

过渡金属与新型硝基酚臂式氮杂 18-冠-6 配位性能的研究

张 强* 高生华

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要: 合成并表征了 1,10-二氧-4,7,13,16-四氮杂 18-冠-6 (**1**)母体及其四取代硝基酚臂式衍生物 (**2**)。在 H₂O-DMSO(V/V=1/4)混合溶剂中用 UV-Vis 光谱法对冠醚 **2** 与 H⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺和 Hg²⁺离子的键合行为进行了研究,并测定了配位稳定常数。结果表明,当冠醚 **2** 处在 pH 值小于 7.96 的体系中时,其仅有 316 nm 左右的吸收峰;当 pH 值大于 7.96 时,在 400 nm 左右产生新的吸收峰,而且其峰位波长和强度随溶液的碱性增强逐渐增大。在冠醚 **2** 体系中有过渡金属离子存在时,冠醚在 400 nm 左右的吸收峰发生紫移,强度也有显著的变化,证实了在大于一定 pH 值的环境中过渡金属与冠醚 **2** 可形成配合物。稳定常数的测定表明,冠醚 **2** 对 Mn²⁺离子有明显的选择性,与 Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺的配位能力依次有所增强,与 Cd²⁺和 Hg²⁺离子的配位稳定性较小。

关键词: 四硝基酚臂式氮杂 18-冠-6; 合成; 过渡金属离子; 紫外可见光谱法; 配位性能

中图分类号: O614.7⁺11; O614.81; O614.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)04-0565-06

Transition Metal Ions Complexation Properties of Tetranitrophenols-armed Aza-18-crown-6

ZHANG Qiang* GAO Sheng-Hua

(College of Chemical and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022)

Abstract: The parent azacrown ether 1,10 -dioxo-4,7,13,16-tetraaza-18-crown-6 (**1**) and its derivative 4,7,13,16-tetra(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)-1,10-dioxo-4,7,13,16-tetraaza-18-crown-6 (**2**) were synthesized and characterized via elemental analysis and ¹H NMR spectroscopy. The cation binding behavior of **2** with H⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ was evaluated by UV-Vis method in H₂O-DMSO (V/V=1/4) mixed solvent, and the stability constants of the complexes were determined. The results indicate that azacrown ether **2** has strong absorption peak alone in the vicinity of 316 nm at pH<7.96. While pH>7.96 in the system, a new absorption band can be observed around 400 nm which is probably a charge transfer band, and its peak position is shifted toward longer wavelength, the absorption intensity is increased gradually with increasing pH value. The peak position of **2** around 400 nm is shifted appreciably toward shorter wavelength when a transition metal ion addition to **2**. Thus the formation of the complex is verified at a range of pH values (for example Ni²⁺, 5.6<pH<12.72). The stability constants of the complexes obtained shows that **2** selectively binds Mn²⁺ over other transition metals. The ligand also forms more stable complexes with Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ than with Cd²⁺ and Hg²⁺.

Key words: tetranitrophenols-armed aza-18-crown-6; synthesis; transition metal ion; ultraviolet-visible spectrophotometry; complexation property

冠醚及其衍生物是超分子化学的第一代主体化合物,由光谱活性基团修饰的臂式冠醚不仅通过

其母环空穴接受客体离子,而且其拥有供电子原子的边臂在配位过程中可以诱导出三维空间,边臂基

收稿日期:2007-11-19。收修改稿日期:2008-02-18。

内蒙古自然科学基金(No.200508010212,200607010207)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhangq@imnu.edu.cn

