

⑦ 386-389

第4期
1997年12月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 4
Dec., 1997(十)-12-乙基-1,4,7,10-四氧杂-13-氮杂环十五烷与
镧系硝酸盐、硫氰酸盐配合物的合成表征和 CD 谱

张智勇 朱文祥* 赵冬

0614.33

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

高松✓

(北京大学化学与分子科学学院, 北京 100871)

合成了共 15 个未见文献报道的二价镧系离子与手性氮杂冠醚(十)-12-乙基-1,4,7,10-四氧杂-13-氮杂环十五烷(以下以 L(+) 表示)的配合物 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$); $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd-Er}, \text{Yb}$)。对所合成配合物进行了元素分析、电子、红外、可见吸收光谱、比旋光度和圆二色谱(CD 谱)的测试,并对配合物的有关物理化学性质进行了讨论。

关键词:

镧系配合物

手性氮杂冠醚

圆二色谱

1976 年以来出现了不少双氮杂冠醚配合物的报道^[1-4],而单氮杂冠醚镧系离子配合物直到 1991 年才见报道^[5],至今这方面的工作仍然很少。若于配体中引入不对称原子,则镧系离子手性氮杂冠醚配合物便具有独特的手性光谱学性质。镧系配合物的手性光谱对配合物电子能态结构,配体几何构型及配合物与环境之间的相互作用极其敏感,故镧系手性冠醚配合物可作为手性光谱探针,用于镧系配合物的结构研究^[3]。本工作合成了两个系列未见报道的镧系离子与手性单氮杂冠醚(十)-12-乙基-1,4,7,10-四氧杂-13-氮杂环十五烷的配合物,对其组成、性质及结构进行了表征,并研究了 Pr-配合物的 CD 谱。

1 实验部分

1.1 试剂

镧系氧化物纯度 $> 99.95\%$ 。 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 由相应氧化物溶于 1:1 硝酸制得。镧系硫氰酸盐按文献^[6]方法制备,金属离子用 EDTA 配位滴定法测定。所用溶剂均为分析纯试剂,使用前经标准方法提纯。

1.2 配体及配合物的合成

配体 $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N})$ 按文献^[7]方法合成。元素分析测定值(计算值%) C, 57.73(58.27); H, 10.38(10.19); N, 5.55(5.66)。

镧系硝酸盐配合物的合成:将 0.5 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 溶于 5 ml

收稿日期:1996-11-18。收修改稿日期:1997-07-11。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:张智勇,男,28岁,博士,研究方向:稀土配位化学。

丙酮,加入 2 ml 原甲酸三乙酯,回流 5 小时;称取等摩尔配体,溶于 5 ml 丙酮,50℃ 搅拌下,将配体溶液逐滴加入镧系硝酸盐溶液中,立即出现沉淀,50℃ 下搅拌 2 小时,抽滤,用丙酮洗涤产物三次,真空干燥,产率约 70%。

镧系硫氰酸盐的配合物用类似方法合成,溶剂用乙酸乙酯,产率 70-80%,且从 La 到 Yb 有产率递减的趋势,但减小幅度不大。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成和性质

配合物的 C, H, N 含量用 PE-1106 型元素分析仪测定,结果见表 1。由分析结果推测配合物的组成分别为 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 和 $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}-\text{Er}, \text{Yb}$)。用 DDS-11 型电导率仪测定了配合物在 20℃、浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇溶液中的摩尔电导值(表 1)。

表 1 配合物的元素分析(%)和摩尔电导值(括号内为计算值)
Table 1 Elementary Analysis and Conductance Data for the Complexes

complexes	C(%)	H(%)	N(%)	M(%)	$\Lambda_m/S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	24.89(24.42)	4.26(4.61)	9.51(9.49)	23.28(23.53)	19.2
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	24.80(24.36)	4.40(4.60)	9.42(9.47)	23.78(23.69)	15.1
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.01(24.43)	4.20(4.59)	9.46(9.46)	24.29(23.79)	18.2
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	24.12(24.20)	4.36(4.57)	9.35(9.41)	24.46(24.21)	19.3
$\text{La}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.14(31.14)	4.39(4.70)	9.42(9.68)	24.28(24.01)	9.9
$\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.41(31.04)	4.48(4.69)	8.97(9.65)	24.52(24.27)	9.9
$\text{Nd}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.06(30.85)	4.40(4.66)	9.44(9.60)	24.61(24.71)	11.3
$\text{Sm}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.36(30.54)	4.03(4.61)	9.46(9.50)	25.09(25.49)	11.6
$\text{Eu}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	30.83(30.46)	4.10(4.60)	9.70(9.47)	25.27(25.69)	9.8
$\text{Gd}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	30.66(30.19)	4.20(4.56)	9.76(9.39)	26.11(26.36)	11.2
$\text{Tb}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	30.59(30.19)	4.21(4.55)	9.48(9.36)	26.35(26.55)	10.6
$\text{Dy}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	29.49(29.92)	4.15(4.52)	9.60(9.31)	27.10(26.99)	11.2
$\text{Ho}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	29.43(29.80)	4.24(4.50)	9.38(9.27)	27.43(27.28)	9.9
$\text{Er}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	29.03(29.69)	4.20(4.48)	9.00(9.23)	27.83(27.57)	12.8
$\text{Yb}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$	29.26(29.41)	4.05(4.44)	8.96(9.15)	28.28(28.24)	14.6

