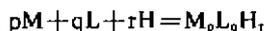


次去离子水配制各种溶液,标准氢氧化钠先配成浓溶液,经标定后再准确稀释使用。

1.2 T4 质子化常数的测定及配合物稳定常数测定

测定 T4 质子化常数时,称取 T4 0.0311 克($FW=776.87$),二甲基亚砷 20.00 毫升溶解, $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 4.00 毫升, $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 4.00 毫升,三次去离子水 12.00 毫升,总体积 40 毫升,全部实验在氮气保护,电磁搅拌,水浴恒温 $37 \text{ C} \pm 0.1$,用 $200 \mu\text{l}$ 微量可调取液器为滴定管,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 为(50% DMSO-水溶液, $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$)为滴定剂进行滴定,记录 pH 值,配合物稳定常数的测定,是在保证上述情况下,保持希土:T4=1:2 摩尔比(希土浓度 $M=2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),与测定质子化常数相同条件下测定配位常数,体系存在的平衡及相应稳定常数分别用下式表示:



$$\beta_{pqr} = [M_p L_q H_r] / [M]^p [L]^q [H]^r$$

式中 p, q, r 分别表示希土离子(M)、T4(L)和 H(r)的化学计量系数(已略去电荷),电位滴定数据用 Complex 程序,在 Compaq386/20e 型微机上处理,所取配合的化学模型以得到的 $\lg \beta$ 值的标准偏差及 R 因子^[6]最小为依据。

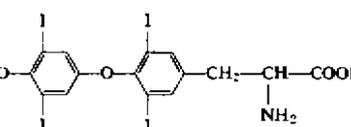
1.3 紫外吸收光谱、HNMR 和荧光光谱的测定

在上述相同条件下,以混合溶剂为参比,在 240-400 nm 区域内测定单独配体 T4 和 Tb-T4 溶液在不同 pH 值的紫外吸收光谱。

用 D 代 DMSO 和 D_2O 的混合溶剂($V/V=50\%$)溶解 T4 和 YbCl_3 与 T4(1:1 摩尔比)的混合物, TMS 为内标,测定 T4 在配位前后的各质子位移。

以 270 nm 为激发波长,测定不同 pH 值 T4 微扰下的 Tb^{3+} 的荧光波长及相对发光强度,并与 Tb^{3+} 单独存在(TbCl_3)时的荧光强度进行比较。

2 结果与讨论

T4 极难溶于水和大部分有机溶剂,其结构式为  为探讨

溶液中 T4 与希土离子的配位情况,我们选择了 DMSO- H_2O 混合溶剂体系,既可保证 T4 的溶解,又能保证质子的传递,在此条件下得到 T4 质子化常数见表 1。T4 分子中有三个可解离的质子,其中测得的羧基质子化常数比一般氨基酸的羧基在水溶液中的质子化常数为大,而氨基质子化常数则相对减小,这除与 T4 分子结构有关外,还可能与所采用的溶剂体系有关,在 T4 的电位滴定曲线中,随 pH 值的升高,出现了二个明显的转折点,这与一般氨基酸的情况类似,T4 中除 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 可分别去质子化外,理论上 T4 的酚羟基也可去质子化,但由于其去质子化的 pH 值相当高,故在本文的研究条件下,T4 可做为一种二级去质子化的配体。

为确定体系中所存在的配合物物种,曾提出了由 110、120、111、121 和 122 等多种配合物组成的化学模型,经计算机优化,确定体系中主要存在 110 型配合物,个别希土(Yb^{3+})还生成 120 型配合物,没有得到配合中氨基带质子的配合物,表 1 列出了各配合物的 $\lg \beta_{110}$ 的数值以及 Yb^{3+} 与 T4 生成的 120 型配合物的 $\lg \beta_{120}$ 值。从表 1 可见五种希土离子与 T4 的配位平衡

常数,仍然表现出稀土离子在水溶液中的变化趋势,即从轻稀土到重稀土逐渐增大,在 Gd 处出现“截断”现象,但对 Yb-T4,其 $\lg\beta_{110}$ 值比其他稀土离子的 $\lg\beta_{110}$ 明显高,这有可能是由于在 DMSO-水混合体系中,溶剂 DMSO 的给电子作用和稀土离子电荷密度对配合物稳定性相互作用的结果。DMSO 给电子作用较水为大,可降低配合物稳定性,但稀土离子电荷密度增加又会提高配合物稳定性,对于 Tb^{3+} 以前的稀土离子,前者影响较大,所以 $\lg\beta_{110}$ 较小,而对于 Yb^{3+} ,电荷密度增加较多,后者则起主要作用,使 Yb-T4 $\lg\beta_{110}$ 值增加,且生成 120 型配合物。

表 1 T4 质子化常数和配合物稳定常数

Table 1 Protonation Constants and the Stability Constants of Complexes

systems	p	q	r	$\lg\beta$	S. D.	R
L-H	0	1	1	7.13	0.06	0.007
	0	1	2	10.60	0.01	
Pr-L-H	1	1	0	2.59	0.02	0.019
Eu-L-H	1	1	0	2.86	0.05	0.019
Gd-L-H	1	1	0	2.67	0.05	0.009
Tb-L-H	1	1	0	2.82	0.04	0.024
Yb-L-H	1	1	0	5.13	0.08	0.008
	1	2	0	10.66	0.07	

