

单 N-乙酸取代 O₂N₂ 大环配体及其稀土配合物的合成与表征

张颖 吴杰颖 田玉鹏* 倪诗圣
(安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 单 N-乙酸取代氮氧杂大环 稀土配合物 表征
分类号: O614.33

近年来,带电离官能团取代的大环成为大环化学研究的热点之一^[1-3]。这类大环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,其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,刚柔相济的作用还起到提高配位能力,改进选择性的效果。迄今为止,人们对全氮取代的氮杂大环及其配合物作了相当深入的研究^[4-6],部分氮取代的氮氧杂大环及其配合物的研究还很少^[7,8]。从研究配体配位性能的观点来看,改变大环上氮取代的电离官能团数目可以进一步开发出具有良好选择性的配体。本文报道一个新的大环配体(3,4:9,10-二苯并-5,8-二氧杂-1,12-二氮杂环十五烷-N-乙酸(HL))及其镧系金属配合物的合成与表征。

1 实验

1.1 测试仪器

红外(4000~400cm⁻¹)和远红外(600~100cm⁻¹)光谱用 Nicolet FT-IR-170SX 型红外光谱仪测定。C, H, N 用 Perkin-Elmer 240C 自动元素分析仪测定。稀土含量用 PLA-SPEC 型等离子光谱仪测定。¹H NMR 谱用 BRUKER-500 核磁共振仪测定(TMS 作内标,CDCl₃ 为溶剂)。电导用国产 DDS-11A 型电导率仪测试。质谱用 ZAB-HS 型质谱仪测定(FAB 源)。

1.2 原料的制备

水合稀土硝酸盐由 99.99% 的单一稀土氧化物溶于优级纯硝酸中,浓缩结晶制得。其它试剂均为分析纯。母环配体(3,4:9,10-二苯并-5,8-二氧杂-1,12-二氮杂环十五烷)按文献合成^[7],并经元素分析、质谱、红外光谱证实。

1.3 3,4:9,10-二苯并-5,8-二氧杂-1,12-二氮杂环十五烷-N-乙酸(HL)的合成

在 100mL 锥形瓶中加入 4.2g (0.1mol)氢氧化钠和 100mL 无水甲醇,搅拌,使其溶解。冷却,在冰浴上慢慢滴加含 14g (0.1mol)溴乙酸的 100mL 无水甲醇溶液。将此溴乙酸钠的甲醇溶液转入恒压漏斗中备用。在 1000mL 锥形瓶中加入 21.2g (0.2mol)研细烘干的无水碳酸钠和 40g (0.128mol)3,4:9,10-二苯并-5,8-二氧杂-1,12-二氮杂环十五烷的 300mL 无水甲醇溶

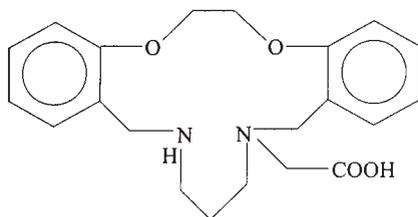
收稿日期 2000-07-31。收修改稿日期:2000-10-08。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871001)及安徽省教委自然科学基金资助课题(No. 2000JL001)。

* 通讯联系人。

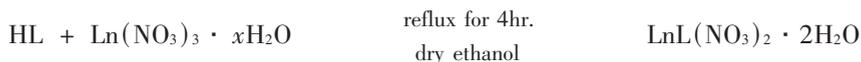
第一作者 张颖,女,45岁,副教授,研究方向 配位化学。

液,搅拌,在回流条件下慢慢滴加溴乙酸钠甲醇溶液,继续回流 24 小时,冷却,过滤,将滤液在水浴上蒸去大部分甲醇,加水,有白色沉淀生成(此为未反应的母环),过滤,滤液用氢溴酸调至 $\text{pH} = 7.5 \sim 8.5$,立即有大量白色沉淀生成,过滤,用蒸馏水洗涤数次,干燥,用蒸馏水重结晶,真空干燥得产品 32g,产率 86%,用甲醇/水(1/2.5)重结晶得无色针状晶体。 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (计算值 :C, 60.71; H, 7.52; N, 6.74。实测值 :C, 60.64; H, 7.56; N, 6.40。)。 $^1\text{H NMR}$ (TMS, CDCl_3), δ_{H} : 1.73(2H, m, CH_2), 1.91(H, s, NH), 2.62 ~ 3.22(4H, m, NCH_2), 4.13(4H, s, ArCH_2), 4.38(4H, $-\text{OCH}_2$), 7.33 ~ 6.68(8H, m, Ar-H)。FAB-MS: $m/z = 371(\text{M} + 1)^+$ 。HL 的结构式如下:



