

二氯化二(*N*-甲基-*N'*-苄基-乙二胺)(二水)合镍的合成 及其与瓜环相互作用的研究

丛 航¹ 杨 帆^{*1} 陶 朱² 张建新³

(¹ 华东师范大学化学系, 上海 200062)

(² 贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

(³ 贵州省天然产物重点实验室, 贵阳 550003)

摘要: 以氯化镍与 *N*-甲基-*N'*-苄基-乙二胺(NMEA)反应合成了配合物二氯化二(*N*-甲基-*N'*-苄基-乙二胺)二水合镍([Ni(NMEA)₂·(H₂O)₂]·Cl₂)。利用元素分析、IR 光谱、NMR 对其结构进行了表征。通过 ¹H NMR 和 UV-Vis 光谱研究了该配合物与六、七、八元瓜环的相互作用, 并且考察了其动力学行为。结果表明六、七元瓜环与配合物能形成物质的量比为 2:1 的超分子结构, 而八元环与配合物的作用则具有不同的模式。

关键词: 瓜环; 配合物; 相互作用; 主客体

中图分类号: O614.81⁺3; O641.4

文献标识码: A

文章编号: 100-4861(2005)03-0349-08

Synthesis of bi-((*N*-methyl-*N'*-benzyl)ethylenediamine) Nickel(II) Dichloride and Studies on Interaction of Cucurbit[*n*=6~8]urils with Nickel Complex Guest

CONG Hang¹ YANG Fan^{*1} TAO Zhu² ZHANG Jian-Xin³

(¹Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

(²Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

(³The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Guiyang 550002)

Abstract: Bi-((*N*-methyl-*N'*-benzyl)ethylenediamine) Nickel(II) dichloride was synthesized and characterized by elemental analyses, IR and ¹H NMR techniques. The self-assembled structures of cucurbit[*n*]urils (*n*=6~8) with the title Ni complex guest were studied by ¹H NMR and UV-spectroscopy. The experimental results revealed clearly that the cucurbit [n=6 or 7] urils can form supermolecule structure with the metal complex guest in 1:2 mole ratio, and the complex guest can enter or leave the cavity of cucurbit[8]uril without obvious hindrance.

Key words: cucurbit[*n*]urils; complex; interaction; host-guest

瓜环(cucurbit[*n*]urils)是一类与环糊精、冠醚具有类似结构的环形笼状化合物, 其六元环(cucurbit[6]urils, 记为 CB[6])早在 1905 年就由 Behrend 等人合成成功^[1], 但其结构直到 1981 年才由 Freeman 等人的晶体结构所确定^[2]。20 世纪 80 年代后, 超分子研究的兴起, 及 1998~1999 年间澳大利亚新南威士

大学的 Day 和韩国的 Kim 等人同时分离出聚合度为 5、7、8 以及 10 的瓜环同系物 (分别记为 CB[5]、CB[7]、CB[8]、CB[10])^[3,4], 使得该系列大环化合物的主客体研究得以迅速发展^[5-7]。

从结构上看, 瓜环两端口分别分布着与构成瓜环单体数相同的羰基氧原子, 而在笼壁上有 4 倍于

收稿日期: 2004-05-12。收修改稿日期: 2004-12-06。

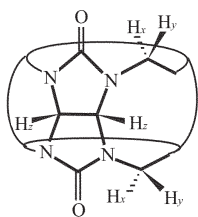
教育部优秀青年教师资助计划项目资助。

*通讯联系人。E-mail: fyang1@chem.ecnu.edu.cn

第一作者: 丛 航, 男, 30 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

单元数的氮原子,更易于捕集客体或与客体有强的相互作用。因此,瓜环不仅能作为分子容器容纳尺度合适的分子或离子,而且还可通过配位键、氢键等不同形式的相互作用与其他质点结合,形成各种复杂的超分子实体。

从以瓜环为受体的主客体研究对象来看,不仅有对气体分子及金属离子相互作用的报道^[8,9],更多地是瓜环分子与各种有机小分子相互作用的研究报道^[10-12]。我国研究人员在这方面也取得了不少研究成果,如南京大学陈慧兰教授的研究组近年来报道了以 CB[6] 为受体,钴配合物为“塞子”的多聚类轮烷及其热动力学性质的研究结果^[13];武汉大学吴成泰教授的研究组报道了 CB[6] 与四氢嘧啶吡啶包结配合物^[14];贵州大学陶朱研究组最近报道了一系列各种瓜环与不同的有机分子相互作用的结构与性质的研究结果^[15,16]。



改性瓜环的合成也是近年来瓜环研究的一个重要课题。如韩国的 Kim 研究组报道了能溶于醇水体系的环己基取代五元及六元瓜环^[17];日本的 Nakamura 研究组合成出能溶于二甲亚砆等溶剂的二苯基取代六元瓜环^[18]。这些新的合成方法和新型瓜环的出现不仅改善了瓜环的性质,更重要的是为合成以瓜环为单元结构的纳米管以及功能高分子材料提供了有效的途径和有用的原料,大大拓宽了瓜环的研究领域和应用前景。

