, 测定了高氯酸钐、甘氨酸、咪唑及 9 种配合物的紫外光谱。

从实验中发现配合物在可见光区 400 nm ~ 900 nm 间均无吸收, 在 190 nm ~ 300 nm 的紫外区有不同程度的吸收, 见图 1 (仅以 Sm 的三元配合物为例, 其余与此相似)。

1) [美] 中西香尔 P H 索罗曼. 红外吸收光谱 (第二版). 吴平译. 北京: 中国化学会

表 2 三元配合物的红外光谱  
Tab. 2 Spectral Data for Main Groups in Compounds

指 认	高氯酸	甘氨酸	咪唑	La 配合物	Pr 配合物	Nd 配合物	Sm 配合物	Eu 配合物	Gd 配合物	Tb 配合物	Dy 配合物	Y 配合物
$\nu_a(-NH_3^+)$	—	3 130	—	3 140	3 145	3 120	3 150	3 155	3 150	3 150	3 150	3 150
$\nu_s(-NH_3^+)$	—	2 612	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_w(-NH_3^+)$	—	1 500	—	1 470	1 480	1 460	1 480	1 480	1 450	1 460	1 460	1 460
$\nu(-COO^-)$	—	1 590	—	1 615	1 620	1 620	1 630	1 630	1 630	1 630	1 630	1 630
$\nu(-COO^-)$	—	1 390	—	1 410	1 410	1 410	1 415	1 415	1 415	1 415	1 415	1 419
$\nu(-COO^-)$	—	692	—	750	750	750	750	750	760	760	760	760
$\nu(-CH_2)$	—	1 332	—	1 339	1 335	1 330	1 335	1 335	1 338	1 335	1 338	1 339
$\nu(-CH_2)$	—	930	—	900	900	900	900	900	900	900	900	900
$\nu(-CCN)$	—	893	—	900	900	900	900	900	900	900	900	900
$\nu(-C=C-)$	—	—	1 550~1 500	1 550~1 450	1 490~1 470	1 480~1 450	1 490~1 450	1 450~1 440	1 500~1 440	1 500~1 440	1 500~1 450	1 500~1 440
$\nu(-C=N-)$	—	—	1 670	1 620~1 600	1 630~1 610	1 640~1 610	1 640~1 610	1 640~1 580	1 640~1 590	1 640~1 620	1 640~1 620	1 620
H   $\nu(-N-)$	—	—	3 115	3 140	3 145	3 120	3 150	3 155	3 150	3 150	3 150	3 150
$\nu(Cl-O)$	1 150~1 080 630	—	—	1 150~1 070	1 150~1 060	1 150~1 060	1 150~1 079	1 150~1 070	1 100~1 070	1 150~1 080	1 150~1 080	1 150~1 080
$\nu(OH)$	3 500~3 300	600~2 600	—	3 400	3 410	3 400	3 450	3 450	3 450	3 450	3 450	3 450
$\nu(In-O)$	—	—	—	505	510	500	510	500	500	500	500	510

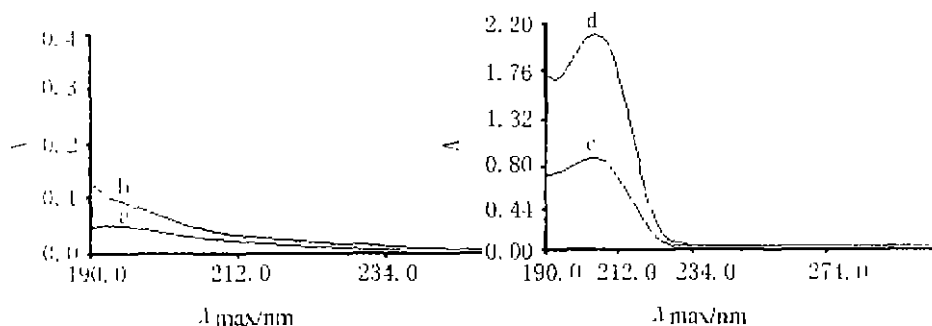


图 1 UV 分析结果

Fig.1 UV Spectragram

(a— $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  b—GLY c—Im d—complex)

从图 1 中可以看出,高氯酸钐、甘氨酸在 190 nm~300 nm 中吸收很小,分别在 195.4 nm 和 191.0 nm 处吸收。

咪唑在该范围内吸收较强,最大吸收峰波长是 205.0 nm,9 种配合物的吸收又明显强于咪唑,最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  依 La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Y 顺序分别为:204.6,204.8,205.2,205.2,204.8,204.8,205.2,204.8,204.6,证明是一种新的化学物质。

以配合物的最大吸收波长对原子序数作图如下:

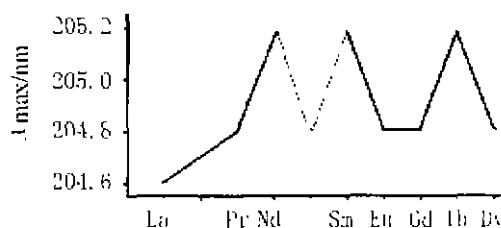


图 2 配合物的最大吸收波长与原子序数的关系

Fig.2 Maximum Absorption Wave Length of Complexes and Atomic Number

从图中可看出,在轻稀土元素部分,奇数元素的配合物最大吸收波长小于偶数元素;而在重稀土元素部分,则正好相反,这正是稀土元素的奇偶性在其同类配合物中的又一体现。

#### 2.4 X-射线粉末衍射

各配合物的 X-射线衍射图相似,但与配体及盐均明显不同。配合物及配体、盐的 X-射线衍射特征值列于表 3。

从配合物的 X-射线衍射图及特征值可知它既不同于  $\text{RE}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的 X-衍射特征,又不同于甘氨酸 GLY 和咪唑 Im 的 X-衍射特征值,且差异较大,而各配合物的衍射值却很相近。故可推断,配合物不是配体与稀土高氯酸盐的混合物,并且各配合物具有相似的晶体结构。

