

⑤ 28-31

杯芳烃的配位化学

VII. 水溶性杯[8]芳烃与过渡元素配合物的热力学研究

陆国弟* 刘东祥[✓] 朱志良 施宪法 陈与穗

(同济大学化学系, 上海 200092)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

0625

本文首次报道了八对磺酸钠八羟基羧基甲氧基杯[8]芳烃酸离解常数的测定结果, 还以 pH 滴定法对该试剂与过渡元素的各种配合物进行系统研究, 发现此配体能形成 $MHnL_n = (1-7)$ 型配合物。

关键词: 八对磺酸钠八羟基羧基甲氧基杯[8]芳烃 pH 滴定 过渡元素

杯芳烃, 配位化学, 热力学

0 引言

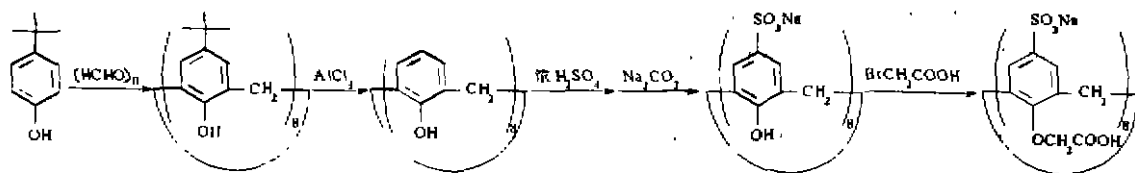
近年来, 新一代大环化合物杯芳烃(Calixarene)的研究日益引起了人们的兴趣^[1]。这一类化合物是由酚环和亚甲基组成的环多聚体, 在其环形结构中具有适当的洞穴中容纳客体, 从而形成主体配合物。可以模拟酶催化过程, 并在分析分离、环境化学、催化反应、照相材料、非线性光学材料、表面活性剂、半导体、化学传感器等方面获得广泛应用^[2], 对超分子化学的研究及在制作超分子器件方面也有良好的发展前景^[3], 因此杯芳烃的研究工作已获得迅猛发展。作者也在杯芳烃的配位化学方面开展了一系列的工作^[4]。

目前, 水溶性杯芳烃的研究工作并不多, 但它对金属离子配位能力相差悬殊^[5], 因此相当引人注目。本文合成了八对磺酸钠八羟基羧基甲氧基杯[8]芳烃(简称 $R[8]OCH_2COOH$)并以 pH 滴定法对其过渡元素的配合物进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

八对叔丁基杯[8]芳烃(I)、杯[8]芳烃(II)、八对磺酸钠杯[8]芳烃(III)、八对磺酸钠八羟基羧基杯[8]芳烃(IV)参照文献^[6]的方法合成, 其步骤为:



• 收稿日期: 1995-12-08。收修改稿日期: 1996-09-24。

国家自然科学基金、核工业科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 陆国弟, 男, 32岁, 讲师。研究方向: 杯芳烃的配位化学。

产品 $R[8]OCH_2COOH$ 熔点 $>360^\circ C$, 薄层色谱测定 R_f 值为 0.67, 未发现其他杂色斑点。经红外光谱测定, 3433 cm^{-1} 处尖峰为羟基峰, 2959 cm^{-1} 处为亚甲基峰, 1609 cm^{-1} 处羰基峰。单体 $\nu_{C=O}$ 在 1760 cm^{-1} 附近, $\nu_{C=O}$ 明显降低说明存在分子内氢键。另外, 1117 、 1052 cm^{-1} 为磺酸基团的吸收峰。

实验中所用其他试剂均为纯试剂, 所用水溶液均用三次蒸馏水配成。

1.2 仪 器

pH M84 型 pH 计(丹麦产)精度 0.001 pH; 电磁搅拌器; 超级恒温水槽; 双壁恒温滴定仪; ASTP 1 386 SX/20 微机。

1.3 实验方法

pH 滴定是在高纯氮气的环境下, 用 0.1 mol/L NaNO_3 维持离子强度, 采用与 pH M84 型 pH 计配套的复合电极, 在 $30.0 \pm 0.1^\circ C$ 下进行。实验前, 通过标准硝酸溶液用标准氢氧化钠滴定来校正 pH 计及电极, 以使 pH 读数即为 $p[H^+]$ ($= -\lg[H^+]$), 以避免活度系数修正引起的误差。