本文在对国内外其他学者研究成果归纳的基础上,设计并合成了带有能与瓜环相互作用的疏水性基团—苄基的螯合配体——*N*-甲基-*N'*-苄基-乙二胺 (NMEA),以及相应的以镍为中心离子的配合物二氯化二(*N*-甲基-*N'*-苄基-乙二胺)二水合镍([Ni(NMEA)₂·(H₂O)₂]·Cl₂)。欲使该配合物同时作用于两个瓜环上以便进行进一步的分子组装,为合成以瓜环为单元的新型纳米管和功能高分子材料打下基础。通过 UV-Vis 光谱、NMR 技术确定了主、客体作用的比例。考察该配合物与 CB[6],CB[7],CB[8] 相互作用,结果表明该配合物两端突出的苄基能“钻”入瓜环空腔,形成物质的量比为 1:2 的相互作用实体,从而达

到把瓜环“固定”在特定位置的目的。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

六水合氯化镍、无水乙醇、苯甲醛、硼氢化钠、浓盐酸、氢氧化钠、无水硫酸钠均为化学纯试剂;*N*-甲基乙二胺购自百灵威化学公司,分析纯;实验用各种瓜环由贵州大学应用化学研究所提供。

核磁共振测定:VARIAN INOVA-400 MHz 核磁共振仪;

红外光谱测定:Nicolet 710 FT-IP 红外光谱仪,样品的制备采用 KBr 压片法;

元素分析测定:Elementar VarioEL III 元素分析仪;

紫外可见光谱测定:Agilent 8453 紫外可见光谱仪。

1.2 合成及表征

1.2.1 配体 NMEA 的合成

称取 *N*-甲基乙二胺(NME)1.49 g (0.020 mol),与 40 mL 无水乙醇混合均匀;将含有 2.17 g (0.020 mol) 苯甲醛的无水乙醇溶液室温下缓慢滴加到 NME 的乙醇溶液中。反应 3 h 后,向该反应液中缓慢加入 1 g 固体 NaBH₄,待剧烈反应过后加热回流 5 h,有大量白色沉淀生成。减压抽滤后,碱性滤液用 6 mol·L⁻¹ 盐酸调至中性,有白色沉淀生成,过滤后,沉淀用 20 mL 无水乙醇分三次洗涤,红外灯下干燥数小时,即得到 NMEA·2HCl,产率 86.4%。NMR(δ, ppm):3.10(s,CH₃,3H),3.81(m,2CH₂,4H),4.64(s,CH₂,2H),7.82(s,Ar,5H);IR (cm⁻¹):3 016(m,ν_{AR-H}),2 771(s,ν_{CH}),1 457(m,苯环骨架振动)。

1.2.2 配合物[Ni(NMEA)₂·(H₂O)₂]·Cl₂ 的合成及表征

称取 NMEA·2HCl 1.00 g (5 mmol)溶于少量水,用 20%的 NaCO₃ 溶液调节 pH=9,旋转蒸发掉溶剂,加入 40 mL 无水乙醇,滤去固体。称取 0.61 g (2.5 mmol) NiCl₂·6H₂O 溶于 10 mL 无水乙醇中,缓慢滴加到配体的乙醇溶液中,回流 5 h 以上,反应过程中有绿色沉淀生成。冷却至室温,抽滤得到绿色沉淀,用 20 mL 无水乙醇洗涤 3 次,红外灯下干燥数小时,得到产品 0.79 g,产率 64.2%。NMR(δ, ppm):2.93(s,CH₃,3H),3.51(m,2CH₂,4H),4.34(s,CH₂,2H),7.65(s,Ar,5H);IR (cm⁻¹):3 261(m,ν_{NH}),3 016(m,ν_{AR-H}),2 767(s,ν_{CH}),1 455(m,苯环骨架振动)。元素分析(理论值,%):

C:48.23(48.61),H:6.877(7.292),N:10.98(11.34)。

1.3 瓜环与配合物包结物的测定

通过紫外可见光谱在室温下采用摩尔比法测定了配合物与 CB[6]、CB[7]以及 CB[8]的包结比。配合物在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中有最大吸收峰($\lambda_{\text{max}}=203 \text{ nm}$, $\varepsilon=2.67 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),同时 CB[6]在相同位置也出现最大吸收 ($\lambda_{\text{max}}=203 \text{ nm}$, $\varepsilon=3.66 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),因此我们在相同条件下测定了 CB[6]的同一波长的吸光度变化,用以计算 ΔA 。而客体配合物与 CB[7]、CB[8]的包结比在水溶液中选择其肩峰($\lambda=200 \text{ nm}$, $\varepsilon=1.98 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)测定,同样,为消除主体本身浓度变化导致的吸光度变化,我们也作了该波长的主体吸光度随浓度变化的曲线($\lambda_{\text{CB}[7]}=200 \text{ nm}$, $\varepsilon=2.36 \times 10^4$; $\lambda_{\text{CB}[8]}=200 \text{ nm}$, $\varepsilon=5.76 \times 10^4$)。

