

大环Schiff碱希土配合物的合成及表征*

臧 焰 王德粉 王国雄 曾 成

(南京大学配位化学研究所)

大环化合物及其配合物的研究近来十分活跃,模板反应是合成新型大环配合物的主要手段^[1]。通常采用主族金属元素及过渡金属元素离子作模板,而用 L_n^{3+} 作模板则较少见。本文用自制的呋喃二甲醛-2,5为原料,以 L_n^{3+} 为模板,合成并表征了一系列大环配合物。

关键词: 模板反应 希土配合物 大环Schiff碱配合物

前 言

由于人工合成的某些大环化合物与天然产物十分相似,可以进行生物模拟而引起人们广泛的兴趣。大环Schiff碱及其配合物是大环化合物研究中最活跃的领域,由一系列二羰基化合物和二胺反应生成的大环Schiff碱是合成新型大环配合物的主要手段,反应常在金属离子存在下进行,即模板反应。目前,研究得最多的是2,6—二乙酰吡啶与各种二胺生成的一系列大环化合物,这方面的工作进行得也较深入,如对反应机理^[1]、配合物应用等^[5-7]都进行了探索。

用 DFF(呋喃二甲醛-2,5)和二胺为原料合成的大环化合物迄今研究较少,只有如下二种大环(L^2 , L^3)有了详细报道^[2,3],反应中用 I A、II A 等主族金属离子作

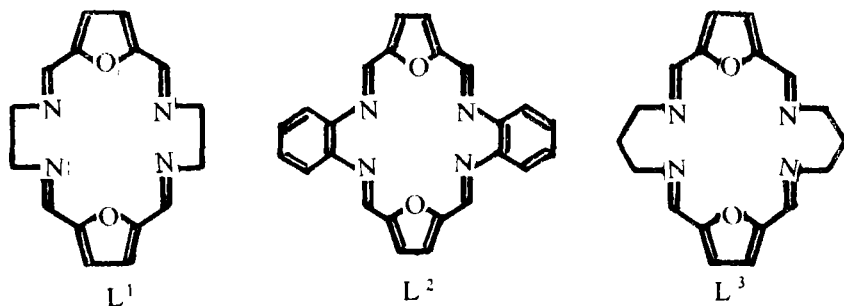


图1 大环配体的结构式

Fig.1 Structural formulas

本文于1986年5月14日收到。

*中国科学院科学基金资助的课题。

为模板。用 Ln^{3+} 作模板进行含咪唑基的大环化合物合成尚无详细报道*。已知 Ln^{3+} 大环配合物可用作核磁共振位移试剂^[5]，作为离子探针^[6,7]及用于镧系元素分离，对于系统研究镧系金属离子配位性质亦有较大意义。我们用 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 作模板盐，以 DFF 为原料合成了一系列新的大环配合物，并用 IR、NMR 对其结构进行了表征。

实 验

一. 试 剂

La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Pr_6O_{11} ，99%（上海跃龙化工厂产品）

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，A.R.（上海跃龙化工厂）

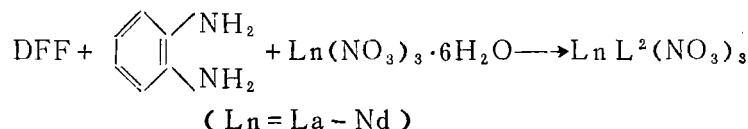
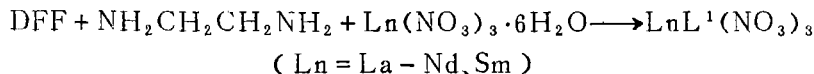
Sm_2O_3 ，G.R.（英）

所用 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〔除 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 以外〕按照文献^[8]方法制得。

DFF 按文献^[9-10]制得。用氯仿-石油醚重结晶后为白色片状晶体，熔点 $109 \sim 110^\circ\text{C}$ 与文献^[11]一致。

二. 配合物的合成

反应式：



将 2 mmol DFF 和 1 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 ml 甲醇（或乙醇）中，加热搅拌下滴入 2 mmol 乙二胺甲醇（或乙醇）液，滴加完毕反应 2—4 小时。静置、过滤，用无水乙醇和甲醇洗涤数次，真空干燥，得固体配合物 $\text{LnL}^1(\text{NO}_3)_3$ (Ln = La—Nd, Sm)，元素分析结果见表 1。

