

# 18-冠-6与Eu(fod)<sub>3</sub>在CCl<sub>4</sub>中的 化学平衡及其配合物的结构

陆路德 宋启泽 杨绪杰 汪信  
维·符·雅斯特列勃夫\*

(华东工学院, 南京)

在室温下测定了CCl<sub>4</sub>溶液中, 18-冠-6的亚甲基、Eu(fod)<sub>3</sub>的*t*-丁基质子的PMR化学位移与溶液组成的相互关系。提出了生成配合物RS, R<sub>2</sub>S, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>(S为18-冠-6, R为Eu(fod)<sub>3</sub>)的模式。求得了平衡常数值(升/摩):  $K_1 = [RS]/([R][S]) = 2.0 \times 10^5$ ,  $K_2 = [R_2S]/([R][RS]) = 1.0 \times 10^3$ ,  $Q_1 = [R_2]/[R]^2 = 4.2 \times 10^2$ ,  $Q_2 = [R_3]/([R_2][R]) = 4.0 \times 10^3$ 。并测得在配合物RS, R<sub>2</sub>S中18-冠-6质子的平均化学位移分别为4.90, 10.84 (ppm, 相对于纯18-冠-6); 在配合物R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, RS, R<sub>2</sub>S中*t*-丁基质子平均化学位移分别为1.53, 2.33, 0.54, 1.02, 2.42 (ppm, 相对于TMS)。

根据配合物的化学位移值, 并考虑分子及分子轨道的对称性、位阻等因素提出了配合物R<sub>2</sub>, RS, R<sub>2</sub>S的可能的结构模型。

**关键词:** 18-冠-6 位移试剂 化学平衡 核磁共振 配合物结构

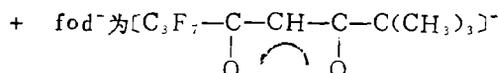
## 引 言

核磁共振位移试剂对研究分子是很有效的。有许多关于位移试剂与有机配体形成配合物的报道<sup>[1]</sup>。但是这些研究往往只重视有机配体的化学位移的变化, 而忽视位移试剂本身化学位移的变化。也有报道18-冠-6与Eu(fod)<sub>3</sub>的研究<sup>[2]</sup>, 但只是在较低浓度比范围内作了研究, 未能得到比较全面完整的结构信息。本文将在比较宽的浓度比范围内全面考察18-冠-6以及Eu(fod)<sub>3</sub>的PMR化学位移的变化, 得出比较完整的结构信息。

## 实 验 部 分

室温下(20℃)用Tesla BS-467型(60MHz)NMR谱仪测定了体系A (Eu(fod)<sub>3</sub>—

本文于1987年12月31日收到。

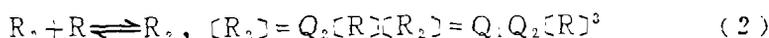
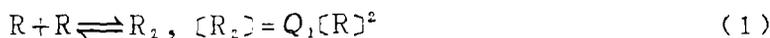


• 莫斯科精细化工学院

CCl<sub>4</sub>)的*t*-丁基质子NMR信号与Eu(fod)<sub>3</sub>浓度的依赖关系。还测定了体系(BEu(fod)<sub>3</sub>-18-冠-6-CCl<sub>4</sub>)中18-冠-6亚甲基质子化学位移、Eu(fod)<sub>3</sub>*t*-丁基质子化学位移与体系B的组成的依赖关系。Eu(fod)<sub>3</sub>按文献[3]合成。18-冠-6为分析纯。CCl<sub>4</sub>经分子筛脱水干燥。用重量法计算样品浓度。在MR-60A计算机上用Basic语言计算各种参数。用HMDS((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O)作内标,它本身对于TMS的化学位移 $\delta = 0.05$  ppm。

## 结果与讨论

Eu(fod)<sub>3</sub>在CCl<sub>4</sub>中其*t*-丁基质子峰的化学位移随着Eu(fod)<sub>3</sub>的浓度变化而变化。图1为它的PMR谱及其化学位移与Eu(fod)<sub>3</sub>的起始浓度R<sub>0</sub>的对数之间的关系曲线。曲线存在一个极大值,这充分说明体系A中溶质至少存在处于化学平衡中的单聚体、二聚体、三聚体三种状态:



