

## 稀土离子-1,10-菲罗啉桥联多胺二元配合物的稳定性研究

汪中明 周志芬 林华宽\* 徐 猛  
刘天府 朱守荣 孙宏伟 陈荣悌

(南开大学化学系 天津 300071)

**摘要** 在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$  的条件下, 用 pH 电位滴定法测定了配体  $N, N'$ -二取代基-1,10-菲罗啉-2,9-二甲胺(L1~L6, 取代基分别对应于甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基)在水溶液中分别与稀土离子  $\text{Ln}$  [ $\text{Ln} = \text{La}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III}), \text{Dy}(\text{III}), \text{Ho}(\text{III})$ )]的二元配合物的稳定常数. 提出了配合物在溶液中的可能结构. 对金属离子和取代基的大小对配合物稳定性的影响进行了详细的讨论. 运用线性回归, 对有放射性的  $\text{Pm}(\text{III})$  与相应配体的二元配合物的稳定常数进行了推测.

**关键词** 1,10-菲罗啉, 桥联多胺衍生物, 稀土离子, 稳定性

## Studies on the Stability of Rare Earth Ion - $N, N'$ -dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine Binary Complexes

WANG Zhong-Ming ZHOU Zhi-Fen LIN Hua-Kuan\* XU Meng  
LIU Tian-Fu ZHU Shou-Rong SUN Hong-Wei CHEN Rong-Ti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

**Abstract** The stability constants of  $\text{Ln}-\text{L}$  [ $\text{Ln} = \text{La}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III}), \text{Dy}(\text{III}), \text{Ho}(\text{III})$ ,  $\text{L} = N, N'$ -dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine, in which alkyl group denotes  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] binary complexes have been determined by pH potentiometric titration method at  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ . The probable structures of the corresponding complexes were proposed. The influence of the metal ions and the substituents on the stability of binary complexes is reported in detail. The stability difference between the complexes of rare earth ion and the corresponding complexes of  $\text{Cu}(\text{II})$  ion is also discussed. The stability constants of the corresponding binary complex of radioactive  $\text{Pm}(\text{III})$  ion are estimated by linear regression.

**Keywords** 1,10-phenanthroline, bridged-polyamine derivatives, rare earth ion, stability

1,10-菲罗啉是研究得最早和最广泛的含氮杂环螯合剂之一. 作为一个重要的配体, 其许多配合

物在很多领域内起重要的作用<sup>[1]</sup>. 目前, 在超分子化学领域, 1,10-菲罗啉作为一个重要的结构单元, 对

\* Email: linhk@public.tpt.tj.cn

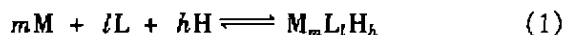
收稿日期: 2000-09-30, 修回日期: 2001-01-03, 定稿日期: 2001-01-21, 国家自然科学基金(29971018)、天津市自然科学基金资助项目

(Received September 30, 2000. Revised January 3, 2001. Accepted January 21, 2001)

超分子化学的发展起了很大的作用,很多结构新颖的超分子化合物都包含有 1,10-菲罗啉单元<sup>[2~4]</sup>. 在无机药物化学领域,一些 1,10-菲罗啉及其衍生物的配合物和一些含 1,10-菲罗啉结构单元的天然产物都表现出不同程度的抗癌活性<sup>[5~7]</sup>. 在生物无机化学领域,1,10-菲罗啉与二价铜离子的配合物在氧化剂或还原剂的存在下能使 DNA 发生断裂<sup>[8,9]</sup>. 最近,1,10-菲罗啉的另一类剪式衍生物与二价铜离子的配合物是一类更有效的 DNA 断裂剂<sup>[10,11]</sup>. 另外,还有其它很多 1,10-菲罗啉的衍生物的配合物能选择性地插入到 DNA 的碱基对之间<sup>[1,12~14]</sup>.

在前文<sup>[15]</sup>,我们合成了 1,10-菲罗啉 2 位和 9 位的直链脂肪胺衍生物,该配体中,邻菲罗啉环是很好的  $\pi$  电子受体,而脂肪胺是很好的电子授体,表现出独特的配位性质,而且,三价稀土离子与纯粹的含氮配体的稳定性鲜见较为系统的报道. 因此,在这里我们较为系统地研究了镧系离子与 1,10-菲罗啉直链脂肪胺衍生物的配位性质,并且对金属离子以及取代基对配合物稳定性的影响进行了较为详细的讨论.

