

文章编号:1674-2869(2008)04-0039-03

# 不对称大环配体硝酸钆(III)三元配合物的合成与表征

张阳玲,邱立,曾慧玲,吴华东,胡学雷\*,潘志权

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:在稀土硝酸盐  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为模板的条件下用二乙三胺和 2,6-甲酰基对甲苯酚通过 [2+2] 缩合反应合成了一个新的不对称大环配体三元配合物  $[\text{Gd}(\text{II}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{II}_2\text{O}$ , 运用元素分析、紫外可见光谱、红外光谱和电喷雾质谱等方法进行了结构表征。

关键词:大环配体;稀土;三元配合物;电喷雾质谱

中图分类号:0641

文献标识码:A

## 0 引言

稀土元素在我国是丰产元素,其配合物在荧光探针、DNA 或 RNA 的催化水解、新材料、分子器件、新型催化剂等方面有特殊用途<sup>[1]</sup>。特别是自 1983 年首次使用二乙三胺五乙酸钆(Gd DTPA)对脑肿瘤进行 MRI 诊断<sup>[2]</sup>以来,顺磁钆配合物用于核磁共振成像造影剂的研究受到极大重视。大环配体具有多齿配位点和类球形空腔能满足稀土离子高配位数的要求,用其设计合成的稀土配合物具有较高的热力学稳定性和动力学惰性。模板合成方法已成熟应用于某些过渡金属大环配合物的合成<sup>[3]</sup>。文献报道三价的镧系金属离子也能够充当有效的模板离子,用适当的二醛和二胺衍生物进行 [2+2] 环缩合合成了一系列含吡啶基团的 18 元和 20 元大环稀土配合物<sup>[4]</sup>,本课题组对带酚基的大环稀土配合物的合成也作过一系列研究<sup>[5]</sup>,但对其钆配合物的研究报道较少。本文采用二乙三胺和 4-甲基-2,6-二甲酰基苯酚在硝酸钆作模板剂的条件下通过 [2+2] 环缩合合成了一个新的不对称的大环配体硝酸钆三元配合物(如图 1 所示),用元素分析、摩尔电导、电子吸收光谱、红外光谱和电喷雾质谱对其进行了结构表征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

C、H、N 元素分析在 Perkin-Elmer 240 C 元

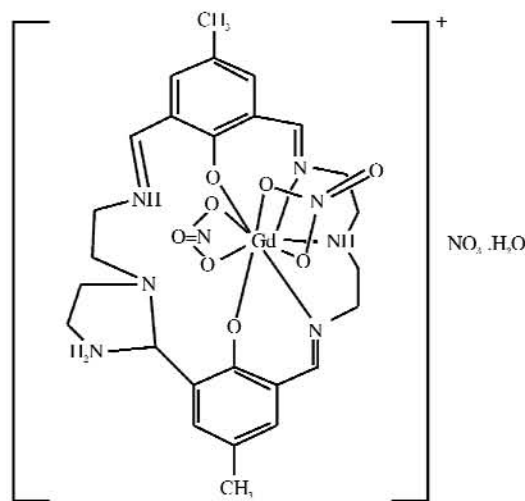


图 1 配合物结构图

Fig. 1 The scheme of the complex

素分析仪上进行。红外光谱在 Vector 22 傅立叶分光光度计上测定(KBr 压片)。配合物正离子电喷雾质谱在 Finnigan LCQ ES-MS 质谱仪上测定,样品浓度约为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,以微量注射器注入,以甲醇为流动相,流动相速度  $5 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 200 °C 加热毛细管,针电压 +4.5 kV。2,6-二甲酰基-4-甲基-苯酚按文献<sup>[5]</sup>方法合成,其物理常数与文献值一致。活性  $\text{MnO}_2$  经分析纯  $\text{MnCO}_3$  在 260 °C 热分解制得。无水氯化钙先用氯化钙干燥过夜,简单蒸馏制得。二乙三胺从 Aldrich 公司购买(进口分装)。稀土硝酸盐用稀土氧化物(质量分数 0.999 9)与硝酸反应制得,其他试剂均为分析纯并未经处理。