其中R、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>分别为Eu(fod)<sub>3</sub>的单聚体、二聚体、三聚体。

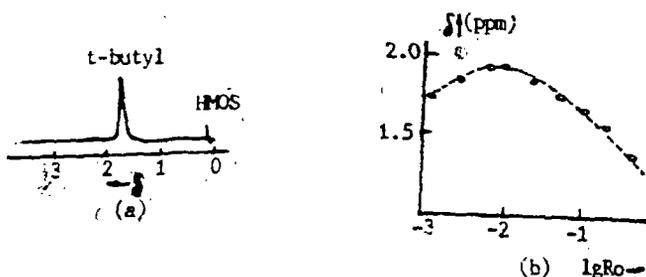


图1 (a) 体系A的PMR谱;

(b) *t*-丁基的化学位移与lg R<sub>0</sub>的相互关系

Fig. 1 (a) Spectra of the system A

(b) Relationship between chemical shift of *t*-butyl and lg R<sub>0</sub>

体系A中还存在质量平衡方程:

$$R_0 = [R] + 2[R_2] + 3[R_3] \quad (3)$$

把(1)、(2)式代入(3)式,可以得到关于[R]的一元三次方程:

$$3Q_1Q_2[R]^3 + 2Q_1[R]^2 + [R] - R_0 = 0 \quad (4)$$

给定Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>就可以求出[R],以及[R<sub>2</sub>],[R<sub>3</sub>].

观察*t*-丁基的化学位移为:

$$\delta_A = (G_1[R] + 2G_2[R_2] + 3G_3[R_3])/R_0 \quad (5)$$

$G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 分别为R、 $R_2$ 、 $R_3$ 中t-丁基质子的平均化学位移(下称t-丁基化学位移)。把(5)式写成线性形式:

$$z = \frac{1}{G_1} + 2 \frac{G_2}{G_1} x + 3 \frac{G_3}{G_1} y \quad (6)$$

其中  $z = [R]/(R_0 \delta_A)$ ,  $x = -[R_2]/(R_0 \delta_A)$ ,  $y = -[R_3]/(R_0 \delta_A)$  (7)

根据  $n$  个不同浓度的实验化学位移值, 用线性最小二乘法, 可以求出参数  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ , 并且可以得到方均根误差函数。

$$E_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta_{Ai \text{ 实验}} - \delta_{Ai \text{ 计算}})^2 / (n-3)} \quad (8)$$

选择适当的  $Q_1$ ,  $Q_2$  值可使  $E_1$  为极小。这时的  $Q_1$ 、 $Q_2$  为体系A的自缔合常数。

计算结果(见表1)与文献[4]用渗透压法测定的值( $Q_1 = 3.7 \times 10^2$ ,  $Q_2 = 1.2 \times 10^1$ ,  $37^\circ\text{C}$ )很接近。

表1 体系A的计算结果

Table 1 Calculated Results of the System A

$Q_1(\text{mol}^{-1} \cdot \text{l})$	$Q_2(\text{mol}^{-1} \cdot \text{l})$	$G_1(\text{ppm})$	$G_2(\text{ppm})$	$G_3(\text{ppm})$	$E_1(\text{ppm})$
$4.2 \times 10^2$	$4.0 \times 10^1$	1.53	2.33	0.54	0.01

\* chemical shift value relative to TMS

体系B的18-冠-6亚甲基、位移试剂的t-丁基的化学位移与体系B的组成( $R_0$ ,  $S_0$ 分别为起始的位移试剂, 18-冠-6的摩尔浓度)有密切关系。图2为体系B的PMR谱, 图3为这种相互关系图(化学位移— $R_0/S_0$ )。因此可以断定在溶液中18-冠-6与位移试剂

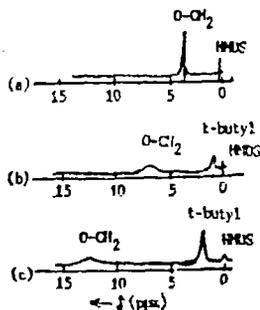


图2 体系B的PMR谱

Fig. 2 Spectra of the system B

(a)  $R_0/S_0 \approx 0$  (b)  $R_0/S_0 \approx 1$  (c)  $R_0/S_0 \approx 2$

形成了配合物。由于18-冠-6的化学位移, 当 $R_0/S_0 > 2$ 时才趋于极限, 所以可以确定一个18-冠-6分子最多可以配上两个 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 。

