

四硝基酚臂式氮杂 18 冠 6 与稀土离子配位性能的研究

张 强, 高生华

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022

摘 要 合成并表征了 1, 10-二氧 4, 7, 13, 16-四氮杂 18-冠 6 (L1) 母体及其硝基酚臂式衍生物 (L2)。在 H_2O -DMSO ($\varphi=1/4$) 混合溶剂中用 UV-Vis 光谱法对 L2 与 H^+ , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的相互作用进行了研究, 并测定了配位稳定常数。结果表明, 当溶液中 pH 值由 1.85 逐渐增大时, 冠醚 L2 的吸收峰位从 314 nm 处红移; pH 值增大到 7.4 时, 在 400 nm 处产生了新的吸收峰, 并且其峰位波长和峰强度随溶液碱性增强逐渐增大。当溶液中同时有稀土离子存在时, L2 在 400 nm 以上的吸收峰相对于 L2 单独存在时发生紫移, 且强度显著增大, 证明了稀土配合物的形成, 并且形成的 pH 值条件约大于 7.0。L2 与稀土离子的配位稳定常数表明, 其配位稳定性决定于冠醚空穴尺寸与稀土离子大小的匹配程度, 随着 Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子半径的依次减小, 其配合物的稳定性趋于降低。

关键词 四硝基酚臂式氮杂 18-冠 6; 合成; 稀土离子; 紫外可见光谱法; 配位性能

中图分类号: O621.2 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2904-04

引 言

臂式冠醚可以通过边臂附加的键合尺寸来扩展对金属离子的配位能力和配位选择性^[1]。拥有给电子原子的臂式冠醚在配位过程中可以诱导出三维空间, 因而其键合能力和配位选择性不仅取决于母体冠醚空腔的尺寸, 还取决于侧臂上给电子原子以及支点原子的类型和数目^[2]。若以光谱活性基团修饰冠醚边臂时, 将形成对光敏感的一类大环化合物, 在其参与客体配位反应中可将主客体结合过程产生的各种变化转化成可灵敏观测的光信号, 这是超分子化学研究的重要手段之一^[3-6]。从分子结构上看, 大环侧臂酚类衍生物应该是一类良好的光敏超分子主体化合物, 之前的研究表明^[7], 侧臂酚氧离子可以与金属离子配位, 从而调制侧臂光敏基团的吸收强度及峰位, 并形成侧臂与环上配位原子对金属离子的协同键合作用; 酚类本身可以通过改变苯环上的取代基团而得到多种衍生物, 不同酚类衍生物修饰后的大环配体在配位性能上有较大差异, 因此大环酚类衍生物的配位化学是及其丰富的^[8-10]。回顾和总结之前的研究工作可以看出, 较多地集中于大环多胺酚类衍生物的合成和性能上, 而对于氮杂冠醚酚类衍生物的报道较少。本文合成了四氮杂 18-冠 6 侧臂四取代硝基酚衍生物 L2, 通过元素分析和核磁共振氢谱对其

结构进行了表征, 并采用紫外可见光谱法研究了 H_2O -DMSO ($\varphi=1/4$) 混合溶剂中冠醚 L2 与 H^+ , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子相互作用的光谱响应及选择性配位性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Hitachi 公司 U-2800 紫外可见分光光度计, Perkin-Elmer 2400CHN 元素分析仪, Varian Mercury VX300 核磁共振仪, Φ -71 型 pH 计 (Beckman 公司产, 配 39841 型复合电极)。

一缩二乙二醇 (AR)、氯化亚砷 (AR)、乙二胺 (AR)、对甲苯磺酰氯 (CP) 和乙醇胺 (AR) 均为国药集团化学试剂有限公司产品; 2-羟基-5-硝基苄基溴由瑞士 Sigma-Aldrich 公司生产 (纯度大于 97%); 稀土氯化物由稀土氧化物 (99.99%, 包头稀土研究院产品) 与稍过量的优级纯盐酸作用, 并经减压干燥而成; 其他试剂均为市售分析纯产品, 部分溶剂在使用时作去水处理。