收稿日期:2007-12-03

基金项目:湖北省自然科学基金项目(No. 2005ABA021);武汉工程大学大学生校长基金资助项目;武汉工程大学湖北省化学基础课实验教学示范中心大学生研究创新型实验项目

作者简介:张阳玲(1985-),女,湖北新洲人,制药工程专业本科生,研究方向:配位化学。

指导老师:胡学雷:副教授,硕士研究生导师,研究方向:配位化学和药物合成。\* 通信联系人

## 1.2 配合物的合成

在回流温度下,将配好的二乙烯三胺(1 mmol, 103 mg)的 20 mL 甲醇溶液缓慢滴入  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 226 mg)和 2,6-甲酰基对甲苯酚(1 mmol, 161 mg)的 40 mL 甲醇溶液中,滴完后继续回流 8 小时,过滤,母液旋转蒸发至干,固体用甲醇/乙腈重结晶,干燥,得黄色晶体 225 mg,收率 55%。元素分析  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Gd}$ (Mr 823.87) 计算值(质量分数): C, 0.379 0; H, 0.044 0; N, 0.153 0。实验值(质量分数): C, 0.382 1; H, 0.044 7; N, 0.157 1。紫外可见光谱 [ $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ): 222 (40 000), 240 (33 500), 364 (7 200); 红外光谱 ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 410, 1 654, 1 466, 1 384, 1 291, 1 031; 摩尔电导率( $\text{H}_2\text{O}$ , 293K/  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ): 105。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成与光谱

文献报道的[2+2]或[2+3]型亚胺大环稀土配合物的合成大多采用以金属离子为模板剂的模板缩合方法。如果金属离子的体积大小与目标大环配体的空腔匹配,则缩合反应容易顺利进行。本研究用二乙三胺和 4-甲基-2,6-二甲酰基苯酚在硝酸钆作模板剂的条件下通过[2+2]环缩合获得了目标单核配合物,产物易处理并且收率较高。本课题组仅报道了该配合物的晶体结构数据<sup>[6]</sup>,一个中心离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、一个电中性的大环配体和两个双齿配位的硝酸根构成配合物的内界,另一个自由的硝酸根和一个水分子处在外界,与元素分析的结果一致,同时配合物的摩尔电导率测定结果也显示了 1:1 电解质的特征<sup>[7]</sup>。在配合物分子中,中心离子  $\text{Gd}^{3+}$  位处大环配体的一端并与两个酚基氧原子和大环一侧的三个氮原子配位,两个双齿配位硝酸根分处中心离子和大环的两侧使中心离子形成九配位构型。在大环配体非配位的另一端,发生了进一步的自缩合形成了一个五元环结构,它是由二乙三胺单元的中间氮上的 N—H 键与一个 C=N 键加成反应完成的。以上缩合使大环配体的刚性增加,使配合物变得紧凑而稳定。类似的五元环缩合也发生在 2,6-二甲酰基吡啶和二乙三胺形成的自由大环之中<sup>[8]</sup>。

电子吸收光谱在 220~240 nm 和 360 nm 处的吸收峰分别归属为苯环和 C=N 基团的  $\pi-\pi^*$  跃迁。红外光谱 1 654  $\text{cm}^{-1}$  的峰为 C=N 基团的特征伸缩振动;1 466  $\text{cm}^{-1}$  和 1 291  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰分别归属为配位硝酸根的对称伸缩振动  $\nu(\text{N}=\text{O})$  ( $\nu_1$ )和反对称伸缩振动  $\nu(\text{NO}_2)$  ( $\nu_5$ )振动。二者频

