

希土离子不对称双氮杂冠醚配合物的合成、表征及 CD 谱

宋苑苑 朱文祥*

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

在乙醇中合成出三个希土硝酸盐与冠醚(+)-12,17-二乙基-1,4,7,10-四氧杂-13,16-二氮杂环十八烷(L)的配合物。经元素分析确定其组成为 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)。通过 UV-VIS 和 FI-IR、电导测定等方法研究了配合物的配位结构和性质。测定并讨论了手性配合物 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 的 CD 谱。

关键词:

手性不对称双氮杂冠醚

希土配合物

圆二色谱

分类号:

O614.33

Lehn J. M.^[1]1977 年合成出具有三维结构的氮杂大环多醚,并系统研究了与客体金属离子的配合性能,在此基础上开创了超分子化学研究的新领域。大量研究表明,希土离子与许多生物大分子有着不同程度的亲和力,并对多种酶、酶脎具有激活或抑制作用^[2~4]。作为对生物含氮大环化合物的模拟,氮杂大环化合物的人工合成及其配合性质的研究受到了广泛的关注^[5]。氮杂大环希土配合物作为抗凝血、消炎等药物以及希土离子作为发光离子探针的应用也正日益受到人们的重视。醚环中含有不对称碳原子的配体分子具有手性,与中心金属离子形成配合物后,会把手性带到配合物中,使配合物分子具有光学活性。测定配合物的 CD 谱,可为其电子结构的讨论提供新的信息。本工作合成了一种手性的烷基取代不对称双氮杂-18-Crown-6 配体。研究了它与希土离子形成的配合物的组成、CD 谱和配位性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(+)-2-氨基丁醇(99.94%, D, +9.01°),由(±)-2-氨基丁醇(>96%, Koch-Light Laboratories Ltd.)拆分得到;二缩三乙二醇(C. P. 北京化工厂);对甲苯磺酰氯(C. P. 北京防化学院化工厂)。Ln(NO₃)₃·nH₂O (Ln=La, Pr, Nd)均由相应的希土氧化物(99.95%, 上海跃龙化工厂)溶于1:1的硝酸(A. R.),经水浴蒸发、浓缩结晶制得。合成实验中所用溶剂均为分析纯,使用前经标准方法纯化。碳、氢、氮含量用 Carol-Erba 1102 型元素分析仪测定。配合物中希土含量用 EDTA 配合滴定法测定。中红外光谱以 KBr 压片,用 Nicolet-FTIR-170SX 型红外光谱仪测定。远红外光谱在 Magna-IR 750 型红外光谱仪上测定。UV-VIS 光谱用 WFZ-900-D4 型分光光度计(北京第二光学仪器厂)测定。CD 谱用 JASCO-J500C 型圆二色谱仪测定。比旋光度用 Perkin-Elmer 241 MC 型旋光仪测定。电导用 DDS-11 型电导率仪测定。

收稿日期:1998-10-19。 收修改稿日期:1999-01-04。

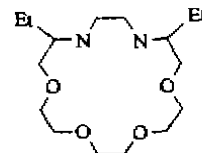
国家自然科学基金资助项目(No. 29771005)。

* 通讯联系人。

第一作者:宋苑苑,女,26岁,博士生;研究方向:希土配位化学。

1.2 配体及配合物的合成

按照参考文献^[6]的方法制备出手性冠醚(+)-12,17-二乙基-1,4,7,10-四氧杂-13,16-二氮杂环十八烷。b. p. 113~114℃; $[\alpha]_{D}^{20}$, 42.50(甲醇); IR(neat) $\nu_{\max}$: 3310, 2950, 1460, 1120 cm^{-1} , 与上述文献符合。配位体的结构式如右图:



称取 0.5 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (La, Pr, Nd) 与等摩尔的配体分别溶于适量无水乙醇, 均加入少量原甲酸三乙酯。回流除水后, 室温搅拌下将配体溶液逐滴加入镧系盐溶液中, 析出沉淀, 抽滤并以溶剂洗涤产物, 真空干燥。所得配合物具有相应稀土硝酸盐的特征颜色, 如 La, Pr, Nd 配合物颜色分别为白色, 浅绿色和浅紫色。相同实验条件下未能得到铈以后的镧系硝酸盐配合物, 改变溶剂和反应条件也如此。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和性质

配合物元素分析结果示于表 1 中。分析结果表明, 稀土硝酸盐与冠醚形成 1:1 型配合物。该系列配合物较稳定, 可长期保存在盛有 P_2O_5 的干燥器中。产物微溶于甲醇, 不溶于乙醇、乙酸乙酯等有机溶剂。无水乙醇中测得的摩尔电导率表明, 配合物在乙醇中为 1:1 型电解质。

