

配合物研究的一种最优化方法

朱裕贞 苏小云 臧祥生 周新*

(华东化工学院, 上海)

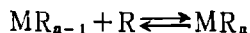
本文从配位平衡出发, 从光度法对单核、逐级配位配合物的实验研究入手, 导出了包含配合物逐级稳定常数为未知数、体系中各物质初始浓度为已知条件的非线性目标函数。对该目标函数用最优化方法求出配合物的逐级稳定常数的最优估值, 利用光度与组分的浓度关系又求得配合物摩尔吸光系数的估计值。采用本手段以平衡移动法研究了5-磺基水杨酸铁(Ⅲ)配位平衡体系的各级稳定常数与摩尔吸光系数, 用等摩尔系列法研究了其第一级稳定常数和摩尔吸光系数, 取得了满意的结果。

关键词: 配合物 最优化技术

光度法是研究配合物的一种较常用的方法。目前应用光度法对单核配合物的逐级稳定常数及摩尔吸光系数进行研究虽然比较成熟。但也存在一些问题, 例如: 需已知某些数据为前提、因实验方法不同而处理方法各异以及信息利用率不高等。本文提出一种光度法研究配合物的最优化估值方法, 对多种实验方法数据的处理均能适用, 并可直接求算配合物的逐级稳定常数和摩尔吸光系数的最优估值。

方法概述

设有逐级配位平衡为:



金属离子为 M, 配体为 R, 且前级配合物 MR_{n-1} 的初始摩尔浓度为 $C_{M_{n-1}}$, 配体 R 初始摩尔浓度为 C_R , 则该配位平衡的逐级稳定常数可表示为: (方括号内表示平衡时各物质的浓度)

$$K_n = \frac{[MR_n]}{[MR_{n-1}] \cdot [R]} \quad (1)$$

在不考虑副反应的情况下, 又有:

$$C_{M_{n-1}} = [MR_{n-1}] + [MR_n] \quad (2)$$

本文于1987年2月27日收到。

* 周新为上海交通大学。

$$C_R = [R] + [MR_n] \quad (3)$$

从上三式中由代换消去 $[MR_{n-1}]$ 及 $[R]$ 可得:

$$[MR_n]^2 + \left\{ \frac{1}{K_n} - C_{M_{n-1}} - C_R \right\} \cdot [MR_n] + C_R \cdot C_{M_{n-1}} = 0 \quad (4)$$

用离解常数 $k_n = \frac{1}{K_n}$ 代入, 并由求根公式, 结合化学知识可得:

$$[MR_n] = \frac{C_{M_{n-1}} + C_R + k_n - \sqrt{(C_R + C_{M_{n-1}} + k_n)^2 - 4 \cdot C_R \cdot C_{M_{n-1}}}}{2} \quad (5)$$

对于较一般的体系, 不妨设 MR_{n-1} 、 R 、 MR_n 三者均有色, 当研究的平衡不是处在第一级时, 又设配体初始浓度比金属离子初始浓度大得多, 即 $[R_0] \gg [M_0]$ (在适当的范围内), 当体系的酸度等条件控制在所欲研究的某级平衡时, 则 $[M_0]$ 在数值上就约等于 $[MR_{n-1}]$ 的初始浓度。对于研究的体系, 其吸光度为 D , 摩尔吸光系数为 ε 。有:

$$\varepsilon = \varepsilon_{MR_n} \cdot X_{MR_n} + \varepsilon_{MR_{n-1}} \cdot X_{MR_{n-1}} + \varepsilon_R \cdot X_R \quad (6)$$

$$X_{MR_n} + X_{MR_{n-1}} + X_R = 1 \quad (7)$$

代入初始浓度及平衡关系得到:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \frac{[MR_n] \cdot \varepsilon_{MR_n}}{C_{M_{n-1}} + C_R - [MR_n]} + \frac{C_{M_{n-1}} - [MR_n]}{C_{M_{n-1}} + C_R + [MR_n]} \cdot \varepsilon_{MR_{n-1}} \\ & + \frac{C_R - [MR_n]}{C_{M_{n-1}} + C_R - [MR_n]} \cdot \varepsilon_R \end{aligned} \quad (8)$$

对(8)式再应用比耳定律, 经变形后有:

$$[MR_n] = \frac{D - D_{MR_{n-1}} - D_R}{\varepsilon_{MR_n} - \varepsilon_{MR_{n-1}} - \varepsilon_R} \cdot \frac{1}{l} = \frac{\Delta D}{\Delta \varepsilon} \cdot \frac{1}{l} \quad (9)$$

