

5,11,17,23-四亚甲基对氨基苯羧酸间苯二酚杯[4]芳烃亚胺衍生物与锌(II)、镉(II)离子配位的DFT计算模型分析

茆俊杰, 王 晴, 陈美凤, 张千峰*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2025年11月7日; 录用日期: 2025年12月9日; 发布日期: 2025年12月19日

摘 要

本文比较两种羧酸功能化间苯二酚杯[4]芳烃衍生物——2,8,14,20-四丙基-5,11,17,23-四亚甲基N-苯乙酸间苯二酚杯[4]芳烃(化合物1)与2,8,14,20-四丙基-5,11,17,23-四亚甲基N-苯丁酸间苯二酚杯[4]芳烃(化合物2), 并综合运用密度泛函理论(DFT)计算与紫外-可见吸收光谱, 系统研究了其与重金属离子 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的配位行为。理论计算表明, 两种化合物均能以四配位模式与金属离子形成稳定的1:1配合物, 导致杯芳烃上缘空腔由开放结构转变为封闭结构。键长与电荷布居分析揭示了支链长度与金属离子种类对配位键的影响, 其中 Cd^{2+} 因离子半径更大, 其配位键(O-Cd)长于 Zn^{2+} 的配位键(O-Zn)。热力学计算证实配合物的形成是自发过程($\Delta G < 0$)。实验光谱中特征吸收峰的蓝移(347 nm \rightarrow 339 nm)及495 nm处旧峰的消失与433 nm处新峰的出现, 为配位作用提供了确凿的实验证据。本研究为开发新型杯芳烃基重金属离子受体提供了坚实的理论与实验依据。

关键词

间苯二酚杯[4]芳烃, 密度泛函理论, 重金属离子, 配位化学, 紫外光谱

DFT Calculation and Model Analysis of the Coordination between Zinc (II)/Cadmium (II) Ions and a 5,11,17,23-Tetramethylene-p-Aminobenzoic Acid[4] Resorcinarene Imine Derivative

Junjie Mao, Qing Wang, Meifeng Chen, Qianfeng Zhang*

*通讯作者。

文章引用: 茆俊杰, 王晴, 陈美凤, 张千峰. 5,11,17,23-四亚甲基对氨基苯羧酸间苯二酚杯[4]芳烃亚胺衍生物与锌(II)、镉(II)离子配位的 DFT 计算模型分析[J]. 有机化学研究, 2025, 13(4): 412-422. DOI: 10.12677/jocr.2025.134040

Abstract

The coordination behavior of two carboxyl-functionalized resorcin[4]arene derivatives with heavy metal ions (Zn^{2+} and Cd^{2+}) was systematically investigated and compared using density functional theory (DFT) calculations and UV-Vis absorption spectroscopy. The ligands studied are 2,8,14,20-tetrapropyl-5,11,17,23-tetramethylene *N*-phenylacetic acid resorcin[4]arene (Compound 1) and its homologue, 2,8,14,20-tetrapropyl-5,11,17,23-tetramethylene *N*-phenylbutyric acid resorcin[4]arene (Compound 2). Theoretical calculations revealed that both compounds form stable 1:1 complexes with the metal ions *via* a tetra-coordination mode, inducing a structural transition of the resorcin[4]arene upper rim from an open to a closed conformation. Analysis of bond lengths and atomic charges elucidated the influence of the carboxylate side chain length and the metal ion identity on the coordination bonds, noting that the larger ionic radius of Cd^{2+} resulted in longer O-Cd bonds compared to O-Zn bonds. Thermodynamic calculations confirmed the spontaneity of the complexation processes ($\Delta G < 0$). Experimental spectroscopic changes, including a blue shift of the characteristic absorption band (from 347 nm to 339 nm), the disappearance of the peak at 495 nm, and the emergence of a new band at 433 nm, provided conclusive evidence for coordination. This research provides a solid theoretical and experimental foundation for developing novel resorcin[4]arene-based receptors for heavy metal ions.

Keywords

Resorcin[4]arene, Density Functional Theory, Heavy Metal Ions, Coordination Chemistry, UV-Vis Spectroscopy