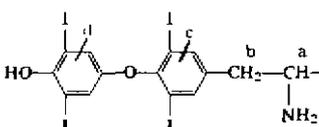
稀土离子 Tb^{3+} 微扰下的配体 T4 在不同 pH 值时紫外吸收光谱数据见表 2。配体中在近紫外区所出现的三个吸收峰应为 T4 分子中苯环的特征吸收峰。由于 T4 结构中的苯环氢被多个取代基所取代,使其吸收峰位置与苯单独存在时发生变化,分别变为 301.0、236.8 和 232.0 nm,三个吸收峰均应归属于配体苯环中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,从表 2 可见, Tb^{3+} 微扰下的 T4 吸收峰的形状和数目在 T4 和 Tb^{3+} 配位前后变化不大,各吸收峰位置在 Tb^{3+} 作用下发生红移,但移动较小,这说明中心离子 Tb^{3+} 与配体之间是通过静电作用相互配位,配位键以离子性为主。这与水溶液中的配位情况相同。从表 1 可见, Tb^{3+} 微扰下的 T4 各吸收峰波长随 pH 值的升高而变化,在 pH 达到 8 时,有较大的红移,这说明,在测定的 pH 范围内, T4 分子中的氨基在较高的 pH 值时也发生了去质子化,并和羧基相继与中心金属离子配位,吸收峰相对吸收强度随 pH 值的变化趋势也说明了上述配位特点,对于 301.0 nm 处的吸收峰强度在 pH1.70~5.90 范围内表现增强,而 pH=8.0 时又有较大增加,这种变化趋势表明,随 pH 值的升高, $-NH_3^+$ 约在 pH=8.0 时明显去质子化并进一步与中心离子配位,对于 236.8 和 232.0 nm 处的吸收峰强度变化,不够典型,这主要是由于 T4 处于无微扰状态时,该处吸收峰强度随 pH 值变化较为显著所致,见表 2。

表 2 T4 紫外吸收峰波长(nm)及相对吸收强度

Table 2 Data of Absorption Spectro of T4 and Complexes

systems	T4		Tb-T4				
	pH		1.70	3.70	5.00	5.90	8.00
wave length(nm)	2.40	4.50	300.8	301.0	301.0	301.2	302.6
	0.274	0.279	0.274	0.294	0.302	0.301	0.352
and relative	236.8	236.8	237.6	237.6	237.2	237.4	238.0
	1.535	1.628	1.456	1.531	1.483	1.188	1.589
absorption	232.0	232.8	233.0	233.4	234.4	234.2	233.8
	1.314	1.582	1.463	1.376	1.410	1.177	1.619
strength							

利用 HNMR 谱,由 T4 在配位前后的各质子化学位移变化来观察配位作用。T4 分子中各

同类 C 原子上的氢质子编号为：核磁共振谱表明,各氢质子

均出现分立共振峰,而羧基氢解离,酰胺基氢和羟基氢氘代,观测不到相应的谱线,在相同混合溶剂中,加入顺磁性稀土离子 Yb^{3+} 之后 ($\text{pH} = 4.5$), T4 中的各质子化学位移发生明显变化,见表 3。表明溶液中有 Yb-T4 配合物生成,在 Yb^{3+} 的诱导作用下,所有氢核的共振均移向高场,配位前后化学位移的变化 $\Delta\delta(\text{ppm})$ 大小次序为 $\text{H}_a > \text{H}_b > \text{H}_c > \text{H}_d$, 并且 H_a 的共振峰在配位后由于移动较大已与 H_b 峰发生重叠,而距羧基最远的苯环中的氢质子 H_d 配位前后其 δ 几乎未发生移动,而距羧基最近的磁核 H_a 有最显著的诱导位移改变,达 1.64 ppm,这意味着,稀土通过羧基与 T4 配位,配位前后 H_d 的 $\Delta\delta$ 仅为 0.02 ppm,证明酚羟基未参加配位,同时 pH 电位法研究表明,在此 pH 值 (4.5) 条件下, T4 中质子化氨基难以解离,氮原子不参加配位,核磁共振谱的结果也证明了这一点。综上所述,在微酸性条件下, T4 仅通过羧基与稀土配位。

表 3 配位前后 T4 中各 H 化学位移 (ppm)

Table 3 Chemical Shifts (ppm) for L-Thyroxine

H atoms	T4	T4-Yb	$\Delta\delta$
H_a	3.67	2.03	1.64
H_b	3.21	2.03	1.18
H_c	7.776	7.654	0.122
H_d	7.15	7.13	0.02

在相同混合溶剂中,以 $\text{Tb}^{3+} : \text{T4} = 1 : 2$ 摩尔比混合,以 270 nm 为激发波长,测定了不同 pH 值时 T4 微扰下的 Tb^{3+} 的荧光波长和相应的相对发光强度,同时测定了 TbCl_3 单独存在时的荧光光谱,荧光测定结果表明, TbCl_3 和 Tb-T4 体系均发射出 Tb^{3+} 的特征荧光光谱,值得注意的是在 TbCl_3 体系中仅测得了 Tb^{3+} 的二个特征荧光峰, $\lambda_1 = 489 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 544 \text{ nm}$, 分别对应于 Tb^{3+} 的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁,而对应于 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁的 $\lambda_0 = 584 \text{ nm}$ 的荧光峰并未出现,而在 Tb-T4 体系中则仅出现了 $\lambda_2 = 544 \text{ nm}$ 的荧光峰,这与水溶液体系不完全一样^[7],这主要是在本混合溶剂体系中,存在着对荧光强度有较强影响的溶剂猝灭作用,由于溶剂 DMSO 分子量大,密度高,流动性差,一旦对 Tb^{3+} 的包围,其猝灭则起主要作用,造成 Tb^{3+} 某些特征荧光峰消失,相对荧光强度亦降低,同时,荧光测定实验表明,随 pH 值的升高, Tb-T4 体系中的荧光强度亦随之改变, pH 值等于 1.50, 3.50, 5.90 和 7.80 时,相对荧光强度分别为 1.00, 1.35, 1.70 和 1.15, 与 TbCl_3 荧光强度 4.30 相比,可见 T4 的加入对 Tb^{3+} 的荧光强度也产生了猝灭作用,随 Tb-T4 体系中 pH 值的升高, T4 中羧基和氨基相继与 Tb^{3+} 配位,虽然引起了 Tb^{3+} 荧光强度略有增加,但仍然表现出了 T4 分子对 Tb^{3+} 的荧光猝灭作用。

综上所述,在 DMSO- H_2O 混合体系中,稀土离子与 T4 主要生成 110 型配合物,配位键以离子性为主,在较低 pH 值时, T4 通过羧基与稀土配位, pH 值较高时,氨基亦可配位, T4 中的酚羟基在本研究条件下未参与成键。

致谢:北京大学化学系九六届硕士生王建方同学在计算机中给予了大力帮助,谨此致谢!