1.2 4, 7, 13, 16-四(2-羟基-5-硝基苄基)-1, 10-二氧 4, 7, 13, 16-四氮杂 18-冠 6 (L2) 的合成
1, 10-二氧 4, 7, 13, 16-四氮杂 18-冠 6 (L1) 按文献^[11]方

收稿日期: 2007-05-26, 修订日期: 2007-08-28

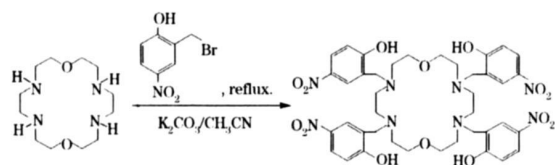
基金项目: 内蒙古自然科学基金项目 (200508010212, 200607010207) 资助

作者简介: 张 强, 1958 年生, 内蒙古师范大学化学与环境科学学院副教授

e-mail: zhangq@imnu.edu.cn

法制备。

在 100 mL 三颈烧瓶中分别加入 2 mmol 化合物 L1、8.3 mmol 磨细烘干的无水碳酸钾及 30 mL 无水乙腈, 加热搅拌回流 2 h; 然后逐滴加含有 8.2 mmol 2-羟基-5-硝基苄基溴的 20 mL 无水乙腈溶液, 继续回流 8 h。冷却至室温后, 抽滤, 并用少量乙腈洗涤固体, 将固体物转入小烧杯中加入蒸馏水在搅拌下充分洗涤, 而后抽滤, 并用丙酮洗涤数次, 干燥后呈黄色固体产物。用二甲基亚砜重结晶, 得到 1.05 g 黄色结晶物 L2。产率为 61%, mp 240~242 °C。合成反应的反应式见 Scheme 1。



Scheme 1 Chemical reaction formula

1.3 光谱测定

鉴于合成的配体 L2 不溶于水和多种有机溶剂的性质, 实验中采用体积比为 1:4 的水和二甲基亚砜作为混合溶剂, 光谱测定在混合溶剂下乙醇胺-盐酸的缓冲体系(0.04 mol·L⁻¹) 中进行。

(1) 冠醚及稀土-冠醚体系在不同 pH 值下的光谱测定

用 5 mL 的容量瓶配制一系列具有相同冠醚和稀土盐浓度且离子强度相等(用乙醇胺和盐酸或四丁基氢氧化铵来调制)而 pH 值不同的待测溶液, 即把一种含被考察组分和离子强度剂的碱性溶液, 以微量逐次加入到另一种与其除酸性不同而组分及浓度均相同的酸性溶液中, 以实现被测系列 pH 值由小到大的逐点变化。吸收光谱和 pH 值的测定在被测样品经微波震荡充分混合且达到平衡后进行, 平衡时间大于 12 h; 维持测样温度在 25 °C, 用混合溶剂作参比, 控制样品系列的 pH 值在 2.0~16.5 之间。

(2) 稀土-冠醚配合物稳定常数的光谱测定

根据(1)中的测定结果, 选择一恰当 pH 值的光谱测定体系(应在离开光谱吸收突跃区并且不使稀土盐水解的 pH 值区域内), 采用混合溶剂乙醇胺-盐酸缓冲溶液作介质, 用 5 mL 容量瓶配制系列溶液, 系列中将保持光活性物质冠醚的浓度不变, 让稀土盐的浓度逐渐增大, 实验中采用[盐]/[冠醚]由 0⁺ 25 的变化系列, 充分震荡达到平衡后进行光谱测定。利用差光法及曲线拟合计算冠醚主体与稀土离子客体键合的稳定常数 K_s 和 Gibbs 自由能变化^[12,13]。

