

两种四氮杂十四元大环四乙酸配体的铀酰和钍配合物的合成和特性*

陈礼勤 倪诗圣 徐济德

(安徽大学化学系, 合肥)

用两种N-取代四氮杂大环四乙酸配体分别与硝酸铀酰和硝酸钍反应得到固体配合物。经元素分析确定配合物的组成分别为 $(\text{UO}_2)_2\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}_2\text{L}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。通过X射线粉末衍射、红外光谱、差热热重谱、摩尔电导等测定, 研究了配合物的有关性质。

关键词 N-乙酸全取代四氮杂环十四烷, 铀酰配合物, 钍配合物。

一、引言

具有电离功能团的氮杂大环配体有优良的配合性能, 其中某些化合物还可以作为生命体系中某些化学过程的模型化合物而引起人们极大兴趣^[1-12]。含八个潜在配位基团的四氮杂大环四乙酸, 由于其特殊的热力学和动力学性质已受到人们的广泛研究^[1-9]。但有关这类配体的锕系元素配合物的研究, 迄今未见报道。

本文报道两种新的四氮杂十四元大环四乙酸配体5, 7, 12, 14-四甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷-N', N'', N''', N''''-四乙酸 (简称为 H_4L^1), 5, 12-二苯基-7, 14-二甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷-N', N'', N''', N''''-四乙酸 (简称为 H_4L^2) 及其 UO_2^{2+} , Th^{4+} 配合物的合成与性质研究。大环配体的结构示于图1。

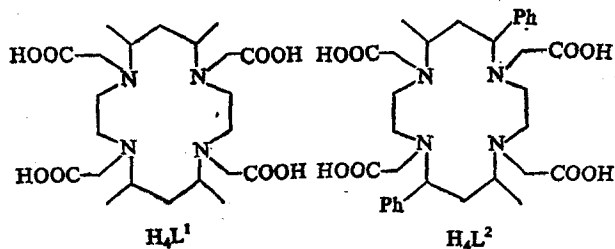


图1 大环配体的结构

二、实验方法

1. 试剂

硝酸铀酰 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 硝酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 均为分析纯试剂。

1989年3月2日收到, 1990年3月20日收到修改稿。

*本文在第四届全国王冠化合物会议上宣读, 中国科学技术大学开放实验室资助课题。

C-meso-meso-5, 7, 12, 14-四甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷 (L^1) 和 C-meso-meso-5, 12-二苯基-7, 14-二甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷 (L^2) 分别按文献[13], [14]合成, 并经红外光谱, 元素分析证实。

其它试剂均为分析纯。

2. 分析方法及仪器

碳、氢、氮含量用Pekin-Elmer 240C自动微量分析仪测定; 金属含量分析是将配合物灼烧成氧化物后, 按重量法测定; X射线粉末衍射采用XD-3A型X射线衍射仪; 红外光谱(KBr压片)用Nicolet 170SX红外光谱仪测定; 核磁共振谱(D_2O 溶剂)用JEOL FX-90Q核磁共振波谱仪测定; 电导用国产DDS-11A型电导率仪测定, 差热热重谱图用北京PCT-1型差热天平测定。

3. 配体的合成

(1) $H_4L^1 \cdot 6H_2O$ 合成 在搅拌条件下, 向25g溴乙酸的100ml甲醇溶液中滴入含12.5g KOH的甲醇100ml。滴加过程中保持反应体系温度低于5℃。然后加入7.7g L^1 的100ml甲醇溶液和20g无水 Na_2CO_3 。该混合物搅拌回流24h, 冷却, 过滤。固体用100ml无水乙醇洗涤两次, 合并滤液和洗涤液, 在水浴上蒸至体积为100ml, 冷却, 过滤。固体用50ml无水乙醇洗两次。将250ml水加入滤液中, 在水浴上蒸至100ml, 过滤, 用5mol/l盐酸将滤液pH调至2, 放在冰箱里过夜, 即有白色沉淀析出。过滤, 得产物12g (产率为67%)。该产物微溶于水、醇等溶剂。取少量固体溶于大量热水中, 稍冷, 得无色透明晶体。