参 考 文 献

- [1] 沈良涛、朱道宏, 中国稀土学报, 1993, 11(2), 158.
 [2] Purushottam, B. C. et al *J. Indian Chem. Soc.*, 1983, LX(Jan), 89.
 [3] Purushottam, B. C. et al *J. Indian Chem. Soc.*, 1982, LIX(June), 734.
 [4] Reginald, F. J. et al *J. C. S. Pebru II*, 1980, 1105.
 [5] Martin, R. B. *J. Physical Chemistry*, 1971, 75(17), 265.
 [6] 邓汝温、吴集贵、朱元成, 高等学校化学学报, 1991, 12(7), 853.
 [7] 高 峰、牛春吉、倪嘉缜, 物理化学学报, 1991, 7(8), 365.

STUDIES ON THE INTERACTION OF RARE EARTH IONS WITH L-THYROXINE

Gao Feng Niu Chunji Ni Jiazuan

(*Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics,*
Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, (Changchun 130022))

Jin Tianzhu Wang Ruiyao Wang Xangyun

(*The State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry*
and Application, Beijing University, Beijing 100871))

Rare earth-T4(L-thyroxine) systems were studied with pH potentiometry in the mixed solvents (DMSO/H₂O=50% V/V)(37 C, 0.15 mol · L⁻¹NaCl). The protonation constants of T4 and the stability constants of the rare earth complexes with T4 (RE=Pr, Eu, Gd, Tb, Yb) were obtained. The results of UV, HNMR and fluorescence spectra studies show that T4 can coordinate to rare earth ions through its -COO- group at lower pH value and via its -NH₂ group at higher pH value also. The coordination bonds of the complexes are predominantly ionic.

Keywords: rare earth L-thyroxine complex

② 124-128

第2期
1997年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 2
June, 1997

三甲基胺氧化物希土配合物的振动光谱和配位结构研究

胡怀明^a 孙红随^a 高忆慈^b 彭周人^b 0614.33^a 南京大学配位化学所, 南京 210093) 0623.732^b 兰州大学化学系, 兰州 730000)

用三甲基胺氧化物(TMAO)与希土高氯酸盐和硝酸盐反应, 制得了组成为: $[\text{Ln}(\text{TMAO})_6](\text{ClO}_4)_3$ 和 $[\text{Ln}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$, ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)的配合物。用摩尔电导、IR、Raman 光谱结合 GF 矩阵力常数及 INDO 分子轨道计算对其配位结构进行了研究。

关键词: TMAO 三甲基胺氧化物 希土配合物 振动光谱 量化计算

三甲基胺氧化物(CH_3)₃N→O(TMAO)是海生动物中许多细菌新陈代谢过程中的天然氧化剂^[1], 在化学中广泛地用做选择性氧化剂^[2]和氧转移试剂^[3]。由于 TMAO 生物和化学上的重要性及结构上的特殊性, 有关它的结构、光谱、物性及生物化学方面有大量的研究。本文运用谱学及量化计算对其希土配合物的配位情况进行了研究。

1 实验部分

希土配合物按照文献合成, 其组成 $\text{Ln}(\text{TMAO})_6(\text{ClO}_4)_3$ 和 $\text{Ln}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)。C、H、N 含量用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪测定, 摩尔电导用 DSS-11A 型电导仪测定, 红外光谱用 KBr 压片技术在 Nicolet-5DX FT-IR 光谱仪上测定, Raman 光谱用 SPEX 1403 激光拉曼光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 化学组成

摩尔电导表明, 希土硝酸盐配合物 ($129\sim 136 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) 是 1:2 型电解质^[4], $[\text{Ln}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 。希土高氯酸盐配合物的摩尔电导 ($171\sim 180 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) 比相应的希土硝酸盐配合物大 $35\sim 45 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于高氯酸根的极限当量电导比硝酸根小^[5], 推断它们是 1:3 型的电解质, $[\text{Ln}(\text{TMAO})_6](\text{ClO}_4)_3$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 。

2.2 配合物的振动光谱与配位模式

2.2.1 NO_3^- 的振动光谱和配位方式

收稿日期: 1996-03-19。 收修改稿日期: 1996-12-06。

* 通讯联系人。

第一作者: 胡怀明, 男, 南京大学博士生, 研究方向: 配位化学。

硝酸铈配合物的 IR 谱和硝酸镧的 Raman 谱如图 1a、b。在硝酸铈配合物的 IR 谱, 1390 cm^{-1} 处有一很强很宽的吸收峰, 它是未配位 NO_3^- 的简并伸缩振动 $\nu_s(\text{NO})$ 、单配位 NO_3^- 的 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 、 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 的伸缩振动以及甲基的变形振动等的吸收峰; 1009 cm^{-1} 有一弱峰, 它为单配位 NO_3^- 的 $\nu(\text{NO})$ 振动吸收峰; 825 cm^{-1} 处有一中等强度的吸收峰, 它是未配位和配位 NO_3^- 的面外弯曲振动的吸收峰; 710 cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰, 它是未配位 NO_3^- 的简并弯曲振动 $\delta_s(\text{ONO})$ 和配位后它的分裂峰。在硝酸镧配合物的 Raman 谱中, 1450 cm^{-1} 附近有很弱且很宽的峰, 它为未配位 NO_3^- 的简并伸缩振动 $\nu_s(\text{NO})$ 和配位后的分裂峰; 1046 cm^{-1} 处很强尖的峰是未配位 NO_3^- 的对称伸缩振动 ν_s 的峰; 710 cm^{-1} 、 740 cm^{-1} 、 750 cm^{-1} 处出现的三个峰对应于未配位 NO_3^- 的简并弯曲振动 $\delta_s(\text{ONO})$ 和配位后的分裂峰。根据以上分析, 硝酸盐配合物中既有未配位的 NO_3^- , 也有配位的 NO_3^- 1-3, NO_3^- 是单配位的^[6]。

