

研究简报

萃取法研究混配配合物中配体间的芳环堆积作用

III Cu^{2+} -phen- PCA^- 体系

林秋月 龚钰秋* 冯旭文

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

用萃取法研究 Cu^{2+} -phen- PCA^- 体系中配体间的芳环堆积作用 (phen = 1, 10-邻菲罗啉, PCA^- = 苯甲酸根 (Bz^-), α -苯乙酸根 (PA^-), β -苯丙酸根 (PPr^-) 和 γ -苯丁酸根 (PBu^-)), 结果表明, 配合物中芳环堆积作用依赖于 PCA^- 中苯环与羧酸根间碳链的长度, 其顺序为: $\text{Bz}^- < \text{PA}^- < \text{PPr}^- < \text{PBu}^-$ 。

关键词: 芳环堆积作用 Cu^{2+} -phen- PCA^- 体系 萃取

芳环堆积作用是配合物分子内配体间相互作用的一种特殊形式, 其本质是一种非共价键作用, 这一现象可作为生物体内生理配体间相互作用的一种模拟。以往的研究常用 pH 电位滴定法和质子核磁共振法^[1-3], 用萃取法研究则是我们近年提出的, 已用于 Pd^{2+} -dppp- PCA^- 体系^[4]和 Cu^{2+} -bpy- PCA^- 体系^[5]。根据堆积作用的定义和萃取分配比关系, 堆积百分数 st% 可按下式计算^[4], $\text{st}\% = 1 - D_{\text{op}}/D_{\text{tot}}$, 式中 D_{op} 是指与研究体系类似但不存在堆积作用时的萃取分配比, D_{tot} 是研究体系中包括堆积型和开放型异构体全部物种的总分配比。本文研究 Cu^{2+} -phen- PCA^- 体系中混配合物的组成及其配体间的芳环堆积作用。

实 验 部 分

1 试剂和仪器

苯甲酸和 α -苯乙酸为上海试剂一厂产品, β -苯丙酸和 γ -苯丁酸系日本东京化成株式会社生产, 其余试剂均为分析纯级。53W 型紫外可见分光光度计, PE-683 型红外分光光度计, Carlo-Erba 型元素分析仪, pH S-4 型酸度计。

2 实验方法

铜溶液配制用分析纯铜片 0.2000 g 加 4~6 ml 浓 HClO_4 溶解后配成含 0.4248 g 铜/ml 的水溶液, 取此溶液配成 pH = 5.2~5.4, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液, 此时铜浓度为 $6.68 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。取上述铜溶液和含有配体 phen 及 PCA^- 的氯仿溶液各 10 ml 于萃取分液漏斗中, 预备试验表明, 振摇 5 min 即达平衡, 放置 20 min 后分出有机相, 按文献[6]用分

收稿日期: 1995-09-04。

国家和浙江省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 林秋月, 女, 38 岁, 现在浙江师范大学化学系工作, 研究方向: 配位化学。

光光度法测定水相中剩余铜量, 差减法求算分配比 D 值。

结 果 与 讨 论

1 堆积百分数与配体结构的关系

实验发现当 phen 浓度和 PCA^- 浓度分别小于 $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 它们形成的单一型配合物不为氯仿萃取, 故相应的萃取分配比 D_1 和 D_2 均为零。在固定水相组成和有机相 phen 浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 改变 PCA^- 浓度 ($0.10 \sim 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 可测得一系列 D_{tot} 值, 再以甲酸、乙酸、丙酸和丁酸分别代替相应的苯基羧酸, 同样可测得一系列 D_{tot} 值, 由于对应的脂肪酸中不含苯环, 故可认为它们与 phen 形成的混配合物中不会发生芳环相互作用, 此时的 D_{tot} 值即为 D_{op} 值, 据此便可计算各体系中因苯基羧酸配体存在而发生配体间相互作用的 st% 值 (表 1)。由表 1 可见, 在同种 PCA^- 体系中, D_{tot} 或 D_{op} 值均随 PCA^- 浓度的增加而增大, 然而其 st% 值却几无变化, 说明堆积作用发生仅依赖于配体 PCA^- 的本性, 而与其浓度无关。但是随着 PCA^- 种类的变化, 即与苯环和羧酸根相连的 $(\text{CH}_2)_n$ 中 n 值从 0 增至 3 时, st% 即由 78.4 增至 96.4%, 这是因为碳链的增长有利于调节苯基羧酸中苯环与 phen 环间的接触, 从而加深芳环间的堆积作用的缘故。

