

钛与 3,5-DBSAF 反应的荧光动力学及配合物结构*

朱必学 史鸿运

林智信 蔡汝秀

(贵州大学化学系, 贵阳 550025) (武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词: 配位反应, 荧光动力学, 机理, 钛, 3,5-二溴水杨基荧光酮

目前, 国内外学者正致力于新荧光试剂的合成与研究. 荧光分析法高灵敏度、高选择性的优势正不断地展示出来, 有关该方法在动力学研究中的应用也有着越来越重要的意义. 取代荧光酮是八十年代才被引入荧光分析的一类新型试剂. 迄今, 该类试剂在分析化学中已得到广泛的应用, 但关于该类试剂的反应动力学研究却尚无报导. 3,5-二溴水杨基荧光酮(以下简称 3,5-DBSAF, 并表示为 H_4R) 是一新合成的荧光试剂. 黄厚评等^[1,2] 已用该试剂实现了对微量钛(IV)和铁(III)的荧光动力学测定. 本文借助于反应体系的荧光性质, 进一步跟踪考查了 Ti(IV)与 3,5-DBSAF 配位反应的动力学行为.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

RF-540 荧光光度计(日本岛津), TB-85 恒温水槽(日本岛津), 930 型荧光光度计(上海第三分析仪器厂), 停流-荧光动力学分析仪^[3]; 准确称取 0.1668 克光谱纯的二氧化钛于小烧杯中, 加入 15 毫升浓硫酸及 10 克硫酸铵加热溶解, 配成 $2.10 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (IV) 的储备液; 用提纯后的 3,5-DBSAF(其有效成份大于 98%) 配成 $2.02 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇溶液; HCl ~ KCl 缓冲溶液 ($\text{pH} \approx 2$).

1.2 动力学测量方法

$F \sim t$ 曲线的测定: 取 2mL $2.02 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3,5-DBSAF 的乙醇溶液, 加 5mL HCl ~ KCl ($\text{pH} \approx 2$) 缓冲溶液, 以水稀释至 10mL; 另取 10mL $2.10 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ti(IV) 试液, 在 $298 \pm 0.1 \text{K}$ 下, 用蠕动泵将两种溶液以相同流速 ($3 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 由两路推进, 混合后进入检测器, 选用激发波长为 470nm, 荧光波长为 510nm 的两块滤光片, 用记录仪自动记录荧光强度随时间变化的 $F \sim t$ 曲线.

2 结果与讨论

2.1 激发光谱与发射光谱

1996-11-06 收到初稿, 1997-03-05 收到修改稿. 联系人: 史鸿运. * 国家自然科学基金资助项目

由图 1 可知配合物的激发波长为 502.4nm, 荧光波长为 524.6nm, 经 930 型荧光光度计上作滤光片最佳选择为 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=470nm/510nm$.

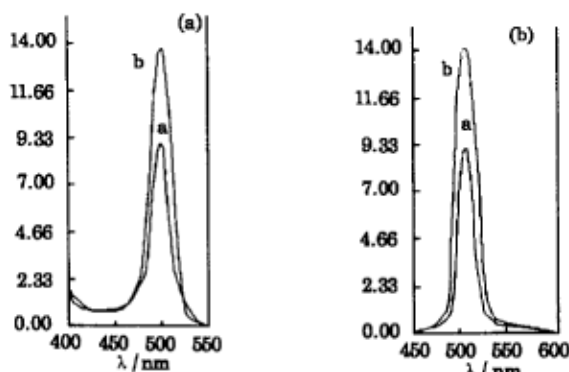


图 1 激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig.1 Excitation spectra (a) and emission spectra (b)

a) 3,5-DBSAF, b) Ti-3,5-DBSAF

2.2 钛与 3,5-DBSAF 形成配合物的荧光强度 F 与浓度 c 的关系

对于荧光物质的稀溶液, 在一定频率和一定强度的激发光照射下, 溶液产生的荧光强度 F 与该荧光物质的浓度 c 成正比^[4]. 实验结果表明, Ti(IV) 的浓度在 $0 \sim 2.73 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与 3,5-DBSAF 所形成配合物的荧光强度 F 与其浓度 c 具有严格的线性关系 (如图 2).