在 25°C 下以瓜环溶液为空白,选取客体配合物在瓜环溶液中的最大吸收峰 $\lambda=208 \text{ nm}$ 测定了吸光度随时间变化的动力学曲线。

^1H NMR 谱在 20°C 下用 VARIAN INOVA-400 MHz 核磁共振仪测定,氘代水为溶剂。化学位移以

d_6 -DMSO 五重峰的中间最高峰 $\delta=2.49 \text{ ppm}$ 作为标准。

2 结果与讨论

2.1 NMEA·2HCl 及其镍的配合物

配体的合成最终是以胺的盐酸盐形式获得,乙二胺上的两个氮原子形成分别接有甲基和苄基仲胺离子。红外光谱中仲的胺离子在 3000 cm^{-1} 以上没有吸收,而配合物的 N-H(ν)在谱图中表现为 3261.2 cm^{-1} 处的中等强度的尖锐吸收。另外, NMEA·2HCl 在 1578.8 cm^{-1} 有较弱的吸收峰,可归属为 NH_2^+ 的变形振动(δ)。相应地,配合物在 1590.7 cm^{-1} 、 1627.8 cm^{-1} 也发生了该类吸收。苯环的 C-H 伸缩震动出现在 3018.8 cm^{-1} 处,苯环的骨架振动峰在 1455 cm^{-1} 附近,指纹区的 700 cm^{-1} 、 750 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 的多组吸收是单取代苯环的特征吸收缝。在配合物的 IR 吸收谱中,还发现水峰红移了 50 cm^{-1} (3386 cm^{-1}),且吸收增强,说明在该配合物中水分子参与了配位(见图 1)。

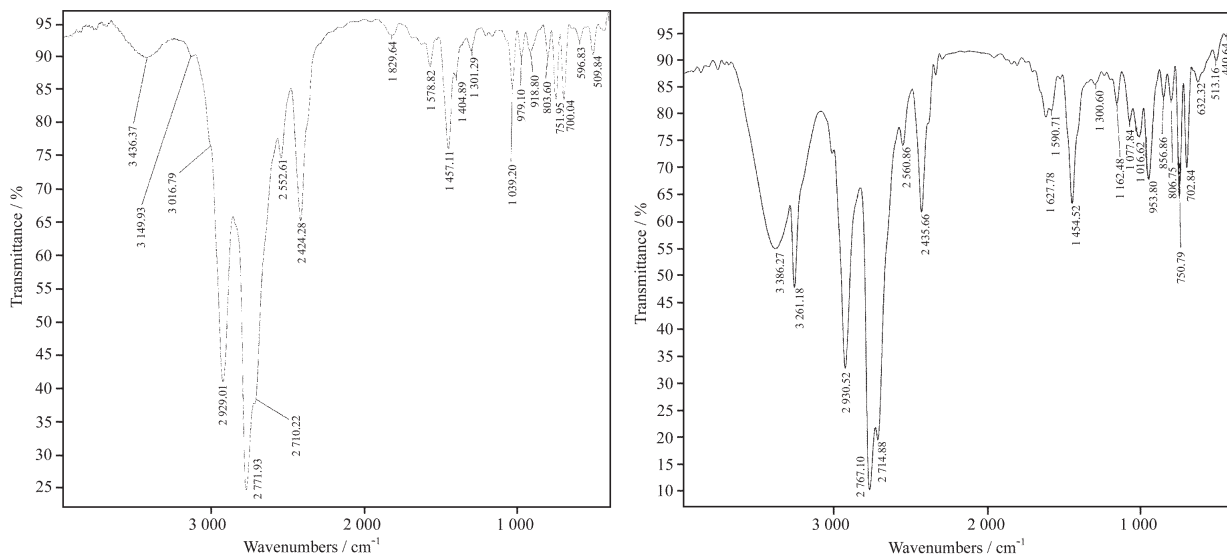


图1 配体(NMEA·2HCl(A))和配合物 $[\text{Ni}(\text{NMEA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$ (B)的红外光谱

Fig.1 IR spectra of NMEA·2HCl (A) and $[\text{Ni}(\text{NMEA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$ (B)

从 ^1H NMR 的结果分析,配体(NMEA·2HCl)在 $\delta=3.10$ 、 4.64 、 7.82 ppm 分别出现 3 组单峰,对应于甲基、苄基上的亚甲基及芳环上的质子,其峰面积之比为:3:2:5,乙二胺上的 2 个亚甲基因为化学环境差别不大,而且互相有邻碳质子的耦合,在 $\delta=3.81 \text{ ppm}$ 附近重叠,表现为多重峰。当形成配合物后,各个峰型基本无变化,但均有一定的化学位移(图 2-

