

含三嗪环的双冠醚

II. 电导行为及其在离子选择电极上的应用

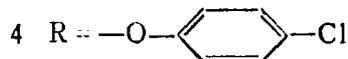
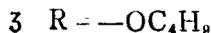
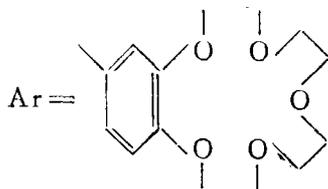
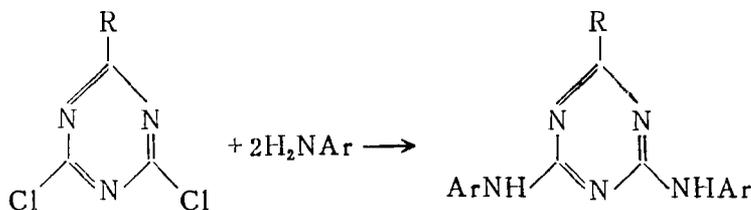
朱春生 王德粉 胡宏纹

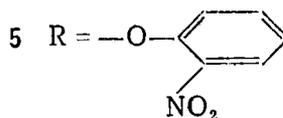
(南京大学化学系)

用电导法研究了五种三嗪环双冠醚与碱金属盐的配合物的组成, 报导了用这些双冠醚制备的PVC膜钾离子选择性电极的性能。

关键词: 冠醚 三嗪环 电导 离子选择性电极

双冠醚分子中含有两个冠醚单元, 它们在位置适当时, 能够协同作用与金属离子生成夹心型配合物(冠醚单元: 金属离子 = 2: 1), 因此其配位能力及选择性均优于结构相近的单冠醚。文献报导^[1]的双冠醚一般用脂肪族桥联两个冠醚单元, 用芳环桥联的双冠醚研究较少, 因此, 我们合成了以三嗪环为桥联的双冠醚1~5, 并研究了它们的性质。





实 验 部 分

1. 化合物 3 的合成

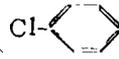
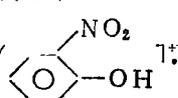
在2.8克(10毫摩尔)4'-氨基苯并-15-冠-5与100毫升二乙二醇二甲醚的溶液中加入1.03克(5毫摩尔)2-丁氧基-4,6-二氯三嗪得到白色粗产物,用稀乙醇重结晶得化合物3(照文献^[1]合成)。

用同样方法从2.8克(10毫摩尔)4'-氨基苯并-15-冠-5与1.4克(5毫摩尔)2-(对氯苯氧基)-4,6-二氯三嗪作用(照文献^[2]合成)得化合物4 1.4克(32%)。

使3克(10.7毫摩尔)4'-氨基苯并-15-冠-5与1.4克(5毫摩尔)2-(邻硝基苯氧基)-4,6-

表1 含三嗪环的双冠醚的物理性质

Table 1 Physical Property of the Bis-Crown Ethers Containing 1,3,5-Triazine

compound	molecular formula	melting point (°C)	yield (%)	element analysis (%) [*]			IR, cm ⁻¹	MS, m/e
				C	H	N		
3	C ₂₇ H ₄₉ N ₆ O ₁₁	115~116	61	58.74 (58.93)	6.90 (6.91)	9.73 (9.63)	3262, 3177 2928, 2864 1620, 1587 1503, 1260 1137	715(M ⁺ , B) 658(M ⁺ , - C ₄ H ₉) 627(M ⁺ - 2 × C ₂ H ₄ O) 583(M ⁺ - 3 × C ₂ H ₄ O) 526(M ⁺ - C ₄ H ₉ - 3 × C ₂ H ₄ O)
4	C ₃₇ H ₄₄ ClN ₆ O ₁₁	165~167	32	57.70 (57.68)	5.72 (6.02)	9.10 (9.30)	3281, 3237 2931, 2869 1589, 1513 1262, 1134 695	769(M ⁺) 614(M ⁺ - C ₆ H ₄ Cl - C ₂ H ₄ O) 482(M ⁺ - C ₆ H ₄ Cl - 4 × C ₂ H ₄ O) 128 ( - OH) , B)
5	C ₃₇ H ₄₄ N ₆ O ₁₃	193~194	66	56.92 (56.78)	5.64 (5.86)	10.77 (10.68)	3284, 3214 2934, 2867 1582, 1502 1229, 1136	780(M ⁺) 139 () , B)

* 括号中为计算值

calculated value in the brackets

二氯三嗪(照文献^[2]合成)作用,得淡棕色粗产物,用丙酮—水重结晶后得化合物5,重2.8克(66%)。化合物3—5的性质见表1。

双冠醚1和3的质谱图中,进样温度400°C,离化电压70eV,基峰即为分子离子峰。而双冠醚4及5的质谱图中,进样温度350°C,离化电压30eV,基峰分别为128, $\text{Cl}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{OH}^{\cdot+}$