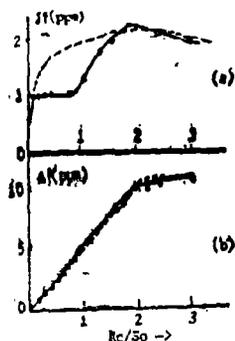


图3 体系B的PMR化学位移与 $R_0/S_0$ 的关系

Fig. 3 Relationship between PMR chemical shifts and composition  $R_0/S_0$  of system B

—calculated curve for first set of equilibrium constant;  
 ---calculated curve for second set of equilibrium constant;

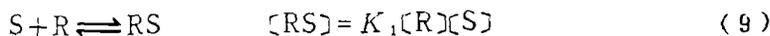
( $S_0 \approx 0.05 \sim 0.2 \text{ mol/l}$ );

o—experiment points

(a) *t*-butyl, relative to TMS;

(b)  $-\text{CH}_2$  of 18-crown-6, relative to one of pure 18-crown-6

设想体系B中存在四个化学平衡:



此外, 还有(1), (2)式。

体系B中还存在两个质量平衡方程:

$$\begin{cases} (1 + K_1 K_2 [R]^2 + K_1 [R])[S] - S_0 = 0 & (11) \\ 3Q_1 Q_2 [R]^3 + (2Q_1 + 2K_1 K_2 [S])[R]^2 + (1 + K_1 [S])[R] - R_0 = 0 & (12) \end{cases}$$

这是关于未知数 $[S]$ ,  $[R]$ 的二元高次方程组。

$$\text{从(11)式解出 } [S] = S_0 / (1 + K_1 [R] + K_1 K_2 [R]^2) \quad (13)$$

(13)式代入(12)式得到关于 $[R]$ 的一元方程:

$$F([R]) = 0 \quad (14)$$

给定 $K_1$ 、 $K_2$ , 并采用从体系A中求得的 $Q_1$ 、 $Q_2$ 值, 对于每一个实验点, 在区间 $(0, R_0)$ 内, 用截取中点求出(14)式的唯一的根 $[R]$ , 并从(13)式求出 $[S]$ , 根据(9)、(10)、(1)、(2)式分别求出 $[RS]$ 、 $[R_2S]$ 、 $[R_2]$ 、 $[R_3]$ 。

18-冠-6亚甲基观察位移(相对于纯18-冠-6)为:

$$\Delta = (D_1[RS] + D_2[R_2S])/S_0 \quad (15)$$

其中  $D_1$ 、 $D_2$  分别为在 RS、 $R_2S$  中 18-冠-6 亚甲基的平均质子化学位移 (下称亚甲基化学位移)。把 (15) 式写成线性形式:

$$m = \frac{1}{D_1} + \frac{D_2}{D_1} n \quad (16)$$

其中  $m = [RS]/(S_0 \Delta)$ ,  $n = -[R_2S]/(S_0 \Delta)$  (17)

用最小二乘法求出  $D_1$ 、 $D_2$  以及误差函数。

$$E_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta_{i\text{计算}} - \Delta_{i\text{实验}})^2 / (N-2)} \quad (18)$$

$N$  为实验点数。

当  $E_2$  为极小值时的  $K_1$ 、 $K_2$  为一组可能的平衡常数值。计算结果表明, 对于一个实验系列,  $E_2$  存在两个极小值, 对应于两组平衡常数值。第一个极值点,  $K_1 = 2.0 \times 10^5$ ,  $K_2 = 1.0 \times 10^3$ ,  $E_2 = 0.07$ ,  $D_1 = 4.70$ ,  $D_2 = 10.84$ 。第二个极值点  $K_1 = 1.0 \times 10^2$ ,  $K_2 = 2.0 \times 10^5$ ,  $E_2 = 0.03$  ppm,  $D_1 = 4.88$ ,  $D_2 = 10.39$ 。(  $Q_1$ ,  $Q_2$  值同体系 A )。两个极值点的参数描述了两幅不同的平衡图象。究竟哪一组参数符合体系 B 的实际情况? 单凭 18-冠-6 的化学位移值不能作出正确的判断。必须由实验提供与它线性无关的数据。位移试剂 Eu(fod)<sub>3</sub> 的 *t*-丁基质子的信号正好可以充当这个角色。

