

直链醚 - 二甘肽型 Schiff 碱与稀土新配合物的合成、 配位作用与波谱

吴 静* * 徐 青* * 王奎武 姚克敏*

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 合成了稀土与四甘醇醚 - 二甘肽型 Schiff 碱 (TAGLGL) 形成的六种新配合物, 在此配体中同时引入了 C=N 及 HN—C=O 基团. 经元素分析、光谱等表征, 确定该类多核配合物组成为: $[Ln_3(TAGLGL)(NO_3)_7] \cdot 4H_2O$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Yb, Y$). 以液体 1H NMR 谱、固体高分辨 ^{13}C NMR 等方法, 并结合 Gd(III) 配合物的 EPR 波谱着重探讨了配位作用、配位数和晶体场强等.

关键词 稀土配合物, 直链醚 - 二甘肽型 Schiff 碱, 固体高分辨 ^{13}C NMR, EPR

Synthesis, Properties and Magnetic Resonance Spectra of New Rare Earth Complexes with Noncyclic Polyether - glycyglycine Schiff Base

WU Jing* * XU Qing* * WANG Kui - Wu YAO Ke - Min*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Abstract Six novel rare earth complexes with noncyclic polyether - glycyglycine Schiff base (TAGLGL) have been synthesized with "step by step" method. They were confirmed by elemental analysis, IR, etc. and their formulas were established as $[Ln_3(TAGLGL)(NO_3)_7] \cdot 4H_2O$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Yb, Y$). Owing to introducing a dipeptide bond with C=N and HN—C=O groups in the ligand, 1H NMR and solid high resolution ^{13}C NMR with CPMAS and TOSS techniques and EPR spectra were used for elucidating the crystal field strength, the symmetry in the obtained Gd(III) complex and the coordination of the donor atoms of the ligand with rare earth elements.

Keyword rare earth complex, polyether - glycyglycine Schiff base, solid high resolution ^{13}C NMR, EPR

Schiff 碱在配位化学中起着颇为重要作用, 主要是由于它们可引入各种给体原子, 并能与大部分金属离子形成稳定性不同的配合物, 其结构与反应随之多样化. 另外, 还在于它们在催化、生物活性、药物、分析、有机合成及磁功能材料等方面均有应用前景^[1-3]. 文献报道了各类 Schiff 碱配合物^[4,5]. 我们

曾分别系统研究过直链醚 Schiff 碱、氨基酸 Schiff 碱及其配合物, 后又将两者综合成直链醚 - 氨基酸新型配合物^[6,7]. 本文在此基础上设想除了引进具有重要化学与生物意义的 C=N 基外, 还同时带有 HN—C=O 基团, 以观察其配位作用及波谱性能. 因为酰胺基也具有特殊生物性能, 其本身与 Schiff 碱

* E-mail: kmayao@163.net, * * 杭州师范学院化学系

收稿日期: 2000-10-27, 修回日期: 2001-02-05, 定稿日期: 2001-04-13, 国家自然科学基金(29671026)、浙江省自然科学基金(296062)资助课题

(Received October 27, 2000, Revised February 5, 2001, Accepted April 13, 2001)

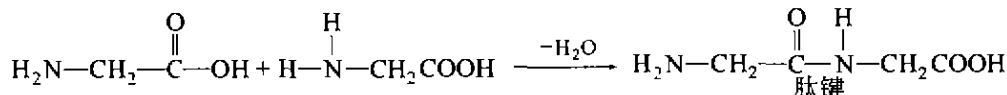
在结构上还有类似性.这样有可能同时增添配位原子,使之类似于混配配体或多 Schiff 碱体系,以丰富这方面的内容.故合成了直链醚-二甘肽型新 Schiff 碱及其相应的稀土配合物.除元素分析和光谱等表征外,针对这类脂肪族 Schiff 碱溶解度较小的问题,采用了固体高分辨 ^{13}C NMR 谱,以便确证其配位作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

稀土氧化物纯度 $\geq 99.9\%$;四甘醇(EO_4):化学纯;二甘肽:分析纯;其余试剂均为分析纯.