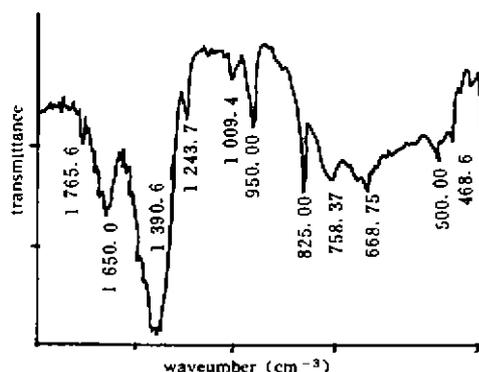


图 1a 硝酸铈配合物的红外光谱

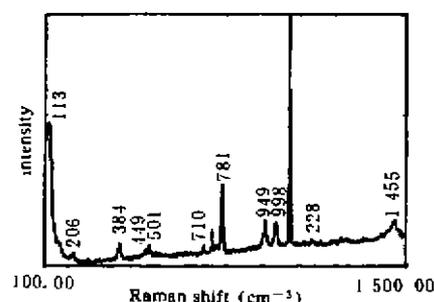
Fig. 1a IR spectrum of $[\text{Nd}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ 

图 1b 硝酸镧配合物的 Raman 光谱

Fig. 1b Raman spectrum of $[\text{La}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$

2.2.2 ClO_4^- 的振动光谱和配位方式

高氯酸铈配合物的 IR 谱和高氯酸镧的 Raman 光谱如图 2a、b。在高氯酸铈配合物的 IR 谱中, 1100 cm^{-1} 处有一很强且很宽的吸收峰, 它为 ClO_4^- 的三重简并伸缩振动 $\nu_s(\text{ClO})$ 和甲基的弯曲振动吸收峰; 624 cm^{-1} 处有一强峰, 它为 ClO_4^- 的三重简并弯曲振动 $\delta_s(\text{OCIO})$ 吸收峰。在高氯酸镧配合物的 Raman 谱中, 1095 cm^{-1} 处有一弱峰, 它为 ClO_4^- 的三重简并伸缩振动 $\nu_s(\text{ClO})$, 932 cm^{-1} 处有一强峰, 为 ClO_4^- 的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{ClO})$, 626 cm^{-1} 处为 ClO_4^- 三重简并弯曲振动 $\delta_s(\text{ClO})$, 464 cm^{-1} 处为二重简并弯曲振动 $\delta_s(\text{OCIO})$ 。配合物光谱中只有未配位 ClO_4^- 的振动峰, 没有配位 ClO_4^- 的振动峰, 即 ClO_4^- 没有参与配位。

2.2.3 TMAO 的振动光谱

TMAO 只能提供一个配位原子, 配位前后局部对称性不发生变化, 配位键的形成仅仅使峰的位置和强度发生变化。TMAO 的 IR 谱和 Raman 谱如图 3a、b。在 IR 谱中, 950 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 为 N—O 和 C—N 伸缩振动, 672 cm^{-1} 为结晶水的振动, 506 cm^{-1} 和 465 cm^{-1} 为 $\angle\text{ONC}$ 和 $\angle\text{CNC}$ 的弯曲振动。在 Raman 谱中, 949 cm^{-1} 和 761 cm^{-1} 为 N—O 和 C—N 伸缩振动, 389 cm^{-1} 、 465 cm^{-1} 、 495 cm^{-1} 为 $\angle\text{ONC}$ 和 $\angle\text{CNC}$ 的弯曲振动, 884 cm^{-1} 为 389 cm^{-1} 和 495 cm^{-1} 的合频。

2.2.4 M—O 键的振动光谱及分子结构模型

在硝酸盐配合物中, NO_3^- 为双配位时, 金属原子的配位数为 5, 将产生 5 个 M—O 振动

峰。 NO_3^- 为单配位时,配位数为 4.4 个 $\text{M}-\text{O}$ 键近似相等,具有四面体对称性,应出现二个 $\text{M}-\text{O}$ 键振动峰,在硝酸镧和钆配合物的 Raman 谱中分别在 $113, 206 \text{ cm}^{-1}$ 和 $131, 219 \text{ cm}^{-1}$ 有 $\text{M}-\text{O}$ 的振动峰,与 NO_3^- 单配位的结论一致。稀土硝酸盐配合物中,三个 TMAO 和一个 NO_3^- 参与配位, NO_3^- 为单配位,配位数为 4。

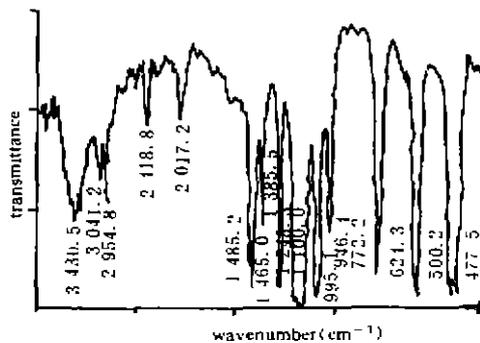


图 2a 高氯酸钆配合物的红外光谱
Fig. 2a IR spectrum of $[\text{Nd}(\text{TMAO})_6](\text{ClO}_4)_3$

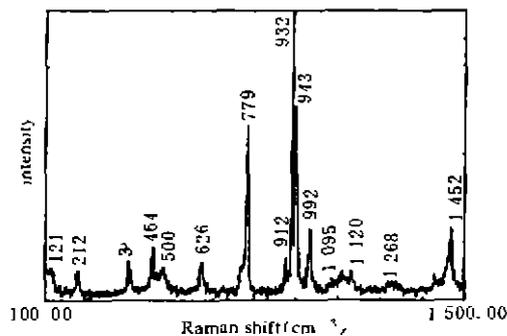


图 2b 高氯酸镧配合物的 Raman 光谱
Fig. 2b Raman spectrum of $[\text{La}(\text{TMAO})_6](\text{ClO}_4)_3$