对于本文所研究的配位化学平衡,可用如下关系式表示:



为了简便起见,在全文均略去电荷. 其中 M, L, H 分别代表三价金属离子  $Ln$  [ $Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III)$ ], 配体 L1~L6、氢离子;  $m, l, h$  分别代表相应物种在形成配合物时的计量系数. 这样形成配合物  $M_mL_lH_h$  的累积常数(对数形式)表示为  $\lg\beta_{m,l,h}$ .

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

配体 N, N'-二取代基-1,10-菲罗啉-2,9-二甲胺(L1~L6, 取代基分别对应于甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基)按照我们先前的方法合成<sup>[15]</sup>, 其结构如图 1 所示.  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ : A. R., 北京市芳草化学有限公司;  $La_2O_3$ : G. R., 天津市巨能化学试剂公司;  $Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3$ : A. R., 包头稀土试剂公司;  $Tb_2O_3$ : A. R., 中国有色金属研究所; 其它试剂均为分析纯. 在测试过程中所用的水均为二次蒸馏水.

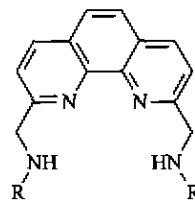


图 1 配体 L 的结构

Fig. 1 Structure of the ligands L

L1: R = CH<sub>3</sub>; L2: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; L3: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;  
L4: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; L5: R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; L6: R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

利用美国 Beckman  $\Phi-71$  型数字 pH 计和与之配套的 39841 型复合电极来测定反应体系的 pH 值, 使用超级恒温槽(501 型, 上海)来控制反应体系的温度.

### 1.2 实验方法

配体 L1~L6 溶液用称量法配制. 稀土离子的溶液除  $Ce^{3+}$  为相应的硝酸盐 [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ] 外, 其余都用定量的氧化物 ( $La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3$ ) 与高氯酸反应后定容得储备液.  $Ln$  [ $Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III)$ ] 的储备液的浓度用 EDTA 络合滴定法确定. 在滴定时金属离子和配体的浓度均为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 活度系数  $\gamma = 0.825$ ;  $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ <sup>[16]</sup>. 用  $NaClO_4$  维持体系的离子强度为  $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 体系温度控制在  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . 其它操作与文献<sup>[17]</sup>相同, 计算所采用的程序是 SCMAR, 所有的误差至多为  $10^{-4}$ ; 物种分布曲线用相应的配套程序绘制.

## 2 结果与讨论

在水溶液中, 配体 L1~L6 与三价稀土离子  $Ln$  的摩尔比为 1:1, 根据配体 L1~L6 的结构和  $Ln$  离子的配位特点, 在我们所滴定的 pH 范围内(2.5~8), 对本文所研究的二元体系, 随滴定剂(碱液)的加入, 体系中的 pH 值上升, 继而发生突跃并生成稀土配合物. 继续加入碱液, 则稀土发生水解. 在滴定过程中, Bjerrum 生成函数  $n$  值逐渐增加, 可达到 0.5 以上, 这意味着在本文条件下  $Ln-L$  体系中仅存在 1:1 配合物. 另外, 我们运用程序 SCMAR 在计算机上进行自动搜索和反复优化, 发现当  $n(Ln):n(L) = 2:1$  或  $n(Ln):n(L) = 1:2$  时, 所得结果的误差很大, 而且程序不收敛. 这说明在所研究的体系中没有

$n(\text{Ln}):n(\text{L})=2:1$  或  $n(\text{Ln}):n(\text{L})=1:2$  的配合物形成<sup>[18]</sup>, 因此计算时的配合物的化学模型可确定为 111, 110, 运用此模型进行计算, 程序收敛得很好. 一组典型的滴定曲线如图 2 所示. 相应的其它 Ln-L 体系的滴定曲线与之类似.