2 结果与讨论

2.1 冠醚 L2 的核磁共振和元素分析

产物 L2 的结构用 ¹H NMR 和元素分析表征。¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ : 2.730~2.855(q, 16H, N-CH₂×8), 3.548(s, 8H, O-CH₂×4), 3.775(s, 8H, N-CH₂-Ar×4), 6.809(d, J =9.0 Hz, 4H, 3-Ar-H×4), 7.981(dd, J =9.0 Hz, J =2.7 Hz, 4H, 4-Ar-H×4), 8.093(d, J =2.7

Hz, 4H, 6-Ar-H×4)。元素分析实测值(C₄₀H₄₈N₈O₁₄ 计算值)(%): C 55.51(55.55), H 5.58(5.59), N 13.15(12.96)。

2.2 pH 值对冠醚 L2 及其稀土配合物吸收光谱的影响

图 1 给出了在混合溶剂体系中其他条件不变的情况下仅 pH 值由小到大变化时冠醚 L2 的吸收光谱系列, 随着体系 pH 值从 1.85 逐渐增大到 16.26, 冠醚 L2 在 314 nm 处的吸收峰逐渐降低且红移, 当 pH 值增大到 7.4 时, 吸收峰由 314 nm 红移到 323 nm, 所测溶液由无色变为浅黄色, 并且在 400 nm 处产生新的吸收峰; pH 值增大到 9.5 时, 溶液完全变成亮黄色, 红移到 331 nm 处的吸收峰消失, 而 400 nm 处的吸收峰已红移至 414 nm, 且吸收强度逐渐增大; 当体系 pH 值继续增大时, 414 nm 处的吸收峰一直红移至 425 nm, 其间强度增大幅度逐渐减小。

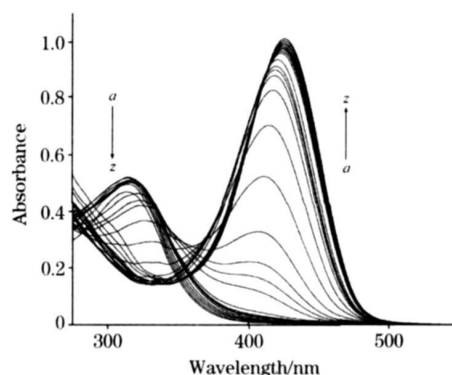


Fig 1 UV-Vis spectra of crown ether L2 changed with pH in H₂O/DMSO at 25 °C

$c_{(L2)} = 1.9610 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a→z: pH from 1.85 to 16.26

从冠醚 L2 的结构可知, 其光谱活性来自侧臂硝基酚的共轭结构, 而影响 L2 吸收特征的原因是侧臂酚羟基的去质子化; 当混合溶剂体系的 pH 值小于 7.4 时, 侧臂酚羟基的去质子化很弱, 在 314~323 nm 之间的吸收峰主要是硝基苯酚的共轭 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收; 在 pH 值大于 7.4 时, 酚羟基的去质子化显著增大, 建立去质子平衡, 当 pH 值增大到 10.5 时, 酚羟基的去质子化基本完成, 游离的给电子基酚氧原子的 n 电子能够与苯环体系形成 $p-\pi$ 共轭结构, 降低了跃迁的能量, 产生分子内电荷转移吸收, 使 L2 的吸收峰转移到 400~425 nm 之间, 并且 ϵ_{max} 显著增大。

为了比较 pH 值变化时冠醚 L2 与其稀土配合物在吸收峰位上的差别, 将 L2 及其稀土配合物的吸收峰位随 pH 值变化列于图 2(图中仅给出 L2 及 Nd³⁺-L2 体系)。另外, 根据纯冠醚 L2 体系(图 1)和 L2-稀土离子体系在不同 pH 值条件下的吸收光谱图, 在指定波长 417 nm 处将相应的吸收值对不同 pH 值作图, 得到图 3(图中也仅给出 L2 及 Nd³⁺-L2 体系)。

