

大环多胺配体 ODTH 的合成及其性质的研究

迟姚玲 王吉德* 岳凡 陈玲
(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)关键词: 大环双核配体 电位滴定 质子化常数 稳定常数
分类号: O611.6 O626

大环双核配合物的合成、稳定性及其催化性能的研究对于了解金属酶的结构、催化作用机理以及设计合成人工酶具有重要意义, 已成为生物无机化学研究领域的重要课题^[1-3]。而如何合成具有特定结构的新型大环配体是需要解决的问题。近20年来, 人们先后合成了含桥联羟基、咪唑基、叠氮基、硫氰基等多种基团的大环配体^[4]。相关的酶模型配合物也有许多报道^[5,6]。我们过去已合成了一种六氮二羟基三十四元大环配体并研究了其与 Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Co(II) 等金属离子形成配合物时的条件及其 Co(II) 同双核和 Co(II)-M(II) 异双核配合物的氧合性能^[7-9]。本文报道了一种新大环多胺配体: 3, 6, 9, 12, 20, 23, 26, 29-八氮杂-35, 36-二羟基-16, 33-二甲基-三环-三十六烷-1(34), 14, 16, 18(36), 31(35), 33-六烯 (ODTH) (结构见图1) 的合成, 测定了配体的质子化常数以及配合物的稳定常

数和配体、配合物的物种分布曲线。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

2, 6-二甲酰基对甲苯酚从 Aldrich 化学公司购买; 所用其他试剂除三亚乙基四胺为化学纯外, 其余均为分析纯。

PE-2400CHN 元素分析仪; B-R FTS-40 型红外分光光度计, KBr 压片; U-3010 紫外分光光度计; IN-OVA400 核磁共振仪 (D₂O 作溶剂); HP1100MSD 质谱仪; MP230 型酸度计。

1.2 ODTH 的合成

将 2, 6-二甲酰基对甲苯酚 0.83g (5mmol) 溶于 400mL 的甲醇溶液中, 于室温搅拌下, 12h 内缓慢滴加 0.74mL (5mmol) 三亚乙基四胺的甲醇 (400mL) 溶液, 得黄色沉淀物。过滤, 减压蒸馏滤液后也得到黄色沉淀, 将两者合并, 依次用乙醚、乙腈洗涤。将该沉淀溶于 80mL 无水乙醇中, 室温下于 0.5h 内滴加 1.0g 硼氢化钠的无水乙醇溶液, 搅拌 2h 后, 减压蒸馏, 有白色胶状物生成。往其中加入 10mL 水, 用二氯甲烷萃取 3 次 (每次 50mL), 合并二氯甲烷溶液, 用无水硫酸钠干燥 24h, 过滤, 减压蒸馏滤液后, 得浅黄色粉末状产物, 将其溶于 42mL 无水乙醇, 缓慢加入 8mL 48% HBr, 再往其中加乙醚, 冷冻过夜, 有白色沉淀。过滤, 用乙醇洗涤沉淀物, 于 60℃ 真空干燥 3h, 得白色固体产物。在甲醇中重结晶, 得白色晶体, 产率约 54%。

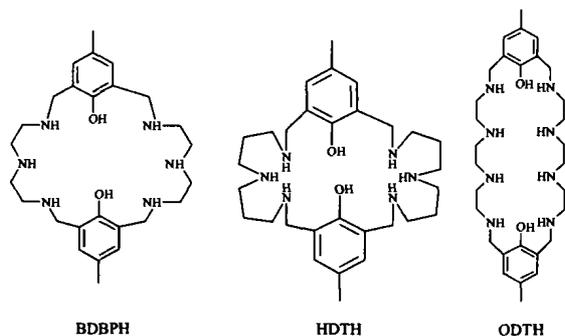


图1 大环配体的结构

Fig. 1 Structures of macrocyclic ligands

收稿日期: 2002-09-18。收修改稿日期: 2003-03-03。

教育部骨干教师计划资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: awangjd@xju.edu.cn