式中 l 为比色皿的厚度, 单位为 cm 。

如我们进行了初始条件不完全相同的 m 组光度法实验数据如下:

$$C_{M_{n-1}}^i, C_R^i, \Delta D^i \quad i = 1, 2, \dots, m$$

$$C_{M_{n-1}}^j, C_R^j, \Delta D^j \quad j = 1, 2, \dots, m, i \neq j$$

则由(5)式和(9)式不难导出:

$$\frac{\Delta D^i}{\Delta D^j} = \frac{C_{M_{n-1}}^i + C_R^i + k_n - \sqrt{(C_{M_{n-1}}^i + C_R^i + k_n)^2 - 4 \cdot C_R^i \cdot C_{M_{n-1}}^i}}{C_{M_{n-1}}^j + C_R^j + k_n - \sqrt{(C_{M_{n-1}}^j + C_R^j + k_n)^2 - 4 \cdot C_R^j \cdot C_{M_{n-1}}^j}} \quad (10)$$

令上式右端为 f , 则求解逐级稳定常数 K_n 的问题就归结为求目标函数 $F(k_n) =$

$\left| f(k_n) - \frac{\Delta D^i}{\Delta D^j} \right| = \min$ 的 k_n 的最优估值问题了。

若可由此求得满足条件的 k_n 值从而 K_n 值, 则又可解出 $[MR_n]^i$ 及 $[MR_n]^j$ 来, 从而由 $[MR_n]^i$ 与 ΔD 、 $\Delta \epsilon$ 的关系式求出 $\Delta \epsilon$ 的估计值。在已知 ϵ_R 和 $\epsilon_{MR_{n-1}}$ 的前提下, 又可求得 ϵ_{MR} 的估计值。以上各计算过程均可借助微机进行。

从上述推导过程可见, 对光度法实验的数据, 无论是用 Job 法, 平衡移动法或是其他的方法, 只要满足一定的条件, 即可用本法来求算逐级稳定常数及摩尔吸光系数的最优估值。