表 1 配合物的元素分析结果和摩尔电导率

Table 1 Elemental Analysis and Conductance for the Complexes

complexes	C/%	H/%	N/%	M/%	$\Lambda_m/(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{La}[(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$	29.37(29.84)	5.31(5.33)	10.42(10.89)	21.10(21.59)	95
$\text{Pr}[(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$	29.73(29.77)	5.12(5.31)	10.51(10.85)	21.90(21.83)	115
$\text{Nd}[(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$	29.47(29.62)	4.98(5.28)	10.55(10.80)	22.23(22.06)	105

2.2 中、远红外光谱

配合物在 400~4000 cm^{-1} 范围内的红外光谱特征吸收列于表 2 中。由表中数据可看出, 稀土与冠醚配位后, 醚环中 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 从自由配体的 1120 cm^{-1} 红移至 1081 cm^{-1} , 仲氨基 $\nu_{\text{N-H}}$ 从 3310 cm^{-1} 红移了 10 cm^{-1} 左右。表明环中氧、氮原子均参与了配位。同时配位型 NO_3^- 在 1500 cm^{-1} ~700 cm^{-1} 之间出现 6 个基频吸收。在 1700~1800 cm^{-1} 之间出现的两个合频峰的间距约 30 cm^{-1} , 根据 Curtis 与 Lever 等人提出的判据^[7,8], 配合物中 NO_3^- 为双齿配位。由于同时观测到 1384 cm^{-1} 的吸收, 故知配合物外界存在游离硝酸根, 由此推知配合物的结构式为 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\text{L}(+)]\text{NO}_3$, 这也与电导测定结果(1:1 型电解质)相符^[9]。

表 2 配合物中冠醚的红外特征吸收

Table 2 IR Characteristic Absorption Bands of Crown Ether in Complexes (400~4000 cm^{-1})

compounds	L		NO_3							
	$\nu_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	ν_{as}	ν_1	ν_{free}	ν_4	ν_2	ν_3	ν_6	ν_8
$[\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$	1081	3299	1770, 1740	1461	1384	1317	1045	813	735	705
$[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$	1081	3298	1773, 1741	1467	1384	1318	1048	811	734	—
$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$	1081	3300	1779, 1740	1469	1384	1319	1049	812	738	708
Ligand L(+)	1120	3310								

由重金属离子与配位原子形成的配位键, 其伸缩及弯曲振动模式一般出现在远红外区, 且

强度较弱。图 1 为 $[\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 的远红外吸收光谱。图谱表明, $150 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 区间配体基本无特征吸收。配合物在 447 cm^{-1} 与 396 cm^{-1} 处有 2 个明显的吸收峰。根据稀土离子对氧原子和氮原子亲合力的不同, 即稀土与氧原子结合更强些, 我们推测 447 cm^{-1} 处为 La-O 键的特征吸收, 而 396 cm^{-1} 处为 La-N 键的伸缩振动。在 $150 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 之间显示的吸收应为 NO_3^- 的晶格振动吸收。

2.3 紫外吸收光谱

该系列配合物的紫外光谱(无水甲醇为溶剂)相似, 自由配体仲氨基氮原子上孤对电子的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁在 216.0 nm 附近, 在配合物中红移至 $226.0 \sim 228.0 \text{ nm}$ 处, 吸收强度也成倍增加。光谱数据见表 3。

表 3 轻稀土硝酸盐冠醚配合物在紫外区的吸收

Table 3 UV Spectra of Lighter Rare Earth Nitrate Complexes with Crown Ether

compounds	λ_{max}	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-3} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+)$	226	2.14
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+)$	228	2.52
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}(+)$	228	2.91
ligand $\text{L}(+)$	216	1.29

2.4 手性配合物 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 的可见吸收和 CD 谱

配合物 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 的比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 30.60$ (甲醇), 比自由配体略有降低。配合物的 CD 谱和可见吸收光谱(无水甲醇溶液, 浓度约 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 室温 25°C) 对比地示于图 2 中。

Ln^{3+} 形成配合物后配位环境的改变使原来简并的能级发生分裂。不同配体场对中心离子作用不同, 能级分裂形式也不同。与 d 区过渡元素相比, 镧系离子 $4f$ 电子由于受 $5s^2, 5p^6$ 电子的屏蔽, 所受配体场微扰较小。在普通的吸收光谱上很难观测到能级的分裂。与手性配体结合后, Ln^{3+} 的吸收具有圆二色性。又因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 CD 谱来分析配体场对金属离子能级的影响^[10]。从图 2 和表 4 可看出, 在吸收光谱中出现极大峰的位置附近, CD

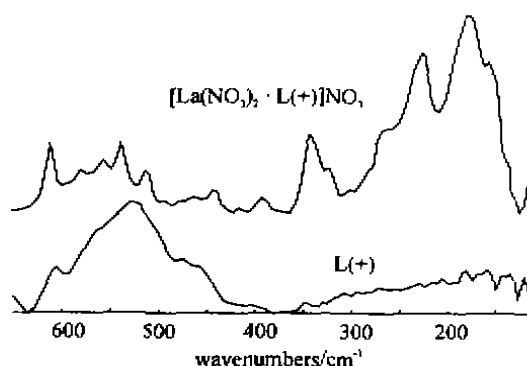


图 1 $[\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 及配体的远红外吸收光谱

Fig. 1 Far IR of $[\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ and ligand

