

6-(5'-(8'-羟基喹啉)亚甲基)-1,4,8,11-四氮杂 十一烷-5,7-二酮·5-取代邻菲罗啉合铜(II)-铜(II) 或钴(II)双核混配体系的稳定性研究

赵小军^{a,b} 苏循成^a 林华宽^{*,a,c} 朱守荣^a 孙宏伟^a 陈荣悌^a

(^a南开大学化学系,天津 300071)

(^b天津师范大学化学与生命科学学院,天津 300074)

(^c南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

本文合成了8-羟基喹啉取代的二氧四胺开链配体L并进行了红外、元素分析、核磁和质谱表征。在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaNO_3 条件下,运用pH电位滴定技术测定了双核混配体系Cu(II)(或Co(II))-L-5-取代邻菲罗啉合铜(II)配合物的稳定常数,并从滴定数据、物种分布曲线和文献结果对配合物可能的配位方式进行了讨论。我们发现在Cu(II)-L-5-取代邻菲罗啉体系的质子化过程中,开链二氧四胺与Cu(II)存在微弱配位,而邻菲罗啉和8-羟基喹啉与过渡金属离子的结合力远大于开链二氧四胺,因此在金属离子与配体比合适的情况下能稳定存在双核或异双核配位化合物。在质子化过程中,直线自由能关系尚成立而在多核混配体系中,直线自由能关系不存在,这说明在如此复杂的体系中很可能存在有趣的配体-配合物-金属离子的协同作用。

关键词: 双核配合物 稳定常数 8-羟基喹啉 5-取代邻菲罗啉
分类号: O614.121 O642.5

多胺配体历来都是人们研究的热点,由于此类配体配位能力广泛且其配位化合物又有诸多如酶催化、生物医药等功能,因此关于此类配体的设计合成与配合物性质研究屡见报道。其中关于多胺的功能化修饰合成具有独特性质的配体是近年来人们研究的重点^[1-4]。二氧四胺大环配体就是众多多胺中人们研究得较多的一类,但是对于此类配体的修饰大部分都集中于氮-功能化上面^[1],而通常修饰胺大环的侧臂绝大多数都仅含一个配位原子或没有配位原子。由于获得碳-功能化二氧四胺大环需要较多步骤且产率通常较低,因此在很大程度上限制了此类配体的研究。

8-羟基喹啉的许多金属配合物都具有荧光,且其配合物稳定;若把8-羟基喹啉引入二氧四胺,由于两者都具有独立的配位功能,因此都可以独立与金属离子配位。邻菲罗啉与铜(II)在pH 2~8内可以认为完全配位^[5],在配体L,邻菲罗啉和Cu(II)在物质的量的比为1:1:1时,由于8-羟基喹啉和邻菲罗啉与Cu(II)的结合能力都极强且都较二氧四胺强,因此在酸性条件下它们已与Cu(II)配位形成稳定的配合物而pH滴定实际上是二氧四胺的去质子化过程;如果再额外加入其他金属离子,就会形成多核混配体系,研究这类配合物在溶液中的稳定性,探讨其中配体与金属离子之间的相互关系,无疑具有重要的理论意义。近年来利用有机配体和金属离

收稿日期:2001-03-01。收修改稿日期:2001-04-09。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971018)和天津市教委自然科学基金资助项目(No. 990711)。

*通讯联系人。E-mail: hklin@nankai.edu.cn

第一作者:赵小军,男,46岁,副教授;研究方向:超分子物理化学。

子组装成有序的一维、二维和三维高级结构的研究与基于混配体系的电子或能量传递的光-电开关的基础研究异常活跃。这类有机配体大多含有多个独立功能的配位基团并对不同金属离子或客体分子的结合能力存在差异,这种差异可反映在氧化还原电位、颜色或紫外和荧光光谱中^[6,7]。