(2) $H_4L^1 \cdot 4HCl \cdot 3H_2O$ 合成 8.0g $H_4L^1 \cdot 6H_2O$ 溶于15ml稀NaOH中, 加入10ml浓盐酸, 立即生成大量白色沉淀, 该沉淀水中重结晶, 得产物6.5g (产率71%)。 1H -NMR测定结果: 0.9—1.20 (12H, 4 CH_3), 1.8—2.2 (4H, 2C— CH_2 —C), 3.28—3.68 (12H, 4N — CH_2 和4N—CH), 3.91—4.08 (8H, 4 CH_2COOH)。产物经中和当量和卤当量测定证实是大环四乙酸的四盐酸盐。

(3) $H_4L^2 \cdot 1/2H_2O$ 合成 按 $H_4L^1 \cdot 6H_2O$ 类似的方法合成。

(4) $H_4L^2 \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$ 合成 按 $H_4L^1 \cdot 4HCl \cdot 3H_2O$ 类似的方法制备。 1H -NMR测定结果: 1.15—1.37 (6H, 2 CH_3), 2.30 (4H, 2C— CH_2 —C), 3.33 (12H, 4N — CH_2 和4N—CH), 4.02 (8H, 4 CH_2COOH), 7.46, 7.52 (10H, 2 C_6H_5)。

4. 配合物的制备

将0.5mmol $H_4L^1 \cdot 4HCl \cdot 3H_2O$ (或 $H_4L^2 \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$)溶于10ml甲醇中, 然后与1.2mmol硝酸铈酰 (或硝酸钆) 的10ml甲醇溶液混合, 立即有沉淀生成, 加热回流2h, 将产物冷却, 过滤, 用甲醇洗涤沉淀, 室温下干燥, 产率在50%以上。

三、结果与讨论

通过四氮杂环烷与溴乙酸在甲醇中的烷基化反应, 合成了二个新的N全取代的四氮杂大环羧酸配体 H_4L^1 和 H_4L^2 。它们与已合成的氮杂大环配体 L^1 有相似的结构, 但在溶解度、红外

波谱、配位能力上又有一定的差异。 H_4L^1 和 H_4L^2 都只微溶于水。 H_4L^1 的IR在1704, 1663, 1599 cm^{-1} 都有很强的吸收, 说明分子中羧基存在形式较复杂, 它可能以自由羧基、分子内氢键、内盐三种形式存在, 而 H_4L^2 的IR表明羧基都以内盐形式存在。这两个多齿配体还能形成一系列通式为 MLH_2 , ML^{2-} 和 M_2L 的过渡金属配合物。

由于配体能提供足够多的配位原子以及乙酸基具有较大的柔性, 它们可以同 UO_2^{2+} , Th^{4+} 等锕系元素离子形成1:2的配合物。

1. 配合物的元素分析

配合物的元素分析数据及推定组成列入表1。

表1 配体及配合物的元素分析

化合物	颜色	C, %		H, %		N, %		M, %	
		计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值
$H_4L^1 \cdot 6H_2O$	无色	44.28	44.48	8.78	8.61	9.39	9.30		
$H_4L^1 \cdot 4HCl \cdot 3H_2O$	无色	38.38	38.37	7.32	7.23	8.14	8.35		
$H_4L^2 \cdot 0.5H_2O$	无色	61.82	61.88	7.30	7.10	9.01	8.90		
$H_4L^2 \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$	无色	51.96	52.14	7.09	7.17	7.58	7.80		
$(UO_2)_2L^1 \cdot 4.5H_2O$	黄	24.07	23.88	4.13	4.37	5.10	5.17	43.37	42.95
$Th_2L^1 \cdot (NO_3)_4 \cdot 8H_2O$	无色	19.70	19.26	3.90	3.51	8.35	8.26	34.60	35.02
$(UO_2)_2L^2 \cdot H_2O$	黄	32.94	33.02	3.63	4.00	4.80	5.13	40.80	40.25
$Th_2L^2 \cdot (NO_3)_4 \cdot 10H_2O$	无色	25.60	25.30	4.03	3.87	7.46	7.15	30.91	31.40

• 注: $L^1 = C_{21}H_{15}N_4O_8$,

$L^2 = C_{31}H_{16}N_4O_{11}$ 。

2. X射线粉末衍射

用X射线粉末衍射法对配体及配合物进行了测定, 从列举衍射图的 2θ 值及粉末衍射强度比较(表2)可以看出, 配合物和相应配体很不相同, 说明生成了新的化合物。两种配体与同种元素的配合物的衍射图比较接近, 说明它们的结构类似。