第一作者:张 强,男,49岁,副教授;研究方向:大环化学和超分子化学。

团附加的键合尺寸能够扩展对金属离子的配位能力和配位选择性^[1,2]。不仅如此,光谱活性基团同时也是一种化学传感器,在参与客体配合反应中能够灵敏地将主客体结合过程产生的各种变化转化成可观察的光信号,这是超分子化学研究的重要手段之一^[3-5]。作为边臂光敏基团的种类应该有许多,其中酚类边臂的大环衍生物应该是一类良好的光敏超分子主体。有研究表明^[6],边臂酚氧离子可以与金属离子配位,从而调制边臂光敏基团的吸收强度及峰位,并形成边臂与环上配位原子对金属离子的协同键合作用;酚类本身可以通过改变苯环上的取代基团而得到多种衍生物,不同酚类衍生物修饰后的大环配体在配位性能上有较大差异,因此大环酚类衍生物的配位化学是极其丰富的^[7-9]。回顾和总结之前的研究工作可以看出,较多地集中于大环多胺酚类衍生物的合成和性能上,而对于氮杂冠醚酚类衍生物的报道较少。本文合成了四氮杂 18-冠-6 侧臂四取代硝基酚衍生物(**2**),通过元素分析和核磁共振氢谱对其结构进行了表征,并采用紫外可见光谱法研究了 H₂O-DMSO (V/V=1/4) 混合溶剂中冠醚 **2** 与 H⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 和 Hg²⁺ 离子相互作用的光谱响应及选择性配位性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Hitachi 公司 U-2800 紫外可见分光光度计; Perkin-Elmer 2400CHN 元素分析仪; Varian Mercury VX300 核磁共振仪; Φ-71 型 pH 计 (Beckman 公司产, 配 39841 型复合电极)。

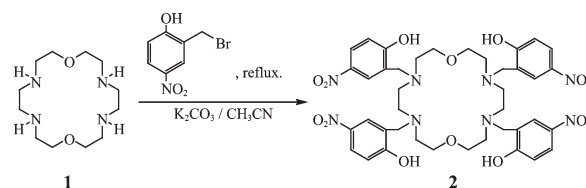
一缩二乙二醇(A.R.)、氯化亚砷(A.R.)、乙二胺(A.R.)、对甲苯磺酰氯(C.P.)和乙醇胺(A.R.)均为国药集团化学试剂有限公司产品; 2-羟基-5-硝基苄基溴由瑞士 Sigma-Aldrich 公司生产(纯度大于 97%, m.p. 144~149 °C); 过渡金属氯化物均为市售分析纯试剂, 用 EDTA 标定后使用; 实验中的其他试剂均为分析纯产品, 部分溶剂在使用时作去水处理。

1.2 4,7,13,16-四(2-羟基-5-硝基苄基)-1,10-二氧-4,7,13,16-四氮杂 18-冠-6 (**2**) 的合成

1,10-二氧-4,7,13,16-四氮杂 18-冠-6 (**1**) 按文献^[10]方法制备和表征。

在 100 mL 三颈烧瓶中分别加入 2 mmol 化合物 **1**、8.3 mmol 磨细烘干的无水碳酸钾及 30 mL 无水乙腈, 加热搅拌回流 2 h; 然后逐滴加入含有 8.2

mmol 2-羟基-5-硝基苄基溴的 20 mL 无水乙腈溶液, 继续回流 8 h。冷却至室温后, 抽滤, 并用少量乙腈洗涤固体, 将固体物转入小烧杯中加入蒸馏水在搅拌下充分洗涤, 而后抽滤, 并用丙酮洗涤数次, 干燥后呈黄色固体产物。用二甲基亚砷重结晶, 得到 1.05 g 黄色结晶物 **2**。产率为 61%, m.p. 240~242 °C。合成反应的反应式见 Scheme 1。



Scheme 1

1.3 光谱测定

鉴于合成配体 **2** 不溶于水和多种有机溶剂的性质, 实验中采用体积比为 1:4 的水和二甲基亚砷作为混合溶剂, 光谱测定在混合溶剂下乙醇胺-盐酸的缓冲体系(0.04 mol·L⁻¹)中进行。

1.3.1 冠醚 **2** 及过渡金属-冠醚 **2** 体系在不同 pH 值下的光谱测定

用 5 mL 容量瓶配制一系列 pH 值不同而冠醚和金属盐浓度保持不变且离子强度相等 (用乙醇胺和盐酸或四丁基氢氧化铵来调制) 的待测溶液, 即把一种含被考察组分和离子强度剂的碱性溶液, 分微量逐次加入到另一种与其除酸度不同而组分及浓度均相同的酸性溶液中, 以实现被测系列 pH 值由小到大的逐点变化。吸收光谱和 pH 值的测定在被测样品经微波震荡充分混合且达到平衡后进行, 平衡时间大于 12 h; 维持测试样温度在 25 °C, 对于冠醚体系用混合溶剂的缓冲溶液作参比, 对过渡金属-冠醚体系用含有同浓度金属盐的混合溶剂缓冲溶液作参比, 控制样品系列的 pH 值约在 2.0~16.0 之间变化。

