

吡啶-3-丙酸稀土二元配合物的合成表征和生物活性

宋之刚^a 陈忠林^b 王流芳^{*}

(兰州大学应用有机化学国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 合成了 15 种稀土二元配合物. 其组成为 $\text{RE}(\text{IPA})_3$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$; $\text{IPA} =$ 吡啶-3-丙酸根). 通过化学分析、红外光谱、 ^1H NMR 谱、X 射线粉末衍射和热谱等方法对新合成二元配合物的结构及性质进行了研究, 并探讨了 $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对小麦幼苗根部生长的作用.

关键词 稀土二元配合物, 吡啶-丙酸, 合成, 生物活性

吡啶-3-丙酸在调节植物生长发育方面已经得到了广泛的研究和应用^[1,2], 稀土促进植物生长的研究也取得可喜的成果^[3]. 因此, 我们的兴趣转到了吡啶-3-丙酸和稀土反应, 形成配合物对作物生长发育的作用上.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

意大利 Carlo Erba 1106 型元素分析仪, 美国 5-DX 型付立叶红外光谱仪 (KBr 压片法), 国产 DDS-12 型数字电导率仪, 日本岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪, 国产 PCT-2 型差热分析仪, FT-80A 型核磁共振仪.

吡啶-3-丙酸, 分析纯 (北京化工厂); 稀土氧化物, 99.99% (上海龙跃化工厂). 其它试剂均为分析纯.

1.2 配合物的合成

按化学计量 $\text{RECl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{Na}(\text{IPA}) = 1 : 3$ 称取. 先将 RECl_3 溶于甲醇中, 并在强烈搅拌下, 将 $\text{Na}(\text{IPA})$ 的甲醇溶液滴加于其中, 有沉淀析出, 继续搅拌 2 h, 抽滤, 用水和甲醇洗净沉淀, 真空干燥至恒重. 用此法合成了 15 种 $\text{RE}(\text{IPA})_3$ 二元配合物.

2 结果与讨论

2.1 配合物组成及性质

由元素分析数据 (见表 1) 推知配合物组成为 $\text{RE}(\text{IPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (当 $\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ 时, $n = 1$; 当 $\text{RE} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$ 时, $n = 0$). $\text{RE}(\text{IPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 均不含 Na^+ 、 Cl^- , 大多为白色, 在空气中稳定, 易溶于吡啶、四氢呋喃、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等溶剂, 难溶于水、甲醇、乙醇、乙醚、氯仿等溶剂. 在二甲基甲酰胺溶剂中测定配合物摩尔电导值, 结果表明配合物以非电解质存在^[4].

表 1 配合物元素分析和摩尔电导

配合物	颜色	实验值(计算值)/ %				$\Delta_m/(s^{\circ}cm^2\cdot mol^{-1})$ 二甲基甲酰胺溶剂
		RE	C	H	N	
La(IPA) ₃ ·H ₂ O	白	19.58(19.25)	54.84(54.88)	4.55(4.43)	5.81(5.82)	15.11
Ce(IPA) ₃ ·H ₂ O	白	19.21(19.38)	54.46(54.79)	4.45(4.43)	5.65(5.81)	16.85
Pr(IPA) ₃ ·H ₂ O	白略带浅绿色	19.80(19.47)	54.38(54.73)	4.34(4.42)	5.72(5.80)	14.41
Nd(IPA) ₃ ·H ₂ O	白略带浅蓝色	19.88(19.84)	54.12(54.50)	4.40(4.40)	5.79(5.78)	17.12
Sm(IPA) ₃ ·H ₂ O	白略带浅黄色	20.09(20.52)	53.92(54.02)	4.48(4.37)	5.61(5.73)	15.39
Eu(IPA) ₃ ·H ₂ O	白	20.47(20.69)	53.86(54.90)	4.48(4.36)	5.57(5.72)	14.28
Gd(IPA) ₃ ·H ₂ O	白	21.53(21.26)	53.30(53.52)	4.33(4.33)	5.76(5.68)	15.20
Tb(IPA) ₃ ·H ₂ O	白	21.15(21.43)	53.37(53.40)	4.12(4.31)	5.62(5.66)	13.62
Dy(IPA) ₃	白	22.01(22.35)	54.11(54.46)	4.10(4.13)	5.76(5.78)	13.87
Ho(IPA) ₃	白略带浅棕色	22.61(22.60)	54.41(54.28)	4.11(4.11)	5.78(5.76)	12.51
Er(IPA) ₃	白略带浅草色	23.04(22.86)	53.78(54.11)	4.11(4.10)	5.68(5.74)	14.91
Tm(IPA) ₃	白略带浅绿色	23.52(23.02)	53.73(53.98)	4.10(4.09)	5.66(5.72)	14.51
Yb(IPA) ₃	白	23.13(23.45)	53.62(53.68)	4.18(4.07)	5.58(5.64)	12.43
Lu(IPA) ₃	白	23.93(23.66)	53.13(53.54)	4.21(4.06)	5.64(5.68)	14.25
Y(IPA) ₃	白	13.45(13.60)	60.36(60.59)	4.61(4.59)	6.48(6.43)	12.84

