

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2009.02.026

稀土配合物 $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征及性能研究

王 艳^{1*}, 聂光华¹, 但悠梦¹, 杨一心²

(1. 湖北民族学院 化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000; 2. 西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

摘 要:合成了稀土氯化钕与 N-乙酰-DL-丙氨酸 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$, Ac-Ala) 及咪唑 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, Im) 的三元配合物, 通过元素分析和化学分析确定其化学组成为 $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 并通过 FTIR、UV、¹H NMR、¹³C NMR 和 X-射线粉末衍射的等手段对目标配合物的结构进行了表征。根据 DSC 和 TG-DTG 曲线研究了配合物的热分解过程。配合物水溶液的荧光性质测试表示, 形成配合物后, 配合物水溶液发生了荧光淬灭现象, 在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内荧光强度与溶液浓度呈正相关。

关键词:钕配合物; N-乙酰-DL-丙氨酸; 咪唑; 热分解; 荧光性质

中图分类号: O614.3 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2009)02-0261-04

Synthesis, Characterization and Properties of Rare Earth Complex $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

WANG Yan^{1*}, NIE Guang-hua¹, DAN You-meng¹, YANG Yi-xin²

(1. College School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China;
2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: A new ternary complex of Neodymium chloride with N-acetyl-DL-alanine ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$, Ac-Ala) and imidazole ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, Im) was synthesized. Its composition was determined to be $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by chemical and elemental analyses. It was characterized by FTIR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR and X-ray powder analysis. The thermal decomposition of the complex was studied by DSC and TG-DTG curve. Fluorescence measurement of the complex in solution showed that fluorescence quenching occurred after the formation of the complex. It was found that the fluorescence intensity of the complex is proportional to its concentration in range of $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L.

Key words: Nd complex; N-acetyl-DL-alanine; imidazole; thermal decomposition; spectral property

稀土元素具有独特的电子结构、优良的理化性质, 从而获得广泛应用^[1,4], 稀土离子及其配合物对动植物生长代谢的影响引起了生物学家、化学家、药学家的广泛兴趣^[5]。氨基酸、肽是形成生物大分子的基本结构单元, 研究发现氨基酸及其衍生物对多种微生物的生长具有一定的抑制作用, 咪唑具有杀菌、抗炎能力, 本身也是一种良好的配体, 它在金属离子与蛋白质的结合方面有重要作用。稀土-氨基酸和咪唑类配合物的合成及表征已有较多报道^[6-9]。但对稀土与 N-酰化氨基

酸及咪唑配合物的研究尚不多见^[10-12], 本文合成了氯化钕与 N-乙酰-DL-丙氨酸及咪唑的配合物, 探讨其光谱学性质及热稳定性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

Nd_2O_3 , 纯度 99.9%, 上海跃龙有色金属有限公司; N-乙酰-DL-丙氨酸, 生化试剂, 上海康达氨基酸厂; 咪唑、乙醚、丙酮及其他试剂均为分析纯。

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2008-12-16; * 通讯联系人, E-mail: wy04971@163.com

基金项目: 湖北省教育厅重点科研项目 (D200529003); 湖北民族学院 2007 年青年基金项目

作者简介: 王 艳 (1979-), 女, 湖北恩施人, 讲师, 硕士, 主要从事稀土配位化学及稀土发光材料研究。

1.2 实验仪器及测试条件

德国 Vario EL III CHNOS 元素分析仪;国产 DDS-11A 型电导仪;德国布鲁克公司 EQUINX55 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);北京通用公司 TU-1221 型 UV/Vis 分光光度计;美国 Varian INOVA-4 型核磁共振仪(TMS 作内标,溶剂为氘代 CD_3OD);日本理学 D/max-III C 型衍射仪;日立 F4500 荧光仪;NETZSCH STA 449C 热分析仪(氮气气氛,升温速率为 $10.0\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

1.3 配合物的合成方法

$\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 由 Nd_2O_3 溶于 1:1 盐酸制得. 配合物的合成:分别将 0.01 mol $\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02 mol N-乙酰-DL-丙氨酸溶于无水乙醇,两者混合后在水浴上回流 30 min,然后滴加 0.02 mol 咪唑的无水乙醇溶液,继续回流 4 h. 浓缩,析出淡紫色固体,抽滤,经乙醚和丙酮洗涤,干燥后研成粉末,置于干燥器中保存待用.