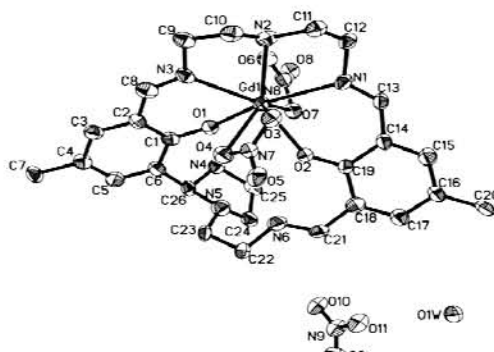


图 2 配合物的晶体结构<sup>[6]</sup>

Fig. 2 The crystal structure of the title complex<sup>[6]</sup>

率差  $\Delta\nu=\nu_1-\nu_5$  为 175  $\text{cm}^{-1}$ , 是双齿配位的硝酸根的特征<sup>[9]</sup>, 1 031  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰应归属为双齿配位硝酸根的对称性振动  $\nu(\text{NO}_2)$  ( $\nu_2$ )。在 1 384  $\text{cm}^{-1}$  的强而锐的吸收峰为离子性硝酸根的特征振动。红外光谱研究表明配合物中有两种形式的硝酸根存在,与晶体结构研究的结论一致。

表 1 配合物的电喷雾质谱数据及归属

Table 1 The assignments of the ES mass spectra of the title complex

| 质荷比( $m \cdot z^{-1}$ ) | 相对丰度/% | 归属   |
|-------------------------|--------|--|
| 339.8                   | 58     | $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$ |
| 681.2                   | 100    | $[\text{Gd}(\text{HLL})(\text{NO}_3)]^+$           |
| 742.9                   | 90     | $[\text{Gd}(\text{HLL})(\text{NO}_3)_2]^+$         |

### 2.2 电喷雾质谱(ES-MS)

配合物阳离子电喷雾质谱示于图 3,其数据和归属列于表 1。配合物呈现了简单的质谱裂解过程。位于  $m/z=742.9$  质谱峰为配合物的阳离子峰  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$ ; 其基峰位于  $m/z=681.2$  处,归属为一价碎片  $[\text{Gd}(\text{HLL})(\text{NO}_3)]^+$ ,它是由配合物阳离子  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$  失去一个硝酸根和一个酚基质子形成,其同位数分布示于图 4,根据碎片  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$  中的原子数目和同位素丰度运用修正的程序计算了  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$  的同位素分布,计算的结果示于图 5,可见计算的结果与实验结果基本一致。 $m/z=339.8$  的峰归属为二价碎片  $[\text{Gd}(\text{HLL})(\text{NO}_3)]^{2+}$ ,它是由配合物的阳离子峰

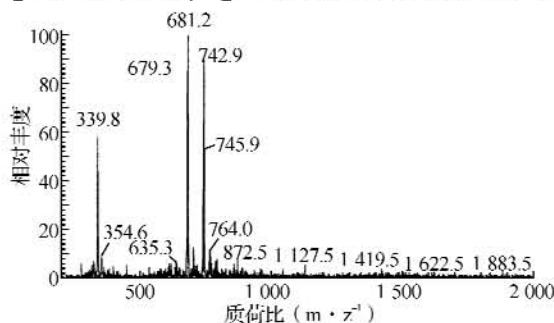
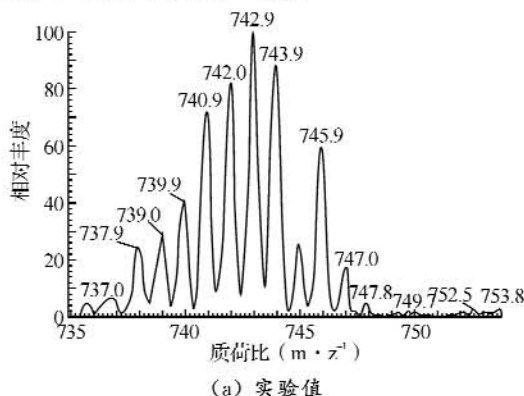


