

# 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉的 $\alpha$ -氨基吡啶衍生物的合成 表征及其Mn II, Co II, Ni II, Cu II, Zn II配合物稳定性研究

汪中明 周志芬 林华宽\* 朱守荣 刘天府 孙宏伟 陈荣梯  
(南开大学化学系, 天津 300071)

以2,9-二甲基-1,10-菲咯啉为初始原料,合成了2,9-二甲基-1,10-菲咯啉的 $\alpha$ -氨基吡啶衍生物N,N'-二(2'-吡啶基)甲基-1,10-菲咯啉-2,9-二甲胺(L)。该配体经过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱表征。在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $I = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaNO}_3$ 的条件下,用pH电位滴定法测定了该配体在水溶液中的质子化常数及其分别与Mn II, Co II, Ni II, Cu II和Zn II的配合物的稳定常数,提出了配合物的可能结构。进一步讨论了相应稳定常数较大的内在原因。

关键词: 1,10-菲咯啉  $\alpha$ -氨基吡啶衍生物 M II配合物 稳定性  
分类号: O614 O626

1,10-菲咯啉作为重要的配体,其许多配合物在很多领域内起重要的作用<sup>[1]</sup>。如在分析化学<sup>[2]</sup>、均相催化<sup>[3]</sup>中,以及作为化学核酸酶<sup>[4]</sup>和重要的电子传递剂<sup>[5]</sup>。而且1,10-菲咯啉与联吡啶一样,在超分子配位化学<sup>[6,7]</sup>中也占据了相当重要的地位,很多结构新颖的超分子配合物都含有1,10-菲咯啉结构单元。1,10-菲咯啉衍生物的配合物如Ru II配合物因其独特的稳定性、氧化还原性、荧光激发的寿命以及与DNA极好的作用等,在生命科学和医药研究中成为研究核酸二级结构和设计以核酸为靶的抗癌药物的一类重要的化合物<sup>[8~12]</sup>。

在前文中<sup>[13]</sup>,我们合成了1,10-菲咯啉2位和9位的直链脂肪胺衍生物,该配体中,邻菲咯啉环是很好的 $\pi$ 电子受体,而脂肪胺是很好的电子授体,表现出独特的配位性质。在这里,我们又合成了1,10-菲咯啉2位和9位的带有吡啶基的衍生物,并研究了相应的与二价金属离子的配位性质。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Perkin Elmer 240C 元素分析仪, Nicolet 170 SX FT-IR 红外分光光度计, Varian UNITY plus 400MHz 核磁共振谱仪, 美国 Beckman 71 型数字 pH 计(配有 39841 型复合电极), 超级恒温槽(501 型, 上海)。

2,9-二甲基-1,10-菲咯啉和 $\alpha$ -氨基吡啶(A. R., Fluka 公司, 瑞典), 未进一步提纯而直接使用。其它试剂均为分析纯或化学纯。在测试过程中所用的水均为二次蒸馏水。

### 1.2 配体N,N'-二(2'-吡啶基)甲基-1,10-菲咯啉-2,9-二甲胺(L)的合成

配体L的合成路线如图1所示。1,10-菲咯啉-2,9-二醛按照文献<sup>[14]</sup>合成。

收稿日期: 1999-12-17。

国家自然科学基金资助项目(No. 29671020), 天津市自然科学基金、南京大学配位化学国家重点实验室资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 汪中明, 男, 29岁, 博士研究生; 研究方向: 抗肿瘤药物设计。