2 结果与讨论

2.1 配合物的元素分析及物理性质

配合物的化学分析(Nd^{3+} 含量用 EDTA 络合滴定, Cl^- 含量用佛尔哈德返滴定)及元素分析结果为(括号内为计算值): Nd^{3+} 14.93% (14.71%), C 11.85% (11.62%), H 5.08% (4.70%), N 26.48% (26.56%), Cl^- 19.27% (19.97%), 实测值与理论值基本吻合,综合分析可证实其组成为 $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 配合物在空气中易吸水变成黏稠状. 易溶于水、甲醇、乙醇,微溶于二甲亚砜,不溶于乙醚、丙酮、氯仿. 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温时,配合物在水溶液中的 Λ_m 值($10^{-2}\text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)为 4.71, $\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 3.92, 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^[12].

2.2 配合物的 FTIR 光谱

有关红外光谱的解析方法见文献[13],从配合物及配体的主要特征吸收峰(表 1)可以看出,配合物中的吸收峰与游离配体的吸收峰有较大差异,Ac-Ala 羧酸部分在 1718 cm^{-1} 的羰基 $\nu_{\text{C=O}}$ 振动峰在配合物中消失,而出现了羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的振动吸收,表明 Ac-Ala 中的羧基参与配位^[14],游离 Ac-Ala 1580 cm^{-1} 处的酰胺 I 吸收在配合物中被 $1640 \sim 1570\text{ cm}^{-1}$ 间的羧基宽峰所掩盖, 1530 cm^{-1} 处的酰胺 II 变

化不大,表明肽基未参与配位. 配合物在 546 cm^{-1} 的吸收属于 Nd-O 键的伸缩振动^[15],进一步证明稀土离子与羧基氧原子发生了配位. 游离 Im 在 1670 cm^{-1} 处的 $-\text{C}=\text{N}-$ 伸缩振动峰在配合物中红移了 33 cm^{-1} , ν_{NH} 吸收发生紫移,位移动数值较大,说明 Im 的 3 位 N 原子发生了作用^[7]. 配合物在 $2600 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 的 ν_{NH} 吸收峰与 3400 cm^{-1} 附近水的 O-H 伸缩振动峰强宽重叠.

表 1 配合物及配体的主要基团红外光谱数据(cm^{-1})

Tab. 1 Major FTIR bands of the complex and ligands

	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$ (-COOH)	$\nu_{\text{C=N}}$ (酰胺 I)	$\nu_{\text{C=O}}$ (COO^-)	ν_{as} (酰胺 II)	$\nu_{\text{C=N}}$ (COO^-)	ν_{s} (COO^-)	ν_{OH} (H_2O)	RE-O
Ac-Ala	3 325	1 718	—	1 580	—	1 530	—	—	—
Im	2 500 ~ 3 300	—	1 670	—	—	1 450	—	—	—
Comp.	2 600 ~ 3 500	—	1 637	1 640 ~ 1 570	1 596	1 537	1 459	1 427	2 600 ~ 546 3 500

2.3 配合物的 UV 光谱

测定了配合物及配体 $10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右水溶液的紫外光谱. 氯化钕和 Ac-Ala 在 190 nm 左右有很弱的吸收,而 Im 在该范围内吸收较强,最大吸收峰波长是 205.8 nm,配合物的最大吸收峰位置为 204.7 nm,相对于单体 Im 的最大吸收紫移了 1.1 nm,这是由于配合物中咪唑的 3 位 N 与其他原子发生作用,产生电子诱导效应,破坏了唑环的共轭,使咪唑环的电子密度发生重新分布,导致咪唑环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁能发生改变^[16].