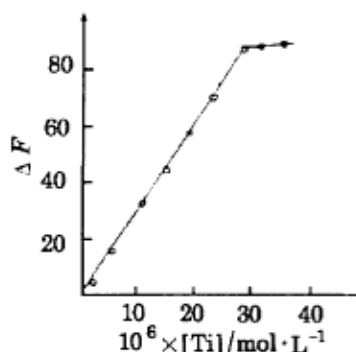


图 2 荧光强度 F 与 Ti(IV) 浓度的线性范围

Fig.2 The linear range of fluorescence intensity and concentration of Ti(IV)

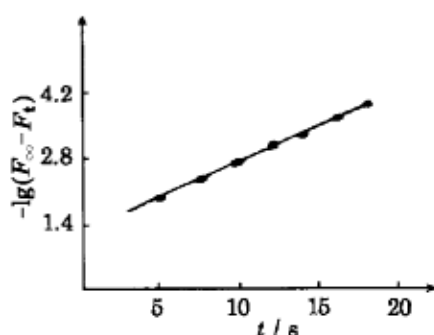


图 3 $-\lg(F_{\infty}-F_t)$ 对 t 的关系曲线

Fig.3 Plots of $-\lg(F_{\infty}-F_t)$ vs t HCl-KCl (pH \approx 2) buffer solution
[Ti(IV)]= $2.10 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
[H₄R]= $2.02 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 反应级数的确定

在酸性介质中, Ti(IV) 与 3,5-DBSAF 配位反应的经验速率方程可以表示为

$$R = k \cdot [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m^{4+}]^\alpha \cdot [\text{H}_4\text{R}]^\beta \cdot [\text{H}_3^+\text{O}]^\gamma$$

当 $[\text{H}_4\text{R}] \gg [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m^{4+}]$, $[\text{H}_3^+\text{O}] \gg [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m^{4+}]$ 时,

$$R = k' \cdot [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m^{4+}]^\alpha$$

$$k' = k \cdot [H_4R]^\beta \cdot [H_3^+O]^\gamma$$

两边取对数, 得

$$\lg k' = \lg k + \beta \lg [H_4R] + \gamma \lg [H_3^+O] \quad (1)$$

2.3.1 Ti(IV) 的反应级数

用尝试法确定 Ti(IV) 的级数, 设 $\alpha=1$, 根据一级反应的特征应有 $-\lg(F_\infty - F_t) = kt + c$. 其中 F_∞ 为反应终了时的荧光强度, F_t 为任意时间时的荧光强度. 按前述动力学实验方法进行实验, 结果表明以 $-\lg(F_\infty - F_t)$ 对 t 作图为一很好的直线 (如图 3). 重复实验三次, 线性相关系数 R 在 0.991 以上. 可以推断反应对 Ti(IV) 为一级.

2.3.2 3,5-二溴水杨基荧光酮的反应级数

在 $T=298 \pm 0.1K$, 固定浓度 $[Ti(H_2O)_m^{4+}] = 2.10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[H_3^+O] = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的条件下, 测得不同浓度 $[H_4R]$ 下的准一级速率常数 k' . 根据 (1) 式, 以 $\lg k'$ 对 $\lg [H_4R]$ 作图 (如图 4) 所获得的双对数线性关系的斜率即为 β . 用最小二乘法拟合该直线得斜率 $\beta=0.93$, 线性的相关系数为 0.996. 故可以认为反应对 H_4R 为一级.

2.3.3 氢离子的反应级数

在 $T=298 \pm 0.1K$, 固定浓度 $[Ti(H_2O)_m^{4+}] = 2.10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[H_4R] = 2.02 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的条件下, 测得不同浓度 $[H_3^+O]$ 下的准一级速率常数 k' . 根据 (1) 式, 以 $\lg k'$ 对 $\lg [H_3^+O]$ 作图 (如图 5) 所获得的双对数线性关系的斜率即为 γ . 用最小二乘法拟合该直线得斜率 $\gamma=1.19$, 相关系数为 0.991. 故可以认为反应对 H_3^+O 为 -1 级.