图 2 显示, 当 pH 值小于约 5.0 时, 冠醚 L2 和 Nd³⁺ 存在下的 L2 体系有几乎相同的吸收峰位, 说明在高酸度条件下, Nd³⁺ 与冠醚 L2 不易形成配合物, 在 pH 值大于 5.0 时, Nd³⁺ 与 L2 的酚羟基有了明显的作用, 在 pH 值大于 6.9 时,

混合溶剂中的稀土冠醚配合物已有相当的份额。图 2 两种体系在 398 nm 以上峰位的差别进一步证实, 除冠醚 L2 母环与 Nd^{3+} 离子进行配位外, 冠醚边臂酚氧原子也参与了螯合, 由于酚氧原子参与稀土离子的配位作用, 使其与硝基苯的共轭受到了一定的限制, 从而导致在相同 pH 值条件下, 配合物体系较纯冠醚体系在吸收峰位上发生紫移。

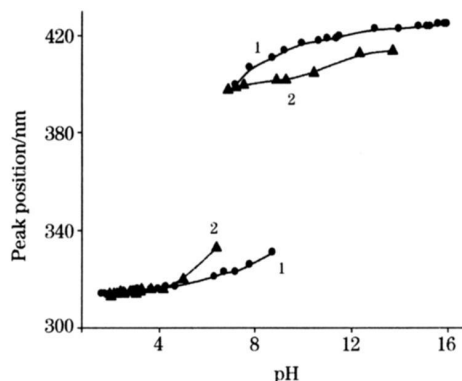


Fig. 2 Peak position of L2 and its neodymium complex at various pH values

1: Crown ether alone ($1.9610 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2: Crown ether ($1.9610 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + $\text{Nd}(\text{III})$ ($4.3635 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

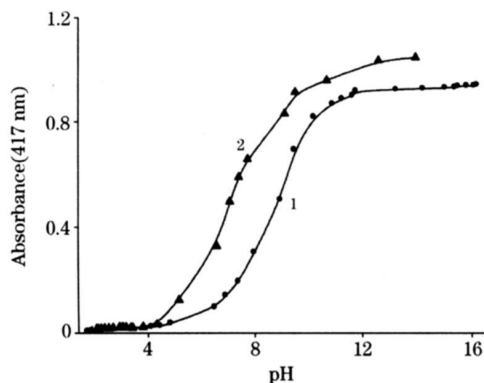


Fig. 3 Absorbance of L2 at various pH values

1: L2 alone; 2: L2 with Nd^{3+}

$c(\text{L2}) = 1.9610 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$c(\text{NdCl}_3) = 4.9680 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

按照文献[7]方法, 从图 3 及其数据可获得在水-二甲苯亚砜 ($\varphi = 1:4$) 溶剂中 L2 侧臂酚羟基的去质子化常数 pK_a 值为 8.6, 当冠醚体系中有 Nd^{3+} 存在时其酚羟基的表现去质子化常数 pK_a 值约为 6.9。本文中研究的其他稀土离子存在下其冠醚酚羟基的表现去质子化常数 pK_a 值均小于 8.6。这种由于稀土离子的存在使冠醚边臂酚羟基在 pK_a 上的变化可归因于稀土离子与酚氧原子的配位作用, 增强了酚质子的酸性。由此也说明, 冠醚 L2 与 Nd^{3+} 的螯合物应形成在 pH 值高于 6.9 的体系中; 不仅如此, 从图 3 还可看出, 由于金属离子对冠醚边臂酚氧原子的键合作用, 对于具有相同 pH 值和冠醚浓度的溶液, 当有 Nd^{3+} 离子存在时在 417 nm 处的吸收强度比纯冠醚有明显增大, Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ,