本文中,我们从 8-羟基喹啉出发利用简单步骤合成了双功能化的二氧四胺配体,并在配体 L: 邻菲罗啉合铜(II) = 1: 1 (物质的量的比) 的情况下,测定了配合物的质子化常数;在配体 L: 邻菲罗啉合铜(II): Cu (II) (或 Co (II)) = 1: 1: 1 (物质的量的比) 的情况下,测定了多核混配体系的稳定常数。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂为市售分析纯,三乙四胺经减压重新蒸馏。硝酸钠、硝酸钴和硝酸铜分别经过二次水重结晶,钴(II)和铜(II)浓度按标准方法 EDTA 溶液标定。C, H, N 的含量用美国 Perkin-Elmer 公司的 240C 元素分析仪测定;红外光谱(KBr 压片)在德国 Bruker 仪器有限公司生产的 Eouinox 55 FT 红外光谱仪上进行;¹H NMR 谱(DMSO-d₆ 为溶剂)在 Bruker AC-P 200 核磁共振谱仪上测定。CI 质谱在 VG ZAB-MS 机器上完成。

利用美国 Beckman Φ71 型 pH 计和与之配套的 Beckman 39841 型复合电极来测定反应体系的 pH 值,用超级恒温槽(501 型,上海)恒温。

1.2 配体 L, 6-(5'-(8'-羟基喹啉)亚甲基)-1,4,8,11-四氮杂十一烷-5,7-二酮的合成

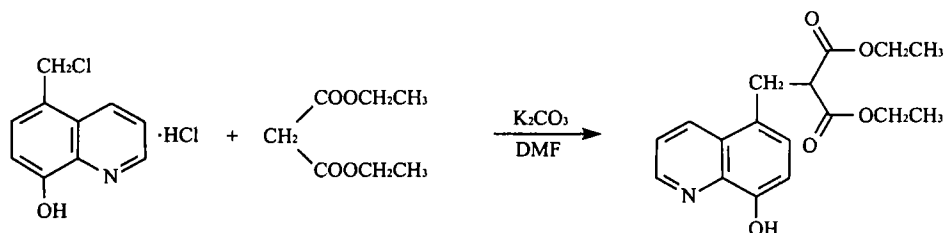
1.2.1 5-氯甲基-8-羟基喹啉盐酸盐

称取 50g 8-羟基喹啉倒入 500mL 三颈瓶中,量取 125mL 37% 浓盐酸倾入三颈瓶中,开动搅拌器,待喹啉溶解后,加入 125mL 37% 的甲醛水溶液,搅拌过程中,缓缓通入氯化氢。几小时后,溶液析出黄色沉淀,持续反应 8 小时,停止搅拌和通气,静置一夜。抽滤,固体用无水乙醚洗,无水氯化钙和氢氧化钠真空干燥。产率 88%。

1.2.2 5-[2',2'-二(乙氧基羰基)乙基]-8-羟基喹啉

8.8g 5-氯甲基-8-羟基喹啉(38mmol)盐酸盐加入一 250mL 圆底烧瓶中,量取加入 100mL 已处理过的 DMF,开动磁力搅拌器,在迅速搅拌下加入 15g 研碎烘干的固体碳酸钾, N₂ 保护,约 10 分钟后,量取 12mL (约 78mmol) 丙二酸二乙酯滴入混合液中,滴加完毕后,室温下搅拌 36 小时(反应过程中颜色变化复杂,最后得到浅棕色悬浊液体)。静置,抽滤,固体用少量氯仿洗。旋转并浓缩滤液尽量除去丙二酸二乙酯。硅胶色谱柱分离。得 4.5g 白色结晶,产率为 37.5%。m. p. 77.5 ~ 78.0℃。

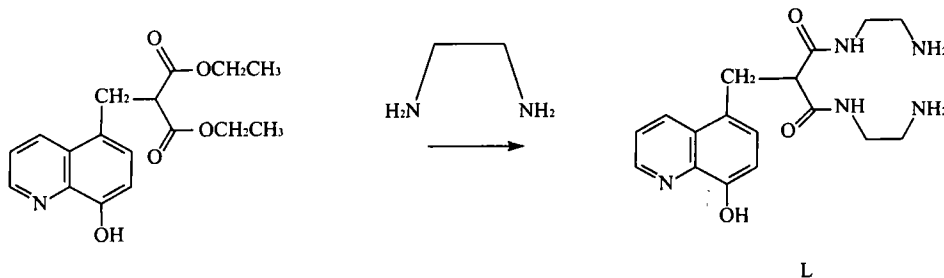
¹H NMR(CDCl₃): δ 1.12 ~ 1.19(s, 6H), 3.54 ~ 3.68(m, 3H), 4.07 ~ 4.14(m, 4H), 7.03 ~ 8.77(m, 6H)。IR(KBr pellet): 3356.7, 1729.5(ν_{C=O}), 1256 and 1202cm⁻¹。Calc. for