在计算过程中, 配体 L(1~6)的质子化常数采用文献[19]结果:

L1:  $\lg\beta_1=9.71$ ,  $\lg\beta_2=18.06$ ,  $\lg\beta_3=20.10$ ;

L2:  $\lg\beta_1=9.84$ ,  $\lg\beta_2=18.34$ ,  $\lg\beta_3=20.43$ ;

L3:  $\lg\beta_1=9.82$ ,  $\lg\beta_2=18.29$ ,  $\lg\beta_3=20.50$ ;

L4:  $\lg\beta_1=9.72$ ,  $\lg\beta_2=18.18$ ,  $\lg\beta_3=20.50$ ;

L5:  $\lg\beta_1=9.90$ ,  $\lg\beta_2=18.41$ ,  $\lg\beta_3=20.58$ ;

L6:  $\lg\beta_1=10.08$ ,  $\lg\beta_2=18.85$ ,  $\lg\beta_3=21.16$ .

根据配位平衡, 各配合物的稳定常数见表 1. 为便于比较, Cu(II)与相应配体所形成的二元配合物的稳定常数也在此表中给出. 以配合物 LaL6 为例, 各物种的分布曲线如图 3 所示.

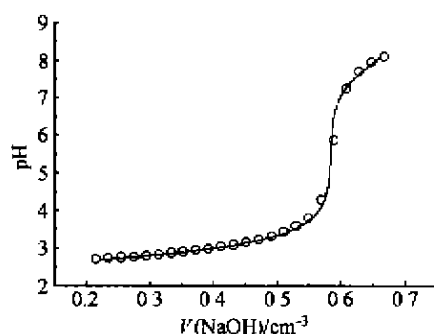


图 2 La-L6 体系的一组典型的滴定曲线

○ 实验点, — 拟合线

Fig.2 The titration curve of La-L6 binary system

○ experimental points, — the fitted curve

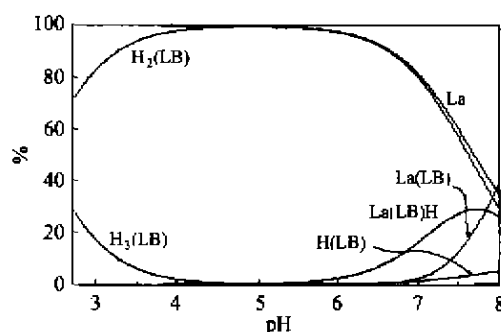


图 3 在水溶液中 La(III)-L6 体系的分布曲线

Fig.3 Distribution curves for the complex

La(III)-L6 in aqueous solution

表 1 在  $I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$  和  $(25\pm 0.1)^\circ\text{C}$  时 Ln-L 二元配合物体系

[Ln=La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) 和 Ho(III)] 的稳定常数

Table 1 The binary stability constants of the ligand L1~6 with respective La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) and Ho(III) at  $I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ ,  $(25\pm 0.1)^\circ\text{C}$