用邻苯二胺代替乙二胺进行上述合成，得到 $\text{LnL}^2(\text{NO}_3)_3$ 配合物 (Ln = La—Nd)。元素分析结果列于表 1。

同样条件下， $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 不能作为上述实验的模板盐，反应只生成黑色油状物。用第一过渡系金属盐作模板也只生成油状物或组成不定的固体。

所有配合物在室温下干燥器中稳定存在，在有机溶剂中稳定但加热分解，遇水迅速水解。

配合物略溶于 DMF 及 DMSO，难溶于其他有机溶剂如乙腈、丙酮、氯仿、1,4—二氧因等。

三. 配合物组分分析及波谱测定

配合物 C、H、N 含量由本校分析中心 PERKIN ELMER 240C 元素分析仪测得。金属含量采用 EDTA 配位滴定^[12]。红外光谱由本校分析中心 NICOLET—170SXFT 红外光谱仪测试。 ^1H NMR 谱用 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 为溶剂，TMS 为内标在 Varian-FT80A 核磁共振仪上测得。

* 本工作完成之际，看到了一个简要报道^[4]，

表1 配合物元素分析值
Table 1 Elemental Analyses and Yields

complex	yield (%)	Ln%		C%		H%		N%	
		calcd. value	measured value	calcd. value	measured value	calcd. value	measured value	calcd. value	measured value
$\text{LaL}^1(\text{NO}_3)_3$	83	22.37	22.17	30.92	30.87	2.58	2.38	15.78	15.56
$\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_3$	82	22.52	22.59	30.87	30.74	2.57	2.34	15.76	15.72
$\text{PrL}^1(\text{NO}_3)_3$	86	22.62	22.56	30.81	30.76	2.57	2.53	15.73	16.04
$\text{NdL}^1(\text{NO}_3)_3$	84	23.03	22.97	30.67	30.76	2.57	2.48	15.65	15.44
$\text{SmL}^1(\text{NO}_3)_3$	41	23.78	23.44	30.37	30.22	2.53	2.29	15.51	15.71
$\text{LaL}^2(\text{NO}_3)_3$	57	19.37	19.16	40.16	40.49	2.23	2.25	13.67	13.54
$\text{CeL}^2(\text{NO}_3)_3$	37	19.51	19.49	40.11	40.39	2.23	2.32	13.64	13.56
$\text{PrL}^2(\text{NO}_3)_3$	35	19.60	19.39	40.06	40.31	2.23	2.23	13.63	13.41
$\text{NdL}^2(\text{NO}_3)_3$	30	19.97	19.74	39.89	40.23	2.22	2.34	13.57	13.07

结果与讨论

一. 红外光谱

同一配体配合物有着非常相似的红外光谱。所有配合物红外光谱中 N-H ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) 和 C=O ($\sim 1660\text{ cm}^{-1}$) 振动峰均已消失, 代之以 $1610\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ 的 C=N 振动峰, 说明 DFF 已与二胺反应形成了大环。