和129, $\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \rangle-\text{OH}^{\cdot+}$ 。说明含烷氧基的三嗪环比含苯氧基的更安定。

2. 电极制备

试剂: 均为分析纯试剂

仪器: PXJ-B型数字式离子计(江苏电分析仪器厂), 232型玻璃电极和217型甘汞电极(上海电光器件厂)。

称取一定量的双冠醚,溶于5%PVC-THF溶液中,加入适量的增塑剂,混匀后倾入直径52.6毫米的玻璃环中,任其自然蒸发,放置两天后,取出具有弹性的膜,取相应尺寸的膜,用5%PVC-THF溶液粘贴于塑料电极杆上。

电极的内充液为 10^{-2}M KCl溶液,外参比电极为双液接饱和甘汞电极,套管中加入0.1M LiAc溶液。以上法制得的电极作指示电极,静态下测定电位。选择电极在使用前置于 10^{-2}M KCl溶液中活化1小时以上,再用去离子水洗至空白电位。玻璃电极使用前用去离子水浸泡活化1天。选择性系数用分别溶液法在0.1M浓度下测定。电极组成为:

$\text{Ag, AgCl}/0.1\text{MKCl}/\text{膜}/\text{待测液}/\text{饱和KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 活度系数的近似计算,用以下近似公式计算阳离子的活度系数^[8]:

$$\lg \gamma_{M^+} = \frac{-0.51\sqrt{I}}{1 + 1.30\sqrt{I}} + 0.06 I$$

$$\lg \gamma_{M^{2+}} = \frac{-2.04\sqrt{I}}{1 + 1.55\sqrt{I}} + 0.2 I$$

γ = 活度系数 I = 离子强度

3. 当量电导的测定

试剂: 四苯硼酸钠 化学纯, 四苯硼酸盐(钾、铷、铯)自制, 经重结晶处理, 其他均为分析纯试剂。

仪器: DJS-1型电导电极(上海电光器件厂)及DDS-11A型电导率仪(上海第二分析仪器厂)。

分别将双冠醚1~5与氯仿和丙酮(1:1)配成 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 的溶液,将四苯硼酸盐(钠、钾、铷、铯)与丙酮配成 10^{-3}M 溶液。先测定四苯硼酸盐在22°C时的电导率,然后将冠醚溶液每次0.5毫升加入10毫升 10^{-3}M 四苯硼酸盐(钠、钾、铷、铯)溶液中,再测定其电导率的变化。

结 果 与 讨 论

在22°C下测定了化合物1—5与四苯硼酸钠等金属盐和丙酮溶液的当量电导^[4], 其结果见表2和图1(以化合物1和3为例)。

表 2 不同的[冠醚单元]/[金属离子]值的当量电导(Λ)

Table 2 Equivalent Conductance (Λ) of Different [crown ether unit]/
[metal ion]

crown			0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
ion											
1	Na ⁺		132	117	103	91	81	75	70	66	64
	K ⁺		131	116	102	88	77	72	69	66	63
	Rb ⁺		132	116	102	88	76	71	68	65	62
	Cs ⁺		128	113	99	88	80	73	69	65	62
3	Na ⁺		135	119	107	95	87	81	75	69	65
	K ⁺		135	117	103	89	79	74	69	67	65
	Rb ⁺		137	120	105	91	79	74	69	67	65
	Cs ⁺		139	123	109	97	89	82	77	71	67