所有实验数据的处理均采用 BEST 程序^[7], 在微机上进行拟合。各组分的分布图则是采用 SPE 程序计算绘图得到的。

2 结果及讨论

2.1 八对磺酸钠八羟基羰基甲氧基杯[8]芳烃各级酸解离常数的测定

在 $R[8]OCH_2COOH$ 中共含有 8 个 $-COOH$ 基, 因此它共有 8 个酸解离常数, 测定的结果列于表 1。

表 1 $R[8]OCH_2COOH$ 及相关化合物酸解离常数^[a]

Table 1 Acid Dissociation Constants of $R[8]OCH_2COOH$ and Related Ligands ($I=0.1, T=30^\circ C$)

compound	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	pK_{a5}	pK_{a6}	pK_{a7}	pK_{a8}
$R[8]OCH_2COOH^*$	3.62	3.64	3.75	3.84	4.15	4.25	4.33	5.24
Ⅱ	<1	3.0	4.0	>11				
$P-OHC_6H_4SO_3H$	8.9							
CH_3COOH	4.75							
$HOOCCH_2CH_2COOH$	4.00	5.03						

* standard deviation $\sigma = 0.0226$

从实验及计算的结果来看, 由于相对偏差较小, 而且各种形式的离子分布最高值都大于 20%, 因此结果可靠。从测定的 8 个 pK_a 值看, 前 7 个 pK_a 都很接近, 相邻两个 pK_a 值之差均在 0.31 以下; pK_{a8} 与 pK_{a7} 差值稍大, 但也只有 0.9。而对照配体 Ⅱ 的前 3 个 pK_a 远小于对羟基苯磺酸的 8.9, 表明 OH 基的相互排斥作用。OH 基的一半失去 H^+ 后, pK_a 明显大于 8.9, 显示分子内形成内氢键。而在 $R[8]OCH_2COOH$ 中, pK_a 都比较接近, 其值与乙酸、丁二酸的 pK_a 值相差并不多, 表明此配体中并无强的内氢键形成。

2.2 八对磺酸钠八羟基羰基甲氧基杯[8]芳烃对金属配位作用

本文以 pH 滴定法测定了 $R[8]OCH_2COOH$ 与 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的配合物稳定常数。测定的结果列于表 2, $R[8]OCH_2COO-Y^{3+}$ 体系的各级配合物分布图见图 1。

表 2 配合物的各级稳定常数的测定结果

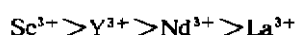
Table 2 Logarithms of the over Stability Constants for the M-R[8]OCH₂COOH Complex ($I=0.1$, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{M}^0=C_{L}^0=0.0016\text{ mol/L}$)

M^{n+}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a1}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a2}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a3}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a4}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a5}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a6}	$\lg\beta_{MHnL}$ pK_{a7}	$\lg\beta_{ML}$	σ
Sc^{3+}	30.99	28.51	26.01	22.89	19.25	15.08	10.58	5.8	
	2.48	2.50	3.12	3.64	3.77	4.50	4.78	0.0232	
Y^{3+}	31.52	29.13	26.39	23.13	19.52	15.52	11.18	6.37	
	2.39	2.74	3.26	3.61	4.00	4.34	4.81	0.0227	
La^{3+}	31.98	29.55	26.68	23.48	19.73	15.76	11.43	6.46	
	2.43	2.87	3.20	3.75	3.97	4.33	4.97	0.0246	
Nd^{3+}	32.48	30.05	27.19	23.75	20.02	16.14	11.83	7.14	
	2.43	2.86	3.44	3.73	3.86	4.31	4.69	0.0233	
Cu^{2+}	30.63	28.89	26.42	23.05	19.13	15.16	10.57	5.31	
	1.74	2.47	3.37	3.97	3.92	4.59	5.26	0.0230	
Zn^{2+}	31.56	29.11	25.87	22.30	18.53	14.43	9.92	5.03	
	2.45	3.24	3.57	3.77	4.10	4.51	4.89	0.0229	