$C_{18}H_{19}NO_5$: C, 64.35; H, 5.99; N, 4.41%。Found: C, 64.62; H, 6.16; N, 4.47%。

1.2.3 配体 L

1.5g 5-[2',2'-二(乙氧基羰基)乙基]-8-羟基-喹啉(4.75mmol)在搅拌下加入 50mL 乙二胺中,氮气保护下搅拌。反应 6~7 天后,得到橙色溶液,旋转蒸发除去乙二胺,得到红色油状物。油状物冷却后加入乙醚,析出黄色固体,抽滤,用乙醚洗涤 2 次,再用无水乙醇洗 2~3 次。固体用无水乙醇重结晶,抽滤,真空干燥得到黄色粉末状固体(产率约为 39%,此固体易吸潮)。



1H NMR(D_2O): δ 2.52(4 H), 3.01~3.37(7 H), 6.95~8.66 (5H)。CI-MS: ($M + H^+$) 346.2。IR(KBr pellet): 3287, 3060, 1660($C=O$), 1551, 786 cm^{-1} 。Calc. for $L \cdot 0.5 C_2H_5OH \cdot 0.5H_2O$: C, 57.28; N, 18.55; H, 7.21%。Found: C, 57.03; N, 18.56; H, 7.27%。

1.3 溶液性质研究测定方法

所有溶液均用二次蒸馏水配制,所有滴定实验均在高纯 N_2 保护、(25 ± 0.1) $^{\circ}C$, 离子强度 $I = 0.1 mol \cdot dm^{-3} NaNO_3$ 条件下进行;所测定 pH 值均经过校正。数据处理采用改进的 TITFIT 程序^[8]在 IBM586 计算机上进行曲线拟合和参数优选,所得结果至少是三次测量的平均值。

2 结果与讨论

由于配体 L 含有两个独立的配位基团,在适当条件下二氧四胺与 8-羟基喹啉都能和金属离子配位形成双核配合物。我们研究发现,8-羟基喹啉与铜(II)的结合能力较二氧四胺大环强,在中性和酸性条件下 8-羟基喹啉首先与铜(II)配位而二氧四胺大环只微弱配位(另文发表)。我们知道,邻菲罗啉是一种非常强的螯合配体,在较强酸性条件下就能与铜(II) 100% 配位形成非常稳定的配合物。配体 L 中 8-羟基喹啉只能提供两个配位原子,一般不能满足铜(II)的完整配位,而邻菲罗啉亦能提供两个配位原子使铜(II)的配位数达到四而形成稳定结构。这样,配体 L 中的二氧四胺还近似游离,在酸性条件下是质子化的,我们可以利用 pH 电位滴定法研究这类体系的质子化常数,所得结果列于表 1 中。在上述混配体系中游离或弱键合的二氧四胺仍能与额外加入的金属离子配位,因此我们测定了在额外加入 Cu(II)或 Co(II)后,形成混配多核配合

表 1 三元配合物 L-5-取代邻菲罗啉-Cu(II)的质子化常数

Table 1 Protonation Constants for the Ternary Systems, L-5-Substituted-1,10-Phenanthroline-Cu(II) Complexes

(L = 6-(5'-(8'-Hydroxyquinolinic)-Methylene)-1,4,8,11-Tetraaza-Undecane-5,7-Dione)

R =	-CH ₃	-H	-Cl	-NO ₂
lg K_1	8.88 $\pm$ 0.12	8.74 $\pm$ 0.11	8.45 $\pm$ 0.15	8.10 $\pm$ 0.13
lg K_2	7.51 $\pm$ 0.07	7.45 $\pm$ 0.20	7.25 $\pm$ 0.20	7.24 $\pm$ 0.02
lg K (5-substituted 1,10-phenanthroline) ^[9]	5.028	4.745	4.125	3.437

表 2 三元配合物 L-5-取代邻菲罗啉合铜(II)与 Cu(II)的稳定常数

Table 2 Stability Constants for the Ternary Complex, L-5-Substituted-1, 10-Phenanthroline-Cu(II) (Molar ratio 1:1) with Copper Ion(II), at Molar ratio 1:1:1
(L = 6-(5'-(8'-Hydroxyquinolinic)-Methylene)-1, 4, 8, 11-Tetraazaundecane-5, 7-Dione)