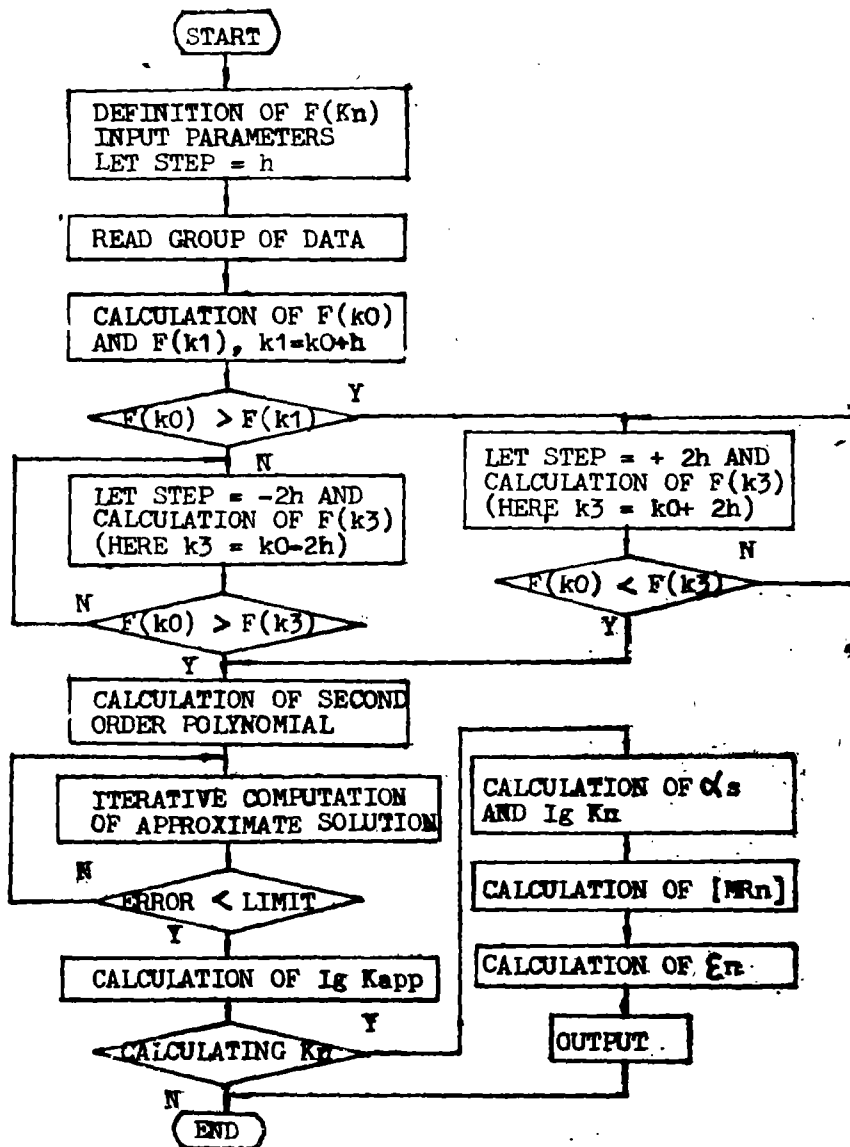


图1 计算程序框图

Fig. 1 Block diagram for computer program

抽象到数学问题,本法是一个非线性规划法求最优解的问题,可以采用多项式近似法等来求解。求得各局部最小值后综合化学知识决定其全局最优解。

我们采用了多项式近似法中的外推内插方法。全部计算流程图如图1所示。

实 验 研 究

我们选择了5-磺基水杨酸铁(Ⅲ)配位平衡体系,作为研究验证的对象。用平衡移动法测定它们的逐级稳定常数和摩尔吸光系数 K_1 、 K_2 、 K_3 、 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 。又用Job法测定了Fe(SSA) 1:1配合物的稳定常数和摩尔吸光系数。

一、仪器和试剂

721分光光度计, pHs-2型酸度计, APPLE II微型计算机。

Fe^{3+} 标准溶液:称取 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体用0.01M HClO_4 溶液配制约0.2M的 Fe^{3+} 溶液,再用0.01052M EDTA标定,得0.02050M Fe^{3+} 标准溶液。

Fe^{3+} 离子溶液: $2.05 \times 10^{-3}\text{M}$, $1.03 \times 10^{-3}\text{M}$ (Job法用)

NaClO_4 溶液: 1.0M

HClO_4 溶液: 0.010M

5-磺基水杨酸溶液:称取5-磺基水杨酸二水合物,用经邻苯二甲酸氢钾标定的NaOH溶液测得其浓度为0.1893M。另用0.01M HClO_4 溶液稀释得 $1.23 \times 10^{-3}\text{M}$ (备Job法用)。

缓冲溶液: ①0.2M氯乙酸; ②0.6M醋酸—0.2M醋酸钠; ③16.7%醋酸铵。

实验所用试剂均属分析纯级,去离子水。

二、实验方法

1. 平衡移动法测定:

精确吸取一定量 $2.05 \times 10^{-3}\text{M}$ Fe^{3+} 溶液于25ml容量瓶内,加入缓冲溶液(根据形成各级配合物所需pH值分别选用缓冲溶液①、②或③)。加入 NaClO_4 溶液(调节离子强度),再加入相应量的5-磺基水杨酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀放置10分钟后,分别于500nm、472nm或446nm波长,1厘米比色皿,以试剂空白为参比,测量其吸光度。

2. Job法测定

用三支10ml移液管,分别吸取10ml HClO_4 溶液和按一定体积比吸取 Fe^{3+} 离子溶液和5-磺基水杨酸溶液——注入5只25ml容量瓶中,摇匀于500nm波长,1厘米比色皿以去离子水为参比,分别测量其吸光度。

三、实验条件

(1) 缓冲体系的选择

固定溶液中被测组分与显色剂浓度,调节溶液在不同的pH值下,同时测定吸光度,由pH—吸光关系曲线上三个平台部分得各级配位平衡的适宜酸度约为2.0、4.0及6.5。为此选择缓冲体系见表1。

表1 缓冲体系的选择
Table1 Selection of Buffer System

pH	coordination compound	buffer system
about 2.0	Fe(SSA)	0.2M chloroacetic acid
about 4.0	Fe(SSA) ₂	0.6M acetic acid 0.2M sodium acetate
about 6.5	Fe(SSA) ₃	16.7% ammonium acetate

(2) 波长的选择

分别控制各级配位平衡, 作入射光波长与吸光度的关系实验。按最大吸收原则确定三级配位平衡实验所选用的入射波长分为500nm、472nm以及446nm。

(3) 浓度比选择

平衡移动法实验中为使配位平衡达到逐级控制, 除选择适当的 pH 值外, 还应选择适当的配体与金属离子的初始浓度的比值。比值太小, 会使平衡不利于从前级控制到本级; 太大, 又会使平衡向下级移动, 这些都将造成吸光度变化的无规则, 因此, 应通过实验根据吸光度变化的情况以及在前级、本级、下级最大吸收波长处的吸光度来帮助确定本级的合适浓度比值范围。此外, 从前面的推导可见, 在研究高于第一级的配位平衡时 $[R_0] \gg [M_0]$ 的倍数应随着级次的增大而增大。经过反复试验, 我们的浓度比选为: 第一级0.14~0.43; 第二级11~18; 第三级37~61。