Metal	Constants	L1	L2	L3	L4	L5	L6
La	$\lg\beta_{111}$	$13.78\pm 0.11$	$14.16\pm 0.10$	$13.85\pm 0.11$	$13.53\pm 0.10$	$14.36\pm 0.08$	$14.44\pm 0.13$
	$\lg\beta_{110}$	$6.41\pm 0.06$	$6.51\pm 0.07$	$6.35\pm 0.06$	$6.28\pm 0.06$	$6.60\pm 0.06$	$6.65\pm 0.07$
Ce	$\lg\beta_{111}$	$14.22\pm 0.11$	$14.37\pm 0.14$	$14.06\pm 0.08$	$13.94\pm 0.15$	$14.58\pm 0.12$	$14.88\pm 0.14$
	$\lg\beta_{110}$	$6.84\pm 0.09$	$7.25\pm 0.08$	$6.88\pm 0.05$	$6.75\pm 0.06$	$7.42\pm 0.06$	$7.55\pm 0.06$
Pr	$\lg\beta_{111}$	$14.33\pm 0.21$	$14.42\pm 0.07$	$14.18\pm 0.11$	$14.12\pm 0.13$	$14.79\pm 0.17$	$14.97\pm 0.20$
	$\lg\beta_{110}$	$7.05\pm 0.08$	$7.75\pm 0.05$	$7.24\pm 0.07$	$7.15\pm 0.06$	$7.83\pm 0.03$	$7.90\pm 0.05$
Nd	$\lg\beta_{111}$	$14.38\pm 0.20$	$14.50\pm 0.09$	$14.27\pm 0.17$	$14.19\pm 0.15$	$14.87\pm 0.09$	$15.04\pm 0.16$
	$\lg\beta_{110}$	$7.10\pm 0.05$	$7.79\pm 0.06$	$7.38\pm 0.07$	$7.26\pm 0.06$	$8.02\pm 0.05$	$8.08\pm 0.06$
Sm	$\lg\beta_{111}$	$14.51\pm 0.21$	$14.72\pm 0.16$	$14.35\pm 0.14$	$14.20\pm 0.18$	$14.90\pm 0.16$	$15.06\pm 0.20$
	$\lg\beta_{110}$	$7.39\pm 0.05$	$7.95\pm 0.06$	$7.59\pm 0.06$	$7.52\pm 0.07$	$8.10\pm 0.11$	$8.16\pm 0.08$
Eu	$\lg\beta_{111}$	$14.53\pm 0.14$	$14.75\pm 0.10$	$14.38\pm 0.12$	$14.25\pm 0.14$	$14.93\pm 0.14$	$15.10\pm 0.21$
	$\lg\beta_{110}$	$7.47\pm 0.04$	$7.98\pm 0.05$	$7.63\pm 0.05$	$7.54\pm 0.07$	$8.12\pm 0.07$	$8.18\pm 0.05$
Gd	$\lg\beta_{111}$	$14.62\pm 0.15$	$14.81\pm 0.15$	$14.42\pm 0.13$	$14.40\pm 0.15$	$14.98\pm 0.13$	$15.15\pm 0.13$
	$\lg\beta_{110}$	$7.60\pm 0.07$	$8.03\pm 0.05$	$7.68\pm 0.04$	$7.62\pm 0.07$	$8.23\pm 0.02$	$8.26\pm 0.05$
Tb	$\lg\beta_{111}$	$14.86\pm 0.09$	$15.10\pm 0.16$	$14.61\pm 0.10$	$14.53\pm 0.15$	$15.21\pm 0.14$	$15.41\pm 0.16$
	$\lg\beta_{110}$	$7.83\pm 0.04$	$8.21\pm 0.04$	$7.80\pm 0.05$	$7.72\pm 0.05$	$8.40\pm 0.07$	$8.51\pm 0.07$
Dy	$\lg\beta_{111}$	$14.93\pm 0.14$	$15.18\pm 0.13$	$14.70\pm 0.14$	$14.61\pm 0.17$	$15.30\pm 0.17$	$15.52\pm 0.17$
	$\lg\beta_{110}$	$7.95\pm 0.05$	$8.36\pm 0.07$	$7.96\pm 0.04$	$7.81\pm 0.08$	$8.52\pm 0.07$	$8.66\pm 0.06$
Ho	$\lg\beta_{111}$	$15.02\pm 0.16$	$15.32\pm 0.14$	$14.81\pm 0.17$	$14.76\pm 0.17$	$15.32\pm 0.18$	$15.62\pm 0.15$
	$\lg\beta_{110}$	$7.99\pm 0.06$	$8.45\pm 0.08$	$8.14\pm 0.05$	$8.08\pm 0.05$	$8.60\pm 0.06$	$8.72\pm 0.05$
Cu <sup>[19]</sup>	$\lg\beta_{111}$	$16.38\pm 0.02$	$16.86\pm 0.03$	$17.04\pm 0.03$	$16.74\pm 0.02$	$16.98\pm 0.03$	$17.20\pm 0.04$
	$\lg\beta_{110}$	$10.60\pm 0.02$	$11.13\pm 0.03$	$11.44\pm 0.04$	$11.18\pm 0.02$	$12.06\pm 0.04$	$12.22\pm 0.01$

对于配合物相应模型在溶液中的结构,可以根据配体的结构特点以及金属离子的性质推断.在配体中,其邻菲罗啉部分由于独特的芳香氮整合结构,很容易与稀土离子配位.有报道<sup>[20]</sup>证明即使在酸性较强时,邻菲罗啉也能与稀土离子配位.对于氨基或亚氨基与稀土离子的配位,牛春吉等<sup>[21]</sup>在研究稀土离子与1-苯丙氨酸的配位时,发现当pH达到6左右时, $-\text{NH}_3^+$ 去质子化趋势增强, $-\text{NH}_2$ 也与稀土离子配位.因此,对于本文所研究的体系,在pH在6左右时,其中配体的一个质子化亚氨基在金属离子的作用下也能失去质子,然后与稀土离子配位,形成另一个整合环.随着pH的升高,另一个质子化的亚氨基失去质子而与稀土离子配位.这个过程很方便地从物种分布曲线上得到体现(图3).因此所研究的体系在溶液中相对应的模型的可能结构如图4所示,为方便起见,略去电荷和相应的配位的水分子.