1.3.2 过渡金属-冠醚配合物稳定常数的光谱测定

根据 1.3.1 中的测定结果, 选择一恰当 pH 值的光谱测定体系 (应尽量避免光谱吸收突跃区以及过渡金属盐水解的 pH 值区域), 采用混合溶剂乙醇胺-盐酸缓冲溶液作介质, 用 5 mL 容量瓶配制系列溶液, 系列中将保持光活性物质冠醚 **2** 的浓度不变, 使金属盐的浓度逐渐增大, 实验中采用 $c_{\text{盐}}/c_{\text{冠醚}}$ 约 0~100 的变化系列, 充分震荡达到平衡后 (约放置 20 h) 进行光谱测定, 用除不加冠醚外其他都相同的相

应纯盐混合溶剂缓冲溶液系列作参比(要求与测试系列同时配制),以消除金属离子在所测波长范围内可能的吸收干扰。利用差光法及曲线拟合计算冠醚主体与过渡金属离子客体键合的稳定常数 K_s 和 Gibbs 自由能变化^[11,12]。

2 结果与讨论

2.1 冠醚 2 的核磁共振和元素分析

产物 2 的结构用 ^1H NMR 和元素分析表征。 ^1H NMR(300 MHz, DMSO), δ : 2.730~2.855(q, 16H, N-CH₂), 3.775(t, 8H, O-CH₂), 3.548(s, 8H, N-CH₂-Ar), 6.794~6.824(d, $J=9.0$ Hz, 4H, 3-Ar-H), 7.957~7.996(dd, $J=9.0$ Hz, $J=2.7$ Hz, 4H, 4-Ar-H), 8.088~8.097(d, $J=2.7$ Hz, 4H, 6-Ar-H)。元素分析实测值(%), C₄₀H₄₈N₈O₁₄ 计算值): C 55.51(55.55), H 5.58(5.59), N 13.15(12.96)。

2.2 pH 值对冠醚 2 及其过渡金属配合物吸收光谱的影响

由于冠醚 2 的 UV-Vis 光谱受所在体系 pH 值的强烈影响,并且在本实验使用的 H₂O-DMSO 混合溶剂中,始终共存而且同为 Lewis 酸的质子和过渡金属离子会竞争地键合冠醚配体,因而采用光谱法研究过渡金属与冠醚 2 的配位性能,必须要考虑质子的影响。通过考察不同 pH 值下冠醚 2 及金属冠醚配合物的 UV-Vis 光谱行为,可以掌握质子对冠醚及其金属配合物光谱特征的影响规律、质子与冠醚的键合稳定性及质子对配合物稳定性的影响情况,同时可以确定研究金属冠醚配位性能最适合的 pH 值环境。

图 1 给出了在混合溶剂的乙醇胺溶液中冠醚 2 在 pH 值由小到大变化时的系列吸收光谱(取其中的 13 条谱线),光谱吸收峰位随 pH 值的变化情况在图 2 中给出。从系列光谱的变化可以看出,随着体系 pH 值从 2.38 逐渐增大到 15.72 的过程中,在 pH 值较小的区域(2.38~7.96)冠醚 2 只在 316 nm 左右有吸收峰;当 pH 值增大到 7.96 时,所测溶液由无色变为浅黄色,在 316 nm 左右的吸收峰红移到约 334 nm,并且在 pH 值继续增大时此峰位基本不发生移动,同时在 397.5 nm 处产生了新的吸收峰,随着体系的 pH 值逐渐增大,溶液变为亮黄色,397.5 nm 处的吸收峰也逐渐红移,最终移到 421.5 nm,而且其吸收强度也在逐渐增大。