称取  $\alpha$ -氨基吡啶 10mmol 置于 20mL 无水甲醇中, 1, 10-菲咯啉 2, 9-二醛固体 5mmol 在电磁搅拌下 15 分钟内逐渐加入到该溶液中, 然后在室温下继续搅拌 4 小时。过滤, 除去未反应的固体。滤液在冰水浴下逐渐加入 2.5g 硼氢化钠, 然后体系缓慢升至室温, 继续搅拌 12 小时, 得亮黄色溶液。将此溶液在旋转蒸发仪上除去溶剂, 然后向其中加入 50mL 水, 搅拌。用氯仿萃取(4×50mL), 萃取液用无水硫酸钠干燥过夜。过滤, 滤液除去氯仿, 得油状物, 向其中加入约 10mL 乙醇溶解, 然后加入约 100mL 丙酮, 搅拌, 这时有大量的浅黄色固体析出。过滤, 用丙酮洗涤几遍, 将此固体用乙醇-丙酮的混合溶剂重结晶, 在氯化钙上真空干燥。产率 62%。

元素分析结果:  $C_{26}H_{24}N_6 \cdot 3H_2O$ , 理论值(%): C, 65.85; H, 6.38; N, 17.72, 实测值(%): C, 66.12; H, 6.80; N, 17.53。

$^1H$  NMR( $D_2O$ ):  $\delta$ 4.35(s, 4H,  $PhenCH_2NH$ );  $\delta$ 7.05(s, 2H, Phen 环, H-3 and H-8);  $\delta$ 7.67(s, 2H, Phen 环, H-5 and H-6);  $\delta$ 8.04(s, 2H, Phen 环, H-4 and H-7);  $\delta$ 4.20(s, 4H,  $PyCH_2NH$ );  $\delta$ 7.65(s, 2H, Py 环, H-3');  $\delta$ 7.86(s, 2H, Py 环, H-4');  $\delta$ 7.37(s, 2H, Py 环, H-5');  $\delta$ 8.38(s, 2H, Py 环, H-6')。

IR(KBr,  $cm^{-1}$ ): 3351.7, 2891.3, 1620.5, 1599.2, 1436.1, 859.7。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 pH 电位滴定

配体 L 溶液用称量法配制。 $NaNO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  在使用前均用二次水重结晶,  $M$  ( $M = Mn II, Co II, Ni II, Cu II, Zn II$ ) 的储备液的浓度用 EDTA 配合滴定法确定。在滴定时金属离子和配体 L 的浓度均为  $5.0 \times 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$ ; 活度系数  $\gamma = 0.825$ ;  $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$  [15]; 所有滴定实验均在高纯氮气保护之下, 在  $25.0 \pm 0.1^\circ C$ ,  $I = 0.1 mol \cdot dm^{-3} NaNO_3$  条件下进行的; 所测 pH 值均经过校正; 数据处理采用 SC-MAR 程序 [16] 在 IBM 586 计算机上进行曲线拟合和参数优选; 所有的误差至多为  $10^{-3}$ ; 所测得的稳定常数值至少是三次测量的平均值, 物种分布曲线用 SCMAR 程序所带的 DP 程序绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 电位滴定

对于本文所研究的配位化学平衡, 可用如下关系式表示:



为简便起见, 在全文均略去电荷。其中 M、L、H 分别代表二价金属离子( $Mn II$ ,  $Co II$ ,  $Ni II$ ,  $Cu II$ ,  $Zn II$ )、配体、氢离子,  $m$ 、 $l$ 、 $h$  分别代表相应物种在形成配合物时的计量系数。这样形成配合物  $M_mL_lH_h$  的累积常数(对数形式)表示为  $\lg \beta_{mlh}$ 。在  $m = 0$ , 即体系不含金属离