2.4 配合物的核磁共振碳谱(碳定量)及氢谱

图 1 为配合物的 ^{13}C NMR 谱(碳定量),配合物 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱的化学位移测定值列于表 2 和表 3. 从图及表中数据可以看出,配合物中既有特征于 Ac-Ala 核磁峰,又有特征于 Im 核磁峰,说明配合物中包含 2 种配体,碳定量 ^{13}C NMR 谱中,特征于 Ac-Ala 的 CH_3 与特征于 Im 的 $-\text{CH}-$ 峰积分面积之比为 1:1,表明配合物 2 种配体 Ac-Ala 与 Im 的摩尔比为 1:1. 而属于 Ac-Ala 的次甲基碳原子和氢原子的信号被溶剂峰所掩盖,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值在配合物中均向低场移动,这是由于配位后 COO^- 电子云向 Nd^{3+} 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^[10];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 的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、

—CH— 的碳核和氢核的特征化学位移在配合物中均发生了变化,说明咪唑环的 N 原子与稀土发生了作用。

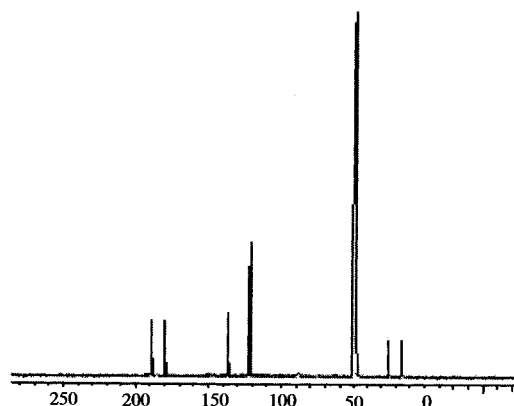


图 1 配合物的 ^{13}C NMR 谱(碳定量)

Fig. 1 ^{13}C NMR spectra of the complex

表 2 配合物及配体的 ^{13}C NMR 化学位移 (δ)

Tab. 2 ^{13}C NMR Chemical shift data of the complex and ligands

物质	-CH=CH-	=CH-	COOH	C=O	CH ₃	CH ₃ ^a	CH
Ac-Ala	—	—	177.0	170.9	16.3	18.0	53.7
Im	121.8	135.3	—	—	—	—	—
配合物	120.9	135.6	187.7	179.7	16.7	25.4	—

表 3 配合物及配体的 ^1H NMR 化学位移 (δ)

Tab. 3 ^1H NMR Chemical shift data of the complex and ligands

物质	-CH=CH-	=CH-	COOH	-NH-	CH ₃	CH ₃ ^a	CH
Ac-Ala	—	—	11.0	8.0	1.43	2.02	4.64
Im	7.09	7.69	—	—	—	—	—
配合物	7.39	8.30	—	8.73	2.05	2.52	—

注:a 表示酰胺基相连的甲基

2.5 配合物的 X-射线粉晶衍射

利用 X-射线衍射法对配合物、配体及稀土盐进行了测定,数据见表 4,从主要衍射峰的相对强度和衍射角可以看出,配合物不同于配体,也不是二者的简单相加,而是一种新的物相。

表 4 配合物及配体的 X-射线特征值

Tab. 4 X-ray powder data of the complex and ligands

物质	X-衍射特征值								
$\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	d/nm	0.583 6	0.324 5	0.302 8	0.274 9	0.250 4	0.236 2	0.210 5	0.194 6
	I/I_0	87	46	24	100	58	26	54	32
Ac-Ala	d/nm	0.904 0	0.806 0	0.575 0	0.447 0	0.402 0	0.338 0	0.268 0	0.237 0
	I/I_0	4	35	20	10	100	10	20	4
Im	d/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_0	4	4	37	84	6	100	8	28
配合物	d/nm	1.115 4	1.041 8	0.887 3	0.827 7	0.518 7	0.491 9	0.399 4	0.377 3
	I/I_0	97	99	86	93	38	39	40	46