(4) 离子强度保持在0.1左右

四、实验数据及结果

表2 Fe(SSA)lg K₁ 测定数据

Table 2 Data of Determination of lg K₁ for Fe(SSA) System

C_R: initial mole concentration of ligand

C_M: initial mole concentration of metallic ion

condition one: $\lambda = 500\text{nm}$, pH=2.09, $I = 0.1$, $t = 25^\circ\text{C}$, $D_M = 0$

C _M (M)	C _R (M)	D
3.616×10^{-4}	7.17×10^{-5}	0.113
3.616×10^{-4}	9.43×10^{-5}	0.148
3.616×10^{-4}	1.189×10^{-4}	0.187
3.616×10^{-4}	1.538×10^{-4}	0.232

condition two: $\lambda = 500\text{nm}$, pH=3.20, $I = 0.1$, $t = 26^\circ\text{C}$, $D_M = 0$

C _M (M)	C _R (M)	D
3.616×10^{-4}	6.68×10^{-5}	0.108
3.616×10^{-4}	1.003×10^{-4}	0.160
3.616×10^{-4}	1.170×10^{-4}	0.184
3.616×10^{-4}	1.504×10^{-4}	0.232

平衡移动法数据见表 2 ~ 表 4, Job 法数据见表 5。

表 3 $\text{Fe}(\text{SSA})_2$ $\lg K_2$ 测定数据

Table 3 Data of Determination of $\lg K_2$ for $\text{Fe}(\text{SSA})_2$ System

C_R : same meaning as above

C_{MR} : initial mole concentration of $\text{Fe}(\text{SSA})$

condition one: $\lambda = 472\text{nm}$, $\text{pH} = 3.95$, $I = 0.1$,

$t = 25^\circ\text{C}$, $D_{MR} = 0.31$, $\epsilon_{MR} = 1.90 \times 10^3$

C_{MR} (M)	C_R (M)	D
1.845×10^{-4}	2.184×10^{-3}	0.503
1.845×10^{-4}	2.425×10^{-3}	0.513
1.845×10^{-4}	2.667×10^{-3}	0.523
1.845×10^{-4}	2.909×10^{-3}	0.534

condition two: $\lambda = 472\text{nm}$, $\text{pH} = 3.94$, $I = 0.1$

$t = 26^\circ\text{C}$, $D_{MR} = 0.31$, $\epsilon_{MR} = 1.90 \times 10^3$

C_{MR} (M)	C_R (M)	D
1.845×10^{-4}	2.184×10^{-3}	0.496
1.845×10^{-4}	2.667×10^{-3}	0.518
1.845×10^{-4}	2.909×10^{-3}	0.528

表 4 $\text{Fe}(\text{SSA})_2$ $\lg K_1$ 测定数据

Table 4 Data of Determination of $\lg K_1$ for $\text{Fe}(\text{SSA})_2$ System

C_R : same meaning as above

C_{MR_2} : initial mole concentration of $\text{Fe}(\text{SSA})_2$

condition: $\lambda = 416\text{nm}$, $\text{pH} = 6.51$, $I = 0.1$,

$t = 25^\circ\text{C}$, $D_{MR_2} = 0.317$, $\epsilon_{MR_2} = 4.11 \times 10^3$

C_{MR_2} (M)	C_R (M)	D
1.025×10^{-4}	3.548×10^{-3}	0.423
1.025×10^{-4}	4.337×10^{-3}	0.429
1.025×10^{-4}	3.124×10^{-3}	0.437

表 5 $\text{Fe}(\text{SSA})$ $\lg K_1$ 测定数据 (Job 法)

Table 5 Data of Determination of $\lg K_1$ for $\text{Fe}(\text{SSA})$ System (Job's Method)

condition: $\lambda = 500\text{nm}$, $\text{pH} = 2.27$, $I = 0.1$, $t = 25^\circ\text{C}$

C_M and C_R : same meaning as above

C_M (M)	C_R (M)	D
2.250×10^{-4}	0.250×10^{-4}	0.282
2.000×10^{-4}	0.500×10^{-4}	0.160
1.750×10^{-4}	0.750×10^{-4}	0.230
1.500×10^{-4}	1.000×10^{-4}	0.300
1.250×10^{-4}	1.250×10^{-4}	0.340