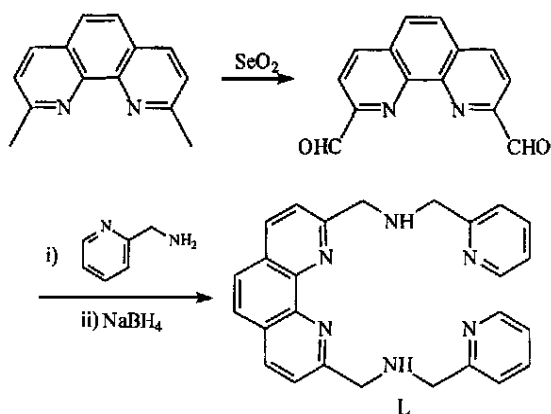


图 1 配体 L 的合成路线

Fig. 1 Synthesis of Ligand L

子时,所测定结果即为该配体 L 的质子化常数。

2. 1. 1 配体 L 的质子化常数

配体 L 包含有两个吡啶基、两个仲胺基和邻菲咯啉环上的两个叔氨基氮原子。一般条件而言,邻菲咯啉环上能有一级质子化,因此至少可以测得五级质子化常数。但是在我们的测定的 pH 范围内(2. 0~ 11) 只能测得四级质子化常数。这分别应是配体 L 的两个仲胺基 N、两个吡啶基上的质子化常数。结果如下:

$L + H = HL$   $K_1 = [HL] / [H][L]$  (2)

$lg\beta_1 = lg K_1 = 10. 86 \pm 0. 09$

$HL + H = H_2L$   $K_2 = [H_2L] / [H][HL]$  (3)

$lg\beta_2 = lg K_1 + lg K_2 = 20. 90 \pm 0. 14$

$H_2L + H = H_3L$   $K_3 = [H_3L] / [H][H_2L]$  (4)

$lg\beta_3 = lg K_1 + lg K_2 + lg K_3 = 28. 53 \pm 0. 20$

$H_3L + H = H_4L$   $K_4 = [H_4L] / [H][H_3L]$  (5)

$lg\beta_4 = lg K_1 + lg K_2 + lg K_3 + lg K_4 = 34. 54 \pm 0. 25$

各物种的分布曲线如图 2 所示。从( 2) ~ ( 5) 式,能求出配体的逐级平衡常数,  $lg K_1 = 10. 86$ ,  $lg K_2 = 10. 04$ ,  $lg K_3 = 7. 63$ ,  $lg K_4 = 6. 01$ 。从  $lg K_1$  和  $lg K_2$  的值来看,这两级平衡当发生在两个仲胺基上;对于第三、四级平衡,由于 2- 甲基吡啶的  $pK_a = 5. 97^{[15]}$ , 因此从  $lg K_3$  和  $lg K_4$  的值来看,这两级当发生在两个吡啶基上。邻菲咯啉环上的氮在所测定的 pH 范围内不被质子化,主要是因为两个仲氨基和吡啶基质子化后,分子上所积累的正电荷的排斥作用所致<sup>[17]</sup>。另外,邻菲咯啉环上的氮本身碱性很弱。

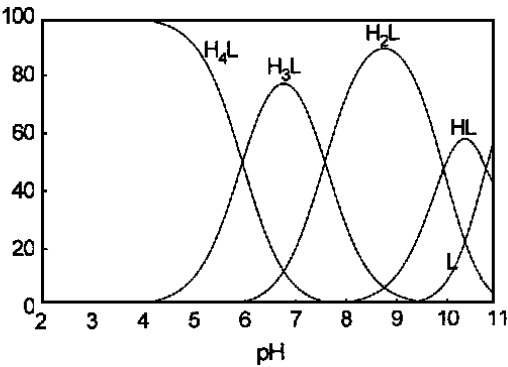


图 2 配体 L 的物种分布曲线  
Fig. 2 Distribution curves of the ligand L

2. 1. 2 M- L 配合物的稳定性

在水溶液中,配体 L 与二价金属离子 M( M= Mn II , Co II , Ni II , Cu II , Zn II ) 的摩尔比

表 1 Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)和 Zn (II)与配体 L 的稳定常数

Table 1 Stability Constants for the Complexes of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with the Ligand L (Aqueous I = 0. 1mol · dm<sup>-3</sup> NaNO<sub>3</sub>, 25 ± 0. 1℃ )