R =	-CH ₃	-H	-Cl	-NO ₂
$\lg \beta_{110}$	7.00 ± 0.03	5.65 ± 0.03	6.18 ± 0.03	5.60 ± 0.08
$\lg \beta_{11-1}$	0.62 ± 0.02	-0.52 ± 0.02	0.05 ± 0.02	-0.23 ± 0.02
$\lg \beta_{11-2}$	-8.28 ± 0.08	-9.46 ± 0.13	-8.58 ± 0.08	-8.61 ± 0.1

表 3 异核混配合物 L-5-取代邻菲罗啉合铜(II)与 Co(II)的稳定常数

Table 3 Stability Constants for L-5-Substituted-1, 10-Phenanthroline-Cu(II) (Molar ratio 1:1) with Cobalt Ion(II) at Molar Ratio 1:1:1
(L = 6-(5'-(8'-Hydroxyquinolinic)-Methylene)-1, 4, 8, 11-Tetraazaundecane-5, 7-Dione)

R =	-CH ₃	-H	-Cl	-NO ₂
$\lg \beta_{110}$	6.18 ± 0.06	5.17 ± 0.14	5.93 ± 0.08	5.67 ± 0.05
$\lg \beta_{11-1}$	-0.30 ± 0.26	-1.74 ± 0.12	-1.66 ± 0.18	-1.64 ± 0.14
$\lg \beta_{11-2}$	-12.47 ± 0.18	-10.86 ± 0.32	—	—

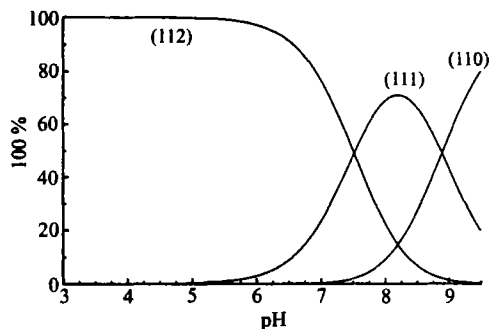


图 1 L-5-甲基邻菲罗啉合铜(II)的质子化过程物种分布曲线

Fig. 1 Distribution curves for L-5-R-1, 10-phenanthroline-Cu(II) (R = -CH₃) with proton

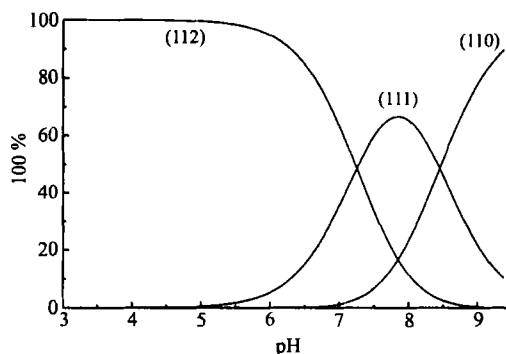


图 2 L-5-氯邻菲罗啉合铜(II)的质子化过程物种分布曲线

Fig. 2 Distribution curves for L-5-R-1, 10-phenanthroline-Cu(II) (R = -Cl) with proton

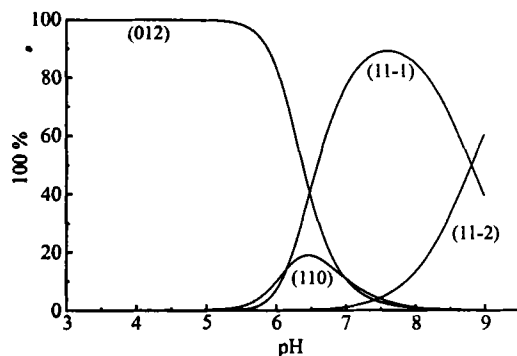


图 3 L-5-氯邻菲罗啉合铜(II) - 铜(II)混配体系物种分布曲线

Fig. 3 Distribution curves for L-5-R-1, 10-phenanthroline-Cu(II) (R = -Cl) with Cu(II)