第一作者: 迟姚玲, 女, 25岁, 硕士研究生; 研究方向: 大环配合物的研究。

1.3 质子化常数和配合物逐级稳定常数的测定和计算

用电位法来测定配体的以及和 Cu(II)配合物的滴定曲线。通过 KCl 溶液来维持介质的离子强度在 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据滴定的数据用 BEST 程序^[11]算出平衡常数。用 SPE 和 SPEPLOT^[11]程序计算得到体系的 pH-百分组成分布图。

1.3.1 ODTN 逐级质子化常数的测定

称取 ODTN · 8HBr · 4H₂O 50.2mg 到电位滴定池中, 取 2.00 mL $0.17417\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 5.00mL $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 稀释至 50.00mL, 电位滴定池恒温在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 用 $0.09916\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 滴定, 记录 mL-pH 数据并进行计算。

1.3.2 ODTN-Cu(II)配合物逐级稳定常数的测定

称取 ODTN · 8HBr · 4H₂O 50.3mg 到电位滴定池中, 取 2.00 mL $0.17417\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 5.00mL $1.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 分别取 2.00mL 和 4.00mL $0.01971\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铜溶液, 稀释至 50.00mL, 电位滴定池恒温在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 用 $0.09916\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 滴定, 记录 mL-pH 数据并进行计算。

2 结果与讨论

2.1 ODTN 的表征

2.1.1 元素分析和 ¹H NMR 谱测定

ODTN · 8HBr · 4H₂O 元素分析, C₃₀H₆₈N₈O₆Br₈ 计算值(%): C 28.21, H 5.32, N 8.78; 实验值(%): C 28.19, H 5.19, N 8.44。

2, 6-二甲酰基对甲苯酚的 ¹H NMR(D₂O), δ (ppm): 2.38(3H, —CH₃), 7.76(2H, 苯环上的氢), 10.2(2H, —CHO); ODTN 的 ¹H NMR(D₂O), δ (ppm): 2.30(s, 6H, —CH₃); 3.3~3.6(m, 24H, NCH₂—NCH₂); 4.36(s, 8H, 苜基中的 CH₂); 7.34(s, 4H, 苯环上的氢)。

2.1.2 红外光谱分析

由红外光谱图可知, 原料双醛在 1682cm^{-1} 出现了 C=O 的强的吸收峰, 而 ODTN 在此处附近无吸收峰; 在配体的谱图中可以看到在 3328cm^{-1} 处出现宽的吸收带, 可归属于配体中的胺基、羟基或水的存在。

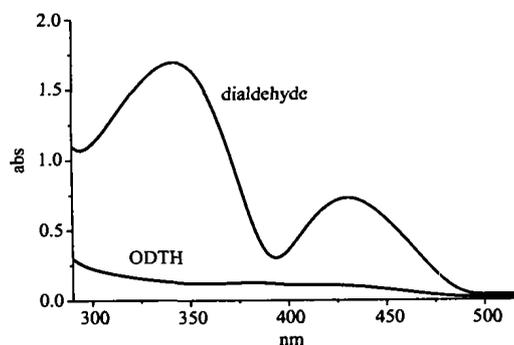


图 2 双醛与 ODTN 的紫外-可见光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of dialdehyde and ODTN

2.1.3 紫外-可见光谱分析

图 2 为原料之一的 2, 6-二甲酰基对甲苯酚(双醛)和所合成 ODTN 的紫外-可见光谱图。由图可以看出, 双醛在 351nm 的峰是由于羰基和苯环共轭而产生的, 在 431nm 的峰则是双醛中羰基的 $n-\pi^*$ 跃迁产生的; 由于配体中羰基已反应生成亚胺基, 并经还原生成仲胺, 不能与苯环产生共轭, 所以在配体的紫外光谱中这两个峰消失。

