

香豆素衍生物对 Cd (II) 配位作用的电化学研究^{*}

宋化灿, 宋继国, 杨绮琴, 陈义文, 许遵乐

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 研究发现香豆素衍生物通过内酯键或其它配位基团与 Cd (II) 配位。4-甲基-7-羟基香豆素与 Cd (II) 的配位作用比 3-氨基香豆素强。

关键词: 香豆素衍生物; DMSO; Cd (II); 循环伏安法

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 05-0054-03

自从 1967 年 Pederson 合成冠醚以来, 人们合成了很多类型的冠醚, 套索冠醚就是其中的一种。随着水源受污染日益严重, 监测水资源中有害重金属离子的新方法不断的被开发。套索冠醚分子中兼有发色基团和配位部分, 同特定离子作用后会引出发色团光谱性质的变化, 因而可以用作金属离子的化学传感器。已经有文献 [1-5] 报道了套索冠醚对金属离子具有更高的配位性和选择性。镉的化合物会给人及环境带来危害与污染, 20 世纪 50-60 年代日本富山县爆发了震惊世界的镉中毒事件(疼痛病)。因此, 防治工业镉污染是化学工作者迫切的任务。

如果套索冠醚侧链的发色基团与金属离子配位后金属离子极化能力不强或发色团上发生配位的杂原子可极化性不好, 则对发色基团的大 π 共轭体系影响不大, UV 研究结果表明它们配位不强。香豆素本身是一种很好的发色团, 在其分子上引入不同的给电子基团, 又会使其发色效果增强, 可以作为套索冠醚的侧链。因此用循环伏安法研究了 Cd (II) 与香豆素的配位作用, 对合成具有更高配位性能的套索冠醚有十分重要的价值。

1 实验

溶剂 DMSO (AR) 先用 0.4 nm 分子筛浸泡 2 d, 然后减压蒸馏, 收取中间馏分, 放于暗处保存。无水 Cd (OTs)₂ 参考文献 [6] 方法制备。制备提纯支持电解质 (n-Bu)₄NClO₄ (TBAP)^[7]。自行合成 4-甲基-7-羟基香豆素和 3-氨基香豆素。

研究电极为 Pt ($w=99.9\%$) 线, 辅助电极为 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。往电解液

通入经过纯化的氩气以除去溶液中的氧, 在氩气氛下进行电化学测量。使用 HDV-7C 恒电位仪、3086 X-Y 函数记录仪、HD-1A 型低频-超低频信号发生器测量循环伏安图。

2 结果与讨论

2.1 Cd (II) 与香豆素的配位作用

Pt 电极为研究电极, 在 Cd (II) + TBAP + DMSO 以及含香豆素衍生物的循环伏安图如图 1 所示。由图 1 得到的峰电位的数值列于表 1, 从表 1 可以看出, 4-甲基-7-羟基香豆素和 3-氨基香豆素都使 Cd (II) 的 2 个阴极峰电位发生了负移, 但 4-甲基-7-羟基香豆素的 ΔE_{pc} 略大于 3-氨基香豆素。所以, 4-甲基-7-羟基香豆素和 3-氨基香豆素都与 Cd (II) 发生了配位作用, 使的 Cd (II) 的还原需要更高的能量。4-甲基-7-羟基香豆素的配位作用比 3-氨基香豆素要强, 认为主要是 7 位羟基的配位能力要比 3 位氨基强, 因为 3 位氨基上的孤对电子除了与香豆素环发生共轭外, 还与羰基相连, 共轭作用和羰基的吸电子作用使氨基的配位能力降低。

2.2 香豆素的循环伏安法研究

在未加入 Cd (II) 前, 作 4-甲基-7-羟基香豆素的循环伏安图, 如图 2 中虚线所示。负扫时在 $E_{pc} = -1.75$ V 处出现一个还原峰, 回扫时在 $E_{pa} = +0.35$ V 处出现一个氧化峰。将 7 位的羟基成醚后, 再作循环伏安图, 发现氧化峰消失, 所以此处应对应酚羟基 (7-羟基) 的氧化。加入 Cd (II) 后, 作循环伏安图, 如图 2 中实线所示, 氧化峰正移到 +0.80 V, 说明 7 位的羟基与 Cd (II) 有较强的配位作用。