Guest),其中的苯基峰和甲基峰均为单峰,说明这两个配体处于完全相同的化学环境,配合物分子是一个对称结构。

元素分析的结果说明配合物具有 $(\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ni})$ 的实验式,综合以上红外光谱和核磁分析,客体配合物应为具有两个二胺螯合配体的六配位结构,其化学式为 $[\text{Ni}(\text{NMEA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2$ 。

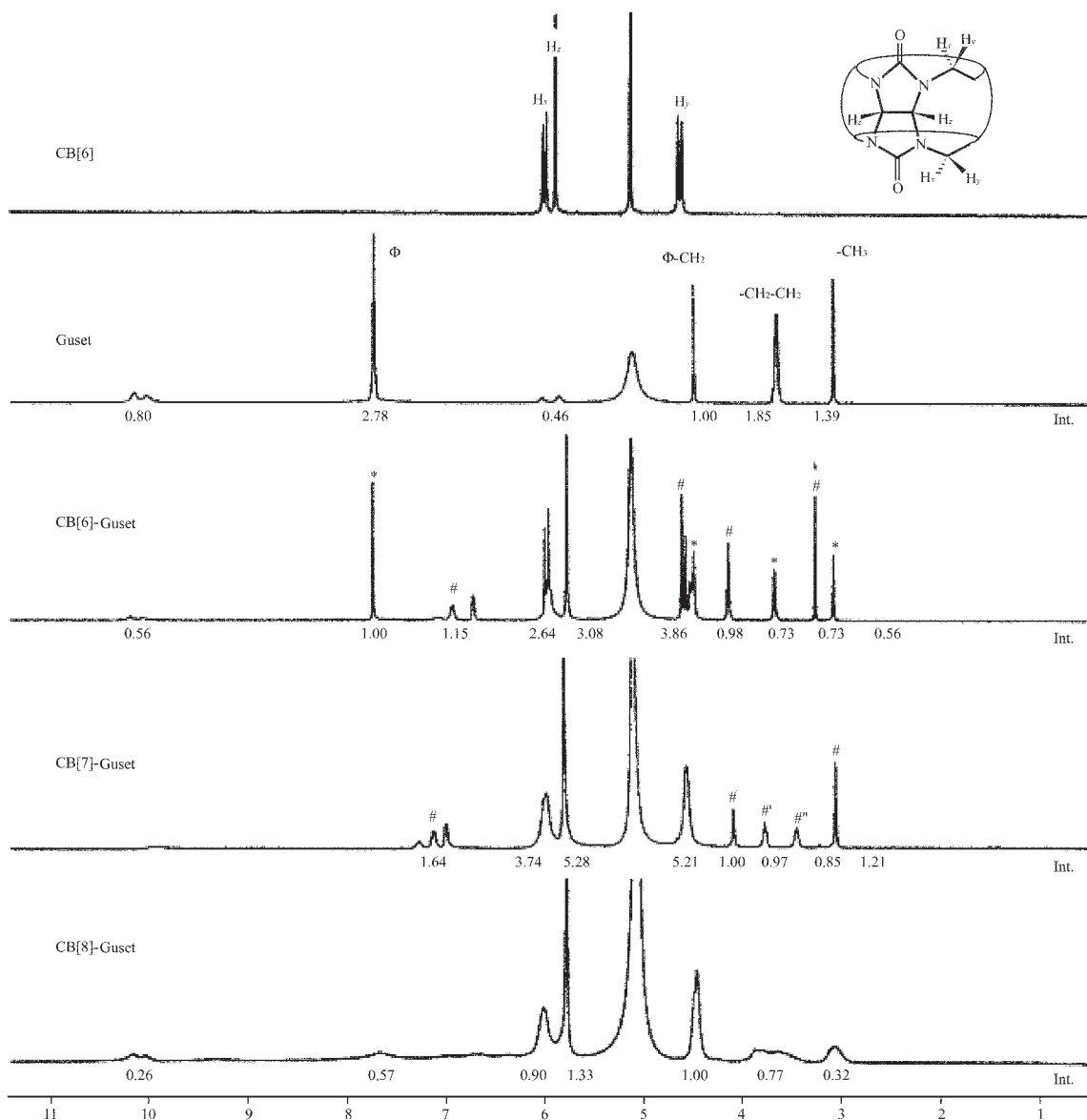


图 2 Ni 配合物客体分别与 CB[6]、CB[7] 和 CB[8] 形成主客体包结物的 ^1H NMR 谱
Fig.2 ^1H NMR Spectra of guest, host-guest inclusion complexes of CB[6], CB[7] or CB[8]
(the number under each peak is the integrated peak area)