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

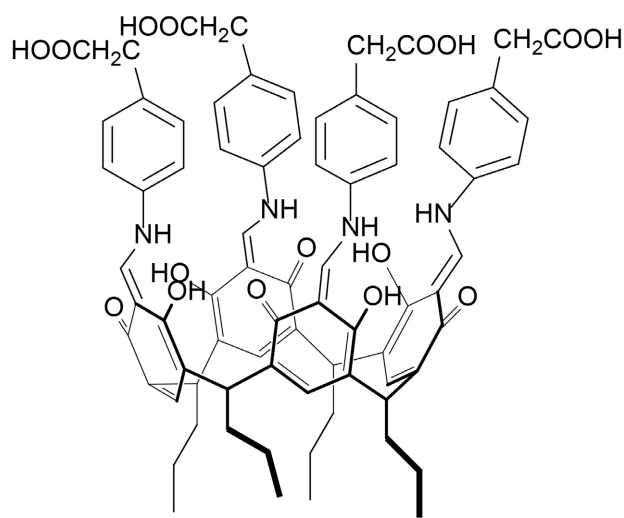
1. 引言

工业化的飞速发展在推动社会进步的同时，也带来了严峻的环境挑战，其中重金属离子污染因其高毒性、难降解性和生物累积性而备受关注。煤矿开采、金属冶炼、电镀及化工生产等行业排放的废水成分复杂，常含有高浓度的多种重金属离子，如锌(Zn^{2+})、镉(Cd^{2+})、铅(Pb^{2+})等[1]。这类污染物在自然环境中难以被降解，只能发生形态转化或在各介质间迁移，其本质毒性无法从根本上消除。若处理工艺不当，已固定的重金属还可能再次溶出，造成更为隐蔽和持久的“二次污染”[2]。更值得警惕的是，重金属离子可通过食物链在生物体内逐级富集与放大，最终进入人体，与蛋白质、酶等重要生物大分子发生强烈相互作用，导致其结构破坏和功能丧失，进而在体内长期蓄积，诱发慢性中毒，其危害具有潜伏期长、不可逆等特点[3][4]。因此，开发高效、高选择性的重金属离子检测与去除技术，已成为环境科学与化学工程领域亟待解决的关键问题之一，其核心在于设计与合成具有优异识别与捕获性能的新型金属离子受体。

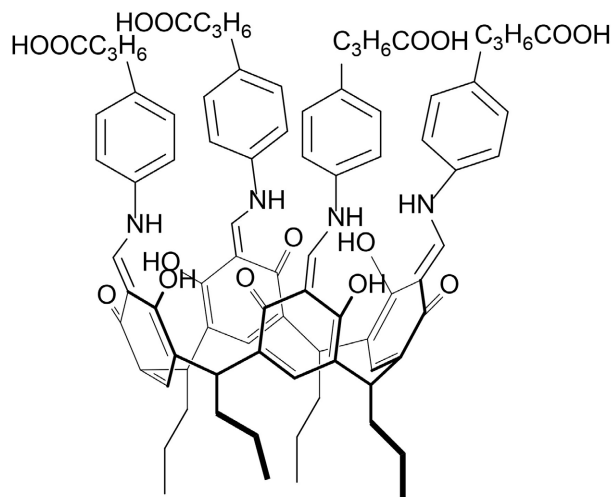
超分子化学，特别是主客体化学，为设计此类功能受体提供了坚实的理论支撑与多样化的分子平台。在众多合成受体中，杯芳烃因其独特的三维空穴结构、易于功能化修饰以及出色的络合性能，被广泛认

为继环糊精和冠醚之后的“第三代超分子主体化合物”[5]。其中,间苯二酚杯[4]芳烃以其规整的 C_4 对称性结构、刚柔并济的富电子空腔,以及便于在上、下缘进行多样化修饰的化学特性,受到研究者的持续关注[6]。在超分子自组装过程中,间苯二酚杯[4]芳烃常通过氢键作用形成二聚或六聚体胶囊结构,实现对特定客体的高效包结[7]。若进一步引入功能基团或中介单元,它还能构建更为复杂的多组分传感体系,在生物医学诊断与环境污染监测等领域展现出广阔的应用前景[8]。

目前,针对间苯二酚杯[4]芳烃的化学修饰已取得显著进展,磺酸基、磷酸基以及氨基酸等官能团的引入被广泛报道,并有效提升了其对特定金属离子的识别性能[9] [10]。杯芳烃下缘的酚羟基具有一定弱酸性,其质子可与金属离子发生交换反应,从而赋予其固有的金属萃取能力。通过对其空腔尺寸的精确调控与功能化设计,间苯二酚杯[4]芳烃已成功用于络合碱金属、过渡金属及镧系金属离子,在贵金属回收、分离科学与均相催化等领域显示出良好的应用潜力[11]。



2, 8, 14, 20-四丙基-5, 11, 17, 23-四亚甲基 N-苯乙酸间苯二酚杯[4]芳烃



2, 8, 14, 20-四丙基-5, 11, 17, 23-四亚甲基 N-苯丁酸间苯二酚杯[4]芳烃

Figure 1. Structural diagrams of Compound 1 (up) and Compound 2 (down)