2.2 红外光谱

吡啶-3-丙酸和钠盐及其稀土配合物主要红外光谱数据见表 2。从表 2 可得到(1)La~Tb 二元配合物中出现 $\nu_{O-H}^{H_2O} 3538 \sim 3585\text{ cm}^{-1}$, 可认为 H₂O 仅以晶格水的形式存在, 未参加配位; 配合物中羧基反对称伸缩振动 $\nu_{as}^{COO-} 1530 \sim 1552\text{ cm}^{-1}$ 和羧基对称伸缩振动 $\nu_s^{COO-} 1406 \sim 1441\text{ cm}^{-1}$, 其 $\Delta\nu$ 值是 $106 \sim 125\text{ cm}^{-1}$, 均小于配体钠盐的 $\Delta\nu = 145\text{ cm}^{-1}$, 说明配体的 $-COO^-$ 以双齿与 RE(III)离子配位^[5], 而且 ν_{N-H} 与 ν_{N-C} 值配体与其钠盐变化微小, 配体吡啶环上的氮原子没参加配位; 另外 $505 \sim 512\text{ cm}^{-1}$ 是含有 RE—O 的吸收峰^[6]。(2)Dy~Lu, Y 的配合物, 不出现 $\nu_{O-H}^{H_2O}$ 的吸收峰, 配合物不含结晶水。而 ν_{N-H} 、 ν_{N-C} 、 ν_{RE-O} 以及 ν_{as}^{COO-} 和 ν_s^{COO-} 均出现双吸收峰。其中 ν_{N-H} 和 ν_{N-C} 高吸收峰与配体钠盐 $\nu_{N-H} = 3412\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{N-C} = 1335\text{ cm}^{-1}$ 相近, 氮原子未参加配位; 低吸收峰与配体钠盐相比较分别红移了 32 cm^{-1} 和 15 cm^{-1} , 氮原子参加了配位; 羧酸根的反对称伸缩振动与对称伸缩振动之差 $\Delta\nu$ 值, 一组为 200 cm^{-1} 左右, 远

表 2 配体及稀土配合物红外光谱特征吸收频率(cm^{-1})

化合物	ν_{COOH}	ν_{N-H}	ν_{as}^{COO-}	ν_s^{COO-}	$\Delta\nu$	ν_{N-C}	ν_{RE-O}	$\nu_{O-H}^{H_2O}$	ν_{COOH}^{O-H}
IPA	1695	3411				1337			3180~2860
Na(IPA)		3412	1551	1406	145	1335			
La(IPA) ₃ ·H ₂ O		3409	1539	1419	120	1335	505	3585	
Ce(IPA) ₃ ·H ₂ O		3416	1552	1427	125	1337	510	3580	
Pr(IPA) ₃ ·H ₂ O		3415	1533	1419	114	1337	508	3547	
Nd(IPA) ₃ ·H ₂ O		3409	1553	1434	119	1335	505	3561	
Sm(IPA) ₃ ·H ₂ O		3423	1547	1441	106	1338	510	3538	
Eu(IPA) ₃ ·H ₂ O		3423	1552	1436	116	1338	507	3580	
Gd(IPA) ₃ ·H ₂ O		3423	1551	1436	115	1337	509	3556	
Tb(IPA) ₃ ·H ₂ O		3417	1530	1419	111	1338	512	3585	
Dy(IPA) ₃		3414, 3382	1622, 1527	1419, 1444	203, 83	1338, 1320	531, 507		
Ho(IPA) ₃		3416, 3381	1624, 1528	1420, 1448	204, 80	1338, 1322	532, 507		
Er(IPA) ₃		3414, 3380	1626, 1529	1419, 1444	207, 85	1338, 1320	531, 507		
Tm(IPA) ₃		3413, 3380	1626, 1529	1419, 1446	207, 83	1338, 1320	532, 508		
Yb(IPA) ₃		3408, 3383	1626, 1533	1419, 1449	207, 84	1340, 1327	528, 507		
Lu(IPA) ₃		3416, 3381	1631, 1530	1420, 1442	211, 88	1338, 1320	531, 510		
Y(IPA) ₃		3415, 3381	1627, 1531	1419, 1446	208, 85	1338, 1320	531, 507		