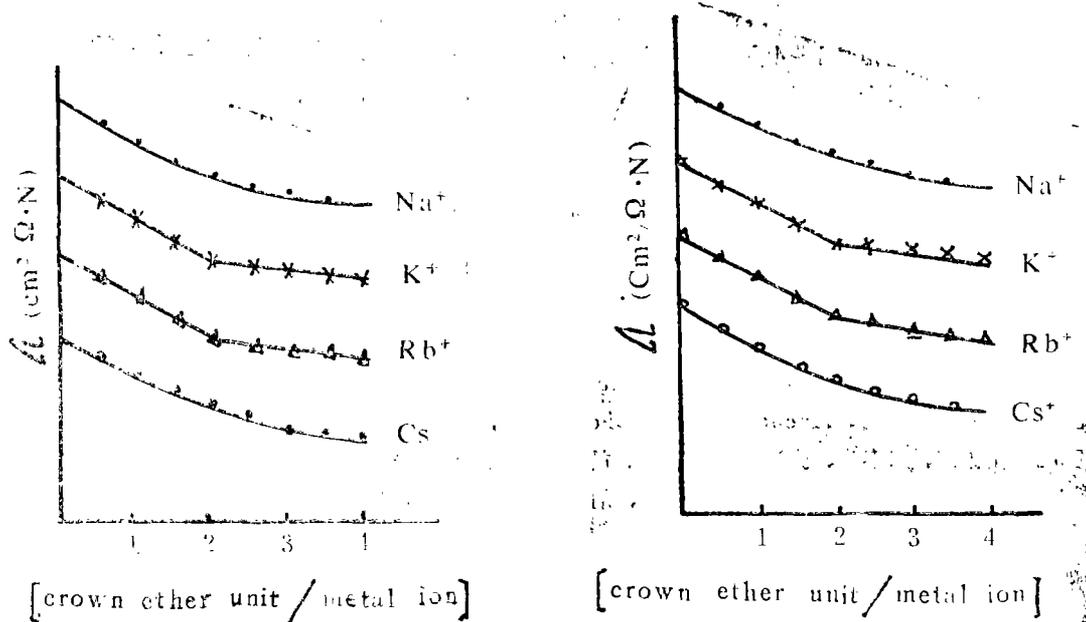


图 1 双冠醚1和3与金属盐溶液的电导

Fig.1 Conduction of the bis-crown ethers 1 and 3 with metal salt solution

用化合物2、4及5所得结果与1和3相似。即五种双冠醚都容易与 K^+ 和 Rb^+ 生成2:1配合物(冠醚单元:金属离子)。

以上事实说明:用芳环作桥联的双冠醚,由于两个冠醚单元都在芳环的同一边,容易达到能协同作用的位置,把特定的金属离子包围在两个冠醚环形成的空腔中,形成夹心型的配合物。

用化合物1~5作电活性物质制作的离子选择性电极的性能,见表3。

表3 含三嗪环的双冠醚电极的性能

Table 3 Function of the Bis-Crown Ethers Containing 1,3,5-Triazine Electrodes

bis-crown ether	linear range	slope	selectivity coefficient $K_{K,N}^{Pot}$	
1 [5]	$5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-8}$	53 ± 1	Na^+ 4.6×10^{-4} , Li^+ 10^{-4}	NH_4^+ 1×10^{-3} Ca^{2+} 1.7×10^{-4}
2 [6]	$5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$	53 ± 1	Na^+ 9×10^{-5} Li^+ 8.3×10^{-2}	NH_4^+ 7×10^{-5} Ca^{2+} 1.4×10^{-2}
3	$1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$	52 ± 1	Na^+ 5×10^{-4} Li 10^{-3}	NH_4^+ 6×10^{-3} Ca^{2+} 5×10^{-3}
4	$1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$	52 ± 1	Na^+ 8×10^{-4} Li 10^{-3}	NH_4^+ 8×10^{-3} Ca^{2+} 5×10^{-3}
5	$1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$	51 ± 1	Na^+ 3.2×10^{-3} Li 2×10^{-2}	NH_4^+ 1×10^{-2} Ca^{2+} 6×10^{-3}

电极性能测试数据表明:含三嗪环的双冠醚容易与钾离子形成夹心型配合物,与电导测试结果相符合。化合物1~4的选择性系数相差不大,可能是由于分子中取代基的变化对化合物的脂溶性影响不大。电极5的性能较差,可能是由于分子中含有硝基,在增塑剂中的溶解度较小容易结晶析出。

参 考 文 献

- [1] 王德粉、朱春生、张进其、黄德培,化学通报,(5),28—34(1985)。
- [2] 朱春生、王德粉、程绍尊、胡宏纹,高等学校化学学报,5(5),669(1984)。
- [3] Ammann, D., Bissig, R., Guggi, M., Pretsch, E., Simon, W., Borowitz, I. J., Weiss, L., *Helv. Chem. Acta*, 58, 1535 (1975)。
- [4] Kimura, K., Macda, T. and Shono, T., *Talanta*, 26, 945 (1979)。
- [5] 黄德培、朱春生、张进其、王德粉、胡宏纹,高等学校化学学报,5(5),614(1984)。
- [6] 黄德培、张进其、朱春生、王德粉、胡宏纹,化学学报,42(1),101(1984)。

BIS-CROWN ETHERS CONTAINING 1,3,5-TRIAZINE RING

II. CONDUCTANCE STUDIES AND APPLICATION FOR PREPARATION OF ION SELECTIVE ELECTRODES

Zhu Chunsheng Wang Defeng Hu Hongwen

(Department of Chemistry, Nanjing University)

The bis-crown ethers containing 1,3,5-triazine ring were synthesized by the reaction of 4-aminobenzo-15-crown-5 with 4,6-dichloro-2-alkoxy (or aryloxy) triazine. Conductance studies showed that these bis-crown ethers form 2:1 (crown ether units metal ion) complexes with potassium and rubidium salt. The title compounds were used also for the preparation of PVC membrane potassium ion-selective electrodes.

Keywords crown ether triazine conductance ion selective electrode