图 1. 化合物 1 (上)与化合物 2 (下)结构示意图

然而值得注意的是, 羧酸作为一种在超分子化学与生物体系中极为重要的官能团, 其在间苯二酚杯[4]芳烃中的系统引入与研究尚不充分。相较于其他酸性基团, 羧基具有灵活的配位模式(如单齿、双齿螯合、桥联配位等), 能够与金属离子形成结构多样且稳定性高的配合物。我们推测, 将羧酸基团引入间苯二酚杯[4]芳烃骨架, 有望通过羧基与酚羟基的协同配位效应, 显著增强其对特定金属离子的识别能力与萃取效率, 从而为重金属污染治理提供新的材料平台与技术路径。

近年来, 计算化学方法, 特别是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT), 已发展成为阐明分子间相互作用机制、预测反应活性及指导实验设计的重要工具[12]。尽管过去十年中理论计算的研究热度显著上升, 但针对功能化杯芳烃, 尤其是其与金属离子配位行为细节的 DFT 研究仍处于初步阶段, 仅有少数体系得到深入探讨[13]。Zn²⁺与 Cd²⁺作为典型的 IIB 族重金属离子, 其配合物在光学材料、生物模拟酶及催化等领域具有广泛应用[14] [15]。其中, Zn²⁺为 d¹⁰ 电子构型, 不受配体场稳定化能影响, 其配位几何(四面体、四方锥、八面体等)高度灵活, 主要取决于配体的空间位阻与电子特性; 而 Cd²⁺离子半径更大, 可容纳的配位数范围更广(4~8), 能够与 N、O、S 等多种给体原子配位, 形成结构新颖的超分子组装体[16]。因此, 从理论层面系统阐明它们与羧酸功能化杯芳烃的配位机制, 不仅具有重要的理论价值, 也对相关功能材料的设计开发具有明确的指导意义。

基于上述背景, 本研究拟通过系统的 DFT 理论计算, 探究两种羧酸功能化间苯二酚杯[4]芳烃 2,8,14,20-四丙基-5,11,17,23-四亚甲基 N-苯乙酸间苯二酚杯[4]芳烃(化合物 1)与 2,8,14,20-四丙基-5,11,17,23-四亚甲基 N-苯丁酸间苯二酚杯[4]芳烃(化合物 2)与 Zn²⁺和 Cd²⁺的配位行为。化合物结构如图 1 所示。研究将重点分析配体结构、羧酸链长对配位模式、结合能及电子结构的影响, 旨在从分子层面揭示其识别机制, 为后续高性能重金属吸附剂的设计提供理论依据。

2. 计算方法

本研究的所有密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算均使用 ORCA 5.0.4 量子化学程序包完成[17], 包括以下几个部分。

2.1. 几何结构优化

对所有研究对象(包括自由配体及其金属配合物)的几何结构进行了全优化计算。该过程采用广义梯度近似(GGA)框架下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函[18], 并搭配 def2-SVP 基组[19]。该计算级别能够合理地描述体系中的各类化学键, 特别是配体与金属离子之间的配位键键长, 从而以可靠的精度确定各体系的最稳定几何构型。

2.2. 高精度单点能计算

为了获得更精确的电子能量, 在优化得到的几何结构基础上, 进行了单点能计算。此步骤采用了混合杂化泛函 PBE0 [20]和更大基组的 def2-TZVP [19] [20], 以更好地描述体系的电子相关效应和离域特性。

2.3. 溶剂效应与弱相互作用校正

为模拟实验环境(乙醇溶剂), 计算中引入了 SMD 隐式溶剂模型[21]。同时, 为了准确描述体系中可能存在的范德华力等弱相互作用, 所有计算均采用了包含 Becke-Johnson (BJ)阻尼的 DFT-D3 色散校正方法[22]。

2.4. 电子结构分析

使用原子偶极校正哈密顿(ADCH)方法[23]计算了配合物中关键原子的电荷布居, 以深入分析配位过

程中的电荷转移情况。

2.5. 结合自由能计算

结合吉布斯自由能变(ΔG_{bind})是评估配体与金属离子结合能力的关键热力学参数。首先,通过频率计算获得了在 PBE/def2-SVP 级别下优化结构的自由能校正项(G_{corr})。随后,将该校正项与 PBE0/def2-TZVP 级别的单点能(E_{SP})相加,得到体系的总吉布斯自由能(G):

$$G = E_{SP} + G_{corr}$$

最终,结合自由能变通过以下公式计算:

$$\Delta G_{bind} = G_{Complex} - G_{Ligand} + G_{Metal}$$

其中, ΔG_{bind} 、 $G_{Complex}$ 和 G_{Metal} 分别代表金属配合物、自由配体及金属离子的总吉布斯自由能。

3. 配合物制备及紫外光谱测试

为从实验上验证理论计算揭示的配位作用,我们合成了目标配合物并进行了紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)研究。

