

文章编号: 0253-9950(2005)04-0225-04

2,2,2-三[2-(*N*-羟甲基甲酰基)苯氧基]三乙胺及其稀土配合物的合成与表征

晏太红^{1,2}, 谭民裕¹

1. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 合成了新型水杨酰胺型三足配体 2,2,2-三[2-(*N*-羟甲基甲酰基)苯氧基]三乙胺(L)及其稀土苦味酸盐配合物,并用元素分析、核磁、摩尔电导率测定、热重-差热、红外等多种手段对其进行表征。结果表明,配体与稀土苦味酸盐均形成 1:1 型的配合物。配合物的组成通式为: [RE(Pic)₃]₃L (RE = La, Pr, Eu, Ho), 同时研究了配合物的热分解性质。

关键词: 稀土; 酰胺; 多足配体; 配合物

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A

酰胺型多足配体金属离子具有良好的选择配位性能,在萃取化学、配位化学等方面有诱人的应用前景^[1],它们与金属离子配位时,给予体氧原子常采取类似环状或类似穴醚状的构型将金属包围起来,显示出大环配位、高选择性及高配位的特点。另外,多足化合物又不同于纯环状化合物,当环境改变时,易于释放被配位的金属离子,更有利于用作萃取剂,传递剂等^[2-4],因而引起人们的极大注意。文献[5,6]相继报道了许多三足体化合物在金属离子识别方面的研究,如多芳香羧酸取代的胺类三足配体对 UO_2^{2+} 表现出的选择性,有望成为 UO_2^{2+} 离子的萃取剂。为进一步研究不同类型的酰胺型三足配体对稀土配合物的组成、性质及结构的影响,探讨配合物的结构与配体选择性的关系,为具有优良性质的电极活性物质及高效萃取剂的分子设计提供理论指导,在已有工作基础上,本文合成了以 *N*-羟甲基水杨酰胺为末端基的新型配体 2,2,2-三[2-(*N*-羟甲基甲酰基)苯氧基]三乙胺,配体分子为酰胺类三足体结构,具有多个配位点,配位能力强,有望在分子离子识别、萃取分离化学及生物活性模拟等方面得到应用。同时合成出其稀土苦味酸盐配合物,并通过元素分析、核磁、摩尔电导率测定、IR 光谱、差热-热重分析等方法对稀土苦味酸盐配合物进行

表征。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Vario EL 型元素分析仪,德国 Elementar 公司产品; DDSJ-308 型电导率仪,上海第二分析仪器厂产品; 670 型 FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 美国 Nicolet Nexus 公司产品; 8453 型紫外可见分光光度计, 美国 HP 公司产品; 德国 Bruker 公司的 AC-80 型及美国 Avance 公司 DRX-200 型核磁共振波谱仪。

$RE(Pic)_3 \cdot nH_2O$ 按文献[7]合成; 水杨酰胺, 分析纯, 天津市化学试剂二厂产品; 三乙醇胺 (TEA), 化学纯, 上海联试化工试剂有限公司产品; 浓盐酸、 $SOCl_2$ 、*N,N*-二甲基甲酰胺均为分析纯, 天津市化学试剂一厂产品。

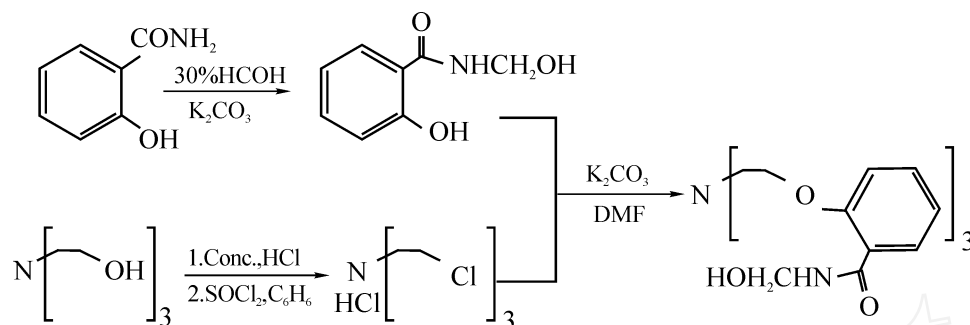
1.2 配体的合成

配体的合成路线如下, 中间产物 *N*-羟甲基水杨酰胺和三氯乙胺盐酸盐分别按文献[8,9]方法合成。

将 1.336 g (8 mmol) *N*-羟甲基水杨酰胺, 0.85 g (6 mmol) 无水 K_2CO_3 , 催化剂 KI 加入到 10 mL DMF 溶液中, 室温搅拌片刻后加入 0.67 g