表 1 Cu^{2+} -phen- PCA^- 体系中的堆积百分数
Table 1 st% in the Ternary Cu^{2+} -phen- PCA^- System

[Cu^{2+}] = $6.68 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [phen] = $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [H^+] = $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, I = $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$												
[PCA^-] $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Bz^-			PAC^-			PPr^-			PBu^-		
	D_{tot}	D_{op}	st%	D_{tot}	D_{op}	st%	D_{tot}	D_{op}	st%	D_{tot}	D_{op}	st%
0.10	0.168	0.033	80.4	0.260	0.021	91.9	0.320	0.020	93.8	0.447	0.017	96.2
0.15	0.220	0.053	75.9	0.407	0.030	92.6	0.468	0.029	93.8	0.625	0.018	97.1
0.20	0.312	0.063	79.8	0.563	0.038	93.3	0.604	0.036	94.0	0.742	0.021	97.2
0.25	0.380	0.071	81.3	0.636	0.048	92.5	0.789	0.046	94.2	0.929	0.038	95.9
0.30	0.432	0.109	74.8	0.758	0.054	92.9	0.940	0.053	94.4	1.070	0.046	95.7
average value			78.4	average value			average value			average value		

2 混配合物组成的确定

2.1 斜率法 固定水相组成和有机中 PCA^- 浓度 ($0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 phen 浓度 ($4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别相应改变 phen 浓度 ($1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 PCA^- 浓度 ($0.10 \sim 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 以 $\log D_{\text{tot}}$ 对 $\log[\text{phen}]$ 或 $\log[\text{PCA}^-]$ 作图, 均可获得两组斜率为 1 的直线 (如图 1-a, b), 表明在萃合物中各有一个 phen 分子和一个 PCA^- 分子存在。再固定有机相组成, 改变水相中 CD_4 浓度 ($4.0 \sim 9.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 亦可得一组 D_{tot} 值, 以 $\log D_{\text{tot}}$ 对 $\log[\text{CD}_4]$ 作图, 得到直线的斜率亦为 1 (图 1-c), 可见萃合物分子中尚有一个 CD_4 离子存在。

2.2 红外光谱分析 为了确定配合物中配体的配位情况, 选择 Cu^{2+} -phen- PPr^- 体系, 将饱和有机相驱去溶剂后进行红外光谱分析, 结果表明, 在 300 cm^{-1} 附近有一较强吸收峰, 可归属 Cu-N 键的振动^[7], 425 cm^{-1} 处有一较弱吸收峰可能是配位水的吸收^[7], 游离 PPr^- 的 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ 分别位于 1690 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 处, 在配合物中已分别位移到 1595 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} , $\Delta\nu = 195 \text{ cm}^{-1}$, 表明苯基羧酸以单齿形式配位^[7]。 1100 cm^{-1} 处出现一个强吸收