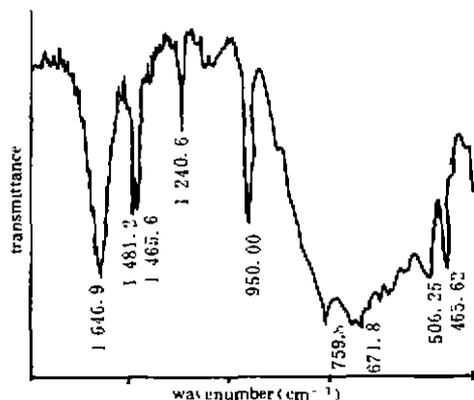


图 3a 三甲基胺氧化物的红外光谱
Fig. 3a IR spectrum of TMAO

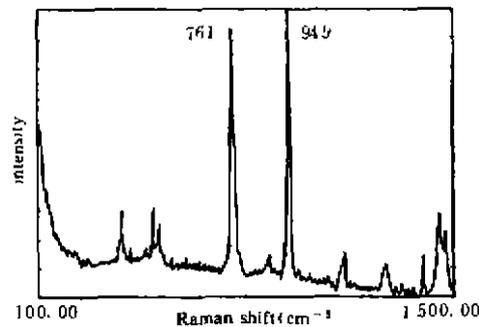


图 3b 三甲基胺氧化物的 Raman 光谱
Fig. 3b. Raman spectrum of TMAO

在高氯酸盐配合物中, ClO_4^- 不参与配位,形成 6 个 $\text{M}-\text{O}$ 键,具有近似的 O_h 对称性, $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动有三个基频,两个是 Raman 活性的。在镧和钆配合物的 Raman 光谱中,它们分别是 $121, 212 \text{ cm}^{-1}$ 和 $133, 219 \text{ cm}^{-1}$ 。另外,高氯酸配合物 Raman 光谱中, $\text{N}-\text{O}$ 键的伸缩振动分裂为二个峰,进一步证明配合物具有近似的 O_h 对称性。所以, $\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 高氯酸盐配合物中,6 个 TMAO 参与配位, ClO_4^- 不参与配位,配位数为 6。

2.3 配位键力常数的计算

力常数计算用 Wilson GF 矩阵法^[7],用自编简正坐标分析程序计算。稀土硝酸盐配合物的分子模型取四面体构型,稀土高氯酸盐配合物分子模型取正八面体构型。根据分子轨道计算对 $\text{La}-\text{O}$ 键长进行优化,键长为 2.8 \AA 时,能量最低。只考虑伸缩振动,计算出的力常数列

于表 1 和表 2 中。计算结果表明,随着原子序数的增大,伸缩力常数增大,配位键增强。

表 1 希土硝酸盐配合物 M—O 键振动频率及力常数

Table 1 Vibrational Frequencies and Force Constants of M—O Bonds for Rare Earth Nitrate Coordinated Compounds

bond	A_1		T_2		F_r mdyn · Å ⁻¹	F_{rr} mdyn · Å ⁻¹
	obs.	cal.	obs.	cal.		
La-O	113	112.9	206	206.0	0.2900	-0.0566
Gd-O	131	130.9	219	219.1	0.3392	-0.0592

表 2 希土高氯酸盐配合物 M—O 键振动频率及力常数

Table 2 Vibrational Frequencies and Force Constants of M—O Bonds for Rare Earth Perchlorate Coordinated Compounds

bond	A_1		T_2		F_r mdyn · Å ⁻¹	F_{rr} mdyn · Å ⁻¹
	obs.	cal.	obs.	cal.		
La-O	121	120.9	212	212.2	0.3927	-0.0478
Gd-O	183	182.9	219	219.0	0.4205	-0.0476

2.4 量化计算

根据配合物的分子结构模型,用适合于计算镧系元素化合物电子结构的 INDO 程序,对 TMAO 和 $[\text{La}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ 、 $[\text{La}(\text{TMAO})_6]^{3+}$ 配离子进行了计算,计算的有关参数见文献^[8]。表 3 列出了 O、N、C 原子的净电荷,表 4 列出了 N—O 键和 C—N 键的 Mulliken 键级和 Wiberg 键级。

表 3 TMAO 及其配合物的原子净电荷

Table 3 Atomic Net Charge of TMAO and its Coordinated Compounds

atom	TMAO	$[\text{La}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$	$[\text{La}(\text{TMAO})_6]^{3+}$
O	-0.560	-0.497	-0.616
N	0.207	0.240	0.540
C	0.188	0.254	0.037

表 4 TMAO 及其配合物中 Mulliken 键级和 Wiberg 键级

Table 4 Mulliken and Wiberg Bond Order of TMAO and its Coordinated Compounds

bond	TMAO	$[\text{La}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$	$[\text{La}(\text{TMAO})_6]^{3+}$
N—O	0.830/0.468	0.948/0.537	0.965/0.542
C—N	0.977/0.684	0.916/0.658	0.980/0.688

2.4.1 配体 TMAO

TMAO 的几何参数取自晶体结构数据^[9]。计算表明,TMAO 的 HOMO 是 E 对称性的,主要成分是氧的原子轨道,相当于氧的孤电子对占据,因此 TMAO 的反应主要是 O 孤电子对的反应。

2.4.2 $[\text{La}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ 和 $[\text{La}(\text{TMAO})_6]^{3+}$

采取力常数计算中的配位模型。假定 TMAO 配位前后结构不发生变化, NO_3^- 配位后结构稍有变化,取配位 N—O 键长 1.24 Å,非配位 N—O 键长 1.22 Å。根据这种假定的分子模型,用 INDO 程序对 La—O 键长进行优化,当 La—O 键长为 2.8 Å 时,能量最低。计算表明,分子轨道能级有如下特点:(1)深层占据轨道和高层空轨道主要由 TMAO 和 NO_3^- 的成键轨道和

空轨道组成；(2)HOMO 及其附近的占据轨道基本是由 TMAO 和 NO_3^- 的成键和空轨道组成；(3)LUMO 及其附近的空轨道主要由 La 的 $5d$ 、 $6s$ 、 $4f$ 、 $6p$ 原子轨道组成；(4)以 $4f$ 轨道为主体的分子轨道基本上完全由 La 的 f 原子轨道组成，具有很高的定域性，与文献结论一致。

