

2,2,4,13,13,15,一六甲基—1,5,12,16— 四氮杂环二十二烷—N',N'''—二乙酸及其 镧系配合物的合成和表征

陈礼勤 徐济德 倪诗圣

(安徽大学化学系, 合肥 230029)

本文合成了题头所示大环配体, 并制备了它的十四种镧系元素 (La~Lu, Pm 除外) 固体配合物。用元素分析, DTA-TG, 红外光谱以及电导测定等手段研究了这些化合物的组成和性质。基于这些分析结果可建议配合物化学式为 $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词: N-取代四氮杂大环 希土配合物

前 言

氮杂大环可以作为研究生物体系的模型化合物而引起人们的广泛兴趣。带电离官能团的取代氮杂大环具备以下特点而成为近年来大环化合物研究中最活跃的领域之一^(1~3): ①由于电离基团的酸效应所产生的对 pH 敏感的配位选择性; ②相对刚性的大环与相对柔性的取代基结合的结果使得这些配体具有特殊的热力学和动力学性质, 从而有实际应用前景。

到目前为止, 人们对全 N-取代氮杂大环及其配合物已作了一些研究, 而对部分 N-取代氮杂大环研究得还很少。由于全取代 N-官能团化大环配体具有数目众多的给体原子, 这些配体的配位行为是相当复杂的。Kaden 等^(2,3)曾报道过两种四氮杂大环四乙酸配体的铜和镍双核配合物, 它们具有比较复杂的结构。从研究这类大环配位性能的观点来看, 部分取代的 N-官能团化大环有较少的给体原子, 故其配位行为较简单。而且, 改变大环上 N-取代的电离官能团的数目还可以进一步开发具有良好选择性的优良配体, 为此我们曾合成, 研究了一系列部分取代的 N-乙酸四氮杂大环及其配合物^(4~8)。本文报道一个新的大环配体 C-meso-2, 2, 4, 13, 13, 15-六甲基-1, 5, 12, 16, 一四氮杂环二十二烷-N',N'''-二乙酸(H_2L)及其镧系配合物的合成和表征。

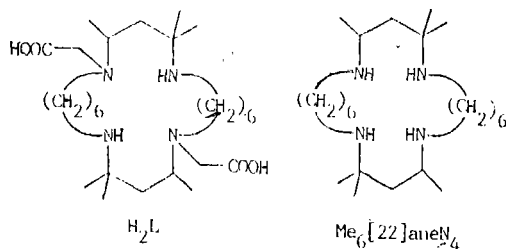


图1 大环配体的结构式

Fig.1 Structural formulas for
macrocyclic ligands

本文于1988年5月18日收到。

中国科学技术大学开放实验室资助项目, 第二十五届国际配位化学会议展讲论文。

实 验

1. 试剂

水合希土硝酸盐由 99.99% 以上的单一希土氧化物溶于分析纯硝酸中, 浓缩结晶制得。其他试剂均为分析纯。2, 2, 4, 13, 13, 15-六甲基-1, 5, 12, 16-四氮杂环二十二烷 (简称为 $\text{Me}_6[22] \text{aneN}_4$) 按文献[9]合成, 并经元素分析、红外光谱证实。

2. 仪器及测试方法

碳、氢、氮含量用 PERKIN-ELMER 元素分析仪测定。配合物中希土含量用 EDTA 滴定。红外光谱用 NICOLET 170SX 型红外光谱仪, KBr 压片。核磁共振谱用 JEOL FX-90Q 核磁共振仪, D_2O 作溶剂。电导用国产 DDS-11A 电导率仪测定, 用重量法测溶解度。差热重谱用北京 PCT-1 型差热天平测定。

3. 配体的合成

(1) $\text{H}_2\text{L} \cdot 4\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在冷却和搅拌条件下, 向 21.0g (0.15mol) 溴乙酸的 100ml 甲醇溶液中逐滴加入含 10.5g KOH (82%, 0.15mol) 的 200ml 甲醇溶液, 然后加入 20g (0.05mol) C-meso- $\text{Me}_6[22]\text{aneN}_4$ 在 300ml 甲醇中的溶液和 16g (0.15mol) 无水 Na_2CO_3 , 在搅拌下加热回流 18 小时。冷却, 过滤。滤液浓缩到 100ml, 倒入 300ml 水中, 蒸发浓缩到 200ml。冷却后有大量白色固体析出, 过滤。将该固体溶于稀盐酸, 浓缩得无色晶体, 用水重结晶得 26.5g 产物。产率 73%。元素分析见表 1。IR: 2600-2900(NH_2^+ 内组频谱带), 1738(COOH), 3400(O-H)。 ^1H NMR: 1.35(18H, 6 CH_3), 1.42(16H, 2N-C-(CH_2) $_4$ -C-N), 2.30(4H, 2C- CH_2 -C), 3.13(10H, 4N- CH_2 , 2N-CH), 3.93(4H, 2 CH_2COOH)。

(2) $\text{H}_2\text{L} \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 16g $\text{H}_2\text{L} \cdot 4\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于浓 NaNO_3 溶液, 然后加入少量 HNO_3 , 结晶得无色晶体 10.5g, 产率 74%。元素分析见表 1。IR: 2600-2900(NH_2^+ 内组频谱带), 1746(COOH), 1384(NO_3^-), 3400(O-H)。

4. 配合物的制备

245mg (0.3mmol) $\text{H}_2\text{L} \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与等摩尔 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15ml 水中, 用稀 NaOH 调节 pH $\approx$ 5, 过滤。滤液回流 2 小时, 固体产物慢慢析出。冷却, 滤出固体, 用蒸馏水洗涤, 空气中干燥, 恒重, 供元素分析及物性测试。

结果和讨论

六甲基四氮杂大环是一类受到广泛注意的 Curtis 大环^(9,10)。通过六甲基四氮杂环二十二烷与溴乙酸在甲醇中的烷基化反应, 本文合成了一个部分 N-取代的四氮杂大环二乙酸, 没有全取代产物生成。根据我们对 C-meso-六甲基四氮杂环十四烷-N', N''-二乙酸的结构研究⁽⁴⁾ 可以认为由于与 N 原子相邻 C 原子上甲基的空间位阻使得所得的 N-取代产物主要是采取相当对称的构型。如图 1 所示。这个具有两个电离基团的配体 H_2L 原则上由于存在手性的取代 N 中心以及 NH 中 H 的位置不同会具有图 2 所示的几种构型。

配体 H_2L 与希土离子反应形成 1:1 型配合物, 改变配体: 金属比, 没有制得其他形式的配合物。Ito 等^(9,10) 在甲醇中制备了 $\text{Me}_6[22] \text{aneN}_4$ 的过渡金属配合物, 研究表明这些配合物是由甲氧基作为桥基的双核配合物, 这主要是因为环的穴径较大以及二十二元环相对具有较大柔性的原因。基于同样的原因, 这个具有六个给体原子的大环配体 H_2L 与过渡金属也可

形成以羧基或氯离子为桥基的双核配合物。 希土离子具有较大的半径和较高的配位数，能提供足够的配位空间以形成 1: 1 型配合物。

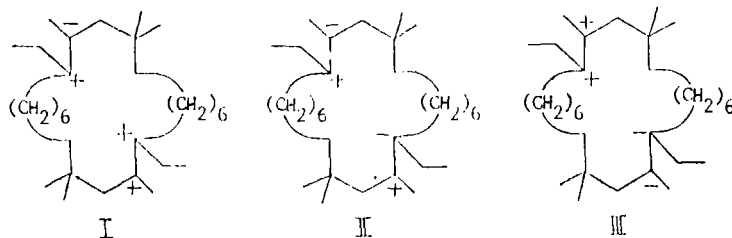


图 2 配体 H_2L 构型

Fig.2 Configuration of ligand H_2L

(+ indicates that the substituent is above the plane of the flattened macrocycle.

— indicates that it is below.)

1. 配合物的元素分析

十四种固体配合物的元素分析与推定组成列于表 1。配合物在空气中稳定。

表 1 配体及配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis for Ligands and Complexes

compound	color	C%		H%		N%		M%		yield%
		calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	
$H_2L \cdot 4HCl \cdot 4H_2O$	colorless	46.02	45.81	9.38	9.69	7.67	7.73			73
$H_2L \cdot 4HNO_3 \cdot 3H_2O$	colorless	41.06	40.78	8.12	7.92	13.69	13.86			74
$La(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$	white	36.60	36.65	7.13	6.98	10.67	10.61	15.12	14.85	68
$Ce(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	white	37.66	37.41	6.99	6.55	10.98	10.81	15.69	15.42	72
$Pr(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	yellow-green	37.63	37.69	6.99	6.75	10.97	10.81	15.77	15.56	65
$Nd(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	pale purple	36.75	36.58	7.05	7.16	10.72	10.50	15.76	15.63	60
$Sm(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$	white	36.15	36.04	7.04	7.18	10.54	10.34	16.17	15.94	71
$Eu(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$	white	37.54	37.69	6.86	6.69	10.95	10.74	16.96	16.73	55
$Gd(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	white	36.23	35.94	6.95	6.72	10.57	10.25	16.94	16.90	60
$Tb(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	pale green	36.17	35.97	6.94	6.98	10.55	10.34	17.09	16.80	75
$Dy(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$	white	35.68	35.34	6.95	6.76	10.41	10.10	17.24	17.32	62
$Ho(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	pink	35.25	35.10	6.98	6.75	10.28	10.43	17.28	17.05	74
$Er(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$	pink	36.90	36.74	6.75	6.56	10.76	10.53	18.36	18.13	78
$Tm(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$	white	36.84	36.63	6.61	6.50	10.54	10.37	18.50	18.85	62
$Yb(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$	white	36.68	36.70	6.71	6.49	10.70	10.71	18.87	18.64	58
$Lu(H_2L)(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$	white	36.59	36.35	6.69	6.56	10.67	10.41	19.04	18.82	65

* 研究结果将另文报导

2. 配合物的摩尔电导

配合物易溶于水、甲醇、二甲亚砜、氯仿和硝基甲烷。在水中的摩尔电导值为 340–380, 介于 1: 2 与 1: 3 型电解质之间。在非水溶剂中不电离。

3. 配体及配合物的热稳定性

TG-DTA 结果表明配合物中金属: 配体比为 1: 1, 配合物中结晶水含量与由元素分析推定结果一致。

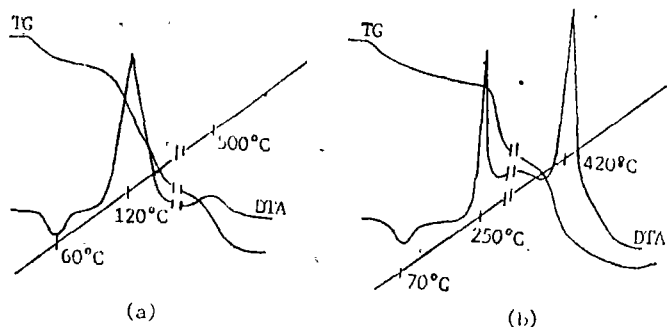


图3 TG-DTA 曲线

Fig.3 Curve of TG-DTA

(a) = $\text{H}_2\text{L} \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) = $\text{Ce}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

配体 (图 3 (a)) 在 60℃ 失结晶水, 在 120℃ 快速分解, 在 500℃ 氧化完全。

配合物的 TG-DTA 曲线相似。铈配合物 (图 3 (b)) 在 70℃ 失结晶水, 在 250℃ 快速分解, 在 420℃ 配合物分解产物快速氧化分解。与铈配合物相比, 其他配合物 TG-DTA 曲线只是峰的相对强度有变化, 可作类似解释。配合物分解温度较配体低, 说明形成配合物后整个分子的热稳定性增加。