2.6 配合物的热分解

配合物的 TG-DTG 及 DSC 曲线见图 2。从图 2 可以看出,配合物在室温至 720 $^{\circ}\text{C}$ 范围的分解

过程可分为 3 步:第一步温度范围为 60 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$,实测失重 9.37%,对应配合物失去 4 分子 H_2O 的计算失重 9.18%;第二步在 160 ~ 580 $^{\circ}\text{C}$ 实测失重 54.46%,对应配合物失去配体 N-乙酰-DL-丙氨酸和咪唑生成 NdCl_3 ,计算失重为 55.14%;最后一步温度范围为 580 ~ 720 $^{\circ}\text{C}$,实测失重 11.65%,是稀土氯化物的高温水解氧化,最终产物为 Nd_2O_3 ,计算失重为 12.39%。从图 2 中还可以看出,配合物的 DSC 曲线上在 166 ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 有一吸热峰(峰温为 168 $^{\circ}\text{C}$),但 TG 曲线无失重现象,说明是相变过程,即配合物的熔点为 168 $^{\circ}\text{C}$,这与我们用熔点仪测定的熔点相吻合。由此可得该配合物的热分解过程如下:

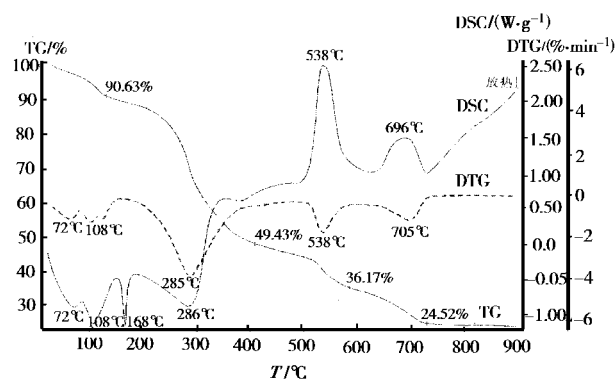
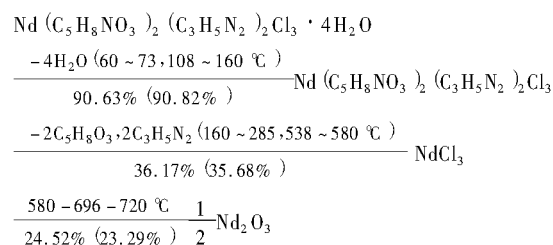


图 2 配合物的 TG-DTG 及 DSC 曲线

Fig. 2 TG-DTG and DSC curve of the complex

2.7 配合物水溶液的荧光性质

浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配合物及 2 种配体的荧光光谱数据见表 5,从表可以看出,配合物的荧光发射源自 2 种配体,而配体的一些发射光在配合物中消失了,这可能是由于激发态的分子在分子的碰撞中损失了激发能,发生了无辐射跃迁,发生荧光淬灭现象。

表 5 配合物及配体水溶液的发射谱线及相对强度

Tab. 5 The emission spectrum and relative intensity of the complex and ligands in solution

物质	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$
Im	240	260 (44.6), 290 (87.6), 370 (109.0), 390 (122.0)
Ac-Ala	230	250 (108.5), 330 (308.6), 340 (281.0)
配合物	230	245 (93.44), 335 (101.6), 365 (88.04), 380 (68.99)

注:括号内为相对强度

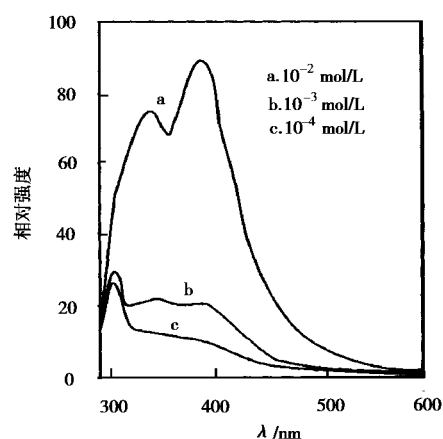


图 3 不同浓度配合物的荧光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$)