与 Zn^{2+} 配位过程:准确称取六水合硝酸锌(6.00 mg, 0.02 mmol),溶于 10 mL 去离子水中,配制成浓度为 0.2 mol/L 的储备液。移取该储备液 0.4 mL,加入到 4 mL 浓度为 0.2 mmol/L 的化合物 1 溶液中,在碱性条件下搅拌反应 30 分钟。可观察到反应溶液颜色由暗红色逐渐转变为红褐色。

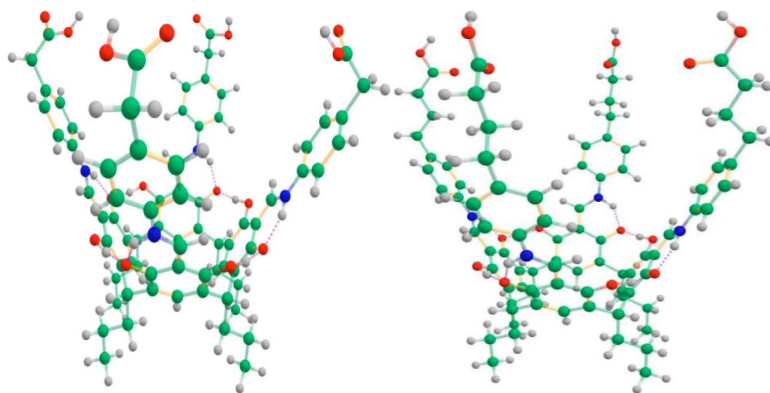
与 Cd^{2+} 配位过程:准确称取四水合硝酸镉(6.20 mg, 0.02 mmol),同上操作配制成 0.2 mol/L 的储备液。移取 0.4 mL 该溶液,加入到 4 mL 浓度为 0.2 mmol/L 的化合物 1 溶液中,在碱性条件下搅拌反应 30 分钟。可观察到反应溶液颜色由暗红色逐渐转变为亮黄色。

光谱测试:分别取适量的化合物 **1**、**2** 及其与金属离子反应后的溶液,经适当稀释后,在 200~600 nm 波长范围内测定其紫外-可见吸收光谱,并对所得光谱进行归一化处理以便比较。

4. 结果与讨论

4.1. 结构优化与几何构型分析

图 2 展示了化合物 **1**、**2** 及其与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 配位后的优化几何结构。对自由配体(化合物 **1**、**2**)的结构分析表明,在杯芳烃 C-2 位引入对氨基苯羧基团后,其空腔在轴向上发生了一定程度的延伸与扩张。然而,随着连接羧基的支链长度增加(从化合物 **1** 的乙酸链到化合物 **2** 的丁酸链),空腔口在赤道方向明显收缩,这主要归因于更长烷基链带来的空间位阻与构象灵活性。



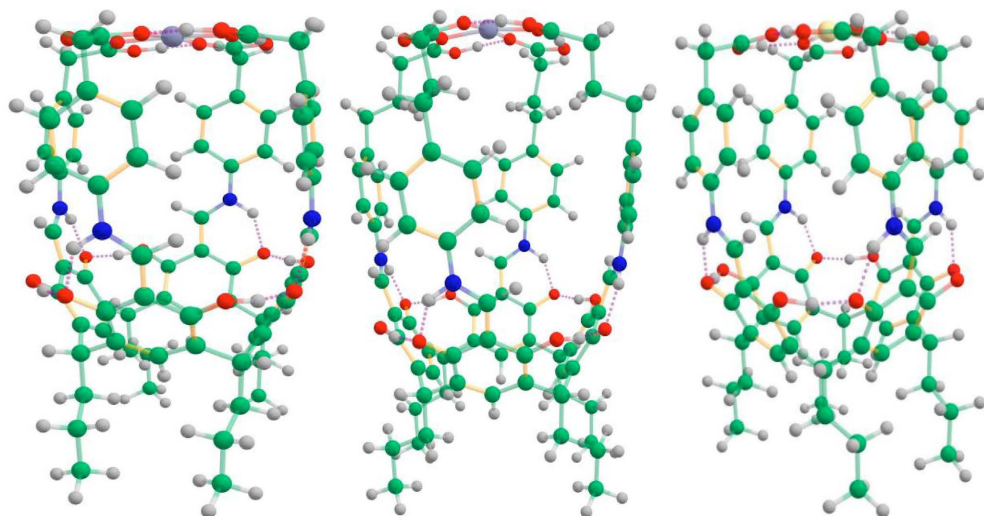


Figure 2. Optimized structures of compounds 1 and 2 and their complexes with Zn and Cd
图 2. 化合物 1、2 及其与金属 Zn、Cd 配位的优化结构