从冠醚 2 的分子结构可以看出,其光谱活性来源于侧臂硝基酚的共轭结构,而影响其吸收光谱特

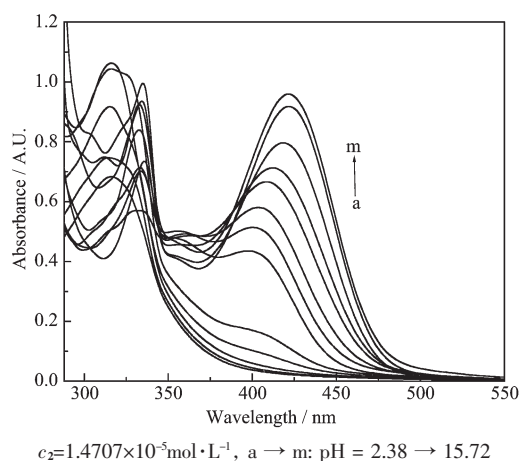


图 1 25 °C 下在混合溶剂中冠醚 2 随体系 pH 值变化的紫外可见光谱

Fig.1 UV-Vis spectra of crown ether 2 as a function of pH value in H₂O-DMSO at 25 °C

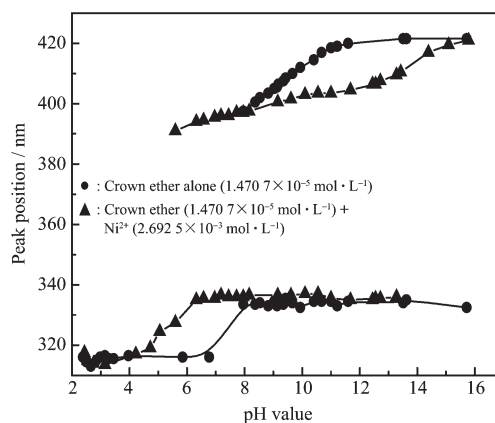


图 2 冠醚 2 及其镍配合物在不同 pH 值下的吸收光谱峰位

Fig.2 Peak position of 2 and its nickel complex at various pH values

征的原因是体系中其他组分对冠醚边臂酚羟基存在状态的改变;当混合溶剂体系的 pH 值小于 7.96 时,边臂酚羟基的去质子化很弱,主要以羟基状态存在,在 316 nm 左右的吸收峰是硝基苯酚的共轭 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收;当体系的 pH 值大于 7.96 时,酚羟基的去质子化显著增大,建立起去质子平衡,当 pH 值增大到 10.80 时,酚羟基的去质子化基本完成(这也可以从溶液的颜色变化粗略地观察到),游离的酚氧负离子能够将其未共用电子对与苯环形成 $p-\pi$ 共轭结构,扩大了离域范围,降低了体系的能量,导致能级间隔变小;另外,酚氧负离子的给电子作用和硝基的吸电子作用协同贡献于分子内 π 电子的永久性电荷转移吸收,大大地增加了电子的流动

性, 这些都导致冠醚 **2** 的吸收峰发生较大红移, 以致在 397.5~421.5 nm 之间产生新的吸收峰, 并且强度在增大。

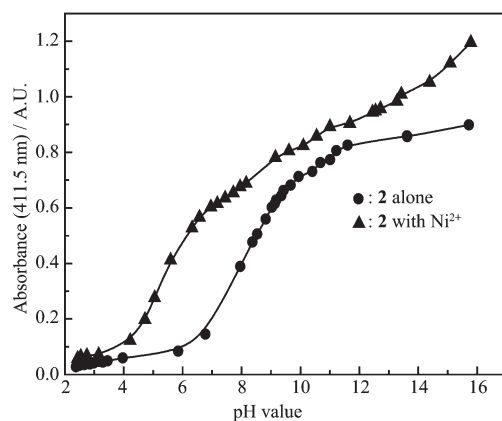
由图 2 可以看到, 纯冠醚体系在从酸性到碱性的全程变化期间, 334 nm 左右的吸收峰始终没有消失, 这和不加乙醇胺时混合溶剂中冠醚 **2** 随 pH 值变化的光谱吸收系列图有所差别; 实验表明, 当系列溶液中不加缓冲剂乙醇胺时, 在 pH 值增大到约 9.50 时, 此处的吸收峰就会消失, 这一现象说明, 缓冲剂乙醇胺对冠醚 **2** 边臂酚羟基有一定的作用, 但这种作用对冠醚 **2** 在 400 nm 左右的吸收峰基本没有影响。