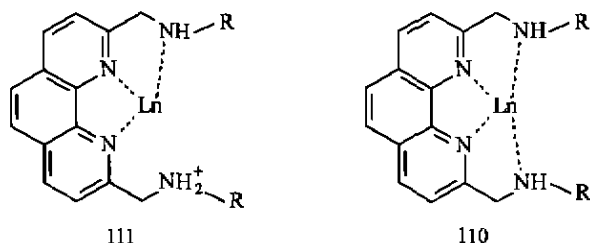


图4  $\text{Ln}(\text{III})-\text{L}(1\sim 6)$ 配合物  
在溶液中两种模型的可能结构

Fig.4 Proposed structures of the complexes  
 $\text{Ln}(\text{III})-\text{L}(1\sim 6)$  in aqueous solution

## 2.1 配合物稳定性与金属离子的关系

目前,对稀土离子在溶液中的性质有较为全面的研究,并对其总结出了热力学性质与原子序数或离子基态间有钆断、四分组、斜W等实验规律或效应<sup>[22]</sup>.Sinha<sup>[22]</sup>通过各方面大量的数据分析发现镧系离子或配合物的性质对相应金属的总角动量 $L$ 线性相关,运用此线性回归还可对一些缺省的值进行预测.对于配合物的稳定性,可能是由于三价稀土离子的半径与相应总角动量之间呈现典型的斜W变化,离子半径的这种变化可导致它们与相同的配体的配位原子间的键长呈现类似变化,这种变化也会进一步反映到相应的二元体系的稳定常数的变化上来.按照Sinha,稀土元素与其总角动量 $L$ 对应如表2所示.

在这里,我们将表1中的二元配合物的稳定常数对总角动量 $L$ 进行作图,以镧系离子与配体L1的二元体系为例,如图4所示.从图4中可以看出,稳

定常数与 $L$ 间存在线性关系;其中从La到Nd和从Gd到Ho,稳定常数与 $L$ 呈正的线性相关,从Sm到Gd,稳定常数与 $L$ 呈负的线性相关.按照Sinha,可以推测从Er到Lu,相应的稳定常数与 $L$ 呈负的线性相关.所有相关系数均大于0.99,表明线性关系良好.

表2 镧系离子所对应的总角动量

Table 2 The corresponding total angular momentum  
( $L$ ) of the tripositive lanthanides

$L$	0	3	5	6
Metal	La	Ce	Pr	Nd
	Gd	Eu	Sm	Pm
	Gd	Tb	Dy	Ho
	Lu	Yb	Tm	Er

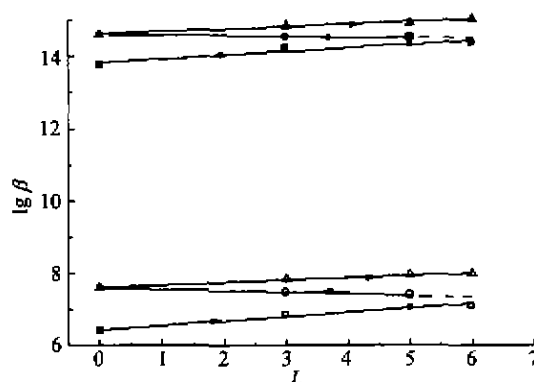


图5 配合物 $\text{Ln}-\text{L}$ 的稳定常数随总角动量的变化  
实点对应于 $\lg \beta_{111}$ ,空心点对应于 $\lg \beta_{110}$ .