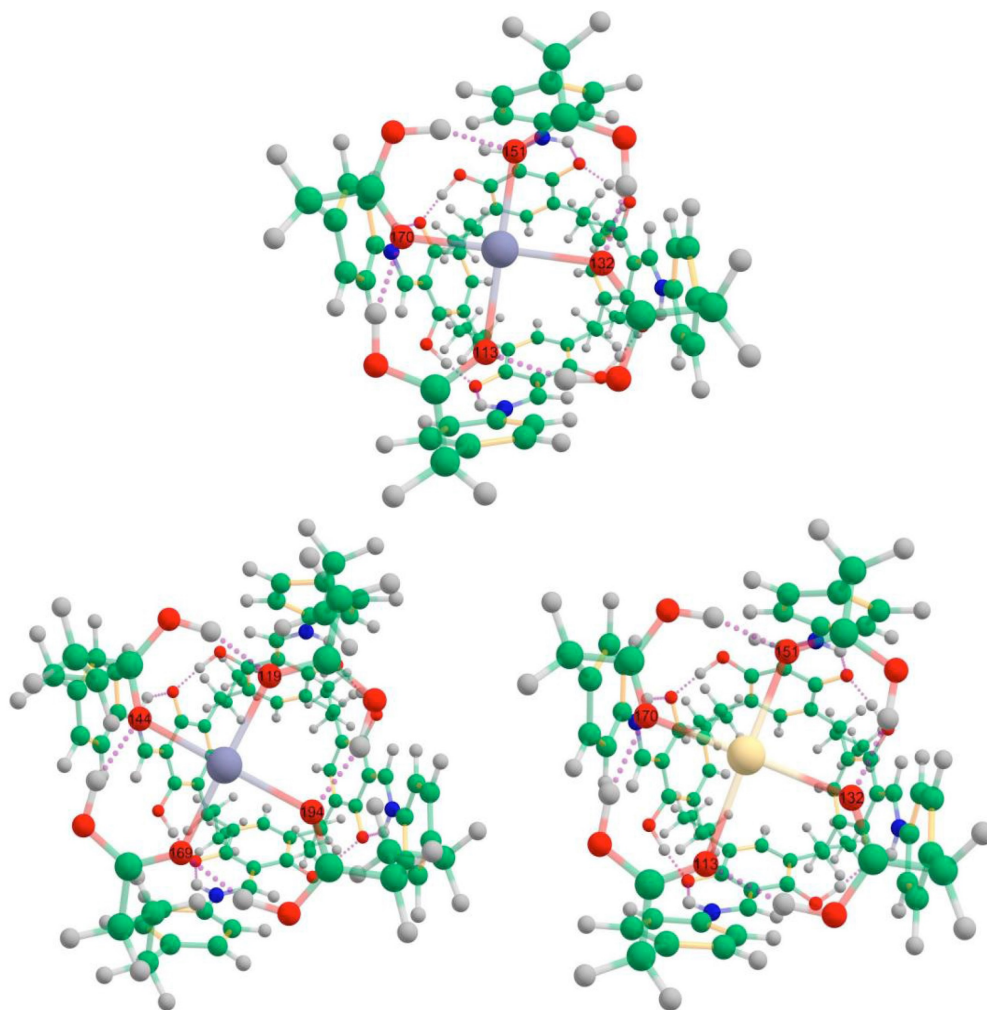


Figure 3. Top views of the optimized structures of compounds 1 and 2 coordinated with Zn/Cd
图 3. 化合物 1、2 与金属 Zn、Cd 配位优化结构俯视图

当与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 配位后, 结构优化结果如图 3 所示, 所有情况下均形成了四配位的配合物。这一结果与实验设计中采用 1:1 的原料投料比相吻合, 表明在该条件下易于形成此类计量比的配合物。值得注意的是, 金属离子的引入诱导了结构的显著变化: 杯芳烃上缘的四个羧基之间距离缩短, 并形成了分子间氢键网络。这一相互作用导致杯芳烃的上缘空腔从原本的开放式结构转变为封闭式结构, 这种构象锁定效应可能对主体的识别与封装性能产生重要影响。

4.2. 配位键键长与电子效应分析

为探究支链长度及金属离子种类对配合物结构的影响, 我们对关键配位键的键长进行了精确计算, 结果列于表 1。

Table 1. Metal-ligand bond lengths for complexes 1, 2, 3

表 1. 配合物 1、2、3 中金属配位键键长

配合物 1		配合物 2		配合物 3	
O113-Zn	2.031	O119-Zn	2.030	O113-Cd	2.217
O132-Zn	2.031	O144-Zn	2.031	O132-Cd	2.216
O151-Zn	2.030	O169-Zn	2.027	O151-Cd	2.216
O170-Zn	2.030	O194-Zn	2.021	O170-Cd	2.216