Tb^{3+} , Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子有大致相似的情形。

2.3 L2 与稀土离子的配位性能

用 UV-Vis 光谱法研究主体冠醚化合物 L2 对 Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的配位性能, 根据各配合物体系在不同 pH 值下某吸收峰波长处的吸收突变情况 (如图 3), 可确定光谱测定所用缓冲体系的 pH 值 (由图 3, Nd^{3+} -L2 体系使用 pH 为 10.43 ± 0.02 的混合溶剂缓冲溶液, 在此条件下 NdCl_3 未发生任何沉淀)。利用差光法及曲线拟合程序计算冠醚主体与稀土离子客体键合的稳定常数 K_s (见图 4 的拟合曲线)。其 1:1 配合物的计算机拟合结果列于表 1。

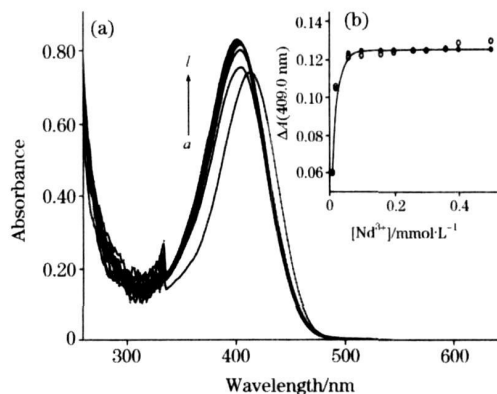


Fig. 4 (a) UV-Vis spectra of L2 ($0.0196 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) in ethanolamine buffer solution (pH 10.43) with increasing amounts of Nd^{3+} (25°C); (b) Least squares curve fitting analyses for the complex of L2 with Nd^{3+}

$c(\text{NdCl}_3) / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $a \rightarrow l$: 0, 0.01019, 0.02038, 0.06113, 0.1019, 0.1630, 0.2038, 0.2649, 0.3056, 0.3668, 0.4075, 0.5094

Table 1 Stability constants ($\lg K_s$) and correlation coefficients (R) for 1:1 complexes of L2 with rare earth ions in H_2O -DMSO at 25°C

Rare earth ion	Ionic radius/ nm	$\lg K_s$	$-\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta \varepsilon$	R	pH
Ce^{3+}	0.103	6.31	36.00	18.940	0.97	10.52
Nd^{3+}	0.099	6.09	34.77	6.410	0.99	10.43
Sm^{3+}	0.096	5.62	32.01	4.680	0.98	10.55
Eu^{3+}	0.095	5.22	29.78	12.500	0.98	10.55
Gd^{3+}	0.094	5.61	32.05	8.490	0.97	10.45
Tb^{3+}	0.092	5.45	31.09	7.480	0.99	10.54
Dy^{3+}	0.091	5.42	30.94	5.860	0.99	10.46
Yb^{3+}	0.086	5.14	29.37	2.640	0.99	10.50

表 1 数据表明, 随着稀土离子半径的减小, 其冠醚配合物的键合稳定常数也大致有规律性的减小。分析冠醚 L2 的冠环及其边臂对稀土离子的螯合机理, 我们认为阳离子首先应进入冠环的空穴中, 然后才有可能与边臂酚氧负离子螯合, 因而冠环的空穴尺寸和阳离子的大小相匹配的情况是影响螯合物稳定性的主要因素。据文献[14]报道, 冠醚衍生物 L2 的母环空穴半径约为 0.14 nm, 与所测定的轻稀土 Ce^{3+}

离子的半径最接近, 随着镧系收缩, 其他七种稀土离子的半径顺序减小, 与母环空穴半径相差逐渐增大, 事实上表 1 中的测定结果也证实了冠醚 L2 与 Ce^{3+} 离子的螯合物最稳定, 其他离子与冠醚空穴大小的匹配情况和测定螯合物的稳定常数 ($\lg K_s$) 是基本一致的。