箭头所指的方向为按照原子序数从La到Ho变化

Fig.5 The change plots for the stability constants of  $\text{Ln}-\text{L}$   
complexes with the corresponding total angular momentum  
Solid points:  $\lg \beta_{111}$ ; open points:  $\lg \beta_{110}$ . The arrows denote  
the elemental change from La to Ho according to atomic number

对于元素Pm,由于具有放射性,它的性质研究较少,在我们的工作中也未测定它与配体L(1~6)的稳定常数.但是我们可以根据上述线性回归推测相应的稳定常数值如表3所示.

表3 在 $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ ,  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 时放射性的  
 $\text{Pm}(\text{III})$ 与配体L(1~6)所形成的二元配合物  
可能的稳定常数

Table 3 The probable values of binary stability constants of  
the ligand L1~6 with  $\text{Pm}(\text{III})$  at  
 $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ ,  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

Constants	L1	L2	L3	L4	L5	L6
$\lg \beta_{111}$	14.48	14.70	14.32	14.30	14.86	15.04
$\lg \beta_{110}$	7.35	7.93	7.55	7.54	8.06	8.13

从表1中我们还可以看出, $\text{Cu}(\text{II})$ 的二元配合物相应的稳定常数较稀土离子的配合物的为大.这

主要是因为当  $\text{Cu(II)}$  与配体的邻菲罗啉部分配位时, 还存在  $d-p$  反馈  $\pi$  键, 使配合物的稳定性得到加强, 而稀土离子与配体的邻菲罗啉部分配位时, 并不存在  $d-p$  反馈  $\pi$  键。

## 2.2 配体取代基对配合物稳定性的影响

从表 1 可以看出, 配体取代基不一样, 相应的配合物的稳定常数也不一样。对于相同的金属离子而言, 随取代烷基链长度的增加, 亦即当取代基分别为  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  时, 稳定常数的大小顺序都是  $L1 < L2 > L3 > L4$ ; 随取代烷基空间体积的增加, 亦即当取代基分别为  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  时, 稳定常数的大小顺序都是  $L1 < L2 < L5 < L6$ 。为更加形象化, 各配合物的稳定常数对不同配体的变化如图 6 和 7 所示。

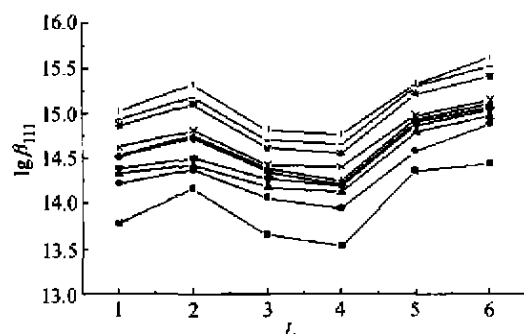


图 6 二元配合物  $\text{Ln-L}$  的稳定常数  $\lg\beta_{111}$  随不同配体的变化

Fig. 6 Change for the  $\lg\beta_{111}$  values of the binary complexes  $\text{Ln-L}$  with the different ligands

■—La; ●—Ce; ▲—Pr; ▼—Nd; ◆—Sm;  
+—Eu; ×—Gd; \*—Tb; ——Dy; !—Ho

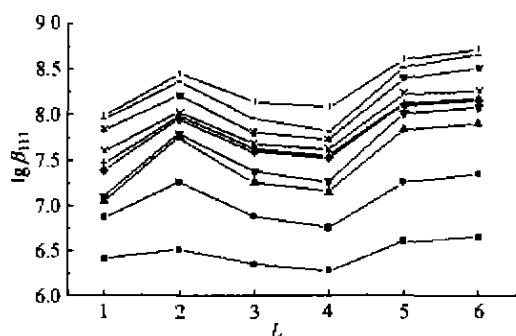


图 7 二元配合物  $\text{Ln-L}$  的稳定常数  $\lg\beta_{110}$  随不同配体的变化

Fig. 7 Change for the  $\lg\beta_{110}$  values of the binary complexes  $\text{Ln-L}$  with the different ligands

■—La; ●—Ce; ▲—Pr; ▼—Nd; ◆—Sm;  
+—Eu; ×—Gd; \*—Tb; ——Dy; !—Ho

出现这种情况, 从配体的情况来看, 必然与其两个仲胺氮原子的碱性有关。随烷基取代基的加大, 其给电子的诱导效应增强, 使仲胺氮原子的碱性增强, 与此同时, 空间位阻效应增大, 减弱仲胺氮原子的碱性, 仲胺氮原子的碱性是这两种效应的共同作用的结果。若前者大于后者, 则其碱性总体来说是增强的, 反之, 则碱性是减弱的。下面我们对其进行较为详细的讨论。