2.2 主客体的相互作用

一般说来,瓜环内腔是疏水性的,当其与有机分子相互作用时,能以笼体效应将有机分子疏水部分“吞噬”于“腹腔”,而端口所具有的众多偶极羰基氧原子却能与质子化的氨基阳离子相互作用,即端口效应或端口作用,使笼体作用得以加强。采用核磁共振技术作为结构表征手段,由于进入腔内的有机部分的质子受到瓜环内腔屏蔽作用,谱图中相应质子共振峰的化学位移应向高场移动;反之,在腔外端口附近的质子则受到去屏蔽作用,相应质子共振峰的化学位移则向低场移动。根据这些变化,容易获得主

体瓜环与客体自组装体系的热力学、动力学性质以及结构特征等信息。

2.2.1 主客体的相互作用的 ^1H NMR 谱

由于不同聚合度的瓜环都是中心对称的,它们的 ^1H NMR 谱图均仅显示出三组共振峰,以六元瓜环在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 氘代水的 ^1H NMR 谱图为例(图 2-CB[6])。瓜环单元结构中联结甘脲的亚甲基上相互耦合的质子 H_x 、 H_y 的两组双重峰和以及甘脲腰上两个等同的 CH 质子 H_z 的一组单峰,三组质子强度比为 1:1:1。通常,六、八元瓜环几乎不溶于水,但是在配合物的水溶液中,瓜环的水溶性明显增大,表

明瓜环与客体配合物发生了相互作用。

图 2-Guest 给出了 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{NMEA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 的 ^1H NMR 谱图,以便与不同瓜环与该客体配合物相互作用的 ^1H NMR 谱图进行比较和讨论,其各个质子峰的归属如 1.2.2 所指认。图中各质子峰下的数字代表该质子峰的积分面积(图中以 Int.表示)。

图 2-CB[6]-guest 是六元瓜环与配合物作用的 ^1H NMR 谱图,图中“*”标示的质子共振峰属于过量游离客体。“#”标示的质子共振峰属于与瓜环作用的客体。显然,作用客体中芳环质子共振峰明显向高场移动,并且由单峰变为多组峰。这说明配体上突出的苯环不仅进入到主体分子瓜环的内腔而受到屏蔽,而且由于苯环上的质子在环内位置不同,所受到屏蔽作用的差异使原来几乎完全重叠上的三组质子也完全显现出来。而配体上甲基质子、亚甲基质子共振峰的化学位移向低场分别位移了 0.18 ppm、0.46 ppm,它们位于环端口外侧,受到去屏蔽作用;苄基上的亚甲基质子($\delta=4.46$ ppm)略为向低场移动了 0.12 ppm,表明该质子也受到去屏蔽作用,但相对较小。另外,根据作用瓜环质子与客体质子积分强度平均值比较可知,它们的物质的量的比接近 2:1,也就是说,1 个配合物分子可与 2 个瓜环分子相作用。但图中有一定数量的游离客体,说明该体系中存在多个物种间的平衡。

从图 2-CB[7]-Guest 中我们可以看到与 CB[6]-Guest 相似的作用,如向高场移动并变为三组峰的苯环质子共振峰表明苯环进入到主体分子瓜环的内腔,不仅如此,苄基上的亚甲基质子($\delta=4.54$ ppm),甚至乙基上的一组亚甲基质子(“#”标示者)也分别向高场移动了约 0.4 ppm 及 0.2 ppm,表明客体配合物的

这些部分也进入了瓜环内腔。容易理解,CB[7]具有较大的端口口径和笼腔,可容纳客体配合物尺寸更大的部分,但还不足以容纳金属配位离子主体部分。根据积分强度平均值,CB[7]-Guest 的物质的量的比也接近 2:1。但 CB[7]-Guest 的 ^1H NMR 图中几乎不存在游离客体,说明主客体大小尺寸基本匹配。

如果空腔空间再大一些,即选用 CB[8],客体在进入瓜环自组装形成包结物与退出瓜环使包结物分离的过程比较容易,我们在图 2-CB[8]-Guest 中仅能看到几组起伏不平的小包。位于高场的三组亚甲基质子峰($\delta=3.4\sim 4.0$ ppm)不再有明显的区分,苯基峰也呈现多种状态的形式($\delta=6.4\sim 7.6$ ppm),在 $\delta=6.4\sim 6.9$ ppm 出现的三组不明显的宽峰,说明客体与 CB[8]仍然能发生作用,但体系处于相互作用与完全分离这两个极端状态之间的各种状态的平衡之中。由于无法准确标示积分强度,不能确定 CB[8]-Guest 的结构模式。

2.2.2 主客体的相互作用的 UV-Vis 光谱研究

2.2.2.1 包结比的测定

在保持客体配合物浓度为 $1.67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中,CB[6]的浓度从 $6.67 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $7.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着主体 CB[6]浓度的增加,吸光度也在增强,这是由于 CB[6]在这一波长下也有吸收(图 3-a-C),前半段并不成线性,吸光度增加比较缓慢,而后半段几乎与 CB[6]的标准曲线平行(图 3-a-D, $R=0.998\ 64$),说明此时吸光度变化完全是由 CB[6]浓度的增加引起的。扣除 CB[6]的影响,绘制成曲线 3-a-B。由此可以观察到,随着六元瓜环浓度的增加,吸光度逐渐减小。在 $C_{\text{CB}[6]} / C_{\text{Guest}}=2.0$ 附近有明显的拐点,在比值为 2.4 以后出现平台,说明主客体