峰, 应是游离 CD_4 的特征吸收, 说明 CD_4 的在配合物中处于配位外界。

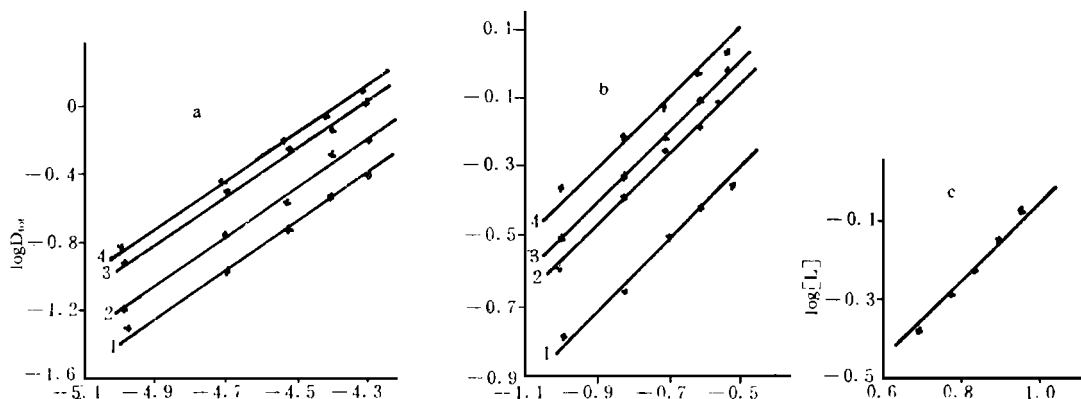


图 1 $\log D_{wt}$ 与 $\log [L]$ 的关系

Fig 1 Dependence of $\log D_{wt}$ on $\log [L]$ ($L = \text{phen}$, PCA or CD_4)

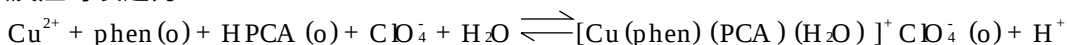
a) constant concentration of PCA ; $L = \text{phen}$; Bz^- (1), PA^- (2), PPr^- (3), PBu^- (4)

b) constant concentration of phen ; $L = \text{PCA}$; Bz^- (1), PA^- (2), PPr^- (3), PBu^- (4)

c) constant concentration of PCA and phen ; $L = \text{CD}_4$

2.3 元素分析 按文献[3]的方法将 1 mmol phen 和苯丙酸溶于 50 ml 热水中, 用 $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节 $\text{pH} = 5$, 再加入 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{CD}_4)_2$ 溶液 1 ml , 产生的沉淀经洗涤干燥后进行元素分析。结果表明, 固体配合物符合下列化学式: $\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPr})(\text{H}_2\text{O})(\text{CD}_4)$, $\text{C}, 49.82(49.41), \text{H}, 3.81(3.73), \text{N}, 5.52(5.49)$ 。括号内为计算值。

综合上述实验结果, 可以认为 Cu^{2+} 与 phen 和 PCA^- 及一个水分子共同组成一个大阳离子 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PCA})(\text{H}_2\text{O})]^+$, 它再结合一个 CD_4 离子以离子缔合形式进入有机相, 故萃取反应可表述为



参 考 文 献

- [1] Nauman, C. F. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2750(1974).
- [2] 龚钰秋, 混合配体络合物化学, 杭州大学出版社, 1992 年.
- [3] Dubble, E., Haring, U. K. et al, *Inorg. Chem.*, **23**, 3785(1984).
- [4] 龚钰秋, 沈良, 杭州大学学报, **21**, 112(1994).
- [5] 徐景华, 龚钰秋, 黄宪, 应用化学, **13**, 107(1996).
- [6] Richard, M. R., John, H. Y., *Anal. Chem.*, **26**, 1345(1954).
- [7] 中本一雄, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 1986 年.

STUDIES ON THE AROMATIC RING STACKING INTERLIGAND INTERACTIONS BY EXTRACTION METHOD III Cu^{2+} -phen- PCA^- SYSTEM

L in Q iuyue Gong Yuqiu Feng Xuwen

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The stacking interactions of aromatic rings in the Cu^{2+} -phen- PCA^- system, where phen= 1, 10-phenanthroline and PCA^- = benzoate (Bz), α -phenylacetate (PAC), β -phenylpropionate (PPr) and γ -phenylbutyrate (PBU) have been studied by extraction method in perchloric acid medium. The content of the stacked isomers in the order: $\text{Bz}^- < \text{PAC}^- < \text{PPr}^- < \text{PBU}^-$. The complexes composition have been determined by the slope method, IR spectra and elemental analyses too.

Keywords: aromatic rings interaction copper-1, 10-phenanthroline-phenylcarboxylic acid extraction