结果和讨论

对各表中所测数据用最优化方法编写了 BASIC 程序的估值程序, 每次计算选两组数据进行。 m 组数据由不同的取法可得 $C_m^2 = \frac{m!}{2 \cdot (m-2)!}$ 一个 K_a 的最优估值, 取其平均值为 $\bar{K}_a = \frac{1}{C_m^2} \cdot \sum_{i=1}^{C_m^2} K_a^i$ 做为最终的最优估值结果。正如推导中提到的该结果只是一个表现的稳定常数值, 若求真正的稳定常数值则应考虑副反应的影响, 为此我们引入加质子常数 α_s , 其主要考虑酸度条件下配体电离的影响。5-磺基水杨酸在水溶液中 25℃ 时的电离常数为 $K_2 = 5.37 \times 10^{-3}$, $K_3 = 3.98 \times 10^{-12}$ 。设配体有 Q 级电离, R_i 为各级电离常数。于是有:

$$\alpha_s = 1 + \sum_{j=1}^Q [H^+]^j \cdot \prod_{i=1}^j \frac{1}{R_i}$$

$$\lg K_{\text{稳}} = \lg K_a(\text{表}) + \lg \alpha_s$$

用本法对各表数据的处理得到的结果见表 6。与文献值比较可见, 本法对平衡移动方法和 Job 法实验测定数据的处理都有效。同样, 本法也可处理其他光度法的数据。表 7 是求得的摩尔吸光系数值与用专门进行的饱和法所测得的数据的比较结果。

本法也可用于不稳定配合物的研究, 可以克服某些处理方法的局限性。如我们对 Ta(PAR) 体系的研究得到其表观稳定常数值为 5.10 ± 0.07 , 摩尔吸光系数为 $(1.85 \pm 0.04) \times 10^4$ 。本方法不需要先由实验求摩尔吸光系数值, 而可直接由实验数据对稳定常数和摩尔吸光系数进行最优估计。这是其第二优点, 简化了实验过程, 且信息利用率高。尽管本法的计算过程较复杂, 但借助于计算机是容易解决的。本法在求最优估值时, 其效果及收敛性往往取决于初值的选取和算法的选择及步长的确定等参数。为了能获得较满意的结果, 对此应引起足够的重视。当求得的局部最优解有多个时, 应设法求得全部的局部最优解, 以决定全局最优解。

表 6 本法求得的各级稳定常数与文献值的比较

Table 6 Comparison of Stability Constant between Value of Reference and That of This Method

coordination compound	result of this method	reference value
Fe(SSA)	equilibrium change method 14.12 ± 0.25	14.05 ⁽¹⁾
	Jobs' method 14.25 ± 0.20	14.64 ⁽⁴⁾
Fe(SSA) ₂	equilibrium change method 10.08 ± 0.04	10.28 ⁽²⁾ 10.54 ⁽⁴⁾
	equilibrium change method 7.65 ± 0.08	7.02 ⁽³⁾

表 7 本法求得的摩尔吸光系数值(ϵ)与饱和实验所得值的比较

Table 7 Comparison of Mole Absorbance Coefficient (ϵ) between Value obtained from Experiment of Saturation Absorbance and That of This Method

coordination compound	result of this method	experiment of saturation absorbance
Fe(SSA)	equilibrium change method (1.90 ± 0.13) $\times 10^3$ Job's method (1.79 ± 0.05) $\times 10^3$	1.87×10^3
Fe(SSA) ₂	equilibrium change method (4.11 ± 0.07) $\times 10^3$	3.85×10^3
Fe(SSA) ₃	equilibrium change method (5.26 ± 0.08) $\times 10^3$	4.84×10^3

同样, 本法也适用于体系中不仅只含一种有色物质的情况, 只需在数据的预处理上进行相应的变换即可。

致谢: 华东化工学院李顺福、严素琴同志参加了实验工作, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 朱裕贞, 周新, 科学通报, 5, 639(1985).
- [2] Ogawa, K., Tobe, N., *Bull. Chem. Sec. Japan*, 39, 223(1966).
- [3] Morin, M., Paris, M. R., Scharff, J. P., *Anal. Chim. Acta*, 57, 123 (1971).
- [4] Vareille, L., *Bull. Soc. Chim. France*, 872(1955).
- [5] Luenberger, D. G., *Introduction to Linear and Programming*, Addison-Wesley, (1973).

OPTIMIZATION APPROACH FOR STUDY OF COORDINATION COMPOUND

Zhu Yuzhen Su Xiaoyun Zang Qiangsheng

(Chemistry Department, East China University of Chemical
Technology, Shanghai 201107)

Zhou Xin

(Material Science Department, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

When a coordination equilibrium is $MR_{n-1} + R \rightleftharpoons MR_n$, we can express stability constant K_n as follow:

$$\frac{1}{K_n} = \frac{[MR_{n-1}] