溶液中 N-乙酸基取代氮氧杂大环及其配合物稳定性研究

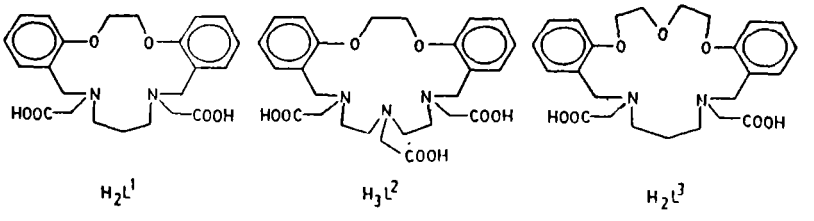
姚天明* 倪诗圣 徐济德

(安徽大学化学系,合肥 230039)

用 pH 电位滴定法在 25℃, 0.5mol·L^{-1} KNO_3 水溶液中测定了三种大环化合物: H_2L^1(1,12-二氮杂-3,4:9,10-二苯并-5,8-二氧杂环十五烷-N,N′-二乙酸); H_3L^2(1,12,15-三氮杂-3,4:9,10-二苯并-5,8-二氧杂环十七烷-N,N′,N″-三乙酸)和 H_2L^3(1,15-二氮杂-3,4:12,13-二苯并-5,8,11-三氧杂环十八烷-N,N′-二乙酸)的逐级质子化常数. 又测定了它们与 Cu^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}配合物的稳定常数, 以及 H_2L^3 与镧系金属 La^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+}、Eu^{3+}、Sm^{3+}、Gd^{3+}、Dy^{3+}、Yb^{3+}配合物的稳定常数. 讨论了三种大环化合物质子化的一般顺序及其与各种离子配位时稳定性选择规律. 说明了影响配位稳定性的有关因素.

关键词: 氮氧杂大环 配合物 稳定常数 希土元素

近年来 N-电离官能团取代氮氧杂大环化合物受到人们注意[1]. 这类大环配体除了环的腔径及环上配位原子种类对不同离子具有配位选择性外, 电离官能团的酸碱效应也产生对 pH 敏感的配位选择性. 另外, 由于大环骨架的相对刚性和取代侧链的相对柔性, 刚柔相济的作用还起到提高配位能力, 改进配位选择性的效果. 文献[2,3]曾报道 K21DA、K22DA 等 N-乙酸基取代氮氧杂大环与过渡及镧系金属配合物的稳定常数, 发现它们对镧系离子有明显的配位选择性. 徐济德、倪诗圣等[4]合成并表征了带有苯环的另一类 N-乙酸基取代氮氧杂大环: H_2L^1、H_3L^2 和 H_2L^3(图 1)及其与碱金属、碱土金属和过渡金属的配合物. Adam 等[5]报道了 H_2L^1 和 H_3L^2 与过渡金属离子配合物的稳定常数, 但其希土配合物的稳定常数尚未见报道.



H_2L^1 H_3L^2 H_2L^3

图 1 大环化合物的化学结构

Fig.1 Chemical structure of macrocyclic compounds

本文用 pH 电位滴定法测定了 H_2L^1、H_3L^2 和 H_2L^3 的逐级质子化常数及其与 Cu^{2+}、Ni^{2+} 和 Pb^{2+}配合物的稳定常数, 同时还测定了 H_2L^3 与希土: La^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、

本文于1991年9月7日收到.

* 现在南京大学配位化学研究所.

Gd^{3+}、Dy^{3+}和Yb^{3+}配合物的稳定常数，并对所得结果进行了讨论。

实 验 部 分

一.大环化合物的合成

本文按文献[4]方法合成大环化合物H_2L^1、H_3L^2和H_2L^3。所用试剂均为分析纯，溶剂按常规方法进行纯化。产物经重结晶、干燥后放入干燥器内保存。表1列出红外和元素分析结果。

表1 大环化合物红外与元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis and Infrared Data of Macrocyclic Compounds

compound	formula	C%		H%		N%		main infrared frequencies (cm^{-1})
		calc.	found	calc.	found	calc.	found	
H_2L^1	$Na_2L^1 \cdot 7H_2O$	46.15	46.50	6.73	6.41	4.68	4.49	1640(COO^-); 1449, 1498, 755(Ar)
H_3L^2	$H_3L^2 \cdot 2HBr \cdot H_2O$	44.91	45.08	5.36	5.66	6.04	5.74	2400(NH^+); 1734(COOH) 1636(COO^-); 1602, 764(Ar)
H_2L^3	$H_2L^3 \cdot 2HBr \cdot 3H_2O$	43.61	43.81	5.86	5.99	4.07	4.17	2623(NH^+); 1735(COOH); 1636(COO^-)

二.平衡常数测定

1.试剂与材料

大环化合物标准溶液：准确称取重结晶干燥后的大环化合物固体（溶剂合物）溶于二次蒸馏水中，配制成浓度在$7\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$左右的标准贮备液。

希土离子标准溶液：准确称取La_2O_3、Pr_2O_3、Nd_2O_3、Sm_2O_3、Eu_2O_3、Gd_2O_3、Dy_2O_3、Yb_2O_3(含量在99.9%)加稀硝酸使其溶解，在水浴上加热使硝酸挥发近干，用二次水定容。

氢氧化钾标准滴定液：称取优级纯氢氧化钾固体，用少许蒸馏水快速吹洗颗粒表面一次，转入烧开冷却后的二次蒸馏水中溶解，立即倒入密闭容器内保存，并滴入少许$Ba(NO_3)_2$以检验CO_3^{2-}。用标准邻苯二甲酸氢钾标定其浓度。

其余试剂均用分析纯按常规方法配制。

2.仪器设备

瑞士Metrohm 665 Dosimat数控定量加液器（精度0.001ml）。美国Orion数字式pH计(精度0.001pH)。美国Orion复合式pH玻璃电极。恒温循环水浴（控温精度0.1℃）。中国华北计算机公司太极超级微机（与VAX-Ⅱ兼容）。

3.pH电位滴定方法

大环配体标准溶液、离子强度支持剂、金属离子标准溶液准确定量加入带夹层的滴定池内，并用二次蒸馏水补足总体积100ml。夹层内通入恒温循环水使池内温度保持在25±0.1℃。池内通入氮气保护，同时进行慢而平稳的搅拌。标准氢氧化钾滴定剂由665 Dosimat控制定量加入，每次加入的体积随滴定过程的进行作适当调整以使各滴定点按pH值较均匀分布。当pH计读数变化不大于每分钟0.001pH时即认为达到平衡，读取pH值及相应的滴定剂

体积．测定大环配体逐级质子化常数时滴定范围为 pH2.00～12.00，取点约 100 个；测定配合物稳定常数时滴定范围为 pH2.00～7.50，取点约 30 个．所得滴定数据由改进的 BEST 程序[6]计算，得到平衡常数值．

结　果　与　讨　论

一.大环化合物的质子化常数

N-乙酸基取代氮氧杂大环化合物在水溶液内存在多级酸碱电离平衡．H_2L^1、H_3L^2 和 H_2L^3 分别是四元、六元和四元弱酸（碱）．在 25℃，0.5mol·$L^{-1}KNO_3$ 水溶液中三种大环化合物质子化常数的测定结果列于表 2 中，这些质子化常数均为三次平行试验的平均值．为了便于比较，表 2 中还同时列出 H_2L^1、H_3L^2 和 H_2L^3 的母环（即不带 N-取代基的大环）L^{I}、L^{II}和 L^{III}，以及具有类似结构的大环 DOTRA 质子化常数的文献值．

表 2　大环化合物质子化常数

Table 2　Protonation Constants of Macrocyclic Compounds

compound	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
H_2L^1	10.63	8.01	2.46	1.76		
H_3L^2	10.54	9.37	3.87	2.66	2.00	1.94
H_2L^3	10.46	8.05	2.57	2.49		
L^{I} *	9.69	7.63				
L^{II} *	9.47	8.27	2.35			
L^{III} *	10.20	7.39				
DOTRA *	12.8	7.55	3.65	2.1		

t=25℃, μ=0.5mol·L^{-1} KNO_3, in aqueous

mean of three determinations: C_L: (1) 1.00×10^{-5}mol·L^{-1} (2)1.50×10^{-5}mol·L^{-1} (3) 2.00×10^{-5}mol·L^{-1}

* values taken from ref. [7,8,9]

表 2 中实验结果表明：H_2L^1 和 H_2L^3 的逐级质子化常数分为两组，前两级明显高于后两级，而与对应母环的质子化常数相接近．由于叔胺的碱性比羧酸根($-CH_2COO^-$)的碱性强，有理由认为：前两级质子化常数对应环上氮原子的酸碱平衡．与其母环相比较，当仲胺再被带负电荷的乙酸基取代成为叔胺，碱性略有增强，因而 H_2L^1 和 H_2L^3 比对应母环 L^{I}和 L^{III}前两级质子化常数略大．H_2L^1 和 H_2L^3 分子结构上的差别仅在于醚氧链的不同，这些醚氧链远离叔氮原子，对氮原子上结合质子的能力影响甚小，导致 H_2L^1 和 H_2L^3 的质子化常数相接近．

从表中还可看出：H_3L^2 的前两级质子化常数明显高于其后各级，同样它们对应于叔胺上加质子过程．由于电荷的排斥作用，这两个质子将首先加到 1 位和 12 位上．在这之后中间 15 位的叔氮原子同时受到两边的电荷作用，结合质子的能力已大为减弱．Sherry 等[9]对 DOTRA 的研究表明结合第三个质子的不是叔氮原子，而是接在其上的羧酸根．我们认为：相同的情况也将出现在 H_3L^2 加质子过程中．H_3L^2 继续结合质子的步骤，有待进一步研究．

二.大环与铜镍铅配合物的稳定常数

大环化合物 H_2L^1、H_3L^2 和 H_2L^3 作为配体分别具有 6 个、8 个和 7 个可供配位的给体原子．程序运行结果表明：输入 1∶1（M∶L）的配合物模型得到最佳的拟合效果．滴定在 pH 小于 7.50 范围内进行，此时忽略金属离子的水解及 M(OH)L 的生成．一般情况下，环上叔氮

原子及羧酸根侧链均参与配位. 而对于 H_3L^2, 文献[4]报道在晶体配合物中, 中间15位氮原子上所接的羧酸根不参与配位, 故此在溶液中也应考虑到有MLH型配合物生成. 表3列出了三种大环与 Cu^{2+}、Ni^{2+}和 Pb^{2+}配合物稳定常数的实验结果.

表3 大环与铜镍铅配合物的稳定常数($\lg K$)

Table 3 Stability Constants of Complexes of Macrocycles with Cu, Ni and Pb ($\lg K$)

metal ions	H_2L^1	H_3L^2		H_2L^3
	(ML)	(ML)	(MLH)	(ML)
Cu^{2+}	14.93 (14.9)*	–	–	17.67
Ni^{2+}	10.18 (9.9)*	16.28 (>15)*	19.90	9.47
Pb^{2+}	9.06	15.31	19.30	8.39

t=25℃, μ=0.5mol·L^{-1} KNO_3, in aqueous

mean of two determinations:(1)C_M / C_L:1 / 1, (2)C_M / C_L:0.75 / 1

—complex precipitated in titration process

* values taken from ref. [5]

表3中: H_3L^2 配合物的稳定常数值明显高于相应的 H_2L^1 和 H_2L^3 配合物. 它与铜形成极稳定的配合物而在滴定过程中即沉淀出来. 对于同一种金属离子, H_2L^1 和 H_2L^3 配合物的稳定常数相接近. 从分子结构上看: H_2L^1 与 H_2L^3 的区别仅在于醚氧链的不同, H_2L^1 和 H_3L^2 的区别仅在于多胺链的不同. 结构和配位稳定性相对照说明: 环上醚氧链部分对配位稳定性的贡献较小. 对配位稳定性影响较大的是环上多胺链部分: 叔氮原子和与其相连的乙酸根. 多胺链越长, 给体原子越多, 大环与离子间形成配位键的数目越多, 体系的内能降低, 配合物也就越稳定. 我们的结论与文献[4]相一致.

Lindoy 等曾对标题大环的母环与 Ni^{2+}、Cu^{2+}等的配位稳定常数作过测定. 其结果总结于表4之中. 与表3相比较, 很明显, 当在氮原子上引入可电离的乙酸取代基, 除了增加了给体原子数目之外, 刚柔相济的作用, 也增加了配合物的稳定性.

表4 大环配合物稳定常数(文献值 $\lg K$)

Table 4 Stability Constants of Complexes of Macrocycles

(Values Taken from Ref. [5,8], $\lg K$)

metal ions	L^{I}	L^{II}	L^{III}
Cu^{2+}	7.2	14.4	
Ni^{2+}	5.4	10.0	4.77

H_2L^1、H_3L^2 和 H_2L^3 对各种金属离子的配位选择性规律均为: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+}$.

三.大环与镧系金属配合物稳定常数

表5列出了 H_2L^3 与八种镧系离子的配位稳定常数实验值, 同时也列出了其他相关配体与这些离子配位稳定常数的文献值.

表 5　大环与镧系离子配合物稳定常数(lg*K*)

Table 5　Stability Constants of Complexes of Macrocycles with Lanthanide ions (lg*K*)

ions	redii / nm	H_2L^3	K22DA*	TETA*	EDTA*
La^{3+}	0.1160	3.39	12.21		15.46
Pr^{3+}	0.1126	4.91	12.22		16.36
Nd^{3+}	0.1109	5.11	12.21	14.51	16.56
Sm^{3+}	0.1079	5.46	12.12	14.97	17.10
Eu^{3+}	0.1066	5.71	12.02	15.46	17.32
Gd^{3+}	0.1053	5.55	11.93	15.57	17.35
Dy^{3+}	0.1027	5.83	11.57		18.28
Yb^{3+}	0.0985	6.95	10.90	16.55	19.48

t = 25℃, μ = 0.5mol · $L^{-1}KNO_3$, in aqueous

mean of two determinations:(1)C_M / C_L:1 / 1, (2)C_M / C_L:0.75 / 1

* values taken from ref. [2,3,10]

实验表明，H_2L^3 与镧系离子的配合物稳定性远远低于 K22DA 和 TETA 相应的配合物．这可能与 H_2L^3 配体相对来说存在不利的结构和空间因素有关．首先，H_2L^3 的大环骨架上带有苯环，苯环的撤电子作用 (electron-withdrawing effect) 将导致环上配位原子（如氧原子）的"碱性"降低．同时苯环的存在，使大环的刚性增加，折叠和翻转变得困难，环的内径减小而位阻增大，这些都可能导致 H_2L^3 的配合物稳定性降低．从问题的另一方面来看：TETA 等配体对镧系离子有很强的配位能力，是因为在其配合物中，四氮大环框架迫使四个氮原子和四个 N-取代乙酸基形成一种近似球形的排布，而对于 H_2L^3 则不能形成这样有利的空间排布．

H_2L^3 对镧系离子的配位选择性规律是：随镧系离子半径减小，原子序数增加．配位稳定性增加，亦即对重希土的配位能力大于对轻希土．这和四氮杂 N-乙酸取代的大环 TETA 以及非环螯合剂 EDTA 对镧系离子的配位选择性相同，而与 18-冠-6 及 K22DA 等相反．我们认为：H_2L^3 与希土离子的配位，主要和环上氮原子以及羧酸根侧链相配位，而环上的氧原子由于苯环的影响其配位能力已大大减弱．因为金属离子并非完全镶嵌在环的中央．环的腔径对希土离子半径的选择性不明显．

与表 3 相比较：H_2L^3 对过渡金属和重金属的配位稳定性远高于镧系金属．据此我们可以期望 H_2L^3 作为选择性试剂，将镧系离子与过渡金属离子进行分离．

参 考 文 献

[1]Hancock, R.D., Bhavan, R. et al., *Inorg. Chem.*, **28**, 187(1989).

[2]Chang, C.A., Ochaya, V.O., *Inorg. Chem.*, **35**, 355(1986).

[3]Chang, C.A., Rowland, M.E., *Inorg. Chem.*, **22**, 3866(1983).

[4]Xu Jide, Ni Shisheng et al., *Inorg. Chim. Acta*, **171**, 239(1990).

[5]Adam, K.R., Lindoy, L.F. et al., *J. Coord. Chem.*, **19**, 189(1988).

[6]Motekaitis, R.J., Martell, A.E., *Can. J. Chem.*, **60**, 2403(1982).

[7]Anderegg, G., Ekstrom, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2670(1980).

[8]Adam, K.R., Leong, A.J. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4645(1983).

[9]Cortes, S., Sherry, A.D. et al., *Inorg. Chem.*, **29**, 5(1990).

[10]Loncin, M.F., Desreux, J.F. et al., *Inorg. Chem.*, **25**, 2646(1986).

STUDY OF N-FUNCTIONATIZED OXYGEN-NITROGEN DONOR MACROCYCLES AND THE STABILITY OF THEIR COMPLEXES IN SOLUTION

Yao Tianming Ni Shisheng Xu Jide

(*Department of Chemistry, Anhui University, Hefei* 230039)

The protonation constants of three macrocycles: 1,12-diaza- 3,4:9,10- dibenzo- 5,8-dioxacyclopentadecane-N,N′-diacetic acid (H_2L^1); 1,12,15-triaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dioxacycloheptadecane-N,N′,N″ -triacetic acid (H_3L^2) and 1,15- diaza -3,4:12,13-dibenzo-5,8,11- trioxacyclooctadecane -N,N′- diacetic acid (H_2L^3) were determined by potentiometric titrations. The stability constants of the complexes of H_2L^1, H_3L^2, H_2L^3 with Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} and the complexes of H_2L^{3+} with La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+} were determined by the same method. A FORTRAN program BEST was revised for computation of all the constants from potentiometric titration data. The general process of protonation of donor atoms for the three ligands were discussed. The complexation selectivity rules of these ligands with metalions were documented and the factors affecting the stability of these complexes were proposed based on the experiment results.

Keywords: **macrocycle** **complex** **stability constant** **rare earth element**