从图 3 的 *t*-丁基化学位移—— $R_0/S_0$  关系图中可以看出, 第一组参数可以解释它的特性。 $R_0/S_0 < 1$  时, 基本上形成了配合物 RS, 曲线呈水平;  $1 < R_0/S_0 < 2$  时, RS 逐渐转化为  $R_2S$ , 曲线上升;  $R_0/S_0 \approx 2$  时,  $R_2S$  达到最大, 曲线达极大值,  $R_0/S_0 > 2$  时, 由于位移试剂过量, 曲线折回下降。而第二组参数不能解释  $R_0/S_0 < 2$  这一区间的曲线形状。因为它一开始就可以生成  $R_2S$  为主, RS 很少。所以曲线很快就上升, 然后缓慢地达到极值, 并不会在  $R_0/S_0 < 1$  这一区间呈平坦形状。计算结果也说明了这个结论。

*t*-丁基的观察化学位移 (相对于 TMS) 为:

$$\delta_B = (G_1[R] + 2G_2[R_2] + 3G_3[R_3] + G_4[RS] + 2G_5[R_2S])/R_0 \quad (19)$$

其中  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  的意义同体系 A 的  $G_4$ 、 $G_5$  分别为在 RS、 $R_2S$  中 *t*-丁基化学位移 (相对于 TMS)。把 (19) 式写成线性形式:

$$u = \frac{1}{G_4} + \frac{G_5}{G_4} \nu \quad (20)$$

其中  $u = [RS]/(R_0 \delta_B - G_1[R] - 2G_2[R_2] - 3G_3[R_3])$  (21)

$$\nu = -2[R_2S]/(R_0 \delta_B - G_1[R] - 2G_2[R_2] - 3G_3[R_3]) \quad (22)$$

采用业已求出的对应于两组参数的体系 B 的各组分的浓度以及实验值  $\delta_B$ , 利用最小二乘法就可以求出  $G_4$ 、 $G_5$  以及误差函数

$$E_3 = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\delta_{\text{Bi 实验}} - \delta_{\text{Bi 计算}})^2 / (N - 2)} \quad (23)$$

对于第一组参数,  $G_4 = 1.02$ ,  $G_5 = 2.38$ ,  $E_3 = 0.01$ 且 $E_3$ 正处于极小值附近, 并在实验误差范围之内。对于第二组参数,  $G_4 = -27.15$ ,  $G_5 = 2.23$ ,  $E_3 = 0.233$ 。 $E_3$ 已超出实验误差允许范围,  $G_4$ 值也不合理, 计算曲线与实验曲线在  $0 < R_0/S_0 < 2$  范围内与实验值偏差较大。因此只有第一组参数符合体系 B 的实际情况。列于下面:

$K_1 = 2.0 \times 10^5$ ,  $K_2 = 1.0 \times 10^3$ ,  $Q_1 = 4.2 \times 10^2$ ,  $Q_2 = 4.0 \times 10^1$ ,  $D_1 = 4.90 \text{ ppm}$ ,  
 $D_2 = 10.84 \text{ ppm}$ ,  $G_1 = 1.53 \text{ ppm}$ ,  $G_2 = 2.33 \text{ ppm}$ ,  $G_3 = 0.54 \text{ ppm}$ ,  $G_4 = 1.02 \text{ ppm}$ ,  
 $G_5 = 2.42 \text{ ppm}$ 。

体系 B 有很大的  $K_1$ ,  $K_2$  值这说明 18-冠-6 与 Eu(fod)<sub>3</sub> 很易通过螯合键形成配合物。18-冠-6 的亚甲基化学位移  $D_2 \approx 2D_1$ , 说明在  $R_2S$  中两个 Eu(fod)<sub>3</sub> 对亚甲基化学位移影响的“协同效应”较小。这是 18-冠-6 通过 1、2 位及 4、5 位氧原子配位的特点。(1, 3, 5 位及 2, 4, 6 位氧原子配位有较大的“协同效应”<sup>[5]</sup>)。