表2 配体及配合物X射线衍射结果

$H_4L^1 \cdot 4HCl \cdot 3H_2O$	$2\theta^\circ$	9.30	10.86	15.76	21.26	25.42	27.72	31.60
	$d, \text{\AA}$	9.50	8.14	5.62	4.18	3.50	3.22	2.83
	I/I_0	22.1	45.4	31.2	53.5	22.2	33.7	100.0
$H_4L^2 \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$	$2\theta^\circ$	6.80	10.14	13.76	16.50	21.38	24.72	31.64
	$d, \text{\AA}$	12.98	8.72	6.43	5.37	4.15	3.60	2.83
	I/I_0	95.0	18.2	23.4	38.5	28.2	100.0	61.3
$(UO_2)_2L^1 \cdot 4.5H_2O$	$2\theta^\circ$	10.84	15.60	19.22	21.55			
	$d, \text{\AA}$	8.16	6.25	4.61	4.40			
	I/I_0	90.2	72.10	100.0	53.20			
$(UO_2)_2L^2 \cdot H_2O$	$2\theta^\circ$	7.44	14.50	17.56	22.44			
	$d, \text{\AA}$	11.87	6.24	5.06	3.87			
	I/I_0	78.0	68.2	100.0	70.7			

续表2

Th ₂ L ¹ ·(NO ₃) ₄ ·8H ₂ O	2θ°	6.60	23.56	28.50
	d, Å	13.38	5.20	4.24
	I/I ₀	100.0	43.2	36.5
Th ₂ L ² ·(NO ₃) ₄ ·10H ₂ O	2θ°	6.14	21.42	30.74
	d, Å	14.36	6.74	4.80
	I/I ₀	100.0	58.4	48.5

3. 红外光谱

配体及配合物的红外吸收特征频率列入表3。从表3中可见配体的羧基吸收在1740cm⁻¹附近,形成配合物后其吸收在1630cm⁻¹附近,这说明羧基全部参加了配位。对于Th⁴⁺配合物,硝酸根在1355cm⁻¹没有吸收,而在742, 813, 1033cm⁻¹附近出现强的吸收峰,说明硝酸根不是以对阴离子而是以配阴离子形式存在^[15]。UO₂²⁺的配合物在930cm⁻¹附近出现UO₂²⁺的特征吸收。

表3 配体及配合物IR特征频率* (cm⁻¹)

化合物	NH ⁺ 内组频谱带	COOH伸缩振动	配位NO ₃ ⁻ 振动	UO ₂ ²⁺ 振动
H ₄ L ¹ ·6H ₂ O	2600(br)	1704(vs), 1663(vs)		
H ₄ L ¹ ·4HCl·3H ₂ O	2600(br)	1599(vs)		
H ₄ L ² ·0.5H ₂ O	2600(br)	1750(vs)		
H ₄ L ² ·2HCl·3H ₂ O	2600(br)	1630(vs)		
(UO ₂) ₂ L ¹ ·4.5H ₂ O		1745(vs)		
Th ₂ L ¹ ·(NO ₃) ₄ ·8H ₂ O		1630(vs)	742(s), 813(s)	930(vs)
(UO ₂) ₂ L ² ·H ₂ O		1625(vs)	1033(s)	
Th ₂ L ² ·(NO ₃) ₄ ·10H ₂ O		1640(vs)	741(s), 809(s)	930(vs)
		1625(vs)	1029(s)	

* br为宽峰; vs表示特强; s表示强。

4. 摩尔电导及溶解性

铀酰配合物能溶于水,摩尔电导极小,表现为非电解质,在其它溶剂中溶解度很小。钍配合物溶于水,DMF,DMSO,硝基甲烷。在水中其摩尔电导分别为505和520(Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹),说明在水溶液中四个硝酸根都发生了水交换,而在非水溶剂中表现为非电解质。

5. 差热热重分析

H₄L¹·4HCl·3H₂O,(UO₂)₂L¹·4.5H₂O和Th₂L¹·(NO₃)₄·8H₂O的差热热重谱图示于图2,从配体和配合物的热分析曲线比较中可以看出,它们的热行为是不同的。配体的DTA曲线(图2(a))在60℃的吸热峰对应失结晶水,从200℃开始出现多重热效应,对应TG曲线上是一连续的失重过程,至450℃左右完全分解。铀酰配合物的热分析曲线(图2(b))与配体较相似,但主要吸热峰和放热峰都较配体高,加热至500℃恒重,说明形成配合物后整个分子的热稳定性增大。钍配合物(图2(c))由于含硝酸根,其热行为与前者差异