Carlo-Erba 元素分析仪, DDS-11A 型电导仪, PCT-1 差热分析仪, 古埃磁天平, Beckmann Du 50



将四甘醇醚(3 mmol)的二氯甲烷溶液缓慢滴入 6 mmol 的二甘肽与 6 mmol LiOH 的甲醇溶液(150 mL)中,回流 2 h,减压蒸去大部分溶剂,静置过夜,得乳白色沉淀,过滤,以无水甲醇及乙醚洗涤数次, P_2O_5 上真空干燥,产率较低.元素分析为 $\text{Li}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_4)$,即一水合四甘醇醚缩双二甘肽的锂盐 $\text{Li}_2(\text{TAGLGL})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (TAGLGL 为 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_4$, Anal. calcd: C 42.87, H 5.80, N 12.49; found: C 42.16, H 5.78, N 12.68).

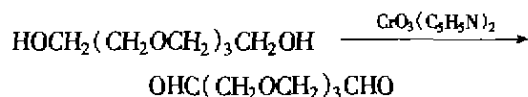
1.4 配合物的合成

因固体配体产率较低,但元素分析表明已形成上述组成的配体,故采用分步法合成配合物.常温搅拌下,缓慢滴加含 1 mmol $\text{Li}_2(\text{TAGLGL})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的上述溶液 40 mL 至含稀土硝酸盐 1 mmol 的甲醇溶液(10 mL)中,立刻产生乳白色沉淀,继续反应 1 h,抽滤,

紫外光谱仪, IR-470 红外光谱仪($4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片), Nicolet 170 SX FT-IR 红外光谱仪($500\sim 100\text{ cm}^{-1}$, 石蜡法), Bruker ARX 500 NMR 仪, JES-FEIXG 顺磁共振仪(X 波段, 调制频率 100 kHz, 微波功率 4 mW, 时间常数 0.1 s, 扫场范围 $0\sim 5000\times 10^{-4}\text{ T}$, 测试温度 298 K, 微波频率 9.237 GHz).

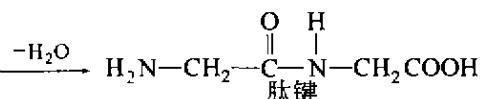
1.2 四甘醇醚的合成

按前文^[6]方法将四甘醇氧化为四甘醇醚.化学反应式如下:



1.3 配体的合成

α -氨基酸中的 COOH 和另一 α -氨基酸分子中的 NH_2 可缩合成二肽.本文是甘氨酸间相互反应所形成的二甘肽:



以无水甲醇及乙醚洗涤数次, P_2O_5 上真空干燥,产率 $>75\%$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成、物理性质及磁化率

由 EDTA 配位滴定 Ln^{3+} 含量及元素分析 C, H, N 结果列于表 1, 确定配合物组成为 $\text{Ln}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Y}$), 配体为负二价离子.以硝基苯($1.0\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)为溶剂测得摩尔电导率为 $\sim 1\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明为非电解质^[8], 即 NO_3^- 均处于内界.配合物颜色与相应稀土盐类似, 色略浅.难溶于一般有机溶剂, 微溶于甲醇、DMSO 和 DMF, 在硝基苯中溶解度较大.无固定熔点, 随温度升高, 不经熔化先行分解.

表 1 配合物的元素分析结果
Table 1 Elementary analysis of complexes

配合物	C(%)	H(%)	N(%)	Ln(%)
$\text{La}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}(1)$	14.53(14.34)	3.14(2.39)	12.41(11.50)	30.92(31.12)
$\text{Nd}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}(2)$	14.43(14.17)	3.17(2.36)	11.72(11.36)	31.62(31.93)
$\text{Sm}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}(3)$	14.66(13.98)	3.33(2.33)	11.80(11.21)	32.03(32.84)
$\text{Gd}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}(4)$	14.36(13.77)	3.20(2.30)	11.53(11.05)	33.48(33.84)
$\text{Yb}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}(5)$	13.51(13.32)	3.03(2.22)	10.87(10.68)	36.29(36.01)
$\text{Y}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}(6)$	16.09(16.15)	3.44(2.69)	13.33(12.95)	22.70(22.43)

* 括号内为计算值.