为了比较 pH 值变化时冠醚 **2** 与其过渡金属配合物在吸收峰位变化上的差别, 将冠醚金属配合物的吸收峰位随 pH 值变化一同作于图 2(图中仅给出 Ni^{2+} -**2** 体系)。图中显示, 当 pH 值小于约 4.7 时, Ni^{2+} 和冠醚 **2** 共存与冠醚 **2** 单独存在时有几乎相同的吸收峰位, 说明在高酸度条件下, 由于冠环氮位及酚氧原子的吸氢作用, Ni^{2+} 离子与冠醚 **2** 基本没有形成配合物; 在 pH 值大于 4.7 时, Ni^{2+} 与冠醚 **2** 的酚羟基有了明显的作用, 体现在 316 nm 处的吸收峰迅速红移, 显示了与纯冠醚在吸收峰位上的差别。在 pH 值大于 5.6 时, 溶液变为黄色, 同时在 391 nm 处产生新的吸收峰, 说明在混合溶剂中 Ni^{2+} 的冠醚配合物已有一定的份额。图 2 两种体系在 400 nm 以上峰位的差别进一步证实, 除冠醚母环与 Ni^{2+} 离子进行配位外, 冠醚边臂酚氧原子也确实参与了对 Ni^{2+} 离子的螯合, 由于酚氧原子参与 Ni^{2+} 离子的配位作用, 使其给电子能力减弱, 减小了共轭系统的 π 电子流动性, 影响了分子内电荷转移吸收, 从而导致在相同的条件下, 配合物体系较纯冠醚体系在吸收峰位上发生紫移。所讨论的其他几个过渡金属离子在峰位移动上有相似的情形。

根据纯冠醚 **2** 体系(图 1)和过渡金属-**2** 配合体系在不同 pH 值条件下的 2 个吸收光谱系列图, 将指定波长 411.5 nm 处相应的吸收值对各 pH 值的变化作图, 得到图 3(图中也仅给出 **2** 及 Ni^{2+} -**2** 体系)。

按照文献方法^[6], 从图 3 两个体系的吸收值数据可获得在水-二甲基亚砜(V/V=1:4)溶剂中 **2** 边臂酚羟基的去质子化常数 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值约为 8.4, 当冠醚体系中有 Ni^{2+} 存在时其酚羟基的表观去质子化常数 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值约为 5.6。在本文研究的其他过渡金属离子存在下其冠醚酚羟基的表观去质子化常数 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值均

小于 8.4。这种由于过渡金属离子的存在使冠醚边臂酚羟基在 $\text{p}K_{\text{a}}$ 上的变化可被归因于金属离子与酚氧原子的配位作用, 此作用增强了酚质子的酸性。由此也说明, 冠醚 **2** 与 Ni^{2+} 的螯合物应形成在 pH 值高于 5.6 的体系中。不仅如此, 从图 3 还可看出, 由于金属离子对冠醚边臂酚氧原子的键合作用, 对于具有相同 pH 值和冠醚浓度的溶液, 当有 Ni^{2+} 离子存在时其 411.5 nm 处的吸收强度比纯冠醚有明显增大。所研究的 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子有相似的情形, 而 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子有所不同, 当 pH 值在大约 8.0~12.0 范围内, 其配合物体系较纯冠醚体系在 400 nm 以上对应的吸收强度是减小的。



$$c_2 = 1.470 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{NiCl}_2} = 2.692 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

图 3 冠醚 **2** 及其镍配合物在不同 pH 值下 411.5 nm 处的光谱吸收值

Fig.3 Absorbance of **2** and its Ni^{2+} complex at various pH values

2.3 冠醚 **2** 与过渡金属离子的配位性能

用 UV-Vis 光谱法研究主体冠醚化合物 **2** 对 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子的配位性能, 根据各配合物体系在不同 pH 值下某吸收峰波长处的吸收突跃情况(如图 3), 确定光谱测定所用缓冲体系的 pH 值(比如图 3, Ni^{2+} -**2** 体系使用 $\text{pH} = 10.50 \pm 0.02$ 的混合溶剂缓冲溶液, 在此条件下 NiCl_2 未发生任何沉淀)。利用差光法及曲线拟合程序计算冠醚主体与金属离子客体键合的稳定常数 K_s (见图 4 的拟合曲线)。其 1:1 配合物的计算机拟合结果列于表 1。