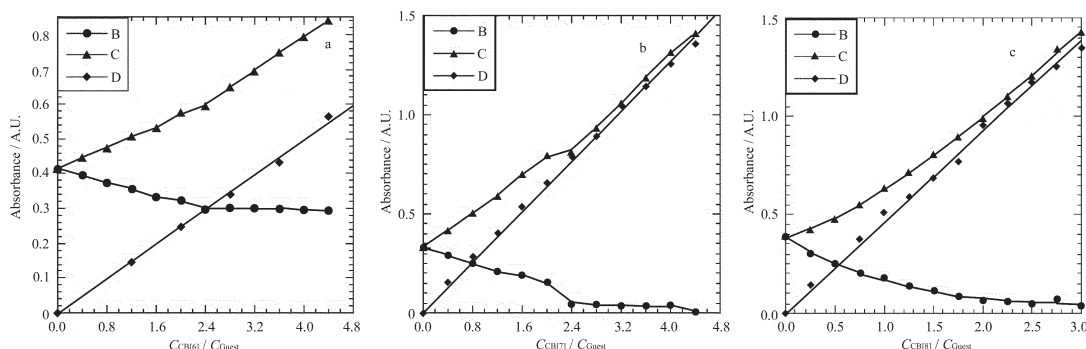


图 3 Ni 配合物客体与 CB[6]、CB[7]和 CB[8]形成主客体包结物的 UV-Vis 滴定曲线

Fig.3 Curve-fitting analyses for the inclusion complexes of cucurbit[*n*]urils (*n*=6, 7, 8) with Ni-complex ($C_{\text{Guest}}=1.67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; a: $C_{\text{CB}[6]}=6.67 \times 10^{-6} \sim 7.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda=203 \text{ nm}$; b: $C_{\text{CB}[7]}=6.67 \times 10^{-6} \sim 7.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda=200 \text{ nm}$; c: $C_{\text{CB}[8]}=5 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda=200 \text{ nm}$)

按 2:1 的比例作用,即 1 个客体分子可能同时与 2 个主体瓜环分子相互作用,这与核磁共振分析结果是一致的。

在 Ni 配合物与 CB[7]作用的包结比测定中,主体的浓度从 $6.67 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $7.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考虑到 CB[7]的影响,参照与 CB[6]相同的处理方法,可得到图 3-b 中实验曲线 C 和标准曲线 D($R=0.998\ 60$),它们的差值为曲线 B,同样在 $C_{\text{CB}[7]} / C_{\text{Guest}}=2.0$ 附近有明显的拐点,即主客体相互作用可能采用 2:1 比例的模式,这与核磁共振分析结果也是一致的。

不同浓度 CB[8]($5 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与 Ni 配合物包结物的紫外光谱被绘成图 3-c 曲线 C,曲线 D 是 CB[8]标准曲线(图 3-c-D, $R=0.996\ 72$)。曲线 3-c-C 开始的变化率比较大,而后趋于与 CB[8]的标准曲线平行。在扣除 CB[8]的影响之后,曲线 B 也是在 $C_{\text{CB}[8]} / C_{\text{Guest}}=2.0$ 处开始变得平缓,即 1 个客体分子可能同时与 2 个主体瓜环分子相互作用。然而在 $C_{\text{CB}[8]}$ 增加的过程中曲线的下降趋势呈凹状,与 CB[6]、CB

[7]与客体 Ni 配合物作用体系的 ΔA 曲线(3-a-B 和 3-b-B)在变化过程中曲线在近拐点处呈凸状相比不同。这表明 CB[8]与标题客体配合物作用体系在 CB[8]浓度变化过程中的作用模式有可能不同。在相应的核磁共振谱中也观察到不同现象。

2.2.2.2 动力学研究

图 4 分别展示了 CB[6]、CB[7]及 CB[8]与标题客体 Ni 配合物共存体系吸光度随时间变化的曲线。其中图 4 I、图 4 II 是浓度为 $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的客体配合物分别与 2 倍浓度 CB[6]和 CB[7]相互作用的动力学曲线。利用 KGraph 数据处理软件拟合得到的动力学方程符合式: $C_{(\text{Guest})}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})=A+B\exp(-kt)$ 。对于 CB[6]与标题客体配合物相互作用体系, $A=4.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $B=2.28 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k=7.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R=0.999\ 65$);对于 CB[7]与标题客体配合物相互作用体系, $A=4.97 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $B=3.51 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k=8.82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R=0.995\ 91$),即二者均满足一级反应的动力学过程。

