

第一作者:倪 钧,男,25岁,硕士研究生;研究方向:应用化学及生物无机化学。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

配体按文献^[21]合成, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其它试剂均为 A. R. 级。配合物 C、H、N 的分析由 Perkin-Elmer 240 元素分析仪完成, 红外光谱在 Shimadzu IR-440 红外光谱仪上获得, 核磁共振图谱由 Bruker-AM500 超导核磁共振仪记录 (TMS 内标), 阳离子电喷雾质谱 ES-MS 由 Finnigan LCQ 质谱仪测定, 发射光谱由 P-E50B 荧光光度计测得。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物的化学合成

称取 2.0mmol 配体置于 25mL 乙醇中, 加热使之溶解, 滴加 2.0mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的乙醇溶液 3mL, 回流 3~4 小时后, 将溶液减压蒸馏浓缩, 冷却得白色固体, 过滤, 沉淀依次用无水乙醇、氯仿洗涤, 抽干后放入 P_2O_5 真空干燥器中干燥 48 小时。

1.2.2 配合物声化学合成

称取 2.0mmol 配体溶于 20mL 乙醇中, 加入 2.0mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 反应体系置于 CFS-250-5 型声变幅杆浸入式超声反应器, 在 20℃, 超声频率为 28kHz 情况下超声辐照 30min, 减压蒸馏, 浓缩反应体系得白色沉淀, 过滤得白色固体, 依次用无水乙醇、氯仿洗涤, 抽干后置于 P_2O_5 真空干燥器中干燥 48 小时。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析结果, 在 25℃ 乙腈溶液中的摩尔电导及两种方法所得配合物的产率分别列于表 1 和表 2, 从表中可知: 所得配合物的组成为 $\text{LnL}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 或 Y , $n = 0, 2, 3$), 电导数据表明所有配合物组成均为 1:1 型电解质, 这说明三个 NO_3^- 中有两个参与配位, 另外一个则作为未配位的阴离子。

表 1 超声法合成的配合物的产率, 元素分析及摩尔电导率数据

Table 1 Yield, Elemental Analysis and Molar Conductance Data of Complexes Obtained by Ultrasonics Synthesis

complex	yield/%	C/%	H/%	N/%	λ_M /($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
		found (calc.)	found (calc.)	found (calc.)	
$\text{LaL}_1(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80.5	33.54(33.48)	3.82(3.91)	9.79(9.76)	138
$\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3$	82.1	42.10(42.16)	3.70(3.51)	8.85(8.78)	150
$\text{LaL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75.6	40.96(41.05)	3.98(4.11)	7.89(7.98)	152
$\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80.2	41.52(41.61)	4.72(4.55)	7.62(7.58)	140
$\text{YL}_1(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80.2	35.25(35.04)	4.18(4.38)	10.06(10.21)	146
$\text{YL}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88.6	42.10(41.95)	4.26(4.24)	8.94(8.74)	150
$\text{YL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80.5	42.58(42.57)	4.19(4.26)	8.21(8.28)	147
$\text{YL}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	85.8	43.68(43.99)	4.69(4.81)	8.21(8.02)	156

从表中还可以看出超声波合成和化学合成所得产物的组成相同, 但声化学方法的产率较化学合成法高出 20~30%, 且在声化学合成过程中, 可能由于声场能量对配位分子产生了扰动使之改变了构象, 因而醚链长短及“末端基”的改变对配合物产率的影响不大。

2.2 配合物的 IR 光谱及 ES-MS

配合物的 IR 光谱及 ES-MS 结果见表 3。

表 2 化学法合成的配合物的产率、元素分析及摩尔电导率数据

Table 2 Yield, Elemental Analysis and Molar Conductance Data of Complexes Obtained by Chemical Synthesis					
complex	yield/%	C/%	H/%	N/%	λ_m
		found (cale.)	found (cale.)	found (cale.)	$/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
LaL ₁ (NO ₃) ₃ · 2H ₂ O	60. 2	33. 60(33. 48)	3. 78(3. 91)	9. 65(9. 76)	142
LaL ₂ (NO ₃) ₃	60. 1	42. 32(42. 16)	3. 36(3. 51)	8. 62(8. 78)	148
LaL ₃ (NO ₃) ₃ · 2H ₂ O	32. 3	41. 18(41. 05)	4. 26(4. 11)	8. 10(7. 98)	156
LaL ₄ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	56. 8	41. 48(41. 61)	4. 67(4. 55)	7. 42(7. 58)	146
YL ₁ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	53. 8	34. 96(35. 04)	4. 52(4. 38)	10. 36(10. 21)	140
YL ₂ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	65. 8	41. 81(41. 95)	4. 10(4. 24)	8. 62(8. 74)	142
YL ₃ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	45. 5	42. 68(42. 57)	4. 40(4. 26)	8. 15(8. 28)	148
YL ₄ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	59. 4	44. 10(43. 99)	4. 95(4. 81)	7. 90(8. 02)	150

表 3 配合物的 IR 及 ES-MS 结果
Table 3 Results of IR and ES-MS of the Complexes

complex	IR/cm ⁻¹				ES-MS
	$\nu_{C=O}$	ν_{Ar-OCH_3}	ν_{C-O-C}	ν_{NO_3}	
LaL ₁ (NO ₃) ₃ · 2H ₂ O	1640	1252	1120, 1085	1450, 1380	618. 9
				1310, 820	{100%, [LaL ₁ (NO ₃) ₂] ⁺ }
LaL ₂ (NO ₃) ₃	1625	1250	1090	1450, 1380	698. 9
				1280, 816	{100%, [LaL ₂ (NO ₃) ₂] ⁺ }
LaL ₃ (NO ₃) ₃ · 2H ₂ O	1625	1255	1110, 1090	1452, 1378	778. 9
				1285, 815	{100%, [LaL ₃ (NO ₃) ₂] ⁺ }
LaL ₄ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	1620	1248	1140, 1085	1445, 1381	824. 9
				1280, 820	{100%, [LaL ₄ (NO ₃) ₂] ⁺ }
YL ₁ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	1630	1248	1100, 1090	1478, 1382	569
				1275, 815	{100%, [YL ₁ (NO ₃) ₂] ⁺ }
YL ₂ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	1642	1252	1110, 1090	1450, 1380	684. 8
				1285, 820	{100%, [YL ₂ (NO ₃) ₂] ⁺ }
YL ₃ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	1640	1250	1095	1500, 1375	729. 6
				1315, 820	{100%, [YL ₃ (NO ₃) ₂] ⁺ }
YL ₄ (NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	1635	1255	1140, 1090	1500, 1380	756. 9
				1300, 815	{100%, [YL ₄ (NO ₃) ₂] ⁺ }

配合物的红外光谱和其配体^[21]相比有明显变化, 其中变化最大的是 $\nu_{C=O}$ 和 ν_{C-O-C} , 形成配合物后, 分别向低波数移动了 20 ~ 30cm⁻¹, 这表明羰基和烷基醚氧原子均参与配位, 而芳醚 Ar-OCH₃ 的振动频率则变化不大, 这说明芳醚氧原子配位能力较弱。在 1450 ~ 1500cm⁻¹, 1300cm⁻¹, 1280cm⁻¹ 及 820cm⁻¹ 附近出现 NO₃⁻ 振动峰, 说明 NO₃⁻ 部分参与配位, 而另一部分为配阴离子^[22], ES-MS 结果也说明配合内界含两个配位的 NO₃⁻ 阴离子, 这和 IR 及电导分析结果相符。所有配合物的红外光谱图中在 3300cm⁻¹ 附近均出现宽峰和尖峰, 此为 ν_{N-H} 和 ν_{O-H} , 说明配合物中含结晶水。

2. 3 配合物的 ¹H NMR

比较配合物和配体的核磁共振谱可以看出: 形成配合物后, 配体中所有质子化学位移均发生变化, 其中变化最大的是 -OCH₂C=O (配体为 3. 9 ~ 4. 0, 配合物为 4. 3 ~ 4. 6ppm, $\Delta\delta$ = 0. 4 ~ 0. 6ppm) 和 -OCH₂CH₂O- (配体为 3. 5 ~ 3. 6ppm, 配合物为 3. 8 ~ 4. 0ppm, $\Delta\delta$ = 0. 3 ~ 0. 4ppm), 这说明酰胺的羰基氧和烷基醚氧和金属离子的配位作用最强, 它们与金属离子的配

位作用产生诱导效应,致使相邻 CH_2 基团上质子周围电子云密度降低,从而使化学位移向低场方向发生较大移动,配体中其余质子在配合物形成后,由于距配位原子较远,故化学位移变化不大。除 $\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3$ 外,所有配合物的 ^1H NMR 谱上均在 2.8ppm 附近观察到了水分子中的质子峰^[23]。

2.4 配合物的荧光光谱

配体和 Y 配合物的荧光光谱是以甲醇为溶剂,化合物浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以 280nm 为激发波长而获得的,结果见表 4。