2.1.4 MS 谱分析

FAB 质谱常用来表征大环席夫碱的结构。目前已有几种关于各种大环结构和侧链的 FAB 诱导的裂解方式的机理。可是, 对于还原后的席夫碱大环的裂解报道较少。本文研究了 ODTN 的溴化氢盐的质谱, 其裂解图如图 3 所示。

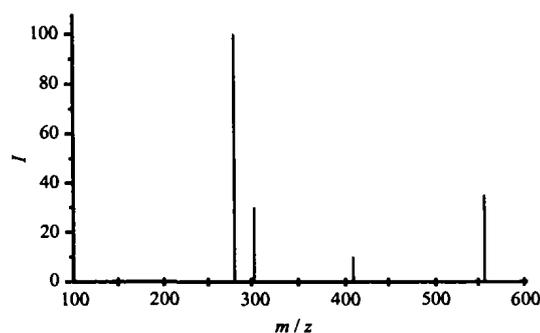


图 3 ODTN 的质谱图

Fig. 3 MS of ODTN

图中在 m/z 为 557 处出现的峰可认为是 $[M + H]^+$; 图中产生了 m/z 为 411 的峰, 即解离一个三乙四胺侧基后的峰; 在 301 处的峰是 $[M/2 + Na]^+$; 在 279 处的峰是由 $[M/2 + H]^+$ 产生。

表 1 ODTN, BDBPH, HDTH 质子化常数

Table 1 Protonation Constants of ODTN, BDBPH, HDTH ($\mu = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

n	log K_n^{H}									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ODTN	11.83	10.78	10.05	9.36	7.69	6.66	5.80	4.96	2.66	2.57
BDBPH ^[7]	11.9	11.04	10.03	9.47	7.14	4.49	3.57	3.30		
HDTH ^[7]	12.05	11.22	10.20	9.42	7.91	7.26	6.14	5.61		

2.2 ODTN 的质子化常数测定

用电位法滴定 ODTN 的酸性溶液得滴定曲线 (见图 4)。根据 pH-a 曲线用 BEST 程序^[11]计算出 ODTN 的质子常数, 结果见表 1, 数值从 11.83 到 2.57。为了比较, 表中也列出了 BDBPH^[7], HDTH^[7] 的质子化常数 (结构见图 1)。

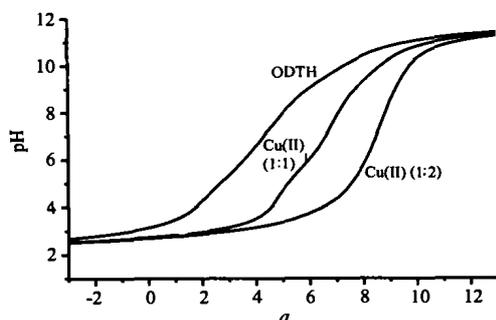


图 4 ODTN 和 1:1 及 2:1 体系的 ODTN-Cu (II) 的电位滴定曲线

Fig. 4 Potentiometric titration curves for ODTN and ODTN-Cu (II) (1:1 and 2:1 systems) ($\mu = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $a = \text{mols of KOH added per mols of HDTH}$, $C_{\text{Cu}} = 7.884 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.577 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{ODTN}} = 7.919 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

八氮二酚大环配体 ODTN 的总的质子常数的对数值是 72.36, 包含二乙三胺的六氮二酚大环配体 BDBPH 的值是 60.94, 包含二丙三胺的六氮二酚大环配体 HDTH 的值是 69.82, 其总的质子常数的对数值变化趋势与它们的碱性变化趋势相同。