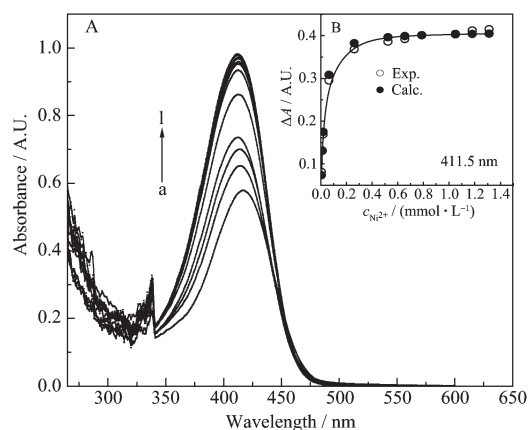
从表 1 数据可以看出, 光敏冠醚 **2** 与所研究的几种过渡金属离子都能形成比较稳定的配合物, 但是, 除 Mn^{2+} 离子外, 对其他过渡金属离子没有明显的选择性; 冠醚 **2** 与 2 个典型的软酸离子 Cd^{2+} 和

表 1 在水/二甲基亚砷混合溶剂中冠醚 **2** 与过渡金属离子 1:1 配合物的稳定常数($\lg K_s$)和相关系数(R)^aTable 1 Stability constants ($\lg K_s$) and correlation coefficients (R) for 1:1 complexes of **2** with transition metal ions in H₂O-DMSO^a

Metal ion	Ionic radius / nm	K_s	$\lg K_s$	$-\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta \epsilon$	R	pH value
Mn ²⁺	0.080	1 751 500	6.24	35.64	5 450	0.98	10.51
Co ²⁺	0.072	36 660	4.56	26.05	8 360	0.97	10.48
Ni ²⁺	0.069	55 330	4.74	27.07	27 890	0.99	10.50
Cu ²⁺	0.057	56 234	4.75	27.10	-21 480	0.99	10.48
Zn ²⁺	0.074	62 410	4.80	27.37	-15 350	0.99	10.47
Cd ²⁺	0.097	26 470	4.42	25.24	16 280	0.99	10.49
Hg ²⁺	0.11	16 110	4.21	24.01	11 750	0.99	10.48

^a25 °C, 0.04 mol·L⁻¹ ethanolamine/HCl buffer solution.

Hg²⁺的配位稳定常数相对较小。



$c_{\text{NiCl}_2} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, a $\rightarrow$ i: 0, 0.006 563, 0.013 12, 0.019 69, 0.065 63, 0.262 5, 0.525 0, 0.656 3, 0.787 5, 1.050 1, 1.181 3, 1.312 6

图 4 (A) 在乙醇胺缓冲溶液(pH=10.50)中伴随 Ni²⁺ 离子浓度增大时冠醚 **2**($1.470\ 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外可见光谱系列(25 °C);(B) 冠醚 **2** 与 Ni²⁺配位的最小二乘法曲线拟合分析

Fig.4 (A) UV-Vis spectra of **2** ($1.470\ 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in ethanolamine buffer solution (pH=10.50) with increasing amounts of Ni²⁺ (25 °C); (B) Least-squares curve-fitting analyses for the complex of **2** with Ni²⁺

由图 4 可见,当冠醚体系中加入金属离子并且在其浓度由小到大变化时,冠醚 **2** 在 400 nm 以上的吸收峰强度和峰位都发生了规律性的变化,这说明金属离子已进入了冠醚环空穴中,并且与冠醚边臂的酚氧原子进行了键合;正是由于金属离子与生色基团之间的这种作用,使得能够采用光谱法测定其配位行为。根据软硬酸碱理论,冠醚 **2** 环上的 4 个氮原子对于所研究的过渡金属离子(大部分属软酸离子)应该有显著的亲合力,加上边臂酚氧原子的

螯合,过渡金属离子与冠醚 **2** 应该有较大的键合稳定常数,但本实验测定的稳定常数值都相对较小,这可能与冠醚 **2** 形成分子内氢键有关。根据文献报道^[13],含有酚类边臂的氮杂冠醚可以形成边臂酚羟基与环氮原子间的分子内 O—H $\cdots$ N 氢键,氢键的形成可以使此类冠醚的活性显著降低,导致与金属离子的配位能力减弱。