* 收稿日期: 2002-06-06

基金项目: 广州市科委基金资助项目 (2001-J-015-01)

作者简介: 宋化灿 (1959 年生) 男, 副教授; E-mail: cedc19@zsu.edu.cn

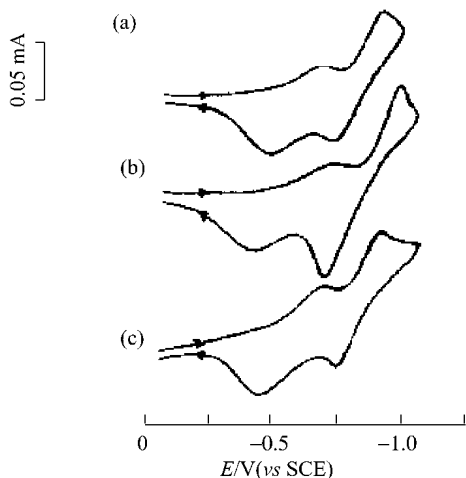


图 1 TBAP(0.05 mol/L) + DMSO 中加入 Cd(II) 及香豆素的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of Cd(II) and adding coumarin in TBAP (0.05 mol/L) + DMSO

扫描速度: 100 mV/ s, 温度: 301 K, 电极: Pt

- (a) 加入 0.004 4 mol/L 的 Cd(II)
- (b) (a) + 0.013 mol/L 4-甲基-7-羟基香豆素
- (c) (a) + 0.010 mol/L 3-氨基香豆素

表 1 在 TBAP + DMSO 中 Cd(II) 及其加入香豆素后的还原峰电位和氧化峰电位¹⁾

Tab 1 The reduction and oxidation peak potential of Cd(II) and adding coumarin in TBAP + DMSO

体系	还原峰电位/V		氧化峰电位/V	
	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pa1}	E_{pa2}
Cd(II)	-0.66	-0.92	-0.45	-0.73
Cd(II) + 3-氨基香豆素	-0.70	-0.94	-0.43	-0.75
Cd(II) + 4-甲基-7-羟基香豆素	-0.75	-1.0	-0.40	-0.70

1) 扫描速度为 100 mV/ s

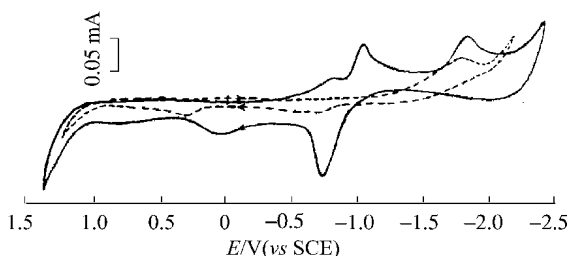


图 2 4-甲基-7-羟基香豆素 + TBAP(0.05 mol/L) + DMSO 的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms in

4-methyl-7-hydroxycoumarin + TBAP (0.05 mol/L) + DMSO

扫描速度: 100 mV/ s, 温度: 301 K, 电极: Pt

- 虚线为加入 0.013 mol/L 4-甲基-7-羟基香豆素
- 实线为在上述溶液中加入 0.005 4 mol/L Cd(II)

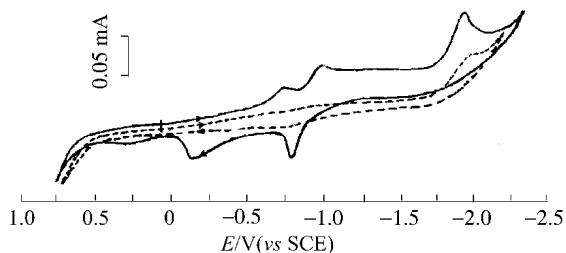


图 3 3-氨基香豆素 + TBAP(0.05 mol/L) + DMSO 中的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms in