支链长度的影响: 对比同样与 Zn^{2+} 配位的配合物 1 和 2, 可以发现, 由化合物 1 (较短支链) 形成的配合物中, 四个 O-Zn 键长高度一致 (约 2.030 Å), 显示出对称的配位环境。然而, 在由化合物 2 (较长支链) 形成的配合物中, O-Zn 键长的差异略有增大 (范围: 2.021~2.031 Å)。这可能是由于更长的柔性支链增大了羧基的旋转自由度, 导致四个羧基与中心 Zn^{2+} 的距离无法完全等同, 从而引发了微小的键长分异。尽管如此, 这些键长数值与文献报道的双羧酸- Zn^{2+} 配合物中的 Zn-O 键长相符, 证实了计算结果的合理性。

金属离子的影响: 对比配合物 1 (Zn^{2+}) 和配合物 3 (Cd^{2+}), 可以清晰地看到, O-Cd 键长 (约 2.216 Å) 显著大于 O-Zn 键长 (约 2.030 Å)。这主要归因于 Cd^{2+} 的离子半径大于 Zn^{2+} , 符合元素化学的基本规律。

为深入理解配位键的电子本质, 我们通过 ADCH 方法计算了配位氧原子的电荷, 结果列于表 2。

Table 2. Atomic charges on oxygen donor atoms in complexes 1, 2, 3

表 2. 配合物 1、2、3 中与金属形成配位键的 O 原子电荷

配合物 1		配合物 2		配合物 3	
O113	-0.402	O119	-0.433	O113	-0.427
O132	-0.439	O144	-0.333	O132	-0.420
O151	-0.398	O169	-0.437	O151	-0.428
O170	-0.438	O194	-0.335	O170	-0.419

结合表 1 和表 2 进行分析发现, 在配合物 1 和 3 中, 尽管部分配位氧原子的电荷存在一定差异, 但其对应的 M-O 键长却保持了高度均一性。这表明在这些体系中, 配位键长可能主要受金属离子种类和整体配位场的主导, 而对单个原子的电子密度波动不甚敏感。然而, 在配合物 2 中, 氧原子电荷的差异性与 O-Zn 键长的变化并存, 但其间未发现简单的线性规律。这暗示在柔性更强的配体体系中, 空间位阻和构象效应可能与电子效应共同作用, 决定了最终的配位几何。早期研究也表明, 金属与配位原子间的共价键级是解释不同几何构型配合物稳定性的关键因素之一。

4.3. 结合能力的热力学分析

已有大量报道证实, 带有羧基的化合物可用于碱金属、重金属和过渡金属离子的液-液萃取。为定量评估本研究中所设计配体的金属结合能力, 我们计算了配位过程的吉布斯自由能变(ΔG)。各组分及配合物的吉布斯自由能值列于表 3 与表 4。

Table 3. Gibbs free energy for metals bound to compounds 1 and 2

表 3. 金属与化合物 1、2 的吉布斯自由能

	G (hartree)	G (kcal/mol)
Cd	-167.2764	-104967.6178
Zn	-1778.6437	-1116116.6810
化合物 1	-4360.3639	-2736171.9650
化合物 2	-4674.4216	-2933246.3170

Table 4. Gibbs free energy for metal complexes of compounds 1 and 2

表 4. 金属与化合物 1、2 形成配合物后的吉布斯自由能

	deltaG (hartree)	deltaG (kcal/mol)
配合物 1	-0.2458	-154.2603
配合物 2	-0.2466	-154.7199
配合物 3	-0.2023	-126.9247

热力学计算结果显示, 所有三种配合物的形成过程均伴随着吉布斯自由能的显著降低(ΔG 为较大的负值)。这表明, 与游离的金属离子和配体相比, 所形成的配合物在热力学上更加稳定。这一发现从理论上强有力地证明了该系列羧酸功能化间苯二酚杯[4]芳烃衍生物能够自发地与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 结合, 在金属离子回收与富集方面具有潜在的应用价值。

目前有关锌/镉-席夫碱配合物的合成与应用已被广泛研究。Katarzyna Guzow 等[24], 报道了一种新颖的可作为 Zn^{2+} 荧光探针的芳香氨基酸席夫碱。与各类希夫碱配体相比, 杯芳烃衍生物更具潜在应用价值。由于席夫碱自身的特征官能团, 因而可以与大多数金属离子反应形成席夫碱金属配合物, 缺乏离子识别的特异性, 而杯芳烃可以通过上缘或下缘的修饰改变空腔口径, 做到特异识别。此外希夫碱与金属离子配位能力很强, 而杯芳烃经过修饰可以由环境控制开闭, 更利于特定离子的分离提纯。因此杯芳烃比其他配体展现出更大的研究潜力与应用价值。

4.4. 谱学性质验证

为验证理论计算的结果, 我们据此合成了目标配合物, 并利用紫外-可见吸收光谱进行了谱学表征。如图 4 所示, 通过对比化合物 1、2 及其分别与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 作用后的光谱, 可以观察到由配位作用导致的光谱变化, 为理论揭示的相互作用提供了实验证据。