配合物红外谱归属列于表 2。

L^1 配合物红外光谱中, $1440\sim 50$, 1380 , 1300 , 1040 , $800\sim 840$, 740 , 720 cm^{-1} 等归于 NO_3^- 振动峰, $1770\sim 80$, $1738\sim 44\text{ cm}^{-1}$ 为 NO_3^- 合频峰。自由 NO_3^- 为 D_{3h} 对称, 按红外选择定则, 有 3 个具有红外活性的振动模式 (A_2'' 、 E' 、 E')。当 NO_3^- 以一个 (单齿) 或二个 (双齿) 氧原子与金属成键后, 其对称性下降为 C_{2v} , 此时非红外活性的 A_1 也变为红外活性, 而双重简并的 E 则发生分裂, 仍然是红外活性的。如果氧原子与金属配位越强, 则 NO_3^- 对称性偏离 D_{3h} 越大, E 的分裂也越大。 L^1 配合物中 1380 , 830 , 720 cm^{-1} 分别对应于自由 NO_3^- 的三个振动峰, 表明存在自由 NO_3^- 离子。 $1440(\nu_1)$, $1300(\nu_4)$, $1040(\nu_2)$, $820(\nu_8)$, $740(\nu_3)$, $700(\nu_5)\text{ cm}^{-1}$ 等峰存在表明还存在配位 NO_3^- 。由于与同一金属配位的双齿 NO_3^- 比单齿配位 NO_3^- 更加偏离 D_{3h} 对称, 所以双齿配位后双重简并的 E 的分裂程度应比单齿配位的大, 不少人就根据这一原则提出测定红外谱中对应振动峰分裂的大小来确定 NO_3^- 的配位模式。如 Curtis^[13] 提出 $|\nu_1 - \nu_4|$ 和 $|\nu_3 - \nu_5|$ 为判别标准, 若为 $180\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 和 $40\sim 50\text{ cm}^{-1}$, NO_3^- 为双齿配位; 若为 120 cm^{-1} 和 $10\sim 20\text{ cm}^{-1}$ 则是单齿配位。 L^1 配合物的值为 140 cm^{-1} 和 40 cm^{-1} , 接近双齿配位范围。另外, Lever^[14] 研究了 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 区间的红外谱后提出, 如果该区内 NO_3^- 的两个合频峰的分离值 Δ 如为 $5\sim 25\text{ cm}^{-1}$ 应是单齿配位的 NO_3^- , 如为 $20\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 则是双齿配位的 NO_3^- 。在 L^1 配合物的红外光谱中 Δ 值为 $30\sim 36\text{ cm}^{-1}$ (表 3), 表明配合物可能存在双齿配位 NO_3^- 。

L^2 配合物红外光谱中 700 , 720 , 740 , 820 , 1290 , 1460 cm^{-1} 被指定为 NO_3^- 的振动峰, 但 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 间合频峰不明显, 无法使用 Lever 的判据, 根据 Curtis 的标准, 也可认为存在双齿配位的 NO_3^* 。

镧系元素随原子序数增加离子半径减小, 即镧系收缩。镧系收缩的结果导致配体与 Ln^{3+} 离子间相互作用发生有规律的变化, 这应在红外中有所反应。我们发现, 随原子序数增加, 同一配体配合物的红外光谱中 C=N 和呋喃环振动峰都有规律地移向高波数。这一现象可以认为是 Ln^{3+} 与配体形成配合物后, 由于镧系收缩, 配体环张力逐渐增大, 使 N-Ln 等配位键减弱, 从而导致配体中 C=N 等键增强, 反应在红外上即是 C=N 和呋喃环等振动峰移向高波数 (见表 2)。

从表 3 可以看出, 当镧系原子序数增加时, $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 间 NO_3^- 的两个合频峰的分离值 Δ 逐渐增大。 Δ 的大小反应了 Ln^{3+} 与 NO_3^- 相互作用的强弱, Δ 越大, 相互作用越强^[14]。这表明对于 L^1 配合物, 当大环配体配位减弱时, NO_3^- 与 Ln^{3+} 作用增强。

* 我们已由电导测量确定, 在配合物中只有一个 NO_3^- 在内界, 详情另文发表。

表 2a L^1 配合物的主要红外吸收峰
Table 2a Major Infrared Bands of L^1 Complexes (cm^{-1} , KBr Disc)

complex	$\nu_{\text{C-H}}$ (furan)	$\nu_{\text{C-H}}$ (ethyl)	$\nu_{\text{C=N}}$	ν (furan)	$\nu_{\text{NO}_2^-}$	other band
$\text{LaL}^1(\text{NO}_3)_3$	3118	2924	1611	1501 1372(sh.) 1018 982	1444 1384 1325 818 1303 710 1038 700 734	1462 1097 592 1351 964 411 1243 930 1191 896
$\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_3$	3110	2928	1612	1503 1370(sh.) 1018 982	1445 1384 1327 816 1304 720(sh.) 1038 700 736	1463 1098 595 1351 965 411 1245 933 1192 886
$\text{PrL}^1(\text{NO}_3)_3$	3112	2947	1612	1521 1372 1020 982	1446 1382(sh.) 1327 816 1304 713(sh.) 1040 700 737	1462 1098 593 1352 965 411 1245 933 1193 895
$\text{NdL}^1(\text{NO}_3)_3$	3112	2947	1613	1522 1372 1020 982	1447 1380(sh.) 1325 818 1304 720(sh.) 1040 700 737	1463 1098 594 1352 964 411 1244 937 1193 895
$\text{SmL}^1(\text{NO}_3)_3$	3112	2940	1615	1524 1372 1023 982	1448 1382 1327 813 1305 720(sh.) 1040 700 740	1464 1100 595 1357 964 411 1247 937 1194 895