| ligands                          |                    | Mn (II)        | Co (II)        | Ni (II)        | Cu (II)        | Zn (II)        |
|----------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| L                                | lgβ <sub>1:0</sub> | 9. 63 ± 0. 13  | 14. 81 ± 0. 15 | 15. 32 ± 0. 11 | 16. 14 ± 0. 11 | 15. 17 ± 0. 13 |
|                                  | lgβ <sub>1:1</sub> | 20. 11 ± 0. 11 | 25. 07 ± 0. 16 | 25. 37 ± 0. 09 | 26. 17 ± 0. 14 | 25. 11 ± 0. 10 |
|                                  | lgβ <sub>1:2</sub> | 29. 78 ± 0. 05 | 32. 54 ± 0. 09 | 32. 94 ± 0. 10 | 33. 13 ± 0. 04 | 32. 83 ± 0. 08 |
| L <sub>1</sub> <sup>[(13)]</sup> | lgβ <sub>1:3</sub> | —              | —              | —              | —              | 6. 43 ± 0. 09  |
|                                  | lgβ <sub>1:0</sub> | 5. 34 ± 0. 07  | 8. 52 ± 0. 06  |                | 11. 92 ± 0. 10 | 13. 61 ± 0. 08 |
|                                  | lgβ <sub>1:1</sub> | 14. 07 ± 0. 10 | 17. 02 ± 0. 05 | —              | 19. 41 ± 0. 10 | 20. 77 ± 0. 04 |
|                                  | lgβ <sub>1:2</sub> | 22. 18 ± 0. 06 | 24. 88 ± 0. 02 |                | 25. 29 ± 0. 03 | 24. 98 ± 0. 04 |
|                                  |                    |                |                |                |                |                |
| L <sub>2</sub> <sup>[(13)]</sup> | lgβ <sub>1:0</sub> | 7. 32 ± 0. 02  | 12. 22 ± 0. 04 |                | 15. 02 ± 0. 10 | 13. 53 ± 0. 03 |
|                                  | lgβ <sub>1:1</sub> | 15. 34 ± 0. 02 | 19. 26 ± 0. 05 | —              | 23. 32 ± 0. 10 | 19. 52 ± 0. 03 |
|                                  | lgβ <sub>1:2</sub> | 23. 07 ± 0. 02 | 25. 76 ± 0. 02 |                | 28. 88 ± 0. 08 | 25. 78 ± 0. 02 |