1.4 镧系金属配合物的合成

将 300mgHL 溶于 10mL 无水乙醇中,加入 320mg $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) 的 10mL 无水乙醇溶液,用吡啶调 $\text{pH} = 5 \sim 6$,加热回流 3 小时,冷却、过滤、用无水乙醇洗涤,真空干燥,得固体配合物。



2 结果与讨论

2.1 配体的合成及其 $^1\text{H NMR}$ 谱

母环的结构中含有两个等价氮原子,要合成单取代的 N-乙酸大环配体,必须控制大环的配料比,使母环过量。该反应是在 $\text{pH} = 9.0 \sim 10.0$ 左右进行。在此范围内,未反应的母环不溶于水,而取代后的配体能溶于水。根据此性质,首先过滤去掉未反应的母环,再用溴乙酸调酸度,当 pH 为 7.0 ~ 8.0 时突然出现沉淀,若继续加氢溴酸,沉淀又溶解。这一现象可解释为,此配体可视为二氨基单羧酸,等电点应在弱碱范围,在等电点时溶解度最小,根据氨基易形成内盐,在 1630cm^{-1} 处出现一个宽峰(COO^-)。HL 在 1646cm^{-1} (COOH)处的吸收峰要强的多,可见在固态时 HL 主要是以内盐形式存在。

与母环在 $\delta_{\text{H}} 6.5 \sim 7.3$ 的 $^1\text{H NMR}$ 谱比较发现,在 HL 中苯环上质子的化学位移有明显差别。在母环中,两个苯环的化学环境完全相同,每个苯环上有四种不同的质子,共分裂成十个峰;对 HL 来说,由于分子中只有一个氮上的氢被取代,使两个苯环的环境不同。在高磁场情况下(本样品 $^1\text{H NMR}$ 谱测试用 BRUKER-500 核磁共振仪测定)可观察到这种差别,即在 HL 分子中苯环上的质子由于受羧基的影响,分裂成二组共二十个峰。

2.2 配合物的组成

根据稀土配合物的元素分析(表 1)和稀土含量测试结果,推测此系列配合物的组成为 $\text{LnL}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.3 溶解性及摩尔电导

表 1 稀土配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis Data of the Lanthanide Complexes

complexes	color	yield/%	Ln	C	H	N
LaL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	colorless	78	21. 0(20. 8)	37. 56(37. 70)	4. 47(4. 48)	8. 31(8. 40)
PrL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	green	82	20. 8(21. 0)	37. 77(37. 56)	4. 33(4. 47)	8. 22(8. 34)
NdL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	pink	76	21. 5(21. 4)	37. 56(37. 39)	4. 46(4. 45)	8. 45(8. 31)
SmL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	colorless	75	22. 3(22. 1)	37. 16(37. 07)	4. 67(4. 41)	8. 35(8. 23)
EuL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	colorless	78	21. 9(22. 3)	36. 76(36. 96)	4. 67(4. 40)	8. 44(8. 21)
GdL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	colorless	76	22. 7(22. 9)	36. 56(36. 69)	4. 55(4. 36)	8. 32(8. 15)
DyL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	colorless	65	23. 0(23. 5)	36. 44(36. 42)	4. 47(4. 33)	8. 27(8. 10)
YbL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	colorless	67	24. 4(24. 6)	35. 90(35. 87)	4. 61(4. 27)	8. 27(8. 00)

The value in parenthesis was obtained with calculation.

配合物难溶于苯、环己烷、四氯化碳、乙醚,微溶于甲醇、乙腈、乙醇,易溶于 DMSO、DMF。25℃时测配合物在 DMF 溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中的摩尔电导值在 $97 \sim 110 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围。表明这种配合物为 1:1 电解质^[9,10]。可推测在配合物中有一个硝酸根离子参与配位,另一个硝酸根离子作为阴离子形式存在。

2.4 红外光谱 (IR)

红外光谱采用 KBr 压片,测定了配体及配合物在 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 之间的红外光谱,采用聚乙烯压片夹层,石蜡研糊测定配合物在 $500 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 的远红外光谱,其主要特征峰列于表 2。

表 2 配体及配合物的红外特征吸收峰

Table 2 Infrared Spectra of the Ligand and the Metal Complexes

compounds	ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{\text{Ar-O-C}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu(\text{freeNO}_3^-)$	$\nu(\text{coordinatedNO}_3^-)$	$\nu_{\text{Ln-O}}$	$\nu_{\text{Ln-N}}$
HL	3405	3223	1246	1602	—	—	—	—
LaL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3421	3221	1239	1602, 1417	1386	1034, 819, 736	364, 302	198
PrL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3418	3222	1236	1604, 1317	1386	1035, 818, 739	358, 305	202
NdL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3429	3222	1237	1603, 1413	1386	1034, 818, 734	362, 298	213
SmL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3428	3220	1245	1604, 1412	1386	1050, 817, 725	356, 311	211
EuL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3410	3220	1245	1604, 1412	1386	1050, 817, 718	357, 300	199
GdL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3431	3223	1245	1604, 1316	1386	1048, 814, 734	364, 303	203
DyL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3420	3222	1246	1605, 1317	1386	1050, 817, 720	361, 304	198
YbL(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	3420	3225	1246	1604, 1318	1386	1034, 816, 715	362, 301	195