据 Nd 配合物(2)实测室温摩尔磁化率计算所得的有效磁矩为 $6.73 \mu\text{B}$, 明显大于自由 Nd^{3+} 的磁矩($3.62 \mu\text{B}$), 显示为多核配合物。

2.2 热分析

配合物(2)和(5)分别在 86°C 和 80°C 左右有一脱水吸热峰, 失重率分别为 5.88% (5.31%) 和 4.93% (4.99%), 相当于失去4个水分子, 低的脱水温度表明可能为结晶水。配合物脱水后不断失重, 在 $283 \sim 285^\circ\text{C}$, $331 \sim 337^\circ\text{C}$, $414 \sim 419^\circ\text{C}$ 及 $600 \sim 602^\circ\text{C}$, 经四步连续放热分解, 其中在 $414 \sim 419^\circ\text{C}$ 区爆炸分解, 最终产物为相应稀土氧化物。(2)和(5)的累积失重率为 63.32% (62.76%) 和 59.60% (59.00%), 实测值和括号中计算值符合。

2.3 紫外与红外光谱

通常 $\text{C}=\text{N}$ 基团上的 N 原子容易与金属离子配位, 而酰胺基团相对不易与中心离子键合, 我们采用下述物理方法予以鉴别。

$\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在紫外区 248 nm 处的强吸收峰为 $\text{C}=\text{N}$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而 $\text{C}=\text{N}$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 R 带及酰胺的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁分别位于 257 和 203 nm 。配合物(2)和(5)中, 上述三种跃迁分别红移了 $3 \sim 6$,

$5 \sim 7$ 和 $1 \sim 2 \text{ nm}$, 表明亚胺 N 原子和酰胺 O 原子均与稀土离子配位。

配体及配合物的红外光谱主要归属见表 2。 $\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 1603 cm^{-1} 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 特征峰, 显示 Schiff 碱的形成。 3300 cm^{-1} 和 3070 cm^{-1} 两较强吸收峰是仲酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动的特征峰。 1636 cm^{-1} 出现“酰胺 I 吸收带”, 即 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$; 1531 cm^{-1} 为“酰胺 II 吸收带”, 即 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动, 且与 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 重叠; 而 1302 cm^{-1} 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 为“酰胺 III 吸收带”。二甘肽 918 cm^{-1} 处中强羧酸振动峰在配体中消失, 这是由于与 Li^+ 结合所致, 同时出现羧酸盐的特征吸收。配合物在 $3200 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 有水吸收峰, 与 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 重合, 而无配位水的特征吸收。 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 位移了 $3 \sim 15 \text{ cm}^{-1}$, 结合下述 NMR 谱结果表明为亚胺 N 的配位。酰胺的几种特征吸收峰及 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的位移表明了酰胺的 O 和 N 原子及醚氧参与配位。羧基的 $|\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}| = 211 \sim 205 \text{ cm}^{-1}$, 为单齿配位。而配位 NO_3^- 的 $|\nu_1 - \nu_4| = 189 \sim 188 \text{ cm}^{-1}$, 表明以双齿配位^[9], 同时, 配合物在 320 cm^{-1} 及 $237 \sim 235 \text{ cm}^{-1}$ 分别出现了配体中没有的 $\nu_{\text{Li}-\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{Li}-\text{N}}$ 特征峰。

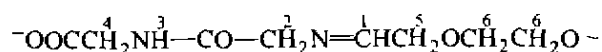
表 2 配体及部分配合物的红外光谱特征频率(cm^{-1})