另外, 表 1 数据还显示, 虽然冠醚环在与稀土离子键合时表现出相当的柔性, 但边臂酚氧离子能与冠环中稀土离子

有效键合仍需要金属离子有适当的半径, 否则由于金属离子周围配位原子的相互拥挤而产生较强的排斥作用, 使所形成的螯合物稳定性降低。

总之, 由于稀土离子有较高的电荷, 与所合成的冠醚 L2 有较好的配位性能, 其形成配合物的稳定性决定于离子半径和 L2 空穴大小的匹配程度, 随着稀土离子半径的减小, 其配合物稳定性趋于降低。

参 考 文 献

- [1] Gokel G W, Leevy W M, Weber M E. *Chem. Rev.*, 2004, 104(5): 2723.
- [2] Tsukube H. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 148: 1.
- [3] Leray I, Habibi-Jiwan J L, Branger C, et al. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 2000, 135(3): 163.
- [4] WU Ying-guang, LI Long-di, TONG Ai-jun(吴应光, 李隆第, 童爱军). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(6): 781.
- [5] Loiseau F, Marzanni G, Quici S, et al. *Chem. Commun.*, 2003, (2): 286.
- [6] Bricks J L, Kovalchuk A, Trieflinger C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(39): 13523.
- [7] Prodi L, Bolletta F, Montalti M, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39(31): 5451.
- [8] Su N, Bradshaw J S, Zhang X X, et al. *Journal of Organic Chem.*, 1999, 64(11): 3825.
- [9] Li M, Bonnet D, Bill E, et al. *Inorganic Chem.*, 2002, 41(13): 3444.
- [10] Kimura S, Bill E, Weyhermüller T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(25): 6025.
- [11] ZHANG Qiang, LI Li, LIU Yu(张强, 李莉, 刘育). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2004, 62(5): 514.
- [12] ZHANG Qiang, LIU Yu(张强, 刘育). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2004, 25(3): 458.
- [13] YAO Hong, WEI Tai-bao, XU Wei-xia, et al(姚虹, 魏太保, 徐维霞, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(9): 1664.
- [14] Luboch E, Cygan A, Biernat J F. *Inorganica Chimica Acta Articles*, 1983, 68: 201.

Studies on Rare Earth Ions Complexation Properties of Tetranitrophenols Armed Azacrown 6

ZHANG Qiang, GAO Sheng-hua

College of Chemical and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China

Abstract The synthesis of macrocyclic ligands appended with fluorescent or chromogenic chelators is a promising approach to developing metal-ion chemosensors because of the ion selectivity of macrocyclic ligands and the fluorescence or chromogenic response of the appended chelating groups. In the present paper, 1,10-dioxo-4,7,13,16-tetraaza-18-crown-6 (L1) and 4,7,13,16-tetra(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)-1,10-dioxo-4,7,13,16-tetraaza-18-crown-6 (L2) were synthesized and characterized via elemental analysis and ^1H NMR spectrum. The complexation properties of L2 for H^+ , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Yb^{3+} were studied by UV-Vis method in H_2O -DMSO ($\varphi=1/4$) mixed solvent, and the stability constants of the complexes were determined. The results obtained indicate that the absorption peak of azacrown ether L2 at 314 nm was shifted toward long wavelength with increasing pH from 1.85 in the investigated solution. A new absorption peak appeared at 400 nm while increasing pH to 7.4, and the wavelength of peak position and absorption intensity were increased gradually with increasing pH. When rare earth ions were added to the solution, the absorption peak of L2 above 400 nm was shifted toward short wavelength, and absorption intensity was increased obviously in comparison with L2 alone. Thus the formation of the complex was verified, and it was formed at $\text{pH} > 7.0$. The stability constants of the complexes obtained show that stability of the complexes depends upon the match between cavity dimension of L2 and size of the rare earth ions. There was a decrease in stability of complex with decreasing the radius of rare earth ion in the order of $\text{Ce}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$.

Keywords Tetranitrophenols armed azacrown 6; Synthesis; Rare earth ion; Ultraviolet visible spectrophotometry; Complexation property

(Received May 26, 2007; accepted Aug. 28, 2007)