

文章编号:1007-6492(1999)04-0056-03

极谱法测定冠醚 15C5 配合物稳定常数的实验研究

张翔¹, 杨林², 娄全龄²

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南师范大学化学系, 河南 新乡 453002)

摘 要: 为了寻找溶剂的性质对冠醚配位化合物稳定性影响的规律性, 用极谱法测定了冠醚 15C5 在甲醇(MeOH)和乙腈(MeCN)、乙醇(EtOH)和乙腈(MeCN)的混合溶剂中与 Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 等金属阳离子形成的配合物稳定常数 $\log K$, 并进一步研究了溶剂的性质对配合物稳定性影响的规律性, 得出了配合物的稳定常数 $\log K$ 与混合溶剂中乙腈的摩尔分数 x 的关系。

关键词: 冠醚 15C5; 稳定常数; 极谱法

中图分类号: O 657.14 **文献标识码:** A

0 引言

大环醚如冠醚能与许多金属离子形成稳定的配位化合物。近年来, 人工合成冠醚大量出现, 其性质、结构与天然冠醚极其相似, 能够选择性地与金属离子形成稳定的配位化合物, 这引起了人们极大的兴趣。一些金属离子如 Pb^{2+} 等对生物体有害, 寻找出能与这些有害离子形成稳定的配合物而不影响生物体内 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 等离子含量的配位体就显得十分重要。本文运用极谱法, 在 298.15 K 下对冠醚 15C5 与 Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 等离子形成的配合物的稳定常数进行了测定, 并分析了溶剂的亲核性对这些配合物稳定性影响的规律性, 为在不同溶剂中测定冠醚配合物的稳定常数, 寻找溶剂的性质对配合物稳定性影响的规律性提供了一种方法。

1 实验部分

1.1 仪器

75-4B 型快速极谱仪(厦门第二分析仪器厂), 函数记录仪(四川仪表厂), 面板式数字电压表 PZ 28-b-1(上海电表厂), 超级恒温仪(上海实验仪器厂), 微量移液管(上海医用仪器厂)。

1.2 试剂及处理

高氯酸四乙基铵 (Et_4NClO_4), MeOH, EtOH, MeCN, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 冠醚 15C5 (质量分数 > 98%), 均为分析纯。

MeOH, EtOH, MeCN 蒸馏后使用; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 371.15 K 下真空干燥 72 h 以上, 失去结晶水后使用; Et_4NClO_4 自制。

1.3 实验方法

采用极谱法测定, 步骤如下:

(1) 恒温: 用恒温水将两反应池中的溶液恒温至 298.15 K。

(2) 除氧: 处理后的氢气经过预饱和溶液后通入反应池中。

(3) 作极谱图: 调整汞柱高度以及记录仪的 x , y 轴, 作出极谱图。

(4) $\Delta E_{1/2}$ 的求算: 利用求得的自由金属离子的半波电位和配合物的半波电位求出半波电位差 $\Delta E_{1/2}$ 。

2 数据处理

在不同溶剂中, 金属离子 Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 与 15C5 配位的稳定常数 $\log K$ 是通过加入配位体冠醚 15C5 后, 自由金属离子的半波电位和配合物的半波电位之差 $\Delta E_{1/2}$ 求得。本实验所研究的金属离子的极谱波均为可逆波。由于 15C5 的加入, 使得金属离子配合物的极谱波的半波电位负移, 其半波电位之差 $\Delta E_{1/2}$ 符合 LINGANE 方程^[1],

收稿日期: 1999-07-05; 修订日期: 1999-09-09

作者简介: 张翔(1970-), 男, 河南省商丘市人, 郑州工业大学助教, 硕士, 主要从事配位化学的方面研究。

为

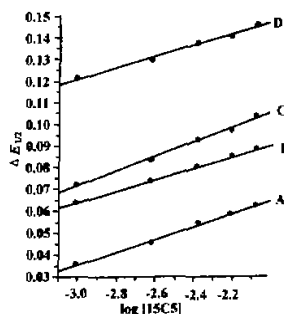
$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_M - (E_{1/2})_c = (2.303RT/(nF))(\log K + \rho \log [L]_t)$$

式中: $(E_{1/2})_M$ 为自由金属离子的半波电位; $(E_{1/2})_c$ 为配合物的半波电位; $\log K$ 为配合物的稳定常数; n 为电子转移数; $[L]_t$ 为配位体的分析浓度; ρ 为配合物的配位比, 只有 $\log K$, ρ 为未知, 可由 KINFIT^[2] 拟合程序求出. 分别将已知数据代入程序中, 就可求得 $\log K$, ρ .

3 实验结果与讨论

3.1 配位比 ρ 的确定

利用实验测得的 Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 离子的冠醚 15C5 配合物与自由金属离子的半波电位之差 $\Delta E_{1/2}$, 对 $\log [15C5]$ 作图, 得出一直线, 且求得其斜率为 1, 即 $\rho = 1$. 也就是说, 它们形成配合物的配位比为 1:1. 如图 1 所示.