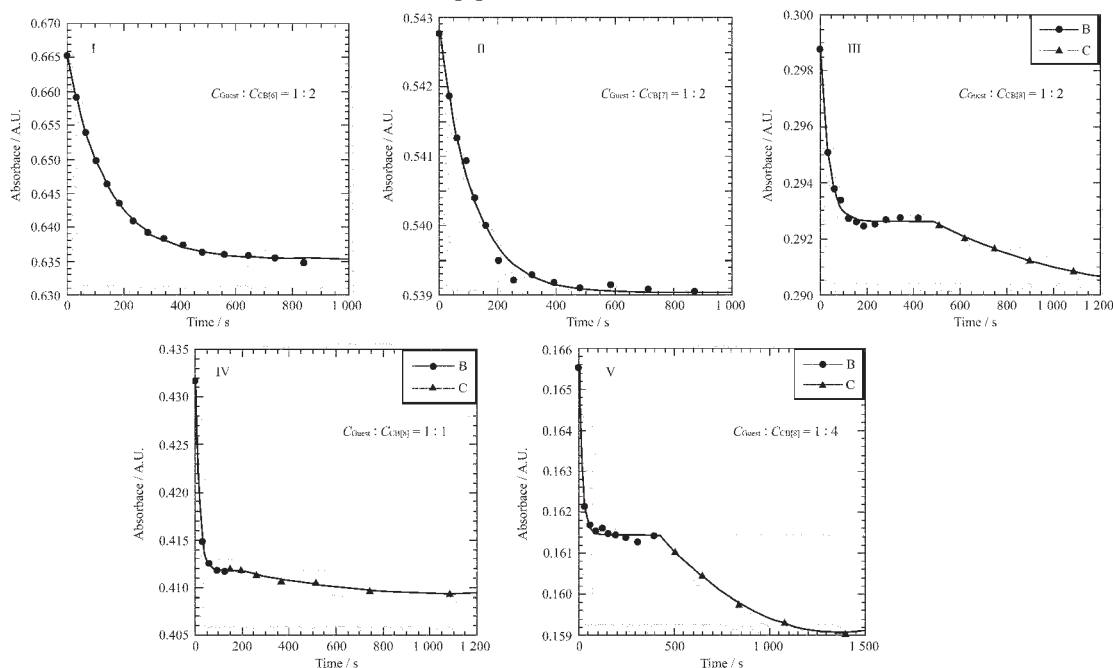


图 4 配合物客体 and 六、七、八元瓜环形成主客体包结物的动力学曲线

Fig.4 Kinetic curve of interaction of cucurbit[n]urils, $n=6, 7, 8$ with the title complex ($\lambda=208 \text{ nm}$)

CB[8]与标题客体配合物作用的 $A \sim t$ 曲线如图 4 III, 4 IV, 4 V 所示。其中图 4 III 曲线对应客体配合物浓度为 $3.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,与 CB[8]的物质的量比为 1:2,曲线前半段(图 4 III-B 段)拟合结果也符合一级反应动力学方程(速率常数为 k): $C_{(\text{guest})}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})=A+B\exp(-kt)$, 其中: $A=3.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $B=7.13 \times 10^{-7}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k=2.81 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($R=0.997\ 27$)。随着时间的延续,可观察到 $A \sim t$ 曲线上出现有规律偏离点(图 4 III-C 段),这表明有另一个慢反应发生。拟合该段曲线得动力学方程: $a-kt+bt^2$ ($a=3.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $b=1.56 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$, $k=5.59 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $R=0.998\ 22$)。

为了进一步证实这一现象,采用改变主客体比例的方法再对 CB[8]与标题客体配合物作用的 $A \sim t$ 曲线进行测定。图 4IV 及图 4V 分别为 $C_{\text{Guest}}:C_{\text{CB}[8]}=1:1$ ($C_{\text{Guest}}=5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $1:4$ ($C_{\text{Guest}}=2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的吸光度随时间变化的曲线。它们仍具有相似的变化趋势,均可观察到慢反应的发生。前半段数据拟合的动力学方程仍满足一级动力学方程(图 4IV-B 及图 4V-B),速率常数 $k(1:1)=6.10 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k(1:4)=5.63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; 后半段数据拟合得到与图 4III-C 形式类似的动力学方程(图 4IV-C 及图 4V-C),速率常数 $k(1:1)=7.52 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k(1:4)=8.79 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这一结果明确表明,标题客体配合物与 CB[8] 存在不同的作用模式,而且这两种作用模式形成包结物的过程中是相互竞争的。这可能与体系中存在不同的包结模式有关。

随着瓜环的单元数增加, $A \sim t$ 曲线越来越陡峭,

平衡时间也依次缩短,其半衰期分别为: $\tau_{\text{CB}[6]}=97 \text{ s}$ 、 $\tau_{\text{CB}[7]}=78 \text{ s}$ 、 $\tau_{\text{CB}[8]}=25 \text{ s}$ 。这说明增大环空腔的直径,客体进入瓜环更加容易,这一点我们从核磁共振的结果上也能得出同样的结论——随着瓜环端口直径递增,作用体系的主客体共振峰的钝化程度越明显,意味着客体经瓜环端口进出内腔的频率越高。