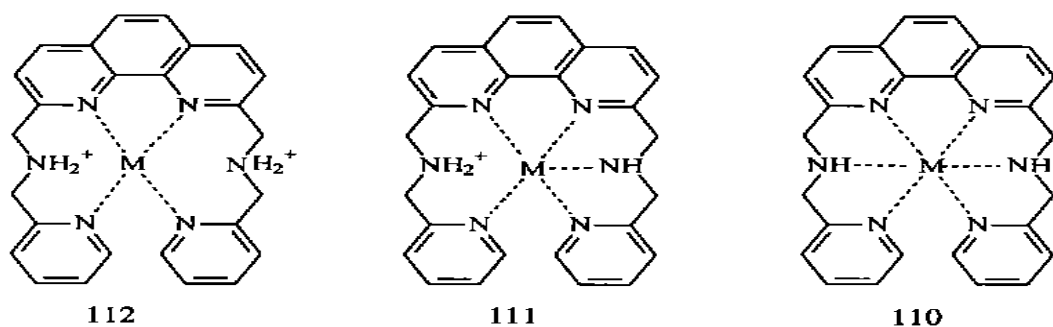


图 3 M II-L 配合物的可能结构

Fig. 3 Proposed structures of the M II-L complex

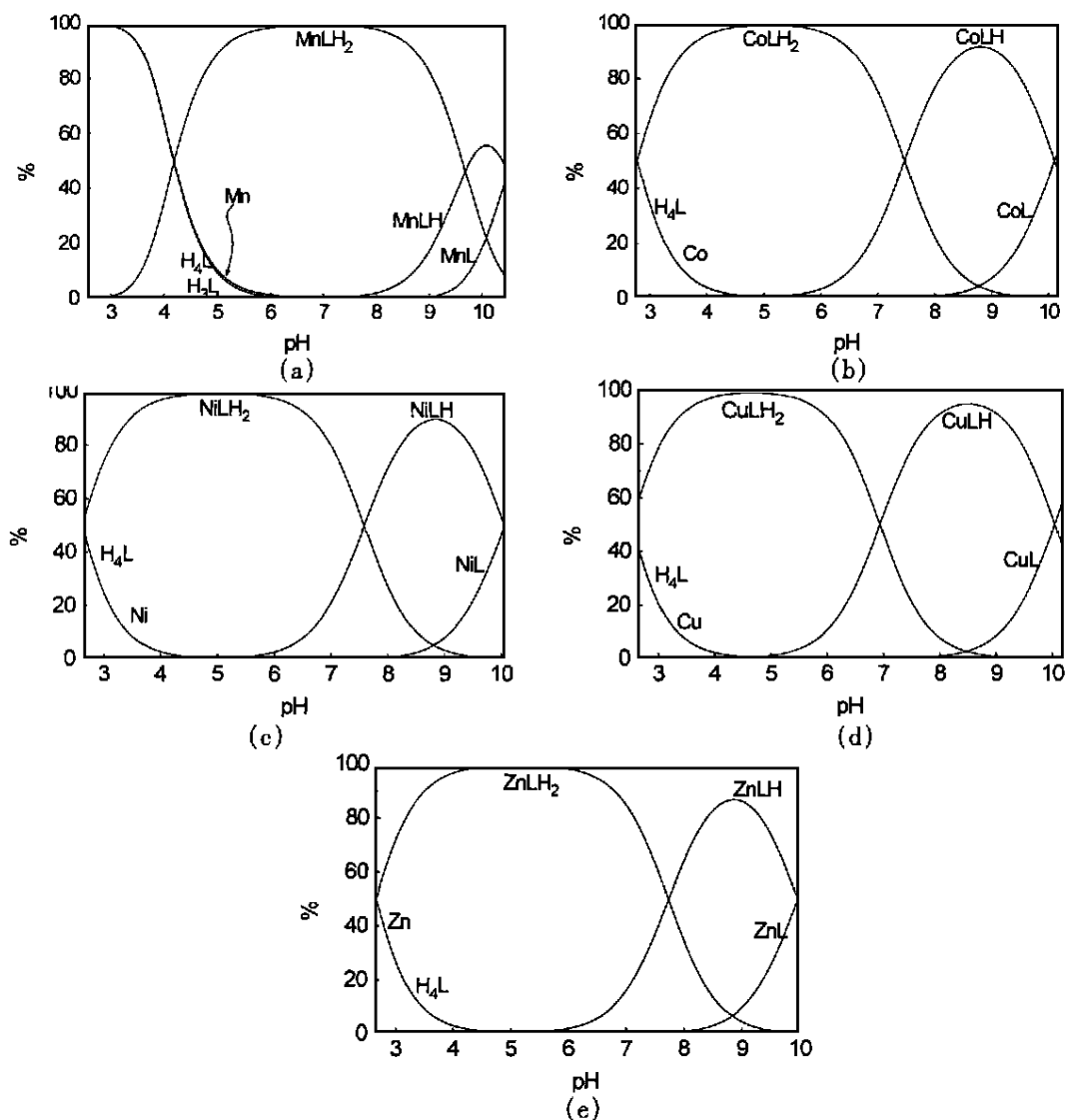


图 4 M II-L 配合物体系的物种分布曲线

Fig. 4 Distribution curves for M II-L system a: MnII-L b: CoII-L c: NiII-L d: CuII-L e: ZnII-L