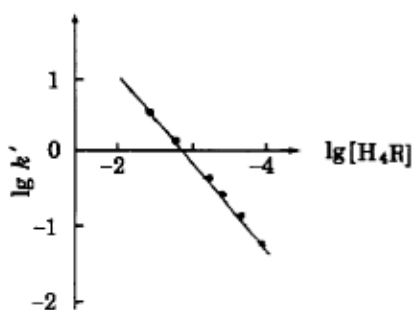


图 4 H_4R 的反应级数

Fig.4 Order of reaction for 3,5-DBSAF

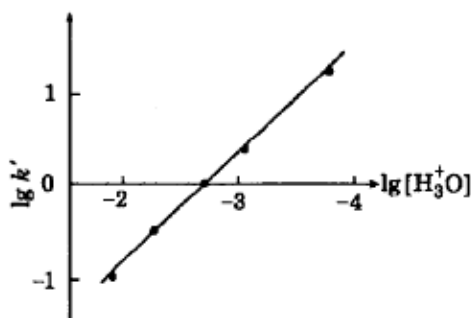
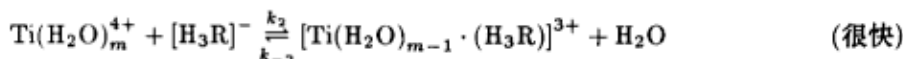


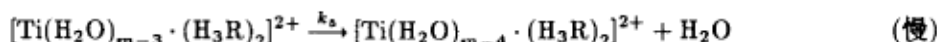
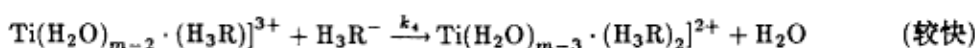
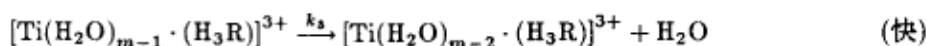
图 5 H_3^+O 的反应级数

Fig.5 Order of reaction for H_3^+O

2.4 反应机理和经验速率方程

综上所述, 配位反应对 $Ti(H_2O)_m^{4+}$ 为 1 级, 对 H_4R 为 1 级, 而对 H_3^+O 为 -1 级, 则总反应的经验速率方程为 $R = k \cdot [Ti(H_2O)_m^{4+}] \cdot [H_4R] \cdot [H_3^+O]^{-1}$; 通过对 3,5-DBSAF 在不同 pH 范围离解情形的研究, 考虑到空间位阻及电子效应, 参照 Eigen-Tamm 提出的水合阳离子生成配合物的基本机理^[5], 拟出如下可能的反应机理:





上述机理经稳态处理得出如下的速率方程：

$$R = k \cdot \frac{[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m^{4+}] \cdot [\text{H}_4\text{R}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

其中 $k = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ 。结果表明稳态处理所得的速率方程与实验获得的经验速率方程相吻合，证明所拟机理是合理的。

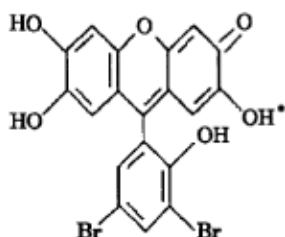


图 6 3,5-二溴水杨基荧光酮的结构
Fig.6 Structure of 3,5-DSBAF

2.5 配合物结构的探讨

从 3,5-DBSAF 的分子结构 (如图 6) 来看, 位于上方的左右两个苯环通过氧桥相联, 处于同一平面^[6]。我们用半经验 MNDO-PM3 方法计算来确定^[7] 3,5-二溴水杨基取代基与该三环平面的结合情况。首先, 在各个构型参数完全放开的条件下, 获得一个构型及其生成焓。然后, 在此构型的基础上, 固定一个二面角 (即 3,5-二溴水杨基取代基所处的环平面与上方三环平面的夹角), 并计算此二面角时的生成焓。再不断