较大, 由于硝酸根的作用, 配合物在210℃快速氧化分解, 对应一特强的放热峰和一快速失重过程, 随后是配合物分解残物的缓慢热分解。

对 $H_4L^2 \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$ 及其配合物的研究也得出相似的结论。

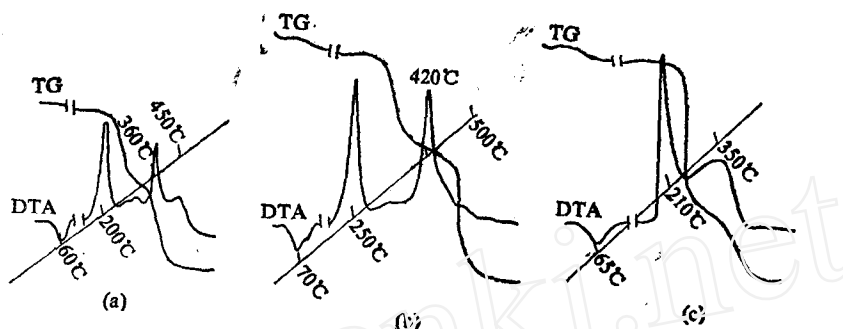


图2 差热-热重曲线

(a) — $H_4L^2 \cdot 4HCl \cdot 3H_2O$; (b) — $(UO_2)_2L^1 \cdot 4.5H_2O$; (c) — $Th_2L^1 \cdot (NO_3)_4 \cdot 8H_2O$.

四、结 论

1. 本文报道的两种四氮杂环十四烷四乙酸都可与硝酸铀酰, 硝酸钍形成1:2 (配体:金属) 的固体配合物。

2. 红外光谱表明, 羧基和硝酸根都参与配位, 这与电导测定结果一致。

3. 从配体同 UO_2^{2+} , Th^{4+} 形成1:2型配合物可推测, 这两个全取代的大环羧酸的四个乙酸基可能两两分居于大环两侧。

4. 差热热重分析表明, 配合物比配体有较好的热稳定性。

参 考 文 献

- [1] Riesen, A. et al., *Helv. Chim. Acta.*, **69**, 2067 (1986).
- [2] Stetter, H. et al., *Tetrahedron.*, **37**, 767 (1981).
- [3] Delgado, R. et al., *Talanta*, **29**, 815 (1982).
- [4] Desreux, J. F., *Inorg. Chem.*, **19**, 1319 (1980).
- [5] Spirlet, M. R. et al., *Inorg. Chem.*, **23**, 359 (1984).
- [6] Riesen, A. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **20**, 1336 (1985).
- [7] Hafliger, H. et al., *Helv. Chim. Acta.*, **62**, 683 (1979).
- [8] 陈礼勤等, 全国第四届王冠化合物学术会议论文集, 成都, 1987, C12.
- [9] Chen Liqin et al., XXV ICCO., Nanjing, 1987, Book of Abstracts, C2-436.
- [10] Xu Jide et al., *Inorg. Chim. Acta.*, **111**, 61 (1986).
- [11] Xu Jide et al., *Inorg. Chem.*, **27**, 4651 (1988).
- [12] 陈礼勤等, 无机化学学报, 待发表.
- [13] Hay, R. W., et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **8**, 1531 (1982).
- [14] Hay, R. W., et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**, 974 (1976).
- [15] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., pp. 226-244, New York, 1978.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TETRA-
AZAMACROCYCLE-N',N'',N''',N''''-TETRAACETIC
ACIDS AND THEIR URANYL,
THORIUM COMPLEXES**

Chen Liqin Ni Shisheng Xu Jide

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei)

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the following two new N-functionalized tetraazamacrocycles; 5, 7, 12, 14-tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazamacrocyclotetradecane-N',N'',N''',N''''-tetraacetic acid (H_4L^1); 5,12-diphenyl-7, 4-dimethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane-N',N'',N''',N''''-tetraacetic acid (H_4L^2) and their uranyl and thorium complexes are reported.

The complexes in microcrystalline powder have constant stoichiometry $(UO_2)_2L \cdot nH_2O$ and $Th_2L \cdot (NO_3)_4 \cdot nH_2O$, irrespective of the metal to ligand ratio used in the preparation. All these compounds are characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction, thermoanalysis, conductivity measurement, NMR and IR spectra.

Key words Per-N-acetic acid substituted tetraazamacrocycle, Uranyl complex, Thorium complex.