一般说  $\text{Eu}^{3+}$  引起的顺磁诱导位移包含有 Fermi 接触贡献及假接触贡献两部分。但是对于  $t$ -丁基质子, 它与  $\text{Eu}^{3+}$  相隔五个化学键, 所以可以忽略以键传递为特征的 Fermi 接触贡献。而假接触贡献是它的主要贡献。可由下式表示:

$$G_{\text{假接触}} = G - G_{\text{反磁}}$$

其中  $G_{\text{反磁}}$  为相应的反磁性化合物  $\text{La}(\text{fod})_3$  或  $\text{Lu}(\text{fod})_3$  的  $t$ -丁基化学位移, 它的值为  $1.12 \text{ ppm}^{[6]}$ , 而且不随浓度变化而变化。因此可以得到在各配合物中  $t$ -丁基化学位移的假接触成分。

表 2  $t$ -丁基化学位移的假接触成分 (ppm)

Table 2 Pseudo Contact Contribution to Chemical Shift of  $t$ -butyl (in ppm)

complex	R	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	RS	R <sub>2</sub> S
$G_{\text{Pseudo contact}}$	0.41	1.21	-0.58	-0.12	1.33

在轴对称体系中假接触贡献与几何因子  $(3\cos^2\phi - 1)/r^3$  成正比, 在一般体系中也随  $r$  的增加迅速减少<sup>[6]</sup>。

下面我们根据化学位移的特点, 考虑到分子的对称性及位阻效应等因素, 讨论各配合物可能的分子结构模型。(在分析对称性时, 忽略  $-\text{C}_3\text{F}_7$  与  $t$ -丁基的差别)

(1)  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  单聚体。分子属于  $T$ -群。 $\text{C}_2-\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3-\text{C}_4$  轴能自由旋转, 使得在某一瞬间,  $t$ -丁基上某个质子比其基质子离  $\text{Eu}^{3+}$  更近一些。这个质子此时对化学位移作出较大贡献。

(2)  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2$  分子属于  $\text{C}_{2h}$  群。它是两个单体  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  通过四个氧桥键相缔合。每个氧桥平面 ( $\text{Eua}-\text{O}-\text{Eub}$  平面) 与它相联的 fod 的共轭平面共平面。这样氧桥上的两个配位键 ( $\text{O}-\text{Eu}$ ) 与氧原子的两对孤对电子的方向重合。由于  $-\text{C}_3\text{F}_7$  的吸电子性及  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  的斥电子性, 使得  $t$ -丁基一边的氧原子上孤对电子的密度比  $-\text{C}_3\text{F}_7$  一边

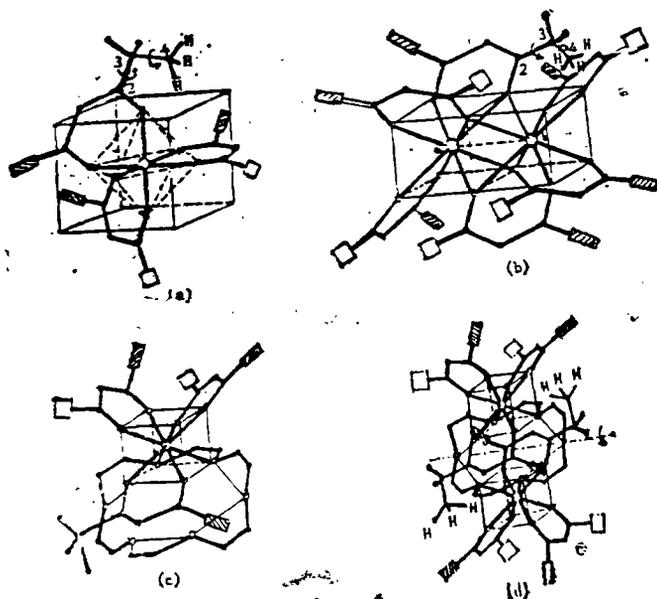


图4  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (a),  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2$ (b),  $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 18\text{-冠-6}$ (c)  
及  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2 \cdot 18\text{-冠-6}$ (d)的结构

Fig. 4 Structures of  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (a),  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2$ (b),  $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 18\text{-crown-6}$ (c) and  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2 \cdot 18\text{-crown-6}$ (d)

O—Eu; o—Q; ·—C;  
□—*t*-butyl; ▨— $\text{C}_3\text{F}_7$ ;

\* The thick lines are for bond, the fine lines are for frame.

