

研究简报

萃取法研究 Cu^{2+} -dpx- PCA^- 体系配体间的芳环堆积作用及其配合物的组成

冯旭文 龚钰秋*

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

林秋月

(浙江师范大学化学系, 金华 321004)

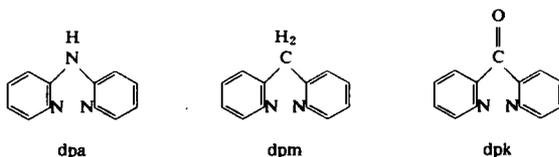
0614.12/
06414

用萃取法测定 Cu^{2+} -dpx- PCA^- 体系中的堆积百分数, 其中 dpx = 2, 2'-联吡啶胺 (dpa), 2, 2'-联吡啶甲烷 (dpm) 和 2, 2'-联吡啶酮 (dpk); PCA^- = 苯甲酸根 (Bz^-), 2-苯乙酸根 (PAc^-), 3-苯丙酸根 (PPr^-) 和 4-苯丁酸根 (PBu^-)。结果表明: 堆积百分数与羧酸根中亚甲基数有关, 其顺序为 $\text{Bz}^- < \text{PAc}^- < \text{PPr}^- < \text{PBu}^-$, 同时还与 dpx 的结构有关, 其顺序为 $\text{dpa} < \text{dpm} < \text{dpk}$ 。这是堆积作用对配体的结构要求及存在 π 电子协作效应的缘故。

铜 配合物

关键词: 芳环堆积作用 萃取 Cu^{2+} -dpx- PCA^- 体系 电子协作效应

芳环堆积是一种重要的非共价键作用, 它与生命过程中所需的分子识别、生物体内的药物作用等关系密切^[1-3]。以往的研究大多是从配体芳环的大小作为重要影响因素加以考虑的, 事实上芳环堆积作用存在结果之一是产生电子效应, 本文报道选择 Cu^{2+} -dpx- PCA^- 体系作为研究对象, 从电子效应的角度来探讨配体间的芳环堆积作用的发生及其程度, dpx 的结构如下:



1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯甲酸、2-苯乙酸为分析纯, 上海试剂二厂; 3-苯丙酸、4-苯丁酸, 2, 2'-联吡啶胺 (dpa) 和 2, 2'-联吡啶酮 (dpk) 均系分析纯, 东京化学株式会社产品; 2, 2'-联吡啶甲烷 (dpm) 按文献[4]合成。元素分析实验值(%): C, 77.18; H, 5.58; N, 17.08。C₁₁H₁₁N₂ 的理论值(%): C, 77.62; H,

收稿日期: 1997-07-18。收修改稿日期: 1998-03-15。

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: 冯旭文, 女, 29岁, 硕士研究生, 现在国家海洋二所工作; 研究方向: 混配配合物化学。

5.92; N, 17.02。其余试剂均为分析纯。

pHs-4型酸度计, 53W型分光光度计。

1.2 实验方法

铜溶液按文献[5]配制, 铜离子浓度为 $6.68 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。苯基羧酸和 dpx 均溶于 CHCl_3 中, 取含铜离子溶液 10 mL, 与等体积有机相混合振摇 3 分钟, 静置 30 分钟后分出水相, 按文献[6]方法测定水相剩余铜量, 差减法求算分配比 D 值, 堆积百分数 $\text{st}\%$ 按文献[5]计算, $\text{st}\% = \frac{1 - D_{12(\text{op})}}{D_{12(\text{tot})}} \times 100\%$, 此处 $D_{12(\text{op})}$ 指无堆积型异构体时的分配比, $D_{12(\text{tot})}$ 是指包括开放型和堆积型异构体全部物种的总分配比。

2 结果与讨论

2.1 堆积百分数的测定

实验中发现, 固定水相组成改变有机相中 $[\text{PCA}^-]$ ($0.10 \sim 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 测得 $D_1 = 0$, 表明 Cu^{2+} 与 PCA^- 形成的单一型配合物不为 CHCl_3 所萃取。如改变 $[\text{dpx}]$ 时, 发现 Cu^{2+} 与 dpx 形成的单一型配合物在氯仿中的萃取分配比亦基本上不随 dpx 浓度的变化而改变, 在 dpa 和 dpm 体系中 D_2 均为 0.04, dpk 体系中 $D_2 = 0.05$ 。在恒定水相组成和有机相中的 dpx 浓度, 改变 PCA^- 浓度 ($0.10 \sim 0.30 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。或者在固定 $[\text{PCA}^-]$ 而改变相应体系中的 $[\text{dpx}]$ ($5.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 可测得一系列总分配比 D_{tot} 值, 再减去相应二元体系中测得的分配比 D_1 和 D_2 值, 即为三元体系中 $D_{12(\text{tot})}$ 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有芳环, 故可认为它们在三元体系中与 dpx 形成的混配配合物中不会发生配体间的芳环堆积作用, 此时的 D_{tot} 值即可视为 D_{op} 值, 实验还发现 D_{op} 值基本上不随脂肪酸浓度变化而改变。仅与其种类有关, 为方便计, 分别用其平均值 $\bar{D}_{12(\text{op})}$ 表示, 而 $D_{12(\text{tot})}$ 亦取其平均值 $\bar{D}_{12(\text{tot})}$ 表示, 此时计算得到的堆积百分数也用平均值 $\bar{\text{st}}\%$ 。表1列出 Cu^{2+} -dpx- PCA^- 体系中 $\bar{D}_{12(\text{tot})}$ 、 $\bar{D}_{12(\text{op})}$ 和 $\bar{\text{st}}\%$ 的值。