对取代基链长增加的情况, 从仲胺氮原子上的质子化常数结果来看,  $L1 < L2 > L3 > L4$ , 表明碱性减弱。它的碱性的减弱, 也导致了相应的稀土配合物的稳定性按  $L1 < L2 > L3 > L4$  顺序变化。随取代烷基空间体积的增加, 即对于配体  $L1$ , 配体  $L2$ 、 $L5$ 、 $L6$  相当于  $L1$  中与仲胺氮原子相连的甲基碳原子上的氢逐个被甲基所取代, 给电子诱导效应依次逐渐增强, 相应的由于邻菲罗啉母体已具有较大的空间位阻, 由甲基到叔丁基空间位阻的变化对它的碱性的影响相对于诱导效应的影响来说较小, 因此从仲胺氮原子上的质子化常数结果来看,  $L1 < L2 < L5 < L6$ , 表明碱性增强。它碱性的增强, 也导致了相应的稀土配合物的稳定性按  $L1 < L2 < L5 < L6$  顺序变化。

## References

1. Sammes, P. G.; Yahioglu G. *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 23, 327.
2. Ziessel, R.; Harriman, A.; Suffert, J.; Youinou, M. - T.; De Cian, A.; Fischer, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 2509.
3. Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. - P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 189.
4. Sallas, F.; Marsura, A.; Petot, V.; Pintér, I.; Kovács, J.; Jircsinszky, L. *Helv. Chim. Acta*, 1998, 81, 632.
5. Mansuri-Torshizi, H.; Mital, R.; Srivastava, T. S.; Parekh, H.; Chitnis, M. P. *J. Inorg. Biochem.*, 1991, 44, 239.
6. Sakurai, H.; Tamura, H.; Okatani, K. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1995, 206, 133.
7. Mital, R.; Jain, N.; Srivastava, T. S. *Inorg. Chim. Acta*, 1989, 166, 135.
8. Marshall, L. E.; Graham, D. R.; Reich, K. A.; Sigman, D. S. *Biochemistry*, 1981, 20, 3383.
9. Veal, J. M.; Merchant, K.; Rill, R. L. *Biochemistry*, 1991, 30, 1132.
10. Pitié, M.; Meunier, B. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3486.
11. Pitié, M.; Meunier, B. *Bioconjugate Chem.*, 1998, 9, 604.
12. Howe-Grant, M.; Wu, K. C.; Bauer, W. R.; Lippard, S. J. *Biochemistry*, 1976, 15, 4339.
13. Pasini, A.; Zunino, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 615.
14. Barton, J. K. *Science*, 1986, 233, 727.

- 15 Zhao, G. - H.; Sun, H. - W.; Lin, H. - K.; Zhu, S. - R.; Su, X. - C.; Chen, Y. - T. *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 72, 173.
- 16 Yao, Y. - B.; Xie, T.; Gao, Y. - M. *Handbook of Physico-chemistry*, Science and Technology Press, Shanghai, **1985** (in Chinese).
- 17 Zhang, Y. - S.; Wang, Z. - M.; Lin, H. - K.; Zhu, S. - R.; Sun, H. - W.; Wang, D. - G.; Chen, Y. - T. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, 19, 1992 (in Chinese).
- 18 Sun, H. - W.; Lin, H. - K.; Zhu, S. - R.; Zhao, G. - H.; Su, X. - C.; Chen Y. - T. *Transition Met. Chem.*, **1999**, 24, 362.
- 19 Sun, H. - W. *Ph. D. Thesis*, Nankai University, Tianjin, **1998** (in Chinese).
- 20 Zhu, L. - G.; Yu, Q. - S.; Xiu, X. - P. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **1999**, 15, 319 (in Chinese).
- 21 Zhang, Y. - F.; Niu, C. - J.; Ni, J. - Z. *Acta Chim. Sinica*, **1992**, 50, 135 (in Chinese).
- 22 Sinha, S. P. *Helv. Chim. Acta*, **1975**, 58, 1978.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(ZHENG Guo - Cheng)