表 4 化合物的荧光光谱

Table 4 Fluorescence Spectra of the Compounds

compound	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	relative intensity
L_2	359	640
L_3	359	570
L_4	359	560
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	360	25
$\text{YL}_2(\text{NO}_3)_3$	360	860
$\text{YL}_3(\text{NO}_3)_3$	360	790
$\text{YL}_4(\text{NO}_3)_3$	360	800

Y 本身无荧光,而配体由于“末端基”萘环的存在,本身具有一定强度的荧光。形成配合物后,荧光增强较大,这说明此类酰胺型开链冠醚可用做新型荧光剂。

参 考 文 献

- [1] Ammann D., Dissig R., Güggi M., Pretsch E., Simon W. *Helve. Chim. Acta*, **1975**, **58**, 1535.
- [2] Güggi M., Oehme N., Pretsch E., Simon W. *Helve. Chim. Acta*, **1976**, **59**, 2417.
- [3] Güggi M., Pretsch E., Simon W. *Anal. Chim. Acta*, **1977**, **91**, 107.
- [4] Kimura K., Kumami K., Kitazawa S. Shono T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 442.
- [5] Kimura K., Kumami K., Kitazawa S. *Anal. Chem.*, **1984**, **56**, 2369.
- [6] Liu W., Tan M. Y., Jiao T. Q. *J. Coord. Chem.*, **1992**, **26**, 155.
- [7] DING Yu-Zhen(丁玉珍), LU Jia-Chun(卢加春), YANG Yu-Sheng(杨欲生), TAN Gan-Zu(谭干祖), XU Jun-Zhe(徐浚哲) *Huaxue Shiji(Chemical Reagents)*, **1986**, **8**, 201.
- [8] Fan L. Y., Liu W. S., Gan X. M., Tang N., Tan M. Y., Jiang W. H., Yu K. B. *Polyhedron*, **2000**, **19**, 779.
- [9] Yanagida S., Takahashi K., Okahara M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, **51**, 1294, 3111.
- [10] Margulis M. A. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1976**, **50**, 1.
- [11] Einhoron C., Einhoron J., Luche J. L. *Synthesis*, **1989**, 787.
- [12] Lorimer L. P., Mason T. J. *Chem. Soc. Rev.*, **1987**, **16**, 275.
- [13] Suslick K. S., Casadonte D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 3459.
- [14] Suslick K. S. *Science*, **1990**, **247**, 1439.
- [15] Torsten L., Ursula L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(5), 902.
- [16] Mason T. J., Lorimer J. P. *Sonochemistry: Theory, Application and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Eliis Horword Limited, **1998**.
- [17] Henglein A., Gutierrez M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**, 5169.
- [18] Kruus P., O'Neill M., Robertson D. *Ultrasonics*, **1990**, **28**, 304.
- [19] Cao Y., Li H. L. *Polym. J.*, **1999**, **31**(11), 920.

- [20] Dhas A. N., Raj P. C., Gedanken A. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**(5), 1446.
- [21] LU Guo-Yuan(陆国元), GE Yu-Hua(葛欲华), WANG De-Fen(王德粉), HU Hong-Wen(胡宏纹), FENG Min(冯 民), HUANG Jing(黄 静), DAI Xiao-Tian(戴孝田), LIU Chang-Chun(刘长春) *Gaodengxue Xiaohuaxue Xuebao(Chem. J. of Chin. Univ.)*, **1992**, **13**(3), 343.
- [22] LIANG Ying-Qiu(梁映秋), ZHAO Yong-Nian(赵永年), ZHANG Shu-Gong(张树功), YU Feng-Lan(于风兰), NI Jia-Zan(倪嘉缙) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica.)*, **1982**, **41**(3), 198.
- [23] Liu W. S., Tan M. Y., J. T. Q., T. G. I. *Polyhedron*, **1992**, **11**(13), 1653.

Synthesis of Rare Earth Complexes with Lactam Type Open Chain Crown Ethers by Ultrasonic

NI Jun GENG Jin-Long^{**} QI Wen-Bin WANG Zhi-Lin^{*}

LUO Qin-Hui LU Guo-Yuan FENG Ruo

(*Institute of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The eight complexes of rare earth nitrates with lactam type open-chain crown ethers were synthesized by ultrasonic method. These complexes were characterized by elemental analyses, IR spectra, ¹H NMR spectra and ES-MS spectra. The emission spectra of open-chain crown ethers and their complexes were studied.

Keywords: lactam open-chain crown ethers rare earth complex
ultrasonic synthesis