3-aminocoumarin + TBAP(0.05 mol/L) + DMSO

扫描速度: 100 mV/ s, 温度: 301 K, 电极: Pt

虚线为加入 0.010 mol/L 3-氨基香豆素

实线为在上述溶液中加入 0.004 0 mol/L Cd(II)

在未加入 Cd (II) 前, 作 3 氨基香豆素的循环伏安图, 如图 3 中虚线所示。负扫时在 $E_{pc} = -1.95$ V 处出现一个还原峰, 回扫时没有出现氧化峰。实线为加入 Cd (II) 后的循环伏安图。

比较图 2 和图 3, 由图 2 可知, 加入 Cd (II) 后, 4-甲基-7-羟基香豆素的还原峰电位负移约 40 mV, 说明内酯键与 Cd 发生了配位; 由图 3 可知, 加入 Cd (II) 后, 3 氨基香豆素的还原峰电位正移约 50 mV。它们还原峰电位的差别是因为氨基的给电子作用大于甲基, 所以 3 氨基香豆素的还原需要更高的能量。

加入 Cd 后, 3 氨基香豆素的还原峰电位发生正移, 是因为镉与氨基发生了配位, 降低了氨基的给电子作用, 所以变得容易被还原。回扫时, 4-甲基-7-羟基香豆素的氧化峰正移较大, 约为 450 mV, 说明 4-甲基-7-羟基香豆素的配位作用大于 3 氨基香豆素, 主要是 7 位羟基的配位造成的。

3 结 论

(1) 香豆素通过分子中的内酯键与 Cd (II) 发生配位, 如果香豆素分子上连有其它可以配位的原子或基团, 也可以与 Cd (II) 发生配位;

(2) 4-甲基-7-羟基香豆素对 Cd (II) 的配位作用比 3 氨基香豆素强, 这是因为 4-甲基-7-羟基香豆素分子上的 OH 与 Cd (II) 发生了配位, 而 NH₂ 由于共轭作用和 C=O 的吸电子作用, 使其配位能力减弱。

参考文献:

- [1] PRODI L, BARGOSSO C, MONTALTI M, et al. An effective fluorescent chemosensor for mercury ions[J] . J Am Chem Soc, 2000, 122: 6769.
- [2] RURACK K, KOLLMANNBERGER M, RESCH-GENGER U, et al. A selective and sensitive fluorionophore for Hg^{2+} , Ag^+ , and Cu^{2+} with virtually decoupled fluorophore and receptor units[J] . J Am Chem Soc, 2000, 122: 968.
- [3] XUE G P, BRADSHAW J S, SONG H C, et al. A convenient synthesis and preliminary photophysical study of novel fluorionophore; macrocyclic polyamines containing two dansyl-lamidoethyl side arms[J] . Tetrahedron, 2001, 57: 87.
- [4] BRADSHAW J S, SONG H C, XUE G P, et al. Synthesis of diazadi(and tri) thiacycrown ethers containing two 5-substituent (or 2-methyl) -8-hydroxyquinoline side arms[J] . Supramol Chem, 2001, 13: 499.
- [5] SONG H C, CHEN Y W, SONG J G, et al. New diazadi(and tri) thia-21-crown-7 ethers containing 8-hydroxyquinoline side arms[J] . J Heterocyclic Chem, 2001, 38: 1369.
- [6] 刘鹏. 非水体系电沉积稀土-铁族合金薄膜的研究[D] . 广州: 中山大学, 1998.
- [7] HOUSE H O, FENG E, PEET N P. A comparison of various tetraalkylammonium salt as supporting electrolytes in organic electrochemical reaction[J] . J Org Chem, 1971, 36: 2371.

The Electrochemical Behavior Study on the Complexation of Coumarin Derivatives with Cadmium(II) in DMSO

SONG Hua can, SONG Ji guo, YANG Qi qin, CHEN Yi wen, XU Zun le

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Coumarin complexed with cadmium(II) through its lactone bond and other complexation group(or atom) is studied. It is found that 4-methyl-7-hydroxycoumarin has stronger complexation than 3-aminocoumarin.

Key words: coumarin derivatives; DMSO; cadmium(II); cyclic voltammetry