3 结 论

通过对以上 ^1H NMR 谱和紫外光谱的分析,可得知:CB[6]与 CB[7]与客体配合物分别形成 2:1 包结配合物(图 5-Model I、Model II);CB[8]与客体作用可能存在多种模式,当瓜环浓度较低时,CB[8]与客体配合物作用有可能形成 1:1 的链状超分子结构模式(图 5-Model III)。这方面的研究还有待进一步进行。

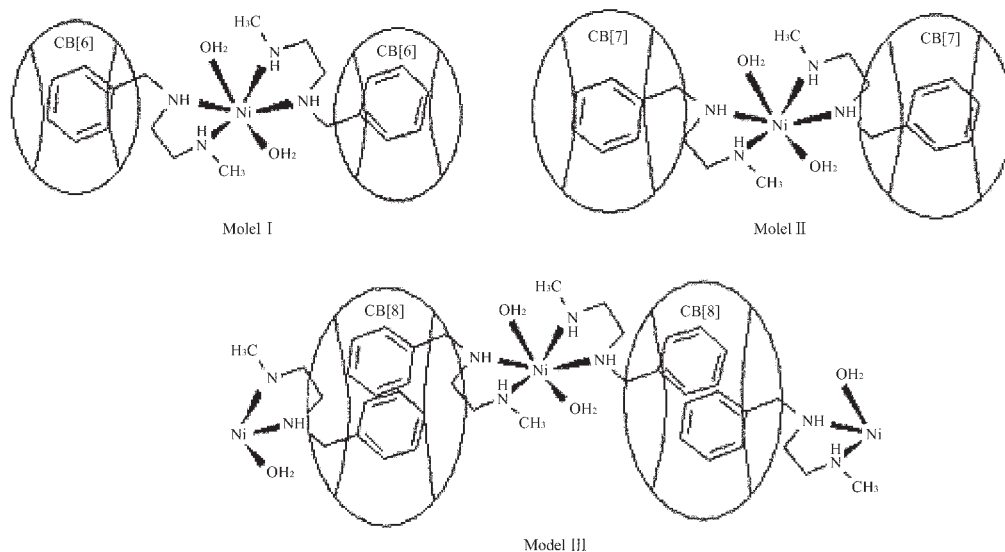


图 5 主客体相互作用模型

Fig.5 Interaction models of hosts and guest

参考文献:

- [1] Behrend R, Meyer E, Rusche F, et al. *Ann. Chem.*, **1905**,339: 1~37
- [2] Freeman W A, Mock W L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,103(24): 7367~7368
- [3] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,122 (3):540~541
- [4] Day A I, Arnold A P. *Method for Synthesis Cucurbiturils*, WO 0068232, **2000**,8
- [5] Lorenzo S, Day A, Craig D, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2001**, **49**:1~7
- [6] Day A I, Blanch R J, Arnold A P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,41(2):275~277
- [7] Ong W, Kaifer A E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,42(19):2164~2167
- [8] Budchmann H J, Cleve E, Jansen K, et al. *Analytica Chimica Acta*, **2001**,437(1):157~163
- [9] ZHANG Gui-Ling(张桂玲), XU Zhou-Qing(徐周庆), XUE Sai-Feng(薛赛凤), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,19(6):655~659
- [10] Dantz D A, Meschke C, Buschmann H J. *Supramol. Chem.*, **1998**,9(2):79~83
- [11] Buschmann H J, Jansen K, Schollmeyer E. *Thermochim. Acta*,

- 2000,346**(1~2):33~36
- [12]Neugebauer R, Knoche W. *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2*, **1998,3**:529~534
- [13]He X Y, Li G, Chen H L. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002,5**: 633~636
- [14]LIU Si-Min(刘思敏), YUAN Kun(严 琨), WU Cheng-Tai (吴成泰). *Progress in Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*(全国第十一届大环化学暨第三届超分子化学研究进展会议论文集). Xi'an, **2002.303~304**
- [15]Zhao Y J, Xue S F, Zhu Q J, et al. *Chinese Science Bulletin*, **2004,49**(11):1111~1117
- [16]Shen Y Q, Xue S F, Zhao Y J, et al. *Chinese Science Bulletin*, **2004,48**(1):2694~2697
- [17]Zhao J Z, Kim H J, Oh J, et al. *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2001,40** (22):4233~4235
- [18]Isobe H, Sato S, Nakamura E. *Organ. Letters*, **2002,4**(8):1287~1289
- [19]Lee J W, Smal S, Selvapalam N, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2003,36**:621~630
- [20]LIU Jing-Xin(刘静欣), TAO Zhu(陶 朱), XUE Sai-Feng(薛赛凤), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004,20**(2):139~146