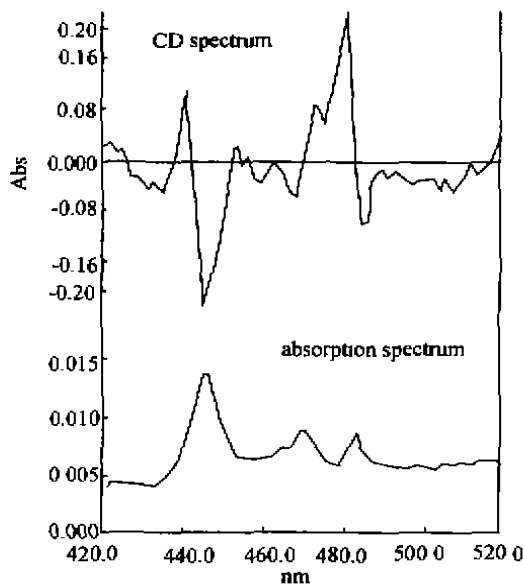


图 2 手性配合物 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 的 CD 谱与可见吸收光谱

Fig. 2 CD and visible spectra of chiral complex $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$

改变符号而且也出现极大值。在 420~520 nm 范围内, 电子吸收光谱只出现三个峰, 分别对应着 $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ 三个跃迁, 而 CD 谱在此波长范围内呈现七个主要吸收峰, 即在 CD 谱中 3P_2 和 3P_1 激发态发生了分裂^[11]。这说明 Pr(Ⅲ) 离子与光学活性配体结合后, 从简单的水化阳离子过渡到冠醚配合物时, 4f 电子能级产生了细微的变化。

综合上述表征数据, 推知配合物的可能结构如右所示:

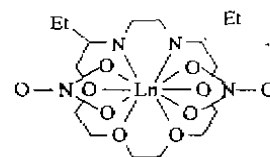


表 4 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ 的吸收和 CD 光谱数据

Table 4 Absorption and CD Spectrum Data of $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (aq.)		$[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ (metha.)		CD		
λ/nm	ϵ	λ/nm	ϵ	λ/nm	$\Delta\epsilon (\times 10^3)$	$d\epsilon/\epsilon (\times 10^4)$
444(3P_2)	8.15	446	57.45	441	38	6.6
				445	-77	-13.4
				452.5	8	1.39
468(3P_1)	5.12	471	6.42	467	-18	-28
				472.5	32	5.0
481(3P_0)	4.88	484	6.56	480	80	12.20
				484	-33	-5.03

参 考 文 献

- [1] Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry*, VCH Publishers Inc. Weinheim, 1995.
- [2] Furie B., Eastlake A., Schechter A. N. et al *J. Biol. Chem.*, 1973, 248, 5821.
- [3] Darnall D. W., Birnbaum E. et al *Biochem.*, 1973, 12, 3849.
- [4] Keith J. E., Morrison J. F. *Anal. Biochem.*, 1975, 88, 429.
- [5] ZHU Wen-Xiang(朱文祥), LI Qin(李 琴), ZHANG Ai-Jun(张爱军) et al *Guodeng Xuebao Huaxue Xuebao* (Chem. J. of Chinese Universities), 1988, 7(5), 397.
- [6] ZHAO Dong(赵 冬), YIN Cheng-Lie(尹承烈), *Youji Huaxue (Chinese Org. Chem.)*, 1991, 11(3), 310.
- [7] Curtis N. F., Curtis Y. M. *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 803.
- [8] Lever A. B. P., Mantovani E., Ramaswamy B. S. *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 1957.
- [9] Geary W. G. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
- [10] Katzin L. I. *Inorg. Chem.*, 1968, 7(6), 1183.
- [11] Judd B. R. *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 839.

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CD SPECTRUM OF LANTHANIDE NITRATE COMPLEXES WITH CHIRAL DIAZA-18-CROWN-6

ZHU Wen-Xiang SONG Yuan-Yuan

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

Three new lighter rare earth(Ⅲ) nitrate complexes with the ligand (+)-12,17-diethyl-1,4,7,10-tetraoxa-13,16-diaza-cyclo-octadecane have been prepared in absolute alcohol in the presence of dehydrating agent triethylorthoformate. Elemental analysis shows that they have formula $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Their properties have been studied with UV, IR absorption spectroscopies and conductometry. The CD spectrum of $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}(+)]\text{NO}_3$ has been studied. Their coordination structures are also proposed.

Keywords: chiral diaza 18-crown-6 rare earth complexes CD spectrum