表 2b L^2 配合物的主要红外吸收峰
Table 2b Major Infrared Bands of L^2 Complexes (cm^{-1} , KBr Disc)

complex	$\nu_{\text{C-H}}$ (furan)	$\nu_{\text{C-H}}$ (benzene)	$\nu_{\text{C=N}}$	ν (furan)	ν (benzene)	$\nu_{\text{NO}_3^-}$	other band
$\text{LaL}^2(\text{NO}_3)_3$	3108	3000	1607	1565 1515 1383 1029 985	1600 1547 1485	1457 1312 1290 830 735 720 710	1349 1259 1191 964 948 874 814 771 551
$\text{CeL}^2(\text{NO}_3)_3$	3109	3000	1609	1566 1515 1383 1029 986	1600 1547 1486	1460 1313 1289 829 738 720 710	1348 1261 1192 964 948 875 813 771 540
$\text{PrL}^2(\text{NO}_3)_3$	3111	3002	1610	1567 1517 1384 1030 986	1600 1546 1486	1460 1312 1289 829 742 727 700	1349 1320 1262 1192 963 947 771 584 540
$\text{NdL}^2(\text{NO}_3)_3$	3112	3004	1611	1567 1517 1385 1032 987	1600 1549 1487	1462 1315 1290 829 742 720 700	1350 1320 1264 1195 964 948 813 771 584 541

表 3 配合物 NO_3^- 合频峰及其分离值 Δ (cm^{-1})Table 3 Nitrate Combination Bands of L^1 Complexes and Its Separations

complex	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	Δ
$\text{LaL}^1(\text{NO}_3)_3$	1768	1738	30
$\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_3$	1776	1744	32
$\text{PrL}^1(\text{NO}_3)_3$	1774	1740	34
$\text{NdL}^1(\text{NO}_3)_3$	1777	1742	35
$\text{SmL}^1(\text{NO}_3)_3$	1780	1744	36

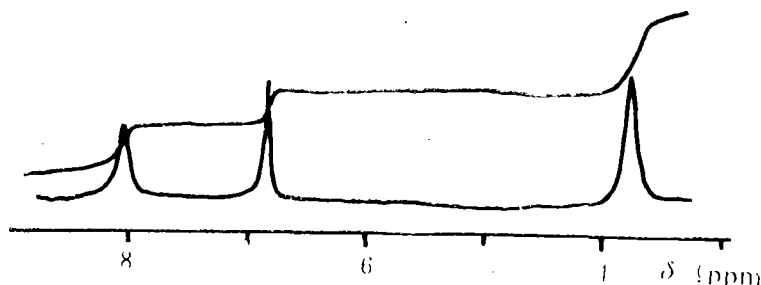
上述结果与合成实验是一致的, 在合成试验中我们发现在同样条件下, Sm 配合物合成已较困难, 而 Dy 则根本没有得到固体配合物, 这也说明 Ln^{3+} 与配体的相互作用是随原子序数递增而减弱的。

二. ^1H NMR

由于溶解度的限制, 配合物的 NMR 测定非常困难, 只有 L^1 配合物的 NMR 测定得出了结果, L^2 配合物的 NMR 尚无法测得。 L^1 配合物 ^1H NMR 中出现 3 个单峰, 证实配合物中只存在三种氢原子, 分别对应于亚胺碳上, 呋喃环上和乙基上的氢原子, 其强度比为 1:1:2, 与形成大环的设想一致。其化学位移列于表 4, 典型图谱如图 2。

表 4 L^1 配合物 ^1H NMR 化学位移 (内标: TMS, 溶剂: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$)Table 4 ^1H NMR Chemical Shifts of L^1 Complexes(internal standard: TMS, solvent: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$)

complex	chemical shift (ppm)		
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{N} \end{array}$	furan	ethyl
$\text{LaL}^1(\text{NO}_3)_3$	8.13	6.92	3.88
$\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_3$	8.07	6.89	3.80
$\text{PrL}^1(\text{NO}_3)_3$	8.10	6.95	3.75
$\text{NdL}^1(\text{NO}_3)_3$	8.10	6.92	3.81
$\text{SmL}^1(\text{NO}_3)_3$	8.05	6.90	3.80