Table 2 Infrared spectrum data of ligand and complexes

化合物	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$	ν_{asCOO^-}	ν_{sCOO^-}	$ \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} $	$\nu_{\text{Li}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Li}-\text{N}}$
$\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3300, 3070	1636	1603	1531	1302	1114	1603	1407	196	—	—
2	3260, 3085	1669	1588	1556	1311	1084	1586	1375	211	320	237
5	3260, 3080	1675	1600	1560	1309	1081	1580	1375	205	320	235

2.4 ^1H 及 ^{13}C NMR 波谱

测定了 $\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 Y 配合物(6)的 ^1H NMR 谱, 其各峰归属列于表 3。TAGLGL 分子结构如下:



配体中 $\delta = 8.15$ 的小峰为 NH 质子峰(3-H),

脂肪族化合物的亚胺新的质子峰(1-H)位于 5.09 处。醚链质子因亚胺形成为两类(5-H 和 6-H), 分别在 $3.51 \sim 3.56$ 和 3.36 处。Y 配合物中, 亚胺 N 和醚氧的配位使 1-H, 5-H 和 6-H 去屏蔽向低场移动。NH 质子及与羧基相连的 CH_2 质子(4-H)的位移表明酰胺 N 原子和羧基的配位。

表 3 配体及配合物的 ^1H NMR 谱化学位移(δ_{H})

Table 3 ^1H NMR spectral data (δ_{H}) of ligand and complex

化合物	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
$\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.09 (s, 1H)	4.15 (s, 2H)	8.15 (m, 1H)	3.95 ~ 3.97 (m, 2H)	3.51 ~ 3.56 (m, 2H)	3.35 (m, 4H)
6	5.40 (s, 1H)	4.80 (s, 2H)	8.31 (m, 1H)	4.02 ~ 4.12 (m, 2H)	3.63 ~ 3.64 (m, 2H)	3.36 (m, 4H)

因所合成配合物在有机溶剂中溶解度小, 故测定了 $\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 Y 配合物(6)的固体高分

辨 ^{13}C NMR 谱, 如图 1(a) 和 1(b)。通常固体 ^{13}C 谱由于各向异性, 异核偶合相互作用等影响引起谱线增

宽,我们采用了交叉极化结合魔角旋转(CPMAS)方法,并以消除旋转边带(TOSS)技术得到清晰的固体高分辨 ^{13}C NMR谱,以便与液体 ^1H NMR谱相互配合.如配体羧基C原子位于 δ 177.52处,而这在 ^1H NMR谱中已是无法见到的解离羧基H信号.酰胺和亚胺

C原子分别位于 δ 174.90和173.38处.Y配合物中,以上三峰分别向高场移动至 δ 177.12, 173.61和167.70处,说明了羧基、酰胺O原子和亚胺N的配位,并支持了 ^1H NMR谱的结果.另外,亚甲基C原子在配体和配合物中分别出现在44.29和44.04处.

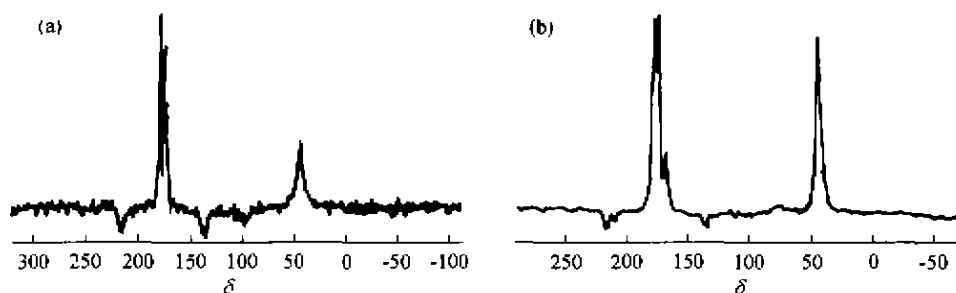


图1 配体及配合物的固体高分辨 ^{13}C NMR谱

Fig.1 Solid high resolution ^{13}C NMR spectra of ligand and complex

(a) $\text{Li}_2(\text{TAGLGL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Y}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.5 EPR谱

稀土配合物的EPR谱能提供有关顺磁离子的自旋态、配位结构和晶体场强等信息,其中 Gd^{3+} 离子(f^7)处于S基态($L=0, {}^8S_{7/2}$),由于弱的自旋-晶格作用和窄的线宽,在室温下即可见到清晰的电子顺磁共振谱.