在表中, $\beta_{MHnL} = [MHnL]/[M][H]^n[L]$,
 $pK_{MHn} = \lg(\beta_{MHn-1L}/\beta_{MHn-2L})$, 从结果可见, pK_{MHn}
 之值小于相应的 pK_{a} 之值, 说明形成配合物
 后, 由于诱导效应而更易解离。我们测得 ML
 $\cdots MH_7L$ 多种配合物的各级常数, 而文献[5]
 仅测得 ML 的稳定常数, 比较 β_{MHnL} 值可见, 其
 常数大小次序为:



在一般配合物中, 稳定性大小次序为^[9]:



常数次序倒转的原因是大环化合物孔穴
 与金属离子的匹配问题, Nd^{3+} 与 La^{3+} 的离子
 半径较大, 与大环化合物较为匹配, 因此常数
 都较大, 且 Nd^{3+} 仍大于 La^{3+} ; 但 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 离子
 半径较小, 与大环空穴较难匹配, 而 Sc^{3+} 离子
 半径更小, 于是稳定性次序发生倒转。

关于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物的稳定性次序与一般配合物次序相同。由于配体是以氧原子进行
 配位, 因此稀土金属比过渡金属元素 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物的稳定常数大也符合一般规律。

参 考 文 献

- [1] 李 勇、郭金梁、宋心琦, 大学化学, 1994, 9(2), 1-8.
- [2] Perrin, R.; Lamartine, R.; Perri, M. *Pure & Appl. Chem.*, 1993, 65(7), 1549-59.
- [3] Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 89-112.
- [4] 施宪法、丁时超、陈与德等, 无机化学学报, 1994, 10(4), 431-4.
- [5] Shinkai, S.; Mori, S.; Koreschi, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6371-6.

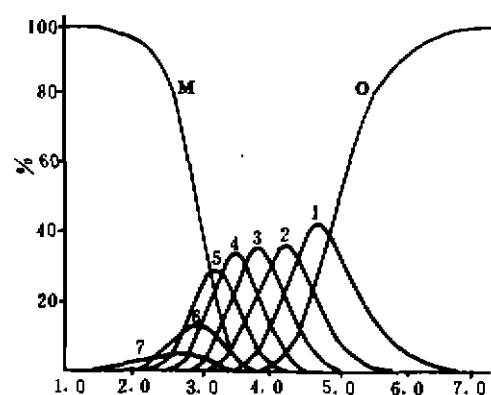
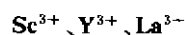


图 1 R[8]OCH₂COO- Y^{3+} 体系的各级配合物分布图
 Fig. 1 Macroscopic distribution diagram for 1:1 R[8]
 OCH₂COO- Y^{3+} solution
 (curves O and M indicates the respective distribu-
 tion curves of MHnL and M.)

- [6] Shinkai, S.; Mori, S.; Koreishi, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2094-16.
 [7] 傅 磊, 陈与德, 铀矿冶, **1989**, *8*(2), 29-34.
 [8] Shinkai, S. *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, *58*(11), 1523-8.
 [9] 陈与德, 高等学校化学学报, **1980**, *1*(1), 9-16.

COORDINATION CHEMISTRY OF CALIXARENES

VI. STUDY ON METAL COMPLEXES OF WATER-SOLUBLE CALIXARENES WITH



Lu Guodi Liu Dongxiang Zhu Zhiliang Shi Xianfa Chen Yude

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A pH-potentiometric titration method has been used to determine the acid dissociation constants of octasulfonato-octakis(carboxy) calix[8]arene and cumulative stability constants complexes of octasulfonato-octakis(carboxy) calix[8]arene with transition element at 30 °C, and ionic strength $I=0$.

1. It has been found that ligand can form such coordination compounds as MHnL ($n=1-7$) with transition element. Which has not been reported up to now.

Keywords: octasulfonato-octakis(carboxy) calix[8] arene transition element
 pH-potentiometric titration