图 2 $\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_3$ 和 ^1H NMR 谱Fig. 2 ^1H NMR Spectra of $\text{CeL}^1(\text{NO}_3)_3$

三. 模板效应

不同摩尔比的 DFF 与乙二胺在甲醇或乙醇中不加模板盐直接反应时都只生成黑色油状物。加入 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$) 后, 在 2:2:1 的摩尔比条件下反应即生成浅色粉末配合物, 产率很高。DFF 与邻苯二胺反应, 不加模板盐时只得到组成不定的黑色固体, 加入模板盐时反应即生成红色配合物。

实验发现, $\text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, Sm^{3+} 是合成大环 L^1 、 L^2 的有效模板, 而 Dy^{3+} 及第一过渡系金属盐则不能作为合成 L^1 、 L^2 的模板盐。文献报道^[3] K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 是合成 L^2 的有效模板而 Mg^{2+} 不是。对比上述离子的离子半径 ($\text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ 、 Sm^{3+} 为 0.964~1.034 Å, K^+ 1.33 Å, Ca^{2+} 0.99 Å, Sr^{2+} 1.12 Å, Ba^{2+} 1.34 Å, Pb^{2+} 1.20 Å, Dy^{3+} 0.90 Å, Mg^{2+} 0.66 Å, $\text{Mn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 为 0.60~0.80 Å) 我们发现, 有效模板的半径要大于 0.90 Å, 这表明离子半径在模板效应中是重要因素。

三价 Ln^{3+} 的价电子构型是 $4f^n 5s^2 5p^0$, 其晶体场较弱且只有弱的定向效应, 这与 I A、II A 元素离子相似, Pb^{2+} 亦相近, 而第一过渡系则相反, 这说明模板的价电子构型也与模板效应有关。

结 论

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$) 是合成大环 L^1 、 L^2 的有效模板盐, 通过反应可形成大环配合物。

参 考 文 献

- [1] Nelson, S. M., *Pure and Appl. Chem.*, 52, 2461 (1980); Nelson, S. M., *Inorg. Chim. Acta*, 62, 39 (1982); Abid, K. K., Fenton, D. E., *ibid*, 95, 119 (1984); Radecka-Paryzek, W., *ibid*, 52, 261 (1981); *ibid*, 93, L43 (1984); Abid, K. K., Fenton, D. E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 351 (1984).
- [2] Drew, M. G. B., Esho, F. S., Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1653 (1983).
- [3] Nelson, S. M., Esho, F. S., Drew, M. G. B., *ibid*, 1857 (1983).
- [4] Fenton, D. E., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 95, 187 (1984).
- [5] Buckner-Dirks, J. D. J., et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 774 (1979).
- [6] Eichhorn, G. L., *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, London (1973).
- [7] Reuben, J., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. Gschneader Jr., K. A., and Eyring, L., Vol. 4, P515-552, North-Holland (1979).
- [8] Wendlandt, W. W., *Anal. Chim. Acta*, 15, 435 (1956).
- [9] Haworth, W. N., Jones, W. G. M., *J. Chem. Soc. Trans.*, 667 (1944).
- [10] Cory, E. J., Suggs, J. W., *Tetrahedron Lett.*, 31 2649 (1975).
- [11] Cooper, W. F., Nuttall, W. H., *J. Chem. Soc. Trans.*, 101, 1074

(1912) .

[12] 武汉大学, 稀土元素分析化学, 科学出版社 (1982) .

[13] Curtis, N. F. , Curtis, Y. M. , *Inorg. Chem.* , 4, 804 (1965) .

[14] Lever, A. B. P. , Manlovari, E. , Ramasway, B. S. , *Can. J. Chem.* , 49, 1957 (1971) .

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH COMPLEXES WITH SCHIFF BASE LIGANDS

Zang Yan Wang Defen Wang Guoxiong Zeng Cheng

(*Institute of Coordination Chemistry, Nanjing University*)

Template reactions have played an important role in the synthesis of macrocyclic ligands and complexes. Commonly, main group or transition metal ions are used as templates. There have been, however, few reports of the use of lanthanides as templating reagents. In this paper, we obtain a new series of macrocyclic complexes from 2,5-diformylfuran (DFF) and diamines by template method using lanthanides as templating reagents. The products are characterized by IR, ^1H NMR, etc.

Keywords macrocyclic Schiff base complex template reaction rare-earth complex