大于钠盐 $\Delta\nu=145\text{ cm}^{-1}$, 羧酸根呈单齿配位, 另一组为 80 cm^{-1} , 说明羧酸根呈双齿配位^[7]. 在 $507\sim510\text{ cm}^{-1}$ 是包含 RE—O 的伸缩振动的谱带. 总之, 在 $\text{RE}(\text{IPA})_3$ 中 (RE=Dy~Lu, Y) 可能的结构是, 其中两个配体的羧酸根与 RE (III) 双齿配位, 吡啶环上的氮原子不参加配位; 另一配体的羧酸根与 RE (III) 单齿配位, 其吡啶环上的氮原子参加配位 (见图 1, 2).

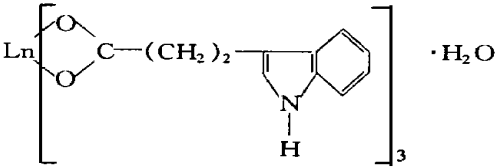


图 1 $\text{Ln}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = La~Tb) 的配位结构图

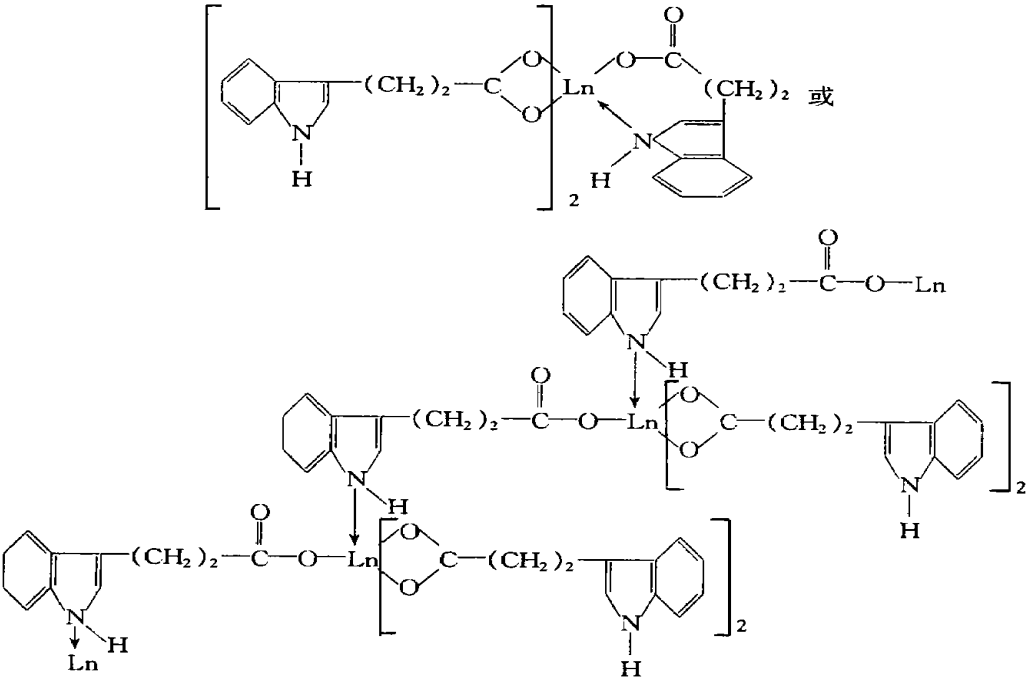


图 2 $\text{Ln}(\text{IPA})_3$ (Ln = Dy~Lu, Y) 的配位结构图

2.3 热 谱

以氧化铝为参比物, 在静态空气中测定了配体及配合物的热谱数据. $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分别在 $102, 108, 78\text{ }^\circ\text{C}$, 失水率分别为 $2.6, 2.41, 2.51\%$ (理论值为 $2.5, 2.44, 2.43\%$) 证明其配合物均含有 1 分子结晶水. 由于热谱图形相似, 说明这些配合物组成相似. 但 $\text{Y}(\text{IPA})_3$ 却有差异, 这与红外光谱测定相符. 以 $\text{Gd}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为例, 在 $108\text{ }^\circ\text{C}$, DTA 曲线上出现 1 个强的吸热峰, 这是失去 1 分子水, 失重率为 2.41% , 与理论值 2.44% 相符. 在 $173\text{ }^\circ\text{C}$, DTA 曲线上出现 1 个较小的放热峰, 而在 TG 曲线上并未出现失重, 可能是配合物内部晶格转换所引起的热效应. 在 $257\text{ }^\circ\text{C}$, DTA 曲线上有 1 个尖锐的吸热峰是配合物的熔点. 配合物在 $353\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 并在 $350\sim450\text{ }^\circ\text{C}$ 伴随再吸热效应. 在 $537\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, DTA 曲线上出现强放热峰, 同时伴随急剧失重, 说明配合物发生氧化分解. 在 $771\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, DTA 曲线上出现 1 个平缓而较宽的放热峰, 则是配合物进一步氧化分解所致. 残重率为 24.49% 与理论残重率完全一致.