4. 配合物的红外光谱

十四种配合物红外光谱图十分相似, 说明这些稀土配合物具有相似的结构。

形成配合物后, 配体在 1746cm^{-1} 的羧基 (COOH) 吸收峰消失, 而在 $1605\sim 1618\text{cm}^{-1}$ 出现羧基 (COO^-) 吸收峰, 表明羧基已配位 ($\text{COO}^- \cdots \cdots \text{M}^{3+}$)。配合物在 $2600\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 的 NH_2^+ 内组频谱带以及 $1385, 1030, 815, 730\text{cm}^{-1}$ 硝酸根的特征吸收表明配合物中配体的仲胺氮仍以铵盐形式存在, 硝酸根一部分已配位, 另一部分作为配体铵盐的对阴离子。 3400cm^{-1} 附近 O-H 伸缩振动证明配合物含水, 与上述测试结论吻合。

新型大环配体 H_2L 与稀土离子形成稳定的固体配合物, 它们的组成为 $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2.5\sim 4.5$)。根据配体及配合物的红外光谱, 化学分析和热分析结果笔者初步认为形成配合物后配体的二个仲胺氮原子仍以铵盐形式存在, 稀土离子由二个大环胺氮原子, 二个大环侧链羧基和一个硝酸根配位。所得化学式中结晶水的数目是由元素分析和热重测定推定的, 不排除其中包含配位水的可能性。

参 考 文 献

- (1) Hafliger, H., Kaden, A., *Helv. Chim. Acta.*, **62**, 683(1979).
- (2) Riesen, A., Zehnder, M., Kaden, A., *Helv. Chim. Acta.*, **69**, 2074(1986).
- (3) Riesen, A., Zehnder, M., Kaden, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1336(1985).

- (4) Xu Jide, Ni Shisheng, Lin Yujuan, *Inorg. Chim. Acta.*, **111**, 61(1986).
- (5) Xu Jide, Ni Shisheng, Lin Yujuan, *Inorg. Chem.*, **27**, 4561(1988).
- (6) Chen Liqin, Ni Shisheng, Xu Jide, XXV ICCS, Nanjing, 1987, Book of Abstracts, C2-437.
- (7) Chen Liqin, Ni Shisheng, Xu Jide, *ibid.*, C3-594.
- (8) Ni Shisheng, Xu Jide, Seventeenth Rare Earth Research Conference, Canada, 1986, D(II) 13,14.
- (9) Hay, R.W., Pujari, M.P., *Inorg. Chim. Acta.*, **99**, 75(1985).
- (10) Yamashita, M., Ito, H., Ito, T., *Inorg. Chem.*, **22**, 2101(1983).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2,2,4,13, 13,15-HEXAMETHYL-1,5,12,16-TETRAAZA- CYCLODOCOSANE-N',N'''-DIACETIC ACID AND ITS LANTHANIDE COMPLEXES

Chen Liqin Xu Jide Ni Shisheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Heifei 230029)

The synthesis and characterization of a new partially N-alkalated tetraazamacrocyclic ligand 2,2,4,13,13,15-hexamethyl-1,5,12,16-tetraazacyclodocosane-N',N'''-diacetic acids (H_2L) are reported. The 14 lanthanide (La through Lu, Pm excluded) complexes with this ligand have been prepared in water solution by the interaction of H_2L with the rare earth nitrates. All these complexes in microcrystalline powder have constant stoichiometry $Ln(H_2L)(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, irrespective of the metal to ligand ratio used in the preparation. These compounds are characterized by elemental analysis, thermoanalysis, conductivity measurements and IR spectra.

Keywords: N-substituted tetraazamacrocyclic rare-earth complexes