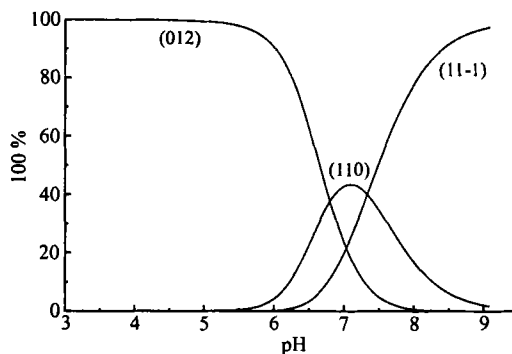


图 4 L-5-氯邻菲罗啉合铜(II) - 钴(II)混配体系物种分布曲线

Fig. 4 Distribution curves for L-5-R-phenanthroline-Cu(II) (R = -Cl) with Co(II)

物的稳定常数,结果列于表2和3中。物种分布曲线分别如图1~4所示。

由于邻菲罗啉与铜(II)的结合能力非常高,因此在滴定pH范围内,我们可以认为邻菲罗啉合铜(II)(物质的量的比为1:1)是一个整体。在邻菲罗啉合铜:L=1:1情况下,从表1我们可以看出单核混配三元体系与质子有两级结合常数, pK_1 和 pK_2 分别在8.5和7.3左右,小于游离的开链二氧四胺 L' ($pK_1=9.01$, $pK_2=8.66$)^[10]。前文我们报道过,在铜与配体L 1:1情况下,二氧四胺会部分配位,而在本文中邻菲罗啉的加入并不影响二氧四胺的部分配位。我们知道pH电位滴定实际上是质子和金属离子与配体的竞争反应,如果配体与金属离子有一定的结合能力,那么在金属离子存在下配体解离质子就会比不存在金属离子的情况下更容易,从而所得的质子化常数就会降低。从表1中我们看到, pK_1 和 pK_2 均比游离的配体小,因此我们可以认为在滴定过程中随pH的升高,二氧四胺逐渐参加了配位。但这种配位是微弱的,由于空间位置的影响,二氧四胺不能螯合铜离子,而只能是轴向的部分微弱配位。

结构相似的化合物间,配体的质子化常数与配合物的稳定常数之间存在良好的直线自由能关系已得到证实。但是,在复杂体系中,是否存在这样一种关系,即某一物种的规律性改变是否引起体系的规律性变化?从表1中我们看到随邻菲罗啉取代基的变化,三元混配配合物的质子化有明显的变化,特别是第一级质子化常数。我们发现L-5-取代邻菲罗啉合铜的质子化常数与5-取代邻菲罗啉的质子化常数之间存在着良好的线性关系:

$$\lg K_1 = 0.488 \lg K_{5-R-Phen} + 0.6428 \quad \gamma = 1.000$$

但第二级质子化的线性规律就很不明显。对于更复杂的双核混配体系,如表2和3,线性规律就不明显,这可能是由于双核混配体体系中,5-取代邻菲罗啉与二氧四胺中心较远,取代基效应对中心离子影响较小;而在质子化过程中,由于二氧四胺的轴向配位,取代基效应通过中心离子铜的传递较容易,所以仍能观察到。不过从滴定数据中我们可以推测滴定物种的可能配位方式,由于8-羟基喹啉和邻菲罗啉螯合铜配合物在滴定过程中非常稳定,因此可以认为是惰性物种。在加入等物质的量的硝酸铜(II)或硝酸钴(II)后,随碱的加入,二氧四胺会逐渐螯合铜(II)或钴(II)并随碱的加入酰胺中的氨基将逐步解离质子从而形成更为稳定的配合物。滴定物种的构型如图5所示。在(110)物种中,二氧四胺螯合金属离子但并不解离酰胺质子同时8-羟基喹啉和5-取代邻菲罗啉螯合一个铜(II)离子,但随碱的加入酰胺的质子就要解离形成(11-1)和(11-2)物种。