对光谱进行分析可知, 自由配体(化合物 1 和 2)在 347 nm 处出现的特征吸收峰, 归属于杯芳烃苯环与酚羟基之间的共轭体系产生的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。此外, 由于羧基的引入并与苯环产生协同作用, 在 495 nm 处出现另一特征吸收峰; 而 293 nm 处的肩峰, 则可能源于羧基与其相连的亚甲基之间的相互作用。当化合物 1、2 与金属离子在碱性条件下反应后, 光谱发生显著变化, 具体表现为:

主吸收峰蓝移: 最大吸收波长从 347 nm 蓝移至 339 nm。这一位移可合理归因于金属离子(Zn^{2+} 、 Cd^{2+})与配体羧基氧原子发生配位后, 影响了母体苯环-羟基共轭体系的电子云分布, 从而导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级

发生变化。

新吸收峰出现与旧峰消失：495 nm 处的特征吸收峰消失，同时在 433 nm 处出现一个新的特征吸收峰。这很可能是由于金属离子与配体之间发生了电荷转移(LMCT)，形成了新的电子跃迁路径。

肩峰强度变化：293 nm 处肩峰的强度明显增强。这可能是因为是在碱性配位环境中，羧基质子离去，增强了其与相邻亚甲基的电子相互作用，使得相应的跃迁概率增大。

上述系统的光谱变化为化合物 **1**、**2** 与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 之间发生了配位作用提供了有力的实验证据。探索性实验表明，当金属离子与配体以 1:1 的摩尔比混合时，配位反应即可顺利进行，该现象与前述理论计算中形成 1:1 计量比配合物的结论高度吻合。

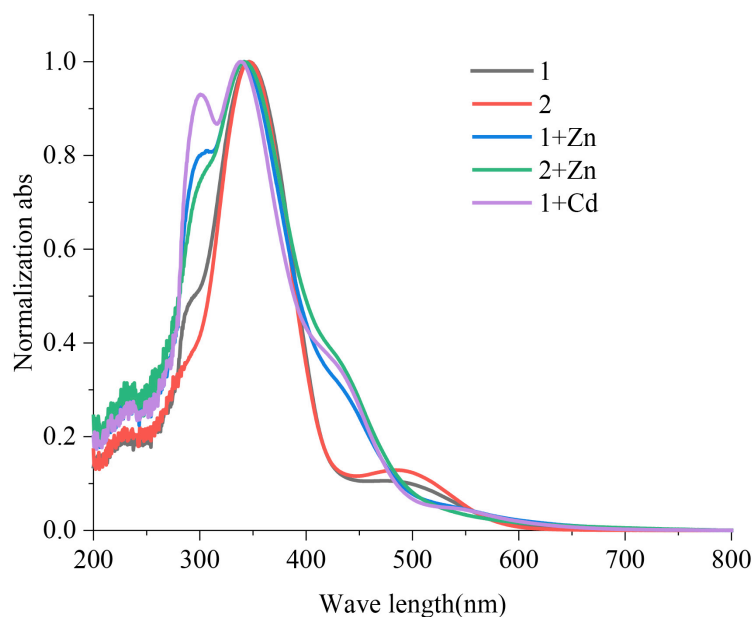


Figure 4. UV absorption spectra of compounds **1** and **2** interacting with metal ions Zn^{2+} and Cd^{2+}

图 4. 化合物 **1**、**2** 与金属 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 作用的紫外吸收光谱

5. 杯芳烃衍生物潜在应用展望

杯芳烃是由苯酚单元通过亚甲基桥($-\text{CH}_2-$)连接而成的环状低聚物，形似一个可变形的“分子杯”。亚甲基桥提供了键的旋转自由度，使得苯酚单元可以相对转动。其具有两种主要构象为锥式构象即所有苯酚单元朝向同一方向，形成一个具有明确空腔的“杯状”或“圆锥”结构。这是封闭状态，空腔可以容纳客体分子。或 1,2-交替或 1,3-交替构象，即苯酚单元交替朝向，空腔被破坏或变得扁平。这可以视为开放状态，失去包结客体的能力。杯芳烃就像一个分子级别的“开关门”，其空腔的“开”与“闭”可以通过外部信号进行可逆控制。

只有当杯芳烃处于“封闭”的锥式构象时，其空腔才能特异性结合重金属离子，并伴随可检测的紫外吸收光谱信号变化。因此可以设计一种传感器，其初始状态为“开放”，对目标物不响应。当存在特定触发信号(与金属离子配位)时，杯芳烃转变为“封闭”构象，传感器被“激活”，此时才能检测目标物。这实现了检测的“与门”逻辑，大大提高了选择性。