结果表明,两个系列配合物在甲醇中均为非电解质。配合物可长期保存在盛有 P_2O_5 的干燥器中。采用镧系硝酸盐时,即使改变溶剂及操作条件也未能制得 Nd 以后的配合物。

2.2 红外光谱

用 Nicolet FT-IR 170SX 型富里叶变换红外光谱仪,以 KBr 压片,测定了配合物在 4000-400 cm^{-1} 范围内的红外光谱。相同系列的配合物红外光谱相似。自由冠醚的 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 振动吸收峰 1127 cm^{-1} 在硝酸盐配合物中红移到 $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$,在硫氰酸盐配合物中红移到 1070 cm^{-1} ,配体的 $\nu_{\text{N-H}}$ 伸缩振动峰 3321 cm^{-1} 在硝酸盐配合物中红移到 $\sim 3310 \text{ cm}^{-1}$,在硫氰酸盐配合物中红移到 3280 cm^{-1} ,这是配体中醚 O 和 N 原子参与配位的证明。硝酸盐配合物中 1500-700 cm^{-1} 之间出现了配位型 $\text{NO}_3^- (\text{C}_{2v})$ 的 6 种振动模式特征吸收峰,且在 1700-1800 cm^{-1} 处出现间距为 $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ 的两个清晰的弱吸收峰,说明 NO_3^- 是双齿配位的^[8]。硫氰酸盐配合物中,2040-2070 cm^{-1} 范围内都有很强的吸收峰,这是氮配位的 SCN^- 的吸收峰。在 2100 cm^{-1} 处未见游离的 SCN^- 吸收峰,即分子中没有未配位的 SCN^- 存在,这与电导的测量结果相符。比较

$\nu_{\text{C-O}}$ 和 $\nu_{\text{N-H}}$ 红移的幅度还可看出,冠醚的配位作用在硫氰酸盐配合物中比在硝酸盐配合物中大。这与 NO_3^- 的配位能力比 SCN^- 大有关。此外,两组配合物中 $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰表明配合物中存在结晶水。

2.3 比旋光度和圆二色谱测定

用 Perkin-Elmer-241MC 旋光光度计测定了配体及配合物的比旋光度,结果表明所有配合物都是右旋的,同配体相比比旋光度略有下降。配体 $\text{L}(+)$ 的比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 分别为 $+41.50$ (DMSO)、 -42.70 (甲醇),而在 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中降为 $+31.45$ (DMSO),在 $\text{La}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中降为 $+30.62$ (甲醇)。在 JASCO-J500C 圆二色谱仪上测定了 $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 CD 谱,甲醇为溶剂,溶液浓度 0.2 mol/L , 10 mm 比色皿,波长范围 $420 \sim 520 \text{ nm}$ 。下图是手性配合物 $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 CD 谱和同样条件下测得的可见吸收光谱。表 2 是配合物的吸收和 CD 光谱数据。

同 d 区过渡元素相比,三价镧系离子的 $4f$ 电子由于是内层电子,被 $5s^2$ 、 $5p^6$ 电子屏蔽,配位场对其谱项能级影响较小,故它们的吸收光谱较小受变化的化学环境或配位体影响。但是光学活性的配体与中心金属离子配位时会诱导出吸收的 CD 谱。镧系离子的圆二色谱对中心离子周围配位环境的变化很敏感,故可用来分析配体场对中心金属离子基态、激发态能级的影响。由图 1 和表 2 可见,在吸收光谱中出现极大的位置附近 CD 改变符号,而且也出现极大。从半峰宽来看,CD 谱比吸收光谱要窄一些。从 $420 \sim 520 \text{ nm}$,吸收光谱只出现 3 个峰,分别对应于 $^1H_4 \rightarrow ^3P_2$ 、 $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ 、 $^1H_4 \rightarrow ^3P_0$ 跃迁。曲线平滑,看不出有任何分裂。而相应的 CD 谱有 8 个峰, 3P_2 、 3P_1 谱带都分裂为三重峰,说明这两个激发态能级发生了分裂。 3P_2 谱带分裂为二重峰,对应于 3P_2 吸收的一对 CD 峰 ($441/446 \text{ nm}$) 是最强的 CD 峰,这对峰在 447 nm 处改变符号。而由 3P_1 、 3P_0 诱导出来的 CD 峰强度依次减弱,这与吸收带的强度变化规律相同。由于 1P_1 能级不随配位场变化而分裂,对应于 3P_2 吸收带的 CD 谱精细结构必定主要反映基态的变化和分裂,这是由于从简单的水合阳离子过渡到冠醚配位场时,其对称性降低了,引起 1H_4 基态以及其上的各激发态的分裂,这里说明存在两种基态能级 1H_4 ,这可能表明配合物存在两种配位结构^[9,10]。