#### 2.5 讨 论

在配合物的制备过程中,配料比虽然是 1:2:2,得到的配合物却是 1:4:1 类型。我们曾试过配料比 1:4:1,得不到相应的配合物而是粘状玻璃体,无法处理。在水溶剂中,其他配合比(1:3:1,1:3:2,1:2:3,1:1:2)也是如此。多次实验以 1:2:2 下料,得到的都是 1:4:1 的配合物,而且 9 种稀土高氯酸盐得到的配合物都相似,说明这不是一种偶然现象。

我们认为,在水溶液中 pH 值对配合反应影响较大,多余的咪唑不仅对配位有影响,而且可能对调节反应液的 pH 值有一定的作用。

表 3 配合物及配体的 X-衍射特征值

Tab. 3 X-ray Powder Diffraction Data for Main Groups in Compounds

compound	X-ray powder diffraction data									
Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	0.674 3	0.594 9	0.420 3	0.359 3	0.297 6	0.267 3	0.243 9	0.189 1	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	7	5	100	3	7	6	11	3	
GLY	<i>d</i> /nm	0.674 3	0.613 8	0.410 0	0.353 1	0.305 8	0.297 6	0.267 3	0.230 9	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	7	11	100	21	4	3	6	26	
Im	<i>d</i> /nm	0.690 0	0.481 8	0.437 1	0.428 3	0.363 0	0.344 0	0.311 5	0.291 0	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	4	4	37	84	6	100	8	28	
La(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.265 4	0.914 9	0.578 6	0.563 3	0.409 2	0.400 8	0.386 0	0.363 9	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	100	54	65	65	44	79	52	38	
Pr(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.280 0	0.920 6	0.579 4	0.564 0	0.400 7	0.399 8	0.386 4	0.372 0	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	100	52	62	50	58	78	68	45	
Nd(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.280 0	1.118 2	0.579 4	0.549 2	0.405 2	0.399 8	0.386 4	0.366 6	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	89	92	68	72	84	91	69	100	
Sm(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.287 5	0.922 5	0.580 2	0.564 7	0.407 7	0.399 8	0.386 7	0.359 9	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	100	43	64	16	54	73	47	36	
Eu(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.247 5	0.972 0	0.403 0	0.396 2	0.383 4	0.378 6	0.364 5	0.326 4	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	71	56	100	74	69	54	89	61	
Gd(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.272 7	0.577 1	0.543 4	0.405 2	0.398 3	0.385 1	0.366 3	0.343 7	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	34	27	26	76	36	30	100	24	
Tb(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.272 7	0.916 7	0.576 4	0.405 2	0.398 0	0.385 1	0.366 6	0.343 5	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	43	23	30	76	44	29	100	24	
Dy(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	1.272 8	0.543 4	0.404 4	0.392 1	0.380 5	0.366 3	0.349 6	0.313 8	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	30	19	59	14	18	100	34	17	
Y(GLY) <sub>4</sub> (Im)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<i>d</i> /nm	0.634 8	0.409 6	0.406 3	0.378 9	0.675	0.350 9	0.329 0	0.189 8	
	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	54	48	93	41	98	46	46	100	

## 参 考 文 献

- 黎植昌,刘焯清. 混合氨基酸稀土配合物的研究, 稀土, 1988, 4: 64~65
- 杨 频,杨斌盛. 稀土离子与氨基酸的相互作用. 科学通报, 1988, 20: 1 556~1 560
- 宋迪生,王蕙贞. 稀土氨基酸固体配合物的合成及生物活性. 西北大学学报(自然科学版), 1992, 22(3): 293~298
- 何水祥,宋迪生. 稀土与氨基酸固体配合物的合成及生物活性的研究. 中国稀土学报, 1995, 4: 368~370
- 何水祥,李改迎. [Nd(Ala)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 三元固体配合物的合成及性质研究. 西北大学学报(自然科学版), 1994, 24(5): 85~89
- 何水祥,宋迪生,文辉忠. La(Ala)<sub>2</sub>Im<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 三元固体配合物的合成结构及对棉花黄萎病菌的作用. 西北大学学报(自然科学版), 1997, 27(增刊): 85~87
- 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如,汪仁庆译. 北京,化学工业出版社, 1986

责任编辑 时亚丽

## Synthesis and Properties of Ternary Complexes of Rare Earth Perchlorate with Glycine and Imidazole

Liu Xiangrong He ShuiYang Song Disheng

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** The nine new coordination compounds of rare earth perchlorate with glycine and imidazole have been prepared from aqueous solution. The general formula of these compounds is RE(GLY)<sub>4</sub>(Im)(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y), the composition and structure of the prepared compounds have been determined by the chemical analysis; elemental analysis; IR spectra UV spectra; X-ray powder diffraction and solubility.

**Key words** rare earth perchlorate; glycine; imidazole; coordination compounds