从表2和3中我们还可看出,5-取代邻菲罗啉中取代基的改变对形成混配配合物的稳定

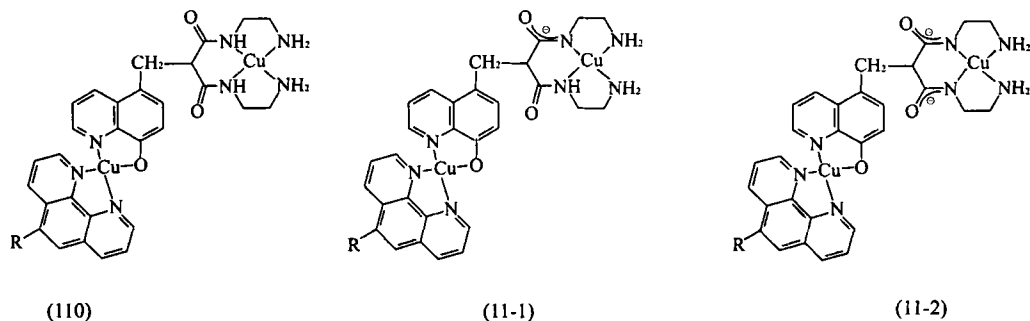


图5 多核混配体系中各物种可能的配位方式

Fig. 5 Proposed structures for titration species

常数的影响并不如质子化常数的大,而配合物的稳定常数与取代邻菲罗啉的质子化常数间也没有明显的线性规律,这也从某一角度反映了多核混配体系的复杂性。近年来复杂体系中各组成单元之间的相互关系越来越引起人们的重视,特别是组成单元间的能量或电子传递引的光谱或氧化还原电位明显变化或外来因素对体系间能量或电子传递引起的影响,以此来开发新型的化学传感器。由于邻菲罗啉和 8-羟基喹啉都是大的芳香体系,与金属离子配位后都能引起光谱的显著变化,而与 8-羟基喹啉相连的二氧四胺同样有螯合配位功能,因此外来金属离子的配位同样会引起 8-羟基喹啉和邻菲罗啉螯合物性质的变化;同样,改变 5-取代邻菲罗啉的取代基的性质也会对体系的性质产生影响,这一点可从表 2 和 3 中看到。

参 考 文 献

- [1] Kimura E. *J. Coord Chem.*, **1986**, **15**, 1.
- [2] Zhu S., Kou F., Lin H., Lin C., Chen Y. T. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 5851.
- [3] Luo Q. H., Zhu S. R., Shen M. C. *J. Chem. Soc., Dalton Transction*, **1994**, 1873.
- [4] (a) Inoue M. B., Billegas C. A., Asano K. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**, 2480;
(b) Fabbrizzi L., Montagna L., Poggi A. *J. Chem. Soc., Dalton Transction*, **1987**, 2631.
- [5] CHEN Yun-Ti(陈荣悌), LIN Hua-Kuan(林华宽), GU Zong-Xin(古宗信) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1985**, **1**, 13.
- [6] Fabbrizzi L., Gatti F., Pallavicini P., Zambbarbieri E. *Chem. Eur. J.*, **1999**, **5**, 682.
- [7] Bissell R. A., Cordova E., Kaifer A. E., Stoddart J. F. *Nature*, **1994**, **369**, 133.
- [8] SUN Hong-Wei(孙宏伟) *Thesis for the Doctorate of Nankai University*(南开大学博士论文), **1998**.
- [9] XIA Hai-Tao(夏海涛), LIN Hua-Kuan(林华宽), CHEN Yun-Ti(陈荣悌) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**, **10**, 363.

**Stability Studies of Dinuclear Mixed-Coordinated Systems of
6-(5'-(8'-Hydroxyquinolinic)Methylene-1,4,8,11-
Tetraazaundecane-5,7-Dione, 5-Substituted 1,10-Phenanthroline-Copper (II) with Cu^{2+} or Co^{2+} Complexes**

ZHAO Xiao-Jun^{a,b} SU Xun-Cheng^a LIN Hua-Kuan^{*.a,c}

ZHU Shou-Rong^a SUN Hong-Wei^a CHEN Yun-Ti^a

(^a Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(^b College of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

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

C-functionalized dioxotetraamine ligand L, 6-(5'-(8'-hydroxyquinolinic)-methylene)-1,4,8,11-tetraazaundecane-5,7-dione, containing two independent chelating groups, was synthesized and characterized by elemental analysis, ¹H MNR, IR and MS spectra. At 25.0 ± 0.1 °C, I = 0.1 mol · dm⁻³ NaNO₃, pH titration has been performed to study the stability properties of L-5-substituted-1,10-phenanthroline-Cu (II) with proton, copper (II) and cobalt (II), respectively. The ternary complexes have been shown to possess interesting property due to the coordination interaction of the three chelating groups, 5-substituted-1,10-phenanthroline, 8-hydroxyquinoline and dioxotetraamine. In addition, the possible coordination structures for the titration species have been suggested on the basis of titration results and literature report.

Keywords: dinuclear complex stability constants 8-hydroxyquinoline
5-substituted 1,10-phenanthroline