2.4 ¹H NMR 谱

以二甲基亚砜为溶剂,测定了配体. La(IPA)₃·H₂O 和 Y(IPA)₃ 的¹H NMR 谱. 配体羧基在 12. 13 处有 1 强吸收峰, 然后在配合物中消失, 说明羧基参与了配位; 在 3. 50 处 La(IPA)₃·H₂O 有 1 较强的 H₂O 吸收峰, 而 Y(IPA)₃ 图谱上不出现该峰, 与元素分析、红外图谱和热谱分析, 关于存在含水和不含水 2 种组成的结论是一致的.

2.5 X 射线粉末衍射

配体和配合物的 X 射线粉末衍射数据列于表 3 (Cu_{Kα}). 配体和配合物的衍射位置 (2θ), 晶面间距 (d) 和衍射强度 (I/ I₀) 不同, 配合物是一新物相. 但 Eu (IPA)₃·H₂O 和 Tb (IPA)₃·H₂O 的 2θ 和 d 很相近, 这 2 种配合物内部配位结构相同; Ho (IPA)₃、Tm (IPA)₃、Y (IPA)₃ 的 2θ 和 d 很相似, 这 3 种配合物内部配位结构相同, 进一步证明将 La~Tb 和 Dy ~Lu, Y 的二元配合物的内部配位结构分为两组推断的正确性.

表 3 配体和配合物的 X 射线粉末衍射数据

IPA			Eu(IPA) ₃ ·H ₂ O			Tb(IPA) ₃ ·H ₂ O		
2θ	d	I/ I ₀	2θ	d	I/ I ₀	2θ	d	I/ I ₀
6. 00	14. 72	78. 80	4. 10	21. 54	90. 40	4. 80	18. 40	67. 90
6. 10	14. 48	83. 00	8. 20	10. 78	36. 20	8. 20	10. 78	98. 20
12. 20	7. 25	45. 50	9. 80	9. 02	41. 10	9. 40	9. 40	63. 60
14. 30	6. 19	2. 68	10. 60	8. 34	35. 60	10. 60	8. 34	45. 40
15. 10	5. 86	54. 50	12. 50	7. 08	100. 00	13. 00	6. 80	100. 00
16. 00	5. 54	4. 55	15. 10	5. 86	43. 30	14. 80	5. 98	63. 60
18. 10	4. 90	24. 20	18. 50	4. 79	44. 90	18. 20	4. 87	64. 30
18. 50	4. 79	100. 00	19. 70	4. 50	44. 40	19. 50	4. 55	64. 30
19. 60	4. 53	4. 70	24. 30	3. 66	46. 00	24. 50	3. 63	71. 40
20. 80	4. 27	1. 52	—	—	—	—	—	—
22. 40	3. 97	5. 76	—	—	—	—	—	—
22. 60	3. 93	5. 76	—	—	—	—	—	—
24. 40	3. 65	3. 71	—	—	—	—	—	—

Ho(IPA) ₃			Tm(IPA) ₃			Y(IPA) ₃		
2θ	d	I/ I ₀	2θ	d	I/ I ₀	2θ	d	I/ I ₀
6. 70	13. 19	100. 00	6. 70	13. 19	100. 00	6. 70	13. 19	100. 00
8. 50	10. 40	13. 30	8. 50	10. 40	17. 53	8. 40	10. 52	14. 20
10. 40	8. 50	41. 00	10. 40	8. 50	35. 10	10. 40	8. 50	37. 90
13. 50	6. 56	73. 50	13. 50	6. 56	65. 80	13. 50	6. 56	66. 70
16. 30	5. 44	22. 20	16. 30	5. 44	21. 40	16. 30	5. 44	16. 70
17. 20	5. 15	15. 90	17. 10	5. 18	13. 00	17. 20	5. 15	14. 40
19. 60	4. 53	63. 80	19. 60	4. 53	41. 60	19. 60	4. 53	86. 40
20. 10	4. 42	30. 80	20. 10	4. 42	29. 20	20. 10	4. 42	28. 00
20. 90	4. 25	25. 60	20. 90	4. 25	23. 10	20. 90	4. 25	28. 80
22. 00	4. 04	22. 20	20. 00	4. 04	22. 10	22. 00	4. 04	16. 70
23. 00	3. 86	29. 10	22. 90	3. 88	21. 20	23. 00	3. 86	12. 10
23. 70	3. 75	29. 40	23. 70	3. 75	24. 70	23. 70	3. 75	9. 39
24. 30	3. 66	25. 30	24. 30	3. 66	18. 20	24. 30	3. 66	9. 09