收稿日期: 2005-04-28; 修订日期: 2005-08-23

作者简介: 晏太红 (1979—), 男, 甘肃临洮人, 硕士, 实习研究员, 无机化学专业。



(2.66 mmol) 2,2,2-三氯三乙胺盐酸盐,在 75 ~ 80 °C 下反应。薄层色谱(TLC)跟踪反应至原料点消失后,蒸除 DMF,加入乙酸乙酯-水的混合溶液以溶解残余物。分出水相后,用乙酸乙酯萃取 2 次;合并有机相,水洗,无水 Na₂SO₄ 干燥过夜。过滤、浓缩后干法过硅胶柱(0.056 ~ 0.074 mm),淋洗剂为乙酸乙酯,得白色固体产物 1.10 g,产率 69%。熔点: 81 ~ 83 °C; UV-vis (CH₃OH), λ_{max} = 293 nm; ¹H NMR (d-DMSO, 80 MHz, δ): 2.49 (s, 3H), 3.24 (d, 6H), 4.20 (s, 4H), 4.69 (d, 6H), 7.15 ~ 7.43 (m, 12H), 7.80 (d, 3H); IR (KBr, cm⁻¹): 3331 (vs), 1646 (s), 1524 (m), 1486 (m), 1392 (m), 1275 (m), 1239 (m), 1110 (m), 1032 (m), 1088 (m), 756 (m); 元素分析(按 C₃₀H₃₆N₄O₉ 计), w_{cal}: C, 60.39%, H, 6.08%, N, 9.39%; w_{exp}: C, 60.80%, H, 5.89%, N, 9.08%。

1.3 稀土苦味酸盐配合物的合成

搅拌下,将含 0.1 mmol 配体的 10 mL 热乙醇溶液逐滴加入到含 0.1 mmol 稀土苦味酸盐的

5 mL 热乙醇溶液中,立即生成黄色沉淀。室温下搅拌 6 h 后,离心分离,用热的无水乙醇洗涤 2 ~ 3 次,置于 P₄O₁₀ 真空干燥器中干燥备用。所得稀土苦味酸盐配合物均为黄色粉末状固体。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成分析

配合物的元素分析及摩尔电导率数据列入表 1。表 1 结果表明,稀土苦味酸盐与配体形成 1 : 1 的配合物,其组成通式为: [RE(Pic₃)₃L] (RE = La, Pr, Eu, Ho)。苦味酸盐配合物易溶于 DMF、DMSO(二甲基亚砜),加热溶于甲醇、丙醇,难溶于其它有机溶剂。

在 1 mmol/L 的 DMF 溶液中测得配体苦味酸盐配合物的摩尔电导率值,其数值在 2 : 1 电解质范围内(130 ~ 170)。表明在 DMF 溶液体系中有一个苦味酸根参与了配位,两个苦味酸根位于配合物的外界。但根据稀土离子高配位数的要求,推测固态配合物可能在 DMF 溶液中发生解离。红外光谱结果证实全部苦味酸根参与配位。

表 1 稀土配合物的元素分析和摩尔电导率

Table 1 Elemental analysis and molar conductivity of the complexes

配合物(Complexes)	w(C)/ %	w(H)/ %	w(N)/ %	m/ (S · cm ² · mol ⁻¹)
La(Pic ₃) ₃ · L	41.04(40.61)	2.69(2.98)	13.15(12.82)	162.7
Pr(Pic ₃) ₃ · L	40.95(40.55)	2.63(2.98)	13.20(12.81)	166.1
Eu(Pic ₃) ₃ · L	40.62(40.24)	2.61(2.95)	12.98(12.71)	160.2
Ho(Pic ₃) ₃ · L	40.22(39.87)	2.58(2.93)	12.90(12.59)	164.0

注(Note): 括号内数据为计算值(The data in parenthesis are calculated values)

2.2 红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据列入表 2。从表 2 看出,所有配合物的光谱特征吸收峰都相近,但与配体不同,表明配合物都有类似的分子结构。

在形成配合物之后,配体的特征吸收峰(C=O)发生裂分,出现在 1635 cm⁻¹和 1612 cm⁻¹附近,分别向低波数位移了 11 cm⁻¹和 34 cm⁻¹。这说明羰基氧以两种不同的方式参与配位,而