从表 4 中 TMAO 和配合物的 Mulliken 键级和 Wiberg 键级可见，TMAO 配位后 N—O 键比配位前加强了。这与差热分析配合物的热稳定性大于配体的热稳定性一致。

从表 3 中 TMAO 和配合物的原子净电荷可见，TMAO 中 N 上的正电荷从 0.207 变到 0.240 或 0.540，O 上的负电荷从 0.560 变为 0.497 或 0.616，表明在生成配合物时，O 上的电子对向 La 的空轨道移动，N—O 配位键的电子对向 O 移动，从而使配位后的 N—O 键加强了。

参 考 文 献

- [1] Barret, E. L.; Kwan, H.S. *Ann. Rev. Microbiol.*, **1985**, **39**, 131.
 [2] (a) Mondo, J. A.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**, 3340.
 (b) Soderquist, J. A.; Najafi, M.R. *J. Org. Chem.*, **1986**, **51**, 1330.
 [3] Shen, J. K.; Wang, W.B.; Gao, Y.C.; Shi, Q.Z.; Basolo, F. *Cazz. Chem. Ital.*, **1992**, **122**, 225.
 [4] Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**, 81.
 [5] Uean, J. A. *Lang's Handbook of Chemistry*, McGraw Hill, **1985**.
 [6] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Third Edition, Wiley Interscience Publication, New York, **1978**.
 [7] Wilson, Jr. E. B.; Decius, J. C.; Cross, P.C. *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, **1955**.
 [8] Li, Leming; Ren, Jingqing; Xu, Guangxian; Wang, Xiuzhen *Int. J. Quantum Chem.*, **1983**, **23**, 1305.
 [9] Sutton, L. E. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11. The Chemical Society, London, **1958**.

VIBRATIONAL SPECTRA AND COORDINATION STRUCTURAL STUDIES OF TRIMETHYLAMINE N-OXIDE COORDINATION COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS

Hu Huaiming^a Sun Hongshui^a Gao Yici^b Peng Zhouren^b

^(a)Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093

^(b)Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000

Some coordination compounds of rare earth elements (II) with Trimethylamine N-oxide (TMAO), $[\text{Ln}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Ln}(\text{TMAO})_6](\text{ClO}_4)_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) have been prepared and characterized by elemental analysis, molar conductance, IR and Raman spectra. The stretch force constants were calculated using GF matrix method. The results show that the strength of coordination bonds is increased with the atomic number. The molecular orbital of TMAO, $\text{La}(\text{TMAO})_3(\text{NO}_3)_2^{2+}$ and $[\text{La}(\text{TMAO})_6]^{3+}$ were calculated by semiempirical INDO method. The results show that the N-O bond is stronger in coordination compounds than that in TMAO.

Keywords: trimethylamine N-oxide rare earth coordinated compounds vibrational spectra
quantum chemistry calculation

③128-134

第2期
1997年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 2
June, 1997

5, 10, 15, 20-四(2-甲氧基苯基)卟啉合钴的晶体和分子结构

焦向东^{1*} 黄锦汪² 计亮年² 王欣³ ✓⁽¹⁾ 华南理工大学应用化学系, 广州 510641⁽²⁾ 中山大学化学系, 广州 510275⁽³⁾ 兰州大学分析测试中心, 兰州 730000

0614.812

用 X-射线测定了 5, 10, 15, 20-四(2-甲氧基苯基)卟啉合钴 [TMOPCo(Ⅰ)] 的晶体结构, 实验表明, 晶体属正交晶系, 空间群 $Pbca$, $a=11.544(2)$, $b=14.294(2)$, $c=23.984(2)$ Å, $V=3957$ Å³, $Z=4$, $d_c=1.329$ g/cm³, $\mu(\text{CuK}\alpha)=39.45$ cm⁻¹, $F(000)=1644$, $R=0.0657$, $R_w=0.0675$. 讨论了邻位取代基立体位阻对结构参数的影响, 比较了各种钴卟啉配合物中的 Co—N 键键长, 发现 TMOPCo(Ⅰ) 中存在明显的菱形畸变。

关键词: 卟啉化合物 钴配合物 晶体结构 TMOPCo

对卟啉化合物进行结构研究主要是基于其在生命体系中的重要作用。前文我们曾报道过卟啉化合物 TTOMPP · 2GH₁₆^[1] 及 Fe(TTOMP)Cl · CH₃OH^[2] 的晶体和分子结构。人们在对血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb)的深入研究, 并用其他金属离子取代铁离子合成许多 Hb 和 Mb 的模拟化合物时, 发现只有钴卟啉能够可逆载氧, 并显示出铁体系的许多特征^[3], 因此, 对钴卟啉的研究很有意义, 并且相当活跃。本文报道 5, 10, 15, 20-四(2-甲氧基苯基)卟啉合钴(Ⅰ)[TMOPCo(Ⅰ)] 的晶体和分子结构。

1 实验部分

1.1 TMOPCo(Ⅰ)的制备和单晶培养

配体 5, 10, 15, 20-四(2-甲氧基苯基)卟啉(TMOP)按文献^[4]方法合成, 用 UV-Vis、IR、¹H NMR 等方法确证。将 1.0 g 配体 TMOP 和 0.7 g Co(Ac)₂ 溶于 100 ml 冰醋酸中, 加热回流, 电磁搅拌 0.5 h, 薄层层析检查反应基本完全(反应过程中保持干燥和避光), 减压浓缩至 50 ml, 加入等量甲醇, 放置, 抽滤, 用甲醇洗涤, 风干, 粗产品在硅胶湿柱中用氯仿作淋洗剂进行柱分离, 收集橙红色带, 浓缩, 用氯仿-甲醇重结晶, 真空干燥, 得产品 TMOPCo(Ⅰ) 0.5 g, 产率 46.8% (UV-Vis 光谱 λ_{max} 为 416.7, 529.3 nm)。