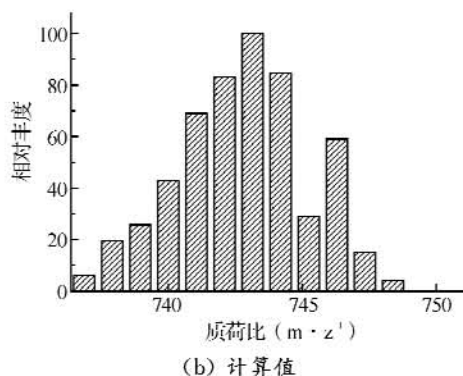
图 3 配合物的电喷雾质谱图

Fig. 3 The ES mass spectrum of the title complex

$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$  进一步失去第二个  $\text{NO}_3^-$  形成。在质谱图中没有观察到自由配体的质子化峰,表明稀土离子在大环上相当稳定。质谱裂解的简单性应归属为配合物的稳定性所致。



(a) 实验值



(b) 计算值

图4 配合物2的电喷雾质谱碎片  $m/z=681.2$  的同位数分布图

Fig.4 The isotopic distribution of the fragment at  $m/z=681.2$  in the complex

### 3 结 语

本工作采用二乙三胺和4-甲基-2,6-二甲酰基苯酚在硝酸钆作模板剂的条件下通过[2+2]环缩合合成了一个新的不对称的大环配体硝酸钆三元配合物,用元素分析、摩尔电导、电子吸收光谱、红

外光谱和电喷雾质谱进行了结构表征。

电喷雾质谱研究证明了稀土离子在大环配体上相当稳定。

### 参考文献:

- [1] Bünzli J C G, Comby S, Chauvin A S, et al. New Opportunities for Lanthanide Luminescence [J]. J Rare Earths, 2007, 25: 257-274.
- [2] Weinmann H J, Brasch R C, Press W R, et al. Characteristics of gadolinium-DTPA complex: a potential NMR contrast agent [J]. Am J Roentgenol, 1984, 142: 619-624.
- [3] Hu X L, Luo Q H, Wang Z L, et al. Synthesis, spectroscopy and crystal structure of a new heterobinuclear  $\text{Ag}(I)\text{-Cu}(I)$  Cryptate [J]. Trans Met Chem, 2003, 28: 640-643.
- [4] Alexander V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides [J]. Chem Rev 1995, 95: 273-342.
- [5] 胡学雷. 大环稀土配合物的合成、结构与性质研究 [D]. 南京: 南京大学, 2003: 11-51.
- [6] 邱立. 四亚胺双酚大环稀土配合物的合成、结构与性质研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学化工与制药学院, 2007: 19-25.
- [7] Geary W J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds [J]. Coord Chem Rev, 1971, 7: 81-122.
- [8] Zhou H, Pan Z Q, Luo Q H, et al. Study on the Crystal Structure of a Macrocyclic and Tyrosinase Activity of Its Dinuclear Copper Complexes [J]. Chin J Chem, 2005, 23: 835-843.
- [9] 中本一雄. 无机与配位化合物的红外和拉曼光谱 [M]. 4版. 黄德如, 汪庆仁译. 北京: 化学工业出版社, 1991.

## The synthesis and characterization of a new asymmetric gadolinium (Ⅲ) nitrate with a macrocyclic ligand

ZHANG Yang-ling, QIU Li, ZENG Hui-ling, WU Hua-dong,  
HU Xue-lei\*, PAN Zhi-quan

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,

Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A new asymmetric gadolinium (Ⅲ) nitrate with a macrocyclic ligand was synthesized by [2+2] condensation of diethylenetriamine with 2,6-diformyl-4-methylphenol in the presence of  $\text{Gd}^{3+}$ . Several methods, including elemental analysis, infrared spectra, and electrospray mass spectra were used to characterize the complex in detail.

**Key words:** macrocyclic ligand; lanthanide; ternary complex; ES MS

本文编辑: 张 瑞