的氧原子上的孤对电子密度来得大, 所以氧桥上的氧原子是靠近 *t*-丁基一边的氧原子。从而使六个 *t*-丁基中有四个, 它们的质子离另外一个  $\text{Eu}^{3+}$  的距离变得更近了。因此有较大的假接触位移。实验中得出  $\text{R}_2$  中有较大的假接触贡献, 支持了这种结构模型。

配合物  $\text{RS}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$  中, 18-冠-6 是以 1, 2 位以及 1, 2, 4, 5 位氧原子与  $\text{Eu}^{3+}$  配位, 形成五元螯合物。由于 18-冠-6 的重迭式构象与交叉式构象的能量相差比环己烷的小得多<sup>[7]</sup>, 所以在  $\text{RS}$  及  $\text{R}_2\text{S}$  中 18-冠-6 可以采用重迭式构象。这样可以腾出空间, 使冠醚氧平面正上方及下方的 fod 上的 *t*-丁基和  $\text{C}_3\text{F}_7$  可以伸向平面的另一侧。它的质子离另外一个  $\text{Eu}^{3+}$  的距离也变得更近了(在  $\text{R}_2\text{S}$  中), 因而有较大的假接触贡献。实验事实支持了这种结构模型。(  $\text{R}_2\text{S}$  分子属于  $\text{C}_{2v}$  群 )。

### 参 考 文 献

- [1] Fuyuhiko Inagaki, Tatsuo Miyazawa, Progression in NMR Spectroscopy, 14, p.67—111(1981).
- [2] Erk, C., Fresenius, Z., Anal.Chem., 316, 477—481(1983).
- [3] Charles S.Springer, Jr., Devon W.Meek, Robert E.Siever, Inorg.Chem., 6. (6), 1105(1967).

- [4] Bruder, A.H., Tanny, S.R., Rockefeller, H.A., Springer, C.S.Jr., *Inorg.Chem.*, 13, (4), 880(1974).
- [5] 袁传荣、李重德、陆路德、游效曾, 波谱学杂志, 创刊号, 75(1983).
- [6] Р.Драго, Физические Методы В химии, Том 2, стр.172, изд."Мир", (1983).
- [7] 袁传荣、李重德、陆路德、游效曾, 南京大学学报(自然科学版), (2), 255 (1983).

## CHEMICAL EQUILIBRIUM AND STRUCTURE OF COMPLEXES OF 18-CROWN-6 WITH SHIFT REAGENT Eu(FOD)<sub>3</sub> IN CCl<sub>4</sub>

Lu Lude Song Qize Yang Xujie Wang Xin Yastrebov, V.V.

(East China Institute of Technology, Nanjing)

The chemical shifts of protons in 18-crown-6 and in *t*-butyl of Eu(fod)<sub>3</sub> were measured as functions of composition in CCl<sub>4</sub> at room temperature.

In analyzing of results the formation of complex RS, R<sub>2</sub>S and also R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> was assumed, where R is Eu(fod)<sub>3</sub> and S is 18-crown-6.

Comparison of the experimental PMR shift with the calculated ones leads to the following best values of equilibrium constants(1.mol<sup>-1</sup>):  
 $K_1 = [RS]/([R][S]) = 2.0 \times 10^5$ ;  $K_2 = [R_2S]/([R][RS]) = 1.0 \times 10^3$ ;  $Q_1 = [R_2]/[R]^2 = 4.2 \times 10^2$ ;  $Q_2 = [R_3]/([R_2][R]) = 4.0 \times 10^1$ .

The PMR average shifts obtained in the same calculation for proton in 18-crown-6 are 4.9 for complex RS and 10.84 for complex R<sub>2</sub>S(ppm, relative to pure 18-crown-6), the average shifts for protons in *t*-butyl are 1.53, for R, 2.33 for R<sub>2</sub>, 0.54 for R<sub>3</sub>, 1.02 for RS and 2.43 for R<sub>2</sub>S (ppm, relative to TMS).

The possible structure of complexes R, R<sub>2</sub>, RS, R<sub>2</sub>S were suggested on the chemical shift of complexes and taking the symmetry of molecules and of molecular orbitals and also steric hindrances into account.

**Keywords** 18-crown-6 shift reagent chemical equilibrium NMR structure of complex