Fig 3 The fluorescence spectra of the complex in different concentration ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$)

我们还对不同浓度的标题配合物水溶液做了荧光光谱测试,结果表明,浓度对荧光特性有很大

的影响.图 3 所示为浓度 10^{-2} mol/L 、 10^{-3} mol/L 和 10^{-4} mol/L 的配合物在相同的实验条件下,激发波长为 275 nm 时测得的荧光谱线.从图中可以看出,荧光强度随着浓度的降低而逐渐减弱,未发现荧光的浓度淬灭现象.

3 结论

合成了一种新的三元配合物,FTIR、UV、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 X-射线粉末衍射表明该配合物是不同于配体和稀土盐的新物质,N-乙酰-DL-丙氨酸的羧基氧原子和咪唑的氮原子均参与了配位.TG-DTG 曲线表明配合物的热分解过程分 3 个阶段进行.荧光测试表明配合物水溶液发生了荧光淬灭现象,在 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内荧光强度与溶液浓度呈正相关.

参考文献:

- [1] 杨维东,王 艇,雷衡毅,等.长期低剂量饲喂稀土对大白鼠体重及基因组 DNA 的影响[J].中国稀土学报,2000,18(1):67-70.
- [2] 郭伯生.稀土在生物领域中应用研究进展[J].稀土,1999,20(1):64-68.
- [3] 江 琦,李向召,高智勤.稀土在催化中的应用研究进展[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2005,18(4):467-470.
- [4] 郝利铭,姜文华,董智勇,等.混合稀土常乐对 Wistar 大鼠肾脏影响的实验研究[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2007,20(4):445-447.
- [5] 张漫波,苏 凡,马录芳.稀土氨基酸配合物的研究情况分析[J].稀有金属,2002,26(2):156-160.
- [6] 何水样,陈君利,张维平,等. $\text{RE}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与丙氨酸、咪唑配合物的合成、表征及生物活性[J].中国稀土学报,2001,19(1):80-84.
- [7] 杨一心,杨宜康,白晋涛,等.稀土与丙氨酸、咪唑三元配合物的 FTIR 和 UV/VIS 光谱[J].光子学报,2002,31(9):1120-1123.
- [8] 杨一心,赵天成,白晋涛,等.丙氨酸咪唑钐的三维荧光激发和发射光谱[J].光子学报,2002,31(9):1165-1167.
- [9] 但悠梦,宋 力,刘 义,等.稀土配合物 $[\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 的合成及热分解动力学研究[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2005,18(4):400-403.
- [10] 何水样,张 迪,郭艳丽,等. $[\text{RE}(\text{AGly})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 多元固体配合物的研究[J].西北大学学报:自然科学版,2001,31(1):29-32.
- [11] 王 艳,杨一心,赵天成,等.氯化稀土(Eu^{3+} , Tb^{3+})乙酰丙氨酸咪唑配合物的 FTIR 光谱和激光激发光谱[J].光子学报,2004,33(2):192-194.
- [12] 杨一心,王 艳,赵天成,等.稀土乙酰丙氨酸咪唑配合物的合成及光谱性质[J].无机化学学报,2005,21(4):578-582.
- [13] Bellamy L J. The infrared spectra of complex molecules [M]. Beijing: Science Press, 1975.
- [14] 李 勇,张 珂,徐怡庄,等.苯甲酸氯代衍生物稀土配合物的荧光表征[J].物理化学学报,2002,18(4):292-296.
- [15] 凌启淡,章文贡.含钐金属有机聚合物的合成及其荧光性质研究[J].中国稀土学报,1998,16(1):9-12.
- [16] 王则民,吴慧霞,杨海峰.稀土(Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+})色氨酸咪唑三元固体配合物的研究[J].上海师范大学学报:自然科学版,1998,7(3):52-56.

责任编辑:张建设