为 1:1, 根据配体 L 的结构和 M 离子的配位特点, 在我们所滴定的 pH 范围内(2~10.2), 对五个金属离子而言, 通过分析滴定数据, 没有 M:L = 2:1 的配合物形成<sup>[13]</sup>, 因此计算时的配合物的化学模型可确定为 1:1、1:1、1:1。将此模型在 SCMAR 程序中计算, 程序收敛得很好。根据配位平衡式(1), 各配合物的稳定常数见表 1。在较低 pH 值, 本研究中的邻菲咯啉环上的氮不质子化, 吡啶环上的氮较难质子化, 而两个亚氨基碱性较强, 较易质子化。因此, 在较低 pH 值, 只有邻菲咯啉环和吡啶环上的氮与 M 配位, 另外的两个亚氨基处于质子化状态, 形成 1:1 结构。随着 pH 值的逐渐升高, 亚氨基上的质子逐渐失去, 进一步形成 1:1、1:1 结构。在溶液中相对应的可能结构如图 3 所示。各物种的分布曲线如图 4 所示。

从表 1 可以看出, 在所研究的 M-L 体系, 对于所有配合物物种的稳定常数, 均存在 Mn II < Co II < Ni II < Cu II > Zn II, 这与 Irving-William 顺序一致。在表 1 中, 结构如图 5 所示的配体 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 与相应金属离子的配合物的稳定常数也被列出。

在表 1 中, 比较配体 L 和 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 与相应离子的稳定常数可以看出, 前者的值总是比后两者的值都大。从配体 L 和 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 的结构上看, L 的末端氮为吡啶基的叔胺氮, 与金属离子发生配位, 配合物结构为变形八面体结构。而 L<sub>1</sub> 的末端氮为脂肪基的叔胺氮, 不与金属离子产生配位, 且还产生一定的空间阻碍作用, 其配合物结构为平面的四配位结构。L<sub>2</sub> 的末端氮虽为仲胺氮, 在形成配合物时也参与配位, 但是该仲胺氮仅起提供孤对电子的作用。配体 L 与相应的金属离子的配合物的稳定常数值如此之大, 因此完全可以推测, 在金属离子与 L 的吡啶基配位时, 必然存在 d- $\pi$  反馈键。对 L 的 Zn II 的配合物而言, 相应的稳定常数较 Cu II 的为小, 并不违反 Irving-William 顺序。而 L<sub>1</sub> 的 Zn II 的配合物相应的稳定常数较 Cu II 的为小, 其原因是两者结构不一致, Zn II 的配合物由于水解而呈六配位形式, Cu II 的配合物没有水解而呈平面四配位形式。而对于配体 L<sub>2</sub> 与相应金属离子配位时, 由于结构一致, 其稳定常数值也不违反 Irving-William 顺序。

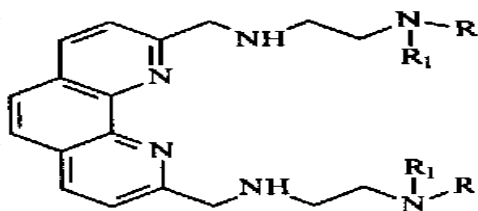


图 5 配体 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 的结构

Fig. 5 Structure of the ligands L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub>

L<sub>1</sub>: R= R<sub>1</sub>= Et L<sub>2</sub>: R= H R<sub>1</sub>= -CHMe<sub>2</sub>

## 参 考 文 献

- [1] Sammes P. G., Yahioğlu G. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, **23**, 327.
- [2] Schilt A. A. *Analytical Applications of 1, 10-Phenanthroline and Related Compounds*, Pergamon Press: Oxford **1969**.
- [3] (a) Gladiali S., Chelucci G., Delogu G., Chessa G., Soccolini F. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **370**, 285.  
(b) Gladiali S., Pinna L., Delogu G., De Martin S., Zassinovich G., Mestroni G. *Tetrahedron Asym.*, **1990**, **1**, 635.  
(c) Lehn J.-M., Ziessel J. *Organomet. Chem.*, **1990**, **382**, 157.  
(d) Weijnen J. G. J., Koudijs A., Schellekens G. A., Engbersen J. F. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 829.  
(e) Beer R. H., Jimenez J., Drago R. S. *J. Org. Chem.*, **1993**, **58**, 1746.  
(f) Wehman P., Kaasjager V. E., de Lange W. G. J., Hartl F., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., Fraanje J., Goubitz K. *Organomet.*, **1995**, **14**, 3751.  
(g) Schmitt M., Ammon H. *Chem. Commun.*, **1995**, 687.