A. $x(\text{MeCN}) = 16.3\%$; B. $x(\text{MeCN}) = 34.2\%$;
C. $x(\text{MeCN}) = 53.9\%$; D. $x(\text{MeCN}) = 75.7\%$

图 1 $\Delta E_{1/2}$ 与 $\log[15C5]$ 的关系

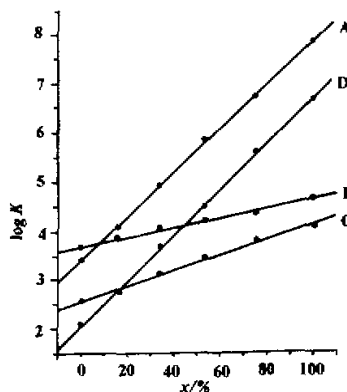
3.2 溶剂的性质与稳定常数 $\log K$ 的关系

溶剂的性质在影响配合物稳定性方面起着重要的作用. 由图 2 和图 3 可知, 金属离子 Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 与冠醚 15C5 配位的稳定常数 $\log K$ 在混合溶剂甲醇 (MeOH) 和乙腈 (MeCN)、乙醇 (EtOH) 和乙腈 (MeCN) 中随着混合溶剂中 MeCN 的摩尔分数 x 增加而增大, 如 Pb^{2+} 与冠醚 15C5 配合物的稳定常数 $\log K$ 随着甲醇中 MeCN 的摩尔分数 x 从 0 增加到 85.4%, 稳定常数 $\log K$ 从 3.80 增加到 7.20, 且稳定常数 $\log K$ 与混合溶剂中 MeCN 的摩尔分数 x 成直线关系. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 在这些混合溶剂中亦是如此. 溶剂的亲核性可用质子给予数 $DN^{[3]}$ 值表征, MeCN 是非质子性溶剂, 其 DN 值 (14.1) 较小, 对金属离子的溶剂化能力小, 而 MeOH (DN 值为 25.70), EtOH (DN 值为

18.50) 为质子性溶剂, 它们的 DN 值较 MeCN 的大, 有较强的亲核力, 与金属离子的作用力较强, 随着 MeCN 的摩尔分数 x 的增大, 混合溶剂的 DN 值逐渐减小, 溶剂与金属离子的作用力逐渐减小, 从而使 Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 与冠醚 15C5 形成配合物的稳定常数 $\log K$ 值依次增大.

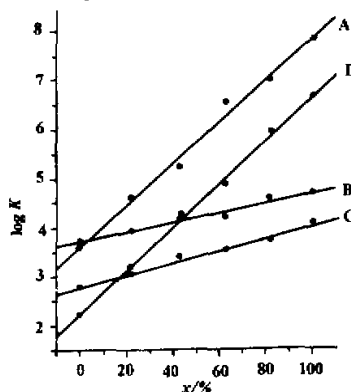
配合物的稳定常数 $\log K$ 与混合溶剂中的某一成分的摩尔分数 x 成直线关系, 这一规律在其他混合溶剂中也有发现^[4].

为了验证本实验方法的可靠性, 在 298.15 K 下, 测定了 MeCN 中 K^+ 与 15C5 配位的稳定常数 $\log K$, 其值为 4.30. 与文献值 4.40^[5] 基本吻合, 绝对误差为 0.1.



A. Pb^{2+} ; B. Co^{2+} ; C. Ni^{2+} ; D. Cu^{2+}

图 2 $\log K$ 与 MeOH 中 $x(\text{MeCN})$ 的关系



A. Pb^{2+} ; B. Co^{2+} ; C. Ni^{2+} ; D. Cu^{2+}

图 3 $\log K$ 与 EtOH 中 $x(\text{MeCN})$ 的关系

4 结论

本文通过对 Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 等离子与 15C5 形成配合物的稳定常数 $\log K$ 的测定, 得出了配合物的稳定常数 $\log K$ 与混合溶剂中某一成

分的摩尔分数 x 成直线关系, 即混合溶剂的亲核性对配合物的稳定性的影响有一定的规律性. 但是溶剂的极性 & 介电常数 ϵ 对配合物的稳定常数的影响有待于进一步讨论.

参考文献:

- [1] 赵藻藩. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [2] DYEJ L, NICELY V A. A general purpose curvefitting program for class and research use[J]. J Chem Educ, 1971,

48:443.

- [3] GUTMANN V. Coordination Chemistry in Nonaqueous Solutions[M]. New York: Springer - Verlag, 1960.
- [4] HOOSHANG Pharm, MOJTABA Shamsipur. Polarographic study of the interaction between heavy metal ions and some macrocyclic ligands in binary acetonitrile & water mixtures[J]. J Electroanal Chem, 1991, 314: 71 - 80.
- [5] BOGOSLOVSKII V V, LOZINSKAYA L A. Stability and selectivity of alkali macrobicyclic complexes[J]. J Gen Chem USSR, 1987, 57: 1852 - 1856.

Study on the Stable Constant of 15C5 Complexes with Polarography

ZHANG Xiang¹, YANG Lin², LOU Quan - ling²

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China)

Abstract: In order to find the law of the influence of the solvent, polarographic is used to determine the stability constants of complexes of crown ether 15C5 with Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} in MeOH + MeCN, EtOH + MeCN mixtures, and the law of influence of solvent on stable constants is discussed. According to the experiment, the fact that the $\log K$ of each of the complexes increases with the increase of MeCN of the mixtures is found. There is a linear relationship between $\log K$ and the mole fraction of MeCN.

Key words: crown polyether; stable constant; polarography

热力系统换热设备 CAD 技术开发与应用项目 接受国家科委中期验收

我校热能工程研究中心承担的“九五”国家重点科技攻关项目“热力学系统换热设备 CAD 技术开发与应用”经过课题组全体成员艰苦努力, 已取得阶段性成果. 现已完成总项目系统的工艺设计、机械设计、零部件设计、数值模拟、数据库等 5 个子系统. 7 月 31 日由国家科委和省科委组织的专家小组对该项目进行了中期验收检查, 对各子系统的软件功能及所达到的技术水平进行了认真检查, 给予了较高的评价.

该项目完成后, 可应用于电力、化工、化肥等工业中的热力系统, 实现换热设备的工程分析设计与绘图的自动化, 并可提高工程设计质量和设计效率, 缩短产品开发周期, 达到节能降耗的目的. 该项目预计到 2000 年全部完成.