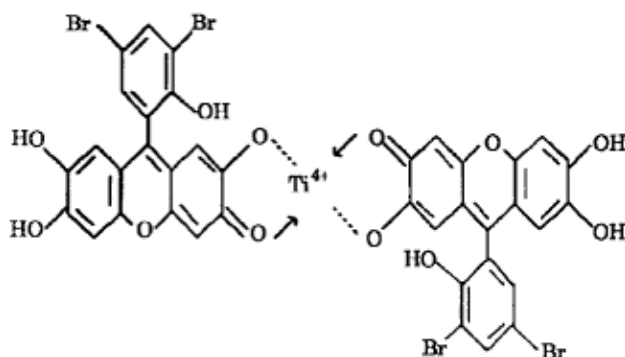


图 7 钛与 3,5-DBSAF 形成配合物的可能结构
Fig.7 Possible structure of complex

改变二面角的角度计算其生成焓。最后将这一系列计算所得的生成焓对相应的二面角作图, 从所作势能曲线示意图上可以看出, 当二面角为 90.38° 时, 生成焓具有最低值 $-532.57\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 为进一步确定该试剂离解氢的顺序, 在确定最优构型的基础上, 我们分别脱掉四个羟基中的一个氢, 求出相应脱氢后的生成焓。计算结果表明, 先脱掉“*”位上的氢生成焓 ($-752.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为最低, 故该位上的氢应优先脱去; 用中点法和对数作图法确定该试剂的各级离解常数分别为: $\text{p}K_{a1}=1.93$,

$pK_{a_2}=3.98$, $pK_{a_3}=5.58$, $pK_{a_4}=6.58$, $pK_{a_5}=9.97$. 可见, 在本实验的酸度范围内, 试剂主要以 H_4R 的形式存在, 且不会自动离解, 但从 π 电子流动性来考察, “*” 位的羟基氢具更大的流动性. 在 $Ti(H_2O)_6^{4+}$ 正电场的强烈进攻下发生一级离解而形成 H_3R^- , 快速与中心离子形成“外圈”配合物. 实验已测得 $Ti(IV)$ 与 3,5-DBSAF 配位反应的配位比为 1:2^[6]. 由此可以推测钛(IV)离子与 3,5-DBSAF 所生成的配合物具有图 7 所示的结构.

致谢: 作者衷心感谢张恩同志用 MNDO-PM3 方法为本文所作的计算工作.

参 考 文 献

- 1 黄厚评, 蔡汝秀, 高登云等. 高等学校化学学报, 1992, 13(12): 1513
- 2 黄厚评, 蔡汝秀, 曾云鹤等. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 47
- 3 杨 屹, 蔡汝秀, 黄厚评等. 分析化学, 1993, 21(3): 360
- 4 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓等. 荧光分析法(第二版), 北京: 科学出版社, 1990. p.25
- 5 Eigen M, Tamm K. Z. Electrochem., 1962, 60(93): 107
- 6 陈淑群, 王金英, 梅艳群等. 化学试剂, 1988, 10(1): 38
- 7 Stewart J J P. J. Comp. Chem., 1989, 10:209; 1989, 10:221
- 8 朱必学. 武汉大学化学系硕士学位论文, 1993, 7

The Studies on Fluorescence Kinetics and Possible Structure of Binary Complex —— Ti-3,5,-dibromosalicylfluorone System

Zhu Bixue Shi Hongyun

(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

Lin Zixin Cai Ruxiu

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The fluorescence kinetic characteristics of binary complex Ti-3,5-dibromosalicylfluorone (Ti-3,5-DBSAF) was studied by stopped-flow fluorescence kinetic method, the results show that its rate equation is $R=k \cdot [Ti^{4+}] \cdot [H_4R] \cdot [H_3^+O]^{-1}$, referring to Eigen-Tamm mechanism, the reasonable mechanism is derivated. The possible geometric structure of the binary complex was also discussed.

Keywords: Coordination reaction, Fluorescence kinetics, Mechanism, Titanium, 3,5-DBSAF