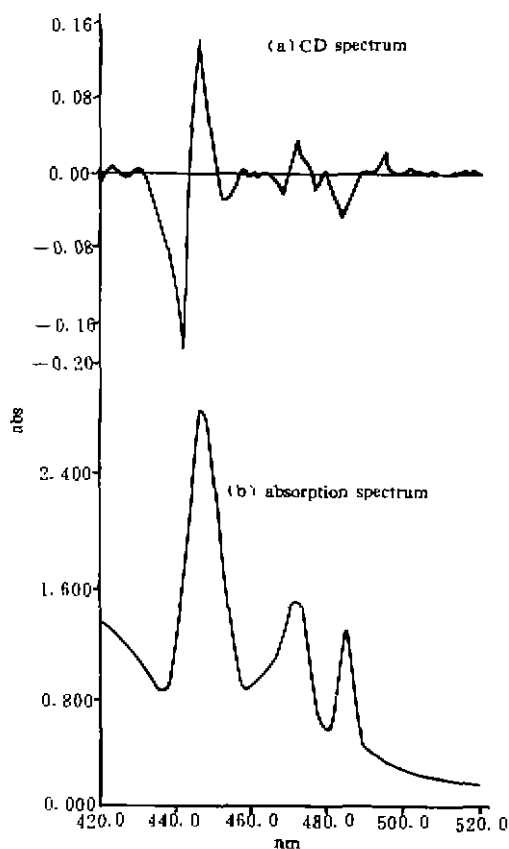


图 1 $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的吸收和 CD 谱
Fig. 1 Absorption and CD spectra of $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 2 $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的吸收和 CD 光谱数据
Table 2 Absorption and CD Spectrum Data of $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$

absorption of Pr^{3+} (aqueous)		absorption of Pr complex		CD	$[\alpha]$	$[\theta]$
λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	$(\times 10^3)$	$(\times 10^4)$
443	9.7	447	11.1	441	-208	-187
$(^3P_2)$				446	-140	-126
				452	-28	-26
				468	-16	-28
468	4.1	471	5.8	471	+32	+35
$(^3P_1)$				476	-12	-21
				484	-40	-77
481	3.5	484	5.2	494	+16	+31
$(^3P_0)$						

综上分析,可以推测硝酸盐系列配合物是 11 配位的,硫氰酸盐系列配合物是 8 配位的。手性冠醚在与镧系离子形成配合物后,仍保持了原有的手性特征。

参 考 文 献

- [1] Bunzli, J. C.; Wessner, D. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, **60**, 191.
- [2] 朱文祥,李 琴等,高等学校化学学报, **1986**, **7**(5), 397.
- [3] 闫世平、魏明礼、刘 欣,中国稀土学报, **1991**, **9**(2), 177.
- [4] 罗 兰、魏明礼,高等学校化学学报, **1992**, **13**(10), 1201.
- [5] Richardson, F. S. *J. Less-Common Met.*, **1989**, **149**, 161.
- [6] 张若桦、姚心侃,化学试剂, **1982**, **4**(1), 30.
- [7] 赵 冬、尹承烈,有机化学, **1991**, **11**, 310.
- [8] Curtis, N. P.; Curtis, Y. P. *Inorg. Chem.*, **1965**, **4**, 804.
- [9] Katzin, L. I. *Inorg. Chem.*, **1968**, **7**(6), 1183.
- [10] Katzin, L. I.; Culyas, E. *Inorg. Chem.*, **1968**, **7**(11), 2442.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CD SPECTRA OF COMPLEXES OF LANTHANIDES NITRATES, THIOCYANIDES WITH CHIRAL CROWN ETHER (+)-12-ETHYL-1,4,7,10-TETRA-OZA-13-AZACYCLO-PENTADECANE

Zhang Zhiyong Zhu Wenxiang* Zhao Dong

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

15 new lanthanide (III) complexes with chiral crown ether (+)-12-ethyl-1,4,7,10-tetra-oza-13-azacyclo-pentadecane were prepared. Their formulae were determined to be $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$); $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd-Er}, \text{Yb}$) respectively by elemental analysis. The physical and chemical properties of the complexes were studied with conductance, IR and absorption spectra. The specific rotatory power and CD spectrum of the complex $\text{Pr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{L}(+) \cdot \text{H}_2\text{O}$ were also measured and a brief discussion has been made.

Keywords: lanthanides complex chiral aza crown ether CD spectra