将 100 mg TMOPCo(Ⅰ) 溶于 10 ml 氯仿: 正庚烷(V/V 6:1) 的混合溶剂中, 置于正庚烷气氛中, 一个月后得片状紫红色单晶。

收稿日期: 1996-04-29。 收修改稿日期: 1996-12-17。

国家自然科学基金、广东省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 焦向东, 男, 29 岁, 讲师, 研究方向: 生物无机化学。

1.2 单晶的结构分析

选取尺寸为 $0.4 \times 0.45 \times 0.6$ mm 的单晶样品,置于 CAD4 型四圆衍射仪上,室温下测定晶胞参数,并收集衍射点,用石墨单色器 $\text{CuK}\alpha$ 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$),以变速 $\theta - 2\theta$ 扫描方式,在 $2.0^\circ < 2\theta < 56^\circ$ 范围内共收集 2939 个独立衍射点,其中 1169 个 [$I \geq 3\sigma(I)$] 为独立可观测点。该化合物晶体结构属正交晶系,空间群为 $Pbca$, $a = 11.544(2)$, $b = 14.294(2)$, $c = 23.984(2) \text{ \AA}$, $V = 3957 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_c = 1.329 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 39.45 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1644$ 。所有非氢原子坐标用直接法和 Fourier 合成法获得,用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子进行各向异性修正,所有氢原子坐标按理论加氢法和差值 Fourier 合成法得到,将氢原子坐标和各向同性参数连同非氢原子坐标和各向异性热参数,经最小二乘法修正至收敛,最终 $R = 0.0657$, $R_w = 0.0675$, 其中 $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $R_w = [\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum W(F_o)^2]^{1/2}$, $W = 1$ 。最后一轮修正的残存差 Fourier 峰高度 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.93 \text{ e/\AA}^3$ 。所有计算均在 PDP11/44 计算机上采用 SDP 计算程序完成。

2 结果与讨论

TMOPCo(Ⅰ)的全部非氢原子坐标列于表 1,主要键长、键角分别列于表 2~3,分子结构图见图 1, TMOPCo(Ⅰ)在晶胞中的分子堆积图见图 2。

TMOPCo(Ⅰ)的卟啉骨架原子基本共面, Co(Ⅰ)原子位于该平面上,性质相近的化学键和键角基本上具有四重轴对称(D_{4h})。如果用 C_α 和 C_β 表示吡咯环上 α 和 β 碳, C_m 表示次甲基碳, C_{phen} 表示苯环碳,我们可以得到卟啉骨架平面的键长和键角的平均值: $N - C_\alpha = 1.384(7)$, $C_\alpha - C_\beta = 1.448(9)$, $C_\beta - C_\alpha = 1.329(9)$, $C_\alpha - C_m = 1.374(9)$, $C_m - C_{\text{phen}} = 1.522(10) \text{ \AA}$; $C_\alpha - N - C_\alpha = 105.1(6)$, $N - C_\alpha - C_\beta = 110.2(6)$, $N - C_\alpha - C_m = 125.9(7)$, $C_\alpha - C_\beta - C_\alpha = 107.4(7)$, $C_\alpha - C_m - C_\alpha = 123.1(7)$, $C_\alpha - C_m - C_{\text{phen}} = 118.4(7)^\circ$ 。

TMOPCo(Ⅱ)中卟啉环上相邻苯环之间的二面角为 96.3° , 卟啉环骨架平面与对应苯环平面之间的二面角分别是 78.5 和 85.5° , 比 TPMP(5, 10, 15, 20-四(4-甲氧基苯基)卟啉)骨架中对应的二面角 (62.0 , 69.7°)^[1] 大得多, 并且接近于 90.0° , 显然, 这是由于 TMOPCo(Ⅱ)苯环上的甲氧基处于邻位, 引起很大的邻位空间位阻所造成的。与通常的卟啉化合物相比, 在 TMOPCo(Ⅱ)中, 连接卟啉环骨架次甲基碳与苯环之间的 $C_m - C_{\text{phen}}$ 键键长分别是 $C_4 - C_{11} = 1.535(11)$, $C_6 - C_{10} = 1.508(8) \text{ \AA}$, 更接近于通常的 C-C 单键键长 (1.54 \AA)。这说明, TMOPCo(Ⅱ)中卟啉骨架平面与苯环平面之间的非平面共轭效应^[1] 较小, 这与邻位甲氧基引起的卟啉环骨架平面与苯环平面间的二面角较大是一致的。

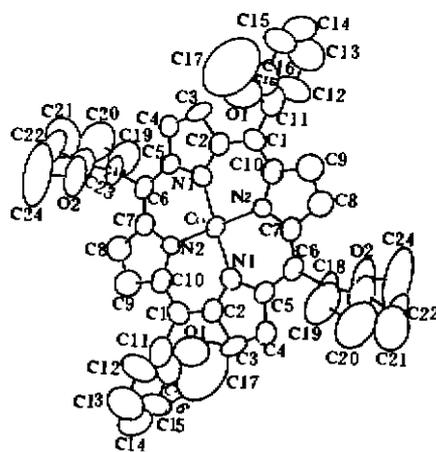


图 1 TMOPCo(Ⅰ)的分子结构图
Fig. 1 Molecular stereo configuration for TMOPCo(Ⅰ)