(C—O—C) 在配位以后特征吸收频率没有明显变化, 这是由于骨架芳环的刚性产生空间位阻, 导致醚氧原子没有参与配位。与以水杨酰胺为端基的配体红外光谱相比较可知^[10], 配体在 3 331 cm^{-1} 附近出现强的宽 (O—H) 吸收峰, 而配合物

中此峰出现在 3 361 ~ 3 364 cm^{-1} 附近, 位移了 33 cm^{-1} 左右。这可能是配体在形成配合物后氢键被破坏, 谱带向高波数方向位移, 且 (O—H) 峰形变尖, 这说明醇氧未参与配位^[11]。

从表 2 还可看出, 在形成配合物以后, 苦味酸

表 2 配体及其苦味酸盐配合物的红外光谱数据

Table 2 Infrared spectral data of the ligand and their complexes cm^{-1}

化合物(Compound)	(C=O)	(C—O—C)	(C—O)	(NO ₂) _{as}	(NO ₂) _s	(OH)
HPic			1 265	1 555	1 342	
L	1 646	1 110				3331
Pr(Pic ₃) ₃ · L	1 635 1 612	1 113	1 274	1 572 1 542	1 364 1 327	3 365
Eu(Pic ₃) ₃ · L	1 634 1 614	1 114	1 274	1 574 1 542	1 363 1 327	3 364
Ho(Pic ₃) ₃ · L	1 634 1 618	1 114	1 274	1 574 1 543	1 363 1 327	3 361

的 OH 面外弯曲振动峰(1 151 cm^{-1}) 消失, 这说明 RE() 离子取代羟基氢原子^[12]。另外, 苦味酸的 (C—O) 振动(1 265 cm^{-1}) 均向高波数方向位移约 9 cm^{-1} 。此外, 苦味酸硝基振动吸收峰 (NO₂)_{as} (1 555 cm^{-1}) 和 (NO₂)_s (1 342 cm^{-1}) 发生裂分。这表明苦味酸根以双齿形式全部参与配位。

2.3 差热-热重分析

分别对配体及其苦味酸钬配合物作差热-热重分析并示于图 1。从图 1 可以看出, 配体在

83 出现一吸热峰, TG 曲线上没有明显的失重, 此为配体的熔点, 与熔点仪上所测温度相符; 随着温度的升高, 配体逐步氧化分解, 并伴有连续的失重, 最终完全氧化, 残重为零。苦味酸钬配合物无熔点, 于 231、328、383 和 482 开始氧化放热分解, 并伴有连续失重现象, 升温至 800 以上, 配合物转变为 Ho₂O₃, 失重理论值与实验值也基本相符。比较可知配体在形成配合物后稳定性下降。

2.4 配合物结构推测

配合物中配体的三个羰基氧全部参与配位, 而配体中醚氧原子和羟基氧原子均未参与中心离子配位。所有的苦味酸根都以双齿形式与稀土离子配位; 稀土离子配位数为 9, L 与苦味酸盐形成 1 : 1 的配合物, 配合物的可能结构如图 2 所示。