- [4] Sigman D. S. *Acc. Chem. Res.*, **1986**, **19**, 180.
- [5] Schmitt M., Ammon H., Wöhrle C. *Chem. Ber.*, **1995**, **128**, 845.
- [6] (a) Velten U., Rehahn M. *Chem. Commun.*, **1996**, 2639.  
 (b) Collin J.-P., Gaviña P., Sauvage J.-P. *Chem. Commun.*, **1996**, 2005.  
 (c) Cárdenas D. J., Gaviña P., Sauvage J.-P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 2656.  
 (d) Kern J.-M., Sauvage J.-P., Weidmann J. L. *Tetrahedron*, **1996**, **52**, 109214.
- [7] (a) Baxter P. N. W., Hanan G. S., Lehn J. M. *Chem. Commun.*, **1996**, 2019.  
 (b) Smith V. C. M., Lehn J. M. *Chem. Commun.*, **1996**, 2733.  
 (c) Harriman A., Hissler M., Zissel R., De Cian A., Fisher J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 4067.  
 (d) Kelly T. R., Lee Y. J., Mears R. J. *J. Org. Chem.*, **1997**, **62**, 2774.
- [8] Juris A., Balzani V., Barigelli F., Campagna S., Belser P., Von Zelewsky A. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, **84**, 85.
- [9] Holmlin R. E., Stemp E. D. K., Barton J. K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 29.
- [10] WU J. Z., Li L., ZENG T. X., JI L. N., ZHOU J. Y., LUO T. LI R. H. *Polyhedron*, **1996**, (1), 103.
- [11] Hiort C., Lincoln P., Nordén J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**(9), 3448.
- [12] ZHAO G., SUN H., LIN H., ZHU S., SU X., CHEN Y. *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, **72**, 173.
- [13] SUN H., LIN H., ZHU S., ZHAO G., SU X., CHEN Y. *Transition Met. Chem.*, **1999**, **24**, 362.
- [14] Chandler C. J., Deady L. W., Reiss J. A. *J. Heterocycl. Chem.*, **1981**, **18**, 599.
- [15] YAO Yur Bin(姚允斌), XIE Tao(解涛), GAO Ying Min(高英敏) *Handbook of Physicochemistry* (物理化学手册), Shanghai: Science and technique Press, **1985**.
- [16] SUN Hong Wei(孙宏伟) *Dissertation of Nankai University*, **1998**.
- [17] Bazzicalupi C., Bencini A., Fusi V., Giorgi C., Paoletti P., Valtancoli B. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 941.

## Synthesis, Characterization of $\alpha$ -(aminomethyl) Pyridine Derivative of 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline and Potentiometric Determination of the Stability Constants of its Complexes with Manganese II, Cobalt II, Nickel II, Copper II and Zinc II

WANG Zhong-Ming   ZHOU Zhi-Fen   LIN Hua-Kuan   ZHU Shou-Rong  
 LIU Tian-Fu   SUN Hong-Wei   CHEN Yur-Ti  
 (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Starting from 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, its  $\alpha$ -(aminomethyl) pyridine derivative N, N'-bis(2'-pyridine)methyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine (L) was synthesized and was characterized by elemental analysis, IR,  $^1\text{H}$  NMR. The protonation constants of the ligand L, the stability constants of  $\text{M} \text{ II} \text{ L}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) binary complexes have been determined by pH potentiometric titration method at  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ . The probable structures of the corresponding complexes were proposed. The internal cause for larger stability constants was further discussed.

**Keywords:** 1,10-phenanthroline    $\alpha$ -(aminomethyl) pyridine derivative   MII complex stability