对这一现象的深入研究和巧妙利用，正在并将继续推动化学、材料科学和环境科学的交叉融合，为创造新的离子传感器提供源源不断的灵感。

6. 结论

本研究成功通过 DFT 计算与紫外光谱实验,揭示了两种羧酸功能化间苯二酚杯[4]芳烃对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的高效配位能力与机理。通过 DFT 计算在结构方面确认了四配位模式及金属离子诱导产生的空腔从“开放”到“封闭”的结构转变。明确了键长主要受金属离子半径控制,而配体柔性对配位对称性有细微影响。以及所有配位过程均为自发进行($\Delta G < 0$),具备实际应用的热力学基础。最后通过紫外光谱,明确了特征峰的移动与新峰的出现为配位作用。本研究深化了对功能化杯芳烃配位行为的理解,所获得的构效关系为未来设计更高选择性和灵敏度的重金属离子受体提供了重要的理论与实验依据。

基金项目

本工作得到国家自然科学基金面上项目的支持(基金号: 90922008)。

参考文献

- [1] Fu, F. and Wang, Q. (2011) Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- [2] Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V. and Beolchini, F. (2015) A Review of Approaches and Techniques Used in Aquatic Contaminated Sediments: Metal Removal and Stabilization by Chemical and Biotechnological Processes. *Journal of Cleaner Production*, **86**, 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.009>
- [3] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. and Beeregowda, K.N. (2014) Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals. *Interdisciplinary Toxicology*, **7**, 60-72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- [4] Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. and Sutton, D.J. (2012) Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: Luch, A., Ed., *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology Volume 3: Environmental Toxicology*, Springer, 133-164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [5] Gutsche, C.D. (1998) Calixarenes Revisited. Royal Society of Chemistry.
- [6] Timmerman, P., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N. (1996) Resorcinarenes. *Tetrahedron*, **52**, 2663-2704. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(95\)00984-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00984-1)
- [7] MacGillivray, L.R. and Atwood, J.L. (1999) Structural Classification and General Principles for the Design of Spherical Molecular Hosts. *Angewandte Chemie International Edition*, **38**, 1018-1033. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19990419\)38:8<1018::aid-anie1018>3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19990419)38:8<1018::aid-anie1018>3.0.co;2-g)
- [8] Guo, D. and Liu, Y. (2012) Calixarene-Based Supramolecular Polymerization in Solution. *Chemical Society Reviews*, **41**, 5907-5921. <https://doi.org/10.1039/c2cs35075k>
- [9] Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I. and Lamartine, R. (2004) Sulfonic Acid Derivatives of Calixarenes and Resorcinarenes: A Family of Versatile Molecules for the Design of Materials. *Comptes Rendus Chimie*, **7**, 221-232.
- [10] Ludwig, R. (2005) Calixarenes in Analytical and Separation Chemistry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **381**, 688-709.
- [11] Kumar, S., Chawla, S. and Thamizhavel, A. (2017) Calixarenes in Metal Extraction and Separation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **88**, 129-158.
- [12] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **140**, A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>
- [13] Buvailo, A., Hureau, M. and Yesypenko, O. (2021) Computational Modeling of Calixarene-Based Systems for Ion Recognition and Separation. *Journal of Molecular Liquids*, **322**, Article ID: 114557.
- [14] Park, G. and Hong, M. (2018) Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes in Biomimetic Catalysis and Sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, **376**, 478-505.
- [15] Rurack, K. and Resch-Genger, U. (2002) Rigidization, Preorientation and Electronic Decoupling—The “Magic Triangle” for the Design of Highly Efficient Fluorescent Sensors and Switches. *Chemical Society Reviews*, **31**, 116-127. <https://doi.org/10.1039/b100604p>
- [16] Ziegler, M. and von Zelewsky, A. (1998) Supramolecular Coordination Compounds of Cadmium: From Discrete Complexes to Extended Assemblies. *Coordination Chemistry Reviews*, **177**, 257-300.
- [17] Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U. and Riplinger, C. (2020) The ORCA Quantum Chemistry Program Package. *The Journal of Chemical Physics*, **152**, 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>

- [18] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [19] Weigend, F. and Ahlrichs, R. (2005) Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- [20] Adamo, C. and Barone, V. (1999) Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
- [21] Marenich, A.V., Cramer, C.J. and Truhlar, D.G. (2009) Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 6378-6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- [22] Grimme, S., Ehrlich, S. and Goerigk, L. (2011) Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *Journal of Computational Chemistry*, **32**, 1456-1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [23] Lu, T. and Chen, F. (2012) Atomic Dipole Moment Corrected Hirshfeld Population Method. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **11**, 163-183. <https://doi.org/10.1142/s0219633612500113>
- [24] Guzow, K., Milewska, M., Wróblewski, D., Giełdoń, A. and Wicz, W. (2004) 3-[2-(8-Quinoliny)benzoxazol-5-yl]alanine Derivative—A Specific Fluorophore for Transition and Rare-Earth Metal Ion Detection. *Tetrahedron*, **60**, 11889-11894. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.09.084>