2.6 对小麦幼苗根生长的作用

选用生长一致的甘肃 1116 小麦幼苗, 转入事先准备好的一定浓度的化合物水溶液中, 在人工培养室中进行培养, 全天光照, 光照强度为 2000 ~ 2300 lux, 温度 20 ~ 30 ℃, 相对湿度 75%, 5 d 后记录各试验组麦苗第 1 片叶平均叶长 (L₁), 第 2 片叶平均叶长 (L₂), 平均根长 (L) 和平均根数 (N), 表 4. 数据表明: (1) 对第 1 片叶长 (L₁) 来说, IPA 在 0. 05 ~ 8. 40×10⁻⁶

全浓度范围内均表现出促进作用, 而 $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $0.05 \sim 10.00 \times 10^{-6}$ 全浓度范围内, L_1 总趋势是有促进作用. (2) 对第 2 片叶长 (L_2) 来说 IPA 浓度 $\leq 0.2 \times 10^{-6}$ 对叶片有促生长作用, 然后随着浓度的增高, 抑制生长的作用表现愈明显; 随 $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增高, 呈促进生长的作用. (3) 对根系长 L 来说, 随 IPA 浓度增高, 有明显的抑制作用; $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度大于 1.00×10^{-6} , 对根系生长有抑制作用; 小于 1.00×10^{-6} , 随浓度升高促进生长作用增强. (4) 对小麦幼苗的根数 N 来说, IPA 和 $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均表现促进作用, 随浓度增高而增多, 但 $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的作用优于 IPA^[8].

表 4 IPA 和 $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对小麦幼苗生长的影响

10 ⁶ IPA 浓度	0.00	0.05	0.20	0.40	1.20	2.00	5.20	8.40
L_1/mm	92.6	96.6	97.1	97.9	98.3	98.8	98.9	101.5
L_2/mm	140.8	144.1	155.8	141.2	141.3	141.1	122.2	117.3
L/mm	139.1	133.8	132.5	115.9	103.0	110.4	101.3	104.3
N	4.7	4.6	5.4	5.2	5.7	6.0	5.1	5.2
10 ⁶ $\text{La}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度	0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
L_1/mm	80.4	82.1	81.6	83.8	84.3	83.5	84.9	85.1
L_2/mm	114.3	115.0	119.6	120.7	123.2	123.7	128.7	128.9
L/mm	182.5	196.5	197.7	198.2	207.6	170.3	140.3	121.3
N	5.9	6.0	6.3	6.4	6.3	6.8	6.9	7.8

参 考 文 献

1 Morris D A, Arthur E D. *Phytochemistry*, 1984, **23**(10): 2163
2 郭伯生. 中国稀土学报, 1985, **3**(3): 89
3 吴兆明. 园艺学报, 1988, **15**(1): 69
4 Geary W J. *Coord Chemistry Reviews*, 1971, **7**(1): 81
5 Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(4th Ed.); Wiley-Interscience Publication, 1986; 225
6 Solanki A K, Bhandari A M. *J Inorg Nucl Chem*, 1979, **41**(11): 1371
7 邢彦, 金钟声. 化学学报, 1987, **45**(11): 1044
8 He Fengying, Wang Liufang, Chen Zhonglin *et al.* *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 1994, **24** (4): 575

Synthesis, Characterization and Bioactivity of Rare Earth Binary Complexes Containing Indole-3-Propionic Acid

Song Zhigang, Chen Zhonglin, Wang Liufang*
(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Fifteen binary rare-earth complexes with indole-3-propionic acid were prepared in general formula of $\text{RE}(\text{IPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$, $n = 1$; $\text{RE} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$, $n = 0$; IPA = indole-3-propionic acid). The compositions and structures of the complexes have been investigated by IR, TG, XRD and ¹H NMR techniques. Their effects on the growth of wheat seedling has been examined briefly.

Keywords rare earth binary complex, indole-propionic acid, synthesis, bioactivity