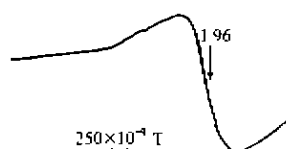


图2 $[\text{Gd}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的EPR谱

Fig.2 EPR spectrum of $[\text{Gd}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Gd^{3+} 的EPR波谱特征主要取决于微波频率与晶体场分裂项的相对大小^[10];当微波频率小于晶体场强时,EPR波峰出现于 $g > 2.0$ 范围,也可能呈现“U”谱;当微波频率与晶体场大小同一数量级时,可出现零场吸收;而微波频率大于晶体场分裂项时,EPR谱集中于 $g \sim 2.0$ 附近.图2为所合成的Gd配合物(4)的室温多晶粉末的EPR谱,仅在 $g \sim 1.96$ 附近观察到一宽的单峰,线宽为 $1097 \times 10^{-4} \text{ T}$,表明该配合物具有强的Zeeman作用,属于 $H_{\text{CF}}/h\nu \leq 1/4$ 范围,即晶体场强较弱,这与我们所报道的Gd与几种氨基酸Schiff碱配合物的多晶粉末EPR谱类似^[11].由于形成了多核配合物,分子内顺磁中心 Gd^{3+} 离子间偶合作用较强,故只在 $g \sim 2.0$ 附近观察到一个宽的单峰^[12].

经上述各光谱、 ^1H NMR及固体高分辨 ^{13}C 谱等

多方表征,表明了本文新配合物引进肽链后的特点.配合物组成为 $[\text{Ln}_3(\text{TAGLGL})(\text{NO}_3)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,推测 Ln^{3+} 的配位数为8和9,这也是 Ln^{3+} 配合物最常见的配位数.由于该类配合物在溶剂中溶解度较小,尚无法培养出单晶作为X射线晶体结构分析.

References

- 1 Dey, K. J. *Scr. Ind. Res.*, **1974**, 33, 76.
- 2 Vigato, P. A.; Fenton, D. E. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, 39.
- 3 Yao, K.-M. *Progress in Coordination Chemistry*, ed. by You, X. Z.; Meng, Q.-J.; Han, W.-S., High Education Press, Beijing, **2000**, p.17 (in Chinese).
- 4 Wippeny, R. E. *P. Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 447.
- 5 Lisowski, J.; Starynowicz, P. *Polyhedron*, **1998**, 18, 443.
- 6 Yao, K.-M.; Wu, J.; Shen, L.-F.; Yuan H.-Z. *Sci. China, Ser. B*, **1998**, 41(4), 371 (in Chinese).
- 7 Yao, K.-M.; Li, N.; Huang, Q.-H.; Shen, L.-F.; Yuan, H.-Z. *Sci. China, Ser. B*, **1998**, 28(6), 517 (in Chinese).
- 8 Geary, W. J. *Coor. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.
- 9 Curtis, N. F.; Curtis, Y. M. *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 804.
- 10 Brodbeck, C. M.; Iton, L. E. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83(9), 4285.
- 11 Yao, K.-M.; Chen, D.-Y.; Feng, Z.-X.; Li, D.-C. *Sci. China, Ser. B*, **1994**, 24(12), 1252 (in Chinese).
- 12 Yao, K.-M.; Chen, D.-Y.; Wang, X.-N.; Deng, N. *Sci. China, Ser. B*, **1996**, 39(1), 14.

(Ed. SHEN Hong)

(ZHENG Guo-Cheng)