配体 ODTN 的物种分布曲线如图 5 所示。在 pH < 2.8 处, 配体以三种质子化的形式存在, $\text{H}_{10}\text{L}^{8+}$, H_9L^{7+} , H_8L^{6+} 。随着 pH 值的增大, 配体从亚胺盐的氮原子失去质子而分别形成 H_7L^{5+} , H_6L^{4+} , H_5L^{3+} , H_4L^{2+} , H_3L^+ 。在 pH 范围为 3.3 ~ 4.4 之间 H_8L^{7+} 是主要组份, 在 pH = 3.8 时其最大浓度达到了 87.1%。中性配体 H_2L 在 pH 为 10.4 时浓度最大 (51.4%)。当 pH 值大于 9.3 时, 两个酚羟基之一开

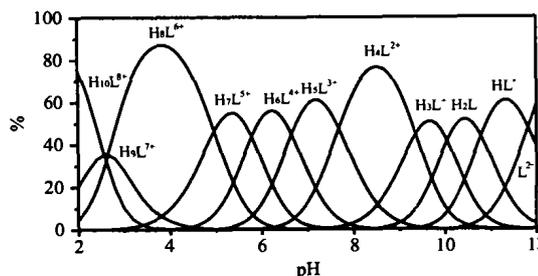


图 5 ODTN 的物种分布曲线

Fig. 5 Species distribution curves for ODTN ($\mu = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{ODTN}} = 7.919 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

始失去质子而形成 HL^- , 在 pH 为 11.3 时浓度最大 (60.5%)。再增加溶液碱性, 第二个酚羟基也失去质子形成自由配体二负离子 L^{2-} (pH > 12)。

2.3 配合物的稳定常数

电位滴定测定由 ODTN 和 Cu (II) 所形成配合物的稳定常数。为了比较, 配体 L、配合物 L-Cu (II) (1:1) (L 和 Cu (II) 的物质的量之比) 和 L-Cu (II) (1:2) 电位滴定曲线如图 4 所示。

基于表 2 给出的平衡常数的基础上, Cu (II) 配合物的组成分布被当作 pH 函数来计算。图 6 为 ODTN-Cu (II) (1:2) 体系的 pH 与各组成相对分布图。在图中仅有 5 种 Cu (II) 的配合物, 当 pH 值从 6.9 到 12 时 LCu_2 是主要成分, 在 pH 值为 9.4 时浓度达到最大 (100%); 当 pH 值从 2.9 到 6.9 时 LCu_2H 是

表 2 ODTN-Cu (II) 配合物稳定常数的对数值

Table 2 Logarithms of the Stability Constants of ODTN-Cu (II) Complexes

equilibrium quotient/K	log K^*	equilibrium quotient/K	log K^*
$[\text{H}_6\text{ML}]/[\text{H}_5\text{ML}][\text{H}]$	3.31	$[\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}]$	23.38
$[\text{H}_5\text{ML}]/[\text{H}_4\text{ML}][\text{H}]$	4.31	$[\text{H}_2\text{M}_2\text{L}]/[\text{HM}_2\text{L}][\text{H}]$	3.48
$[\text{H}_4\text{ML}]/[\text{H}_3\text{ML}][\text{H}]$	4.72	$[\text{HM}_2\text{L}]/[\text{M}_2\text{L}][\text{H}]$	8.03
$[\text{H}_3\text{ML}]/[\text{H}_2\text{ML}][\text{H}]$	7.38	$[\text{M}_2\text{L}]/[\text{ML}][\text{M}]$	20.34
$[\text{H}_2\text{ML}]/[\text{HML}][\text{H}]$	9.9	$[\text{M}_2\text{LOH}][\text{H}]/[\text{M}_2\text{L}]$	-19.57
$[\text{HML}]/[\text{ML}][\text{H}]$	12.39		