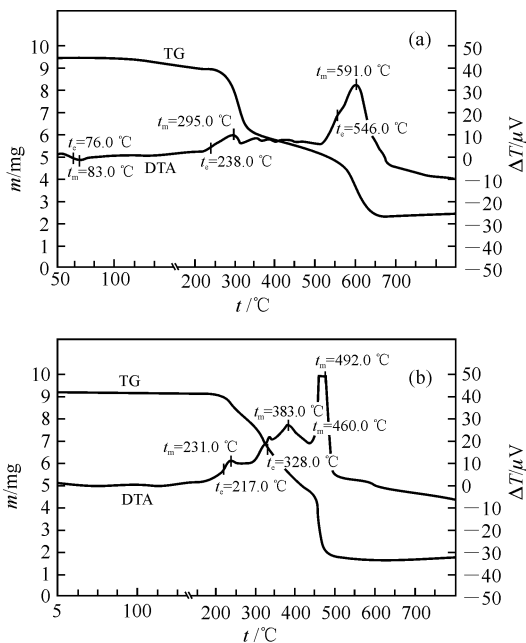


图 1 配体和配合物的差热-热重分析

Fig. 1 Thermal analysis of the ligand and its complex

(a) —L, (b) —Ho(Pic₃)₃ · L

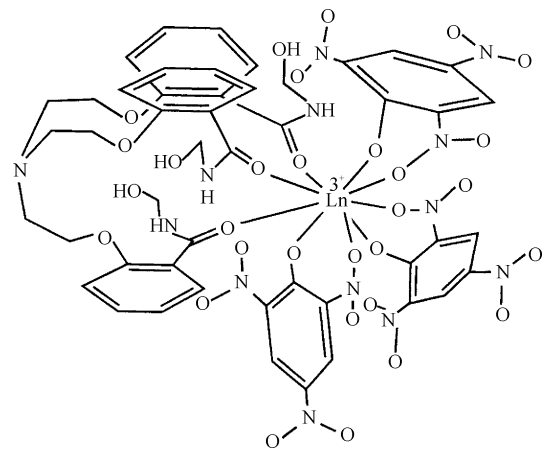


图 2 苦味酸盐配合物的可能结构

Fig. 2 Possible structure of the complex

3 结 论

水杨酰胺型三足配体 2,2',2''-三[2-(*N*-羟甲基甲酰基)苯氧基]三乙胺(L)可与稀土苦味酸盐形成 1:1 型配合物,组成通式为[RE(Pic₃)₃L]。配体中,醚氧原子和羟基氧原子均未参与配位,只有羰基氧原子与稀土离子配位,抗衡阴离子全部以双齿形式参与配位。配体分子为酰胺类三足体结构,具有多个配位点,配位能力强,能与稀土苦味酸盐形成 1:1 型配合物。有望用于镧系及铜系元素萃取分离。

参考文献:

- [1] Kaltsoyannis N, Scott P. The f-Elements[M]. Oxford Chemistry Primers 76. New York: Oxford University Press, 1999. 46 - 100.
- [2] 郭治军, 谭民裕. 末端基为喹啉基的两个开链冠醚与铀(IV), 钍(IV)配合物的合成与表征[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(3):177 - 180.
- [3] 莫尊理, 高锦章, 陈红, 等. 新穴类大环配体-双环-*N,N,N*-三-(1,4-苯基)-二-氨三乙酰胺和双环-*N,N,N*-三-(1,2-苯基)-二-氨三乙酰胺的合成与表征[J]. 化学试剂, 1999, 21(3):131 - 132.
- [4] 杨裕生, 丁玉珍, 谭干祖, 等. 链状聚醚用作萃取剂的研究: 三甘醚(二苯胺)和四甘醚(二苯胺)对裂变产物的萃取[J]. 核化学与放射化学, 1984, 6(4):196 - 200.
- [5] 谭干祖, 徐浚哲, 焦天权, 等. 1,1,1-三[1-(2-氧杂-4-氧代-5-氮杂-5-甲基)十二烷基]丙烷: 一高选择比钠离子选择电极活性物质的合成[J]. 化学试剂, 1986, 8(2):73 - 76.
- [6] Franczyk T S, Czerwinski K R, Raymond K N. Stereognostic Coordination Chemistry. The Design and Synthesis of Chelators for the Uranyl Ion[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114:8138 - 8141.
- [7] 田永驰, 梁映秋, 倪嘉瓛. 稀土苦味酸盐配合物的合成及其结构研究[J]. 高等学校化学学报, 1988, 9:113 - 118.
- [8] Singh G B, Dixit B B. Synthesis of Some New Aryl Amide Type Compounds[J]. J Indian Chem Soc, 1968, 45(3):262 - 264.
- [9] Ward K J. The Chlorinated Ethylamines — A New Type of Vesicant[J]. J Am Chem Soc, 1935, 57:914 - 915.
- [10] Zhang Jian, Tang Yu, Tang Ning, et al. Novel Three-dimensional Network Generated From the Reaction of Eu(NO₃)₃ With an Amide Type Tripodal Ligand[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 2002, 6:832 - 836.
- [11] 中本一雄. 无机及配位化合物的红外及拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [12] 施耀曾, 孙祥祯, 著. 有机化合物光谱与化学鉴定[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1988.

Synthesis and Characterization of Lanthanide Complexes With 2,2',2''-Nitrilotris[(2-*N*-hydroxymethylformyl) phenoxy] triethylamine

YAN Tai-hong^{1,2}, TAN Min-yu¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: A new aryl amide type ligand 2,2',2''-nitrilotris[(2-*N*-hydroxymethylformyl) phenoxy] triethylamine(L) and a series of lanthanide picrate complexes are synthesized and characterized on the basis of elemental analyses, NMR, electrical conductivity, TG-DTA and IR spectral studies. The results show that all of these complexes have the composition of RE(Pic₃)₃L (RE = La, Pr, Eu, Ho). The thermal properties of these complexes are also discussed.

Key words: lanthanide; amide; multipodal ligand; complex