由表1可见, 在固定水相组成和 dpx 的条件下, 堆积百分数随着苯基羧酸种类的变化有下列顺序: $\text{Bz}^- < \text{PAc}^- < \text{PPr}^- < \text{PBu}^-$, 这是配体 dpx 和 PCA^- 间芳环堆积作用对配体结构要求的结果。随着 PCA^- 中亚甲基数的增长, 变得易于“拐折”, 增加了羧酸中苯环与 dpx 中吡啶环间的接触, 从而加深了配体间的芳环堆积作用。并且碳键增长亦有利于配合物在有机溶剂中溶解度的增加, 萃取分配比亦随之提高。在表1还可以看到, 堆积百分数还与 dpx 的结构有关, 并有下列顺序: $\text{dpa} < \text{dpm} < \text{dpk}$ 。这一变化规律恰与配合物内的 π 电子合作效应顺序相一致。从 dpx 的结构看, 他们并无芳环大小之分, 但在 dpk 分子中, 由于羰基的诱导效应, 使得吡啶环上电子密度降低, 故是最强的 π_A , 而在 dpa 分子中存在着的亚胺氮有促进吡啶环上电子密度的作用, 因而是最弱的 π_A , 所以 dpx 的 π_A 强度就反映出 $\pi_B \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \pi_A$ 电子合作效应的大小, 因而堆积百分数按 $\text{dpk} > \text{dpm} > \text{dpa}$ 顺序减小就不无缘由了。

2.2 混配合物的组成

如前所述, 在 Cu^{2+} -dpx- PCA^- 体系中, 在恒定水相条件下, 选择任一配体浓度恒定而改变另一配体浓度时, 均可获得相应的 $D_{12(\text{tot})}$ 值, 以 $\log D_{12(\text{tot})}$ 对 $\log[\text{PCA}^-]$ 或 $\log[\text{dpx}]$ 作图(图略), 前者可获得斜率为 2 的一组直线, 后者则是斜率为 1 的直线, 表明被萃取配合物中存在着二个

PCA⁻阴离子和一个 dpx 分子,故其化学式为 $[\text{Cu}(\text{dpx})(\text{PCA})_2]$,萃取反应可用下式表示:

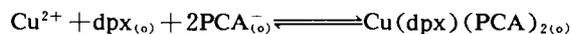


表1 Cu^{2+} -dpx-PCA⁻体系中 $\bar{D}_{12(\text{tot})}$ 、 $\bar{D}_{12(\text{op})}$ 和 $\bar{st}\%$ 的数据

Table 1 Data of $\bar{D}_{12(\text{tot})}$, $\bar{D}_{12(\text{op})}$ and $\bar{st}\%$ in the Cu^{2+} -dpx-PCA⁻ system

	Bz ⁻			PAc ⁻			PPr ⁻			PBu ⁻		
	$\bar{D}_{12(\text{tot})}$	$\bar{D}_{12(\text{op})}$	$\bar{st}\%$									
dpa	0.118	0.077	35	0.313	0.194	38	1.204	0.662	45	1.738	0.921	47
dpm	0.400	0.236	41	0.602	0.349	42	1.842	0.921	50	2.335	1.074	54
dpk	0.636	0.369	42	0.693	0.381	45	2.046	0.982	52	3.285	1.314	60

参 考 文 献

- [1] Earl, F. J. *Chem. Educ.* **1975**, **52**, 754.
- [2] Heinemann, U.; Saenger, W. *Nature*, **1982**, **229**, 27.
- [3] Gould, R. O.; Grag, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**, 5921.
- [4] Theilk, E.; Eross, A. *Chim. Ther.*, **1967**, **2**, 366.
- [5] 林秋月、龚钰秋、冯旭文, *无机化学学报*, **1996**, **12**, 322.
- [6] Richard, M. R.; John, H. Y. *Anal. Chem.*, **1954**, **26**, 1345.

STUDIES ON THE AROMATIC RING STACKING INTERACTION AND THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE $\text{Cu}(\text{I})$ -dpx-PCA⁻ SYSTEM BY EXTRACTION METHOD

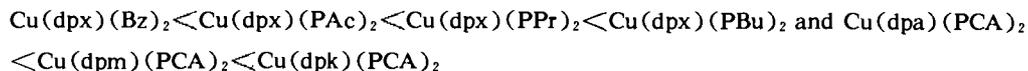
Feng Xuweng Gong Yuqiu

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Lin Qiuyue

(Department of Chemistry Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

The percentage of the stacked isomers of mixed-ligand complexes of the three types Cu^{2+} -dpx-PCA⁻, where dpx = 2, 2'-dipyridylamine (dpa), 2, 2'-dipyridylmethane (dpm) and 2, 2'-dipyridylketone (dpk); PCA⁻ = benzonate (Bz⁻), 2-phenylacetate (PAc⁻), 3-phenylpropionate (PPr⁻) and 4-phenylbutyrate (PBu⁻) have been determined by extraction method in aqueous-chloroform medium. The chemical composition of the extracted complexes determined by the qualification logarithm method is $[\text{Cu}(\text{dpx})(\text{PCA})_2]$. According to the calculation of the percentage of the stacked isomers, it shows that on the same concentration of dpx or PCA⁻ the orders of the stacking degree are:



Keywords: aromatic ring stacking interaction extraction Cu^{2+} -dpx-PCA⁻ system
electron cooperative effect