从表 2 可以看出配体的 $\nu_{(\text{Ar-O-C})}$ 为 1246 cm^{-1} , 形成配合物后红移 48 cm^{-1} 。这显然是由于配位作用使氧原子上的电荷密度降低,导致 C-O 键的力常数减少所致,表明大环芳醚参与配位。配合物在 3400 cm^{-1} 附近呈现 $\nu_{\text{O-H}}$ 的宽带,表明配合物中含有结晶水或配位水。另外,在 621 cm^{-1} 附近出现配位水的面外摇摆振动,配合物的红外光谱显示在 1386 cm^{-1} 处出现离子型硝酸根离子 NO_3^- 特征吸收峰。在 $1034, 816, 715 \text{ cm}^{-1}$ 出现配位硝酸根的特征吸收峰^[11]。与上述摩尔电导测试结果一致。

配合物的远红外谱图中, $\nu_{\text{Ln-O}}$ 在 $360, 304 \text{ cm}^{-1}$ 左右^[12,13], $\nu_{\text{Ln-N}}$ 在 210 cm^{-1} 左右^[13] 的特征吸收提供了 Ln-O、Ln-N 配位键的有力证据。

在形成配合物后,配体在 1716 cm^{-1} 的羧基吸收峰消失。而在 1602 cm^{-1} 处出现羧基吸收峰,表明羧基配位。在配体的钠盐中 $\nu_{\text{as,COO}}$ 为 1602 cm^{-1} , $\nu_{\text{s,COO}}$ 为 1455 cm^{-1} , $\Delta\nu = 147 \text{ cm}^{-1}$ 。而在此系列配合物中 $\Delta\nu$ 约为 290 cm^{-1} 。大于钠盐中的 $\Delta\nu$ 值。可以推测配合物中羧酸根是以单

齿配位的^[14-16]。

根据红外光谱、元素分析、稀土含量及电导测试结果,推测它们的化学式为 $\text{LnL}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。大环配体通过环上的氧原子、两个氮原子、侧链羧基上的氧原子以及硝酸根离子与 Ln^{3+} 离子配位,并不排除水配位的可能性。

参 考 文 献

- [1] Chappell L. L., Voss D. A., Morrow J. R. et al *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 3989.
- [2] Konig B., Pelka M., Zieg H., Ritter T., Desvergne J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 1681.
- [3] Zhang Y. H., Tian Y. P. *J. Coord. Chem.*, **1999**, **46**, 445.
- [4] Chang C. A., Qchaya V. O. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**, 355.
- [5] Chang C. A., Rowland M E. et al *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 3866.
- [6] XU Ji-De, NI Shi-Sheng *Inorg. Chem. Acta*, **1990**, **171**, 239.
- [7] XU Ji-De, NI Shi-Sheng *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, **111**, 61.
- [8] XU Ji-De, NI Shi-Sheng *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**, 4651.
- [9] Wichenden A. E., Krause R. A. *Inorg. Chem.*, **1965**, **4**, 404.
- [10] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**, 81.
- [11] ZENG Yan(臧焰) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1987**, **3**, 66.
- [12] Roy A., Nag K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, **51**, 1525.
- [13] Iftikhar K., Sayeed M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, **55**, 2258.
- [14] Nakamoto K. (中本一雄), Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WAQNG Ren-Qing(汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Third Edition(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, p305.
- [15] Deacon G. B., Huber F., Phillips R. *J. Inorg. Chim. Acta*, **1985**, **104**, 41.
- [16] ZHAO Wen-Yun(赵文运) *Zhongguo Kexue(Science in China, B)*, **1985**, **15**, 107.

Synthesis and Characterization of Mono-N-Functionalized Diaza-Dioxa Macrocycle and its Rare Earth Complexes

ZHANG Ying WU Jie-Ying TIAN Yu-Peng NI Shi-Sheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A series of new rare earth complexes $\text{LnL}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$; $\text{L} = 1, 2\text{-diazia-3, 4:9, 10-dibenzo-5, 8-dioxyacyclopentadecane-N-acetic ion}$) were prepared. The complexes were characterized by elemental analysis, ICP method, IR spectra, ^1H NMR and Molar conductance. It was found that the ether oxygen, carboxy oxygen and nitrogen atoms of the ligand are coordinated to the metal ion, as well as a free nitrate and coordinated nitrate ion in the complex.

Keywords: mono-N-acetic acid substituted characterization diaza-dioxa macrocycle rare earth complexes