与其他几个金属离子不同的是,Mn²⁺离子基本属于硬酸离子,相比之下,边臂酚氧原子与其应该有最强的亲合力;Mn²⁺离子虽然与冠环上的氮原子作用相对较弱,但由于与冠醚环在大小上较为匹配,冠醚 **2** 的母环半径约为 0.14 nm^[14],除 Cd²⁺和 Hg²⁺离子外,Mn²⁺离子的半径与其最接近,因而 Mn²⁺与冠醚 **2** 的配合物稳定性最高,由此也显示了冠醚边臂基团在其离子选择性上的贡献。Cd²⁺和 Hg²⁺是典型的软酸离子,与边臂酚氧离子的亲合力较小,根据文献中的测定结果^[13],此类冠醚部分边臂不参与金属离子螯合的情况也是常见的,Cd²⁺和 Hg²⁺离子与冠醚 **2** 配位时边臂可能仅有部分参加螯合,这是其配合物稳定性较小的原因。

Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺和 Zn²⁺的冠醚 **2** 配合物有相近的稳定常数值,它们基本属于软酸离子,各离子与冠环的键合强弱主要由离子和环氮原子之间的亲合力大小决定,众多的实验表明,氮原子与 Cu²⁺和 Zn²⁺的作用力较强,与 Co²⁺的作用相对弱一些,本文的实验测定结果与此基本一致。冠醚边臂与这几种离子的键合强弱差距不大,但应该比与 Cd²⁺和 Hg²⁺的亲合力要强些。总之,金属离子与冠醚 **2** 形成配合物的稳定性大小受冠环和边臂协同键合作用强弱的影响,边臂的键合强弱会更更多地体现在配合物的光谱上。

3 结 论

紫外可见光谱法测定合成主体四硝基酚臂式氮杂 18-冠-6 与客体离子 H^+ 及过渡金属键合性能的结果表明, 体系中氢离子浓度强烈地影响着冠醚配体的光谱特征, 在酸性条件下冠醚主要表现为 316 nm 左右的吸收, 在碱性环境中主要以 400 nm 左右的吸收为主。过渡金属离子与冠醚母环及边臂均有较强的键合作用, 这种作用的结果使冠醚在吸收峰位上产生较大的紫移, 在强度上也发生了显著的改变。冠醚对 Mn^{2+} 离子有较明显的选择性, 与其他几种过渡金属的键合稳定性相差不大。

参考文献:

- [1] Gokel G W, Leevy W M, Weber M E. *Chem. Rev.*, **2004**, **104** (5):2723~2750
- [2] LIU Yu(刘 育), YOU Chang-Cheng(尤长城), ZHANG Heng-Yi(张衡益). *Supramolecular Chemistry-Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Receptors*(超分子化学合成受体的分子识别与组装). Tianjin: Nankai University Press, **2001**. 6~165
- [3] Bricks J L, Kovalchuk A, Trieflinger C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(39):13522~13529
- [4] Habata Y, Saeki T, Akabori S, et al. *Chem. Commun.*, **2000**, **13**:1469~1470
- [5] Wu K C, Ahmed M O, Chen C Y, et al. *Chem. Commun.*, **2003**, **7**:890~891
- [6] Prodi L, Bolletta F, Montalti M, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, **39**:5451~5454
- [7] Su N, Bradshaw J S, Zhang X X, et al. *J. Org. Chem.*, **1999**, **64**(11):3825~3829
- [8] Li M, Bonnet D, Bill E, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:3444~3456
- [9] Kimura S, Bill E, Weyhermüller T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:6025~6039
- [10] ZHANG Qiang(张 强), LI Li(李 莉), LIU Yu(刘 育). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(5):514~517
- [11] Liu Y, Han J R, Zhang H Y, et al. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2005**, **51**:191~198
- [12] ZHANG Qiang(张 强), LIU Yu(刘 育). *Chemical Journal of Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, **25**(3):458~461
- [13] Bordunov A V, Bradshaw J S, Zhang X X, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(25):7229~7240
- [14] Luboch E, Cygan A, Biernat J F. *Inorganica Chimica Acta*, **1983**, **68**:201~204