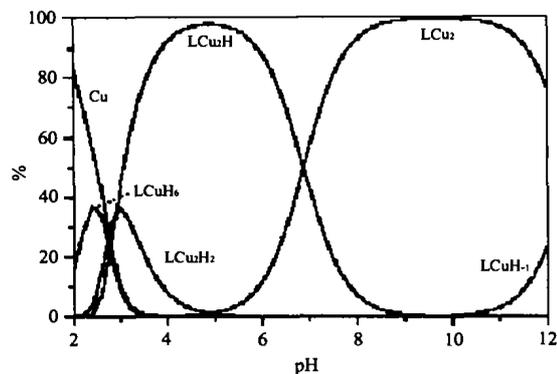


图 6 ODTM-Cu(II)(1:2)体系的物种分布曲线

Fig. 6 Species distribution curves for ODTM-Cu(II)(1:2)
 ($\mu = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, $t = 25^\circ\text{C}$,
 $C_{\text{ODTM}} = 7.919 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $C_{\text{Cu}} = 1.577 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

主要成分, 在 pH 值为 4.9 时浓度达到最大 (97.9%); 另外两种双核配合物 LCu_2H 和 $\text{LCu}_2\text{H}_{-1}$ 仅存在于两端, 后者为羟桥双核物种。在图中可观察到有一种单核配合物 LCuH_6 存在。

参 考 文 献

- [1] Wang Z., Reibenspies J., Martell A. E. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 629.
 [2] Ye B. H., Mak T., Williams L. D. *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.*, **1997**, **1**, 813.
 [3] LI Jun(李 君), ZHANG Feng-Xing(张逢星), TANG Zong-Xun(唐宗熏), SHI Qi-Zhen(史启祯), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(6), 836.
 [4] LU-Qin(陆 勤), LUO Qin-Hui(罗勤慧), MEI Guang-Quan(梅光泉), SHEN Meng-Chang(沈孟长) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **1993**, **51**, 1082.
 [5] Motekaitis F. J., Li Y. J., Murase I. *J. Coord. Chem.*, **1996**, **37**, 173.
 [6] CHEN Xin-Bin(陈新斌), ZHU Shen-Jie(朱申杰), GUI Ming-De(桂明德), YANG Yan(杨 艳) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(7), 1048.
 [7] Wang Jide, Martell A. E. Motikatis R. J. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **322**, 47.
 [8] Wang Jide, Kong Deyuan, Martell A. E., Motikatis R. J., Reibenspies J. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **324**, 194.
 [9] Wang Jide, Martell A. E., Reibenspies J. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **328**, 53
 [10] Taniguchi S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, **57**, 2683.
 [11] Martell A. E., Motekaitis R. J. *The Determination and Use of Stability Constants*, 2nd ed., VCH: New York, **1992**, 160.
 [12] Chen D., Martell A. E. *Tetrahedron*, **1991**, **47**, 6859.
 [13] SHANGGUAN Guo-Qiang(上官国强), Martell A. E., Zhang Z. R., Reibenspies J. H. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**, **22**(3), 417.

Studies on the Synthesis and Character of the Macroyclic Polyamine ODTM

CHI Yao-Ling WANG Ji-De* YUE Fan CHEN Ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

A new dinucleating 36-membered octoazadiphenol macrocyclic ligand, 3, 6, 9, 12, 20, 23, 26, 29-octooza-35, 36-dihydroxy-16, 33-dimethyl-tricyclo-hexatriacontane-1(34), 14, 16, 18(36), 31, 32-hexene, ODTM, was synthesized by NaBH_4 hydrogenation of the corresponding Schiff base obtained from the [2 + 2] condensation between triethylenetetraamine and diformyl-*p*-cresol. It was characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis, ^1H NMR and MS. The protonation constants of ODTM and the stability constants of its complexes with Cu(II) in 1:1 and 1:2 system(metal-ODTM), have been determined potentiometrically at 25.0°C and $\mu = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$. Potentiometric equilibrium studies indicate that a variety of deprotonated and protonated mononuclear and dinuclear, as well as hydroxy-bridged complexes, form in the pH range 2 ~ 12 in aqueous solution. The species distributions and the characteristics of ODTM and the complexes are also described.

Keywords: macrocyclic dinucleating ligands potentiometric titration protonation constants
 stability constants