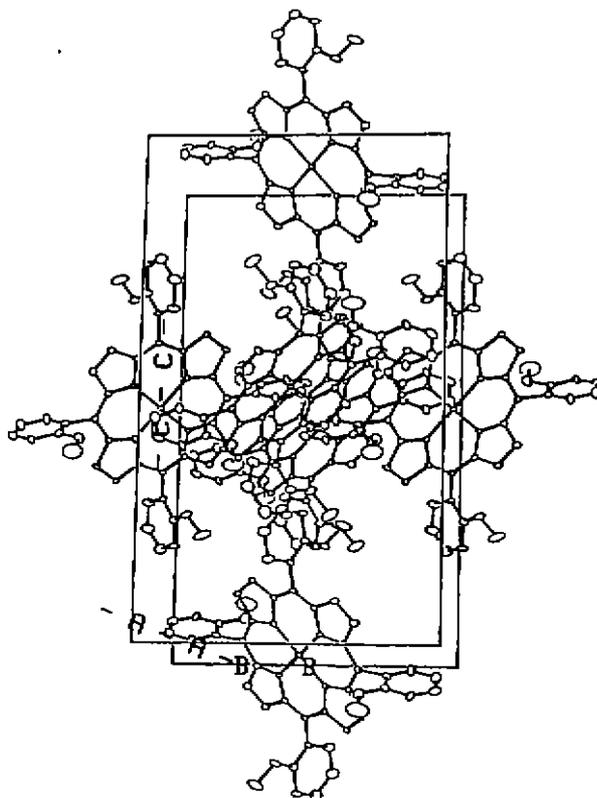


图 2 TMOPCo(I)在晶胞中的分子堆积图

Fig. 2 Molecular packing of TMOPCo(I) in the cell

表 1 非氢原子座标及热参数

Table 1 Non-Hydrogen Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations for TMOPCo(I)

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> Å ²
Co	0.500	0.500	0.000	3.69(4)
O1	0.8263(9)	0.2710(9)	0.0871(5)	10.2(3)
O2	0.390(1)	0.5853(9)	0.2116(4)	12.1(4)
N1	0.4840(7)	0.4111(6)	0.0604(3)	4.0(2)
N2	0.3817(7)	0.5811(6)	0.0355(3)	4.2(2)
C1	0.627(1)	0.2913(9)	0.0320(5)	5.9(3)
C2	0.5413(9)	0.3273(8)	0.0682(4)	4.2(3)
C3	0.508(1)	0.2823(8)	0.1208(4)	4.8(3)
C4	0.430(1)	0.3381(9)	0.1441(4)	4.9(3)
C5	0.4121(9)	0.4174(8)	0.1083(4)	4.2(3)
C6	0.3392(9)	0.4896(9)	0.1194(4)	4.6(3)
C7	0.322(1)	0.5640(9)	0.0852(4)	4.8(3)
C8	0.245(1)	0.641(1)	0.0950(5)	6.3(3)
C9	0.255(1)	0.7011(9)	0.0531(5)	6.6(3)
C10	0.342(1)	0.6627(9)	0.0158(5)	5.2(3)
C11	0.672(1)	0.193(1)	0.0454(5)	7.0(4)
C12	0.615(1)	0.115(1)	0.0319(7)	8.9(5)
C13	0.656(2)	0.035(1)	0.0468(9)	12.9(7)
C14	0.768(1)	0.030(1)	0.0770(6)	9.7(5)
C15	0.823(1)	0.1008(9)	0.0901(6)	8.3(4)

atom	α	β	γ	$B \text{ \AA}^2$
C16	0.773(1)	0.188(1)	0.0732(6)	8.5(4)
C17	0.922(2)	0.261(4)	0.121(1)	30.(2)
C18	0.266(1)	0.483(1)	0.1713(4)	6.3(3)
C19	0.172(1)	0.422(1)	0.1721(6)	11.1(6)
C20	0.114(1)	0.415(2)	0.2238(8)	13.3(7)
C21	0.153(2)	0.466(2)	0.2700(7)	14.2(7)
C22	0.241(2)	0.525(1)	0.2683(5)	11.0(5)
C23	0.299(1)	0.530(1)	0.2165(5)	8.0(4)
C24	0.421(2)	0.647(2)	0.2558(9)	22.9(9)

表 2 TMOPCo(I)的主要键长

Table 2 Selected Bond Lengths for TMOPCo(I)

bond	length(\AA)	bond	length(\AA)
Co-N1	1.935(5)	Co-N2	1.983(5)
Co-N1'	1.935(5)	Co-N2'	1.983(5)
N1-C2	1.381(7)	N1-C5	1.419(7)
N2-C7	1.398(7)	N2-C10	1.339(8)
C1-C2	1.412(9)	C2-C3	1.465(8)
C3-C4	1.328(8)	C4-C5	1.438(9)
C5-C6	1.359(9)	C6-C7	1.356(9)
C7-C8	1.434(9)	C8-C9	1.329(9)
C9-C10	1.454(9)	C10-C1	1.369(9)
C1-C11	1.535(11)	C6-C18	1.508(8)
C11-C12	1.339(12)	C12-C13	1.286(14)
C13-C14	1.491(16)	C14-C15	1.233(14)
C15-C16	1.431(14)	C16-C11	1.341(12)
C18-C19	1.388(11)	C19-C20	1.417(13)
C20-C21	1.402(16)	C21-C22	1.319(16)
C22-C23	1.408(11)	C23-C18	1.329(11)
O1-C16	1.379(11)	O1-C17	1.391(12)
O2-C23	1.324(9)	O2-C24	1.428(13)

表 3 TMOPCo(I)的主要键角

Table 3 Selected Bond Angles for TMOPCo(I)

angles	degree	angles	degree
N1-Co-N1'	181.(1)	N2-Co-N2'	180.(1)
N1-Co-N2	89.9(3)	N1-Co-N2'	90.2(3)
N1'-Co-N2	90.2(3)	N1'-Co-N2'	89.9(3)
C16-O1-C17	114.(1)	C23-O2-C24	120.4(9)
C2-N1-C5	103.0(5)	C7-N2-C10	106.7(6)
C2-C1-C10	121.6(7)	C2-C1-C11	116.4(7)
C10-C1-C11	121.7(7)	N1-C2-C1	124.6(6)
N1-C2-C3	119.(6)	C1-C2-C3	123.4(7)
C2-C3-C4	105.9(5)	C3-C4-C5	108.8(6)
N1-C5-C4	110.4(6)	N1-C5-C6	124.6(6)
C4-C5-C6	125.0(7)	C5-C6-C7	124.5(7)
C5-C6-C18	117.5(7)	C7-C6-C18	117.9(7)
N2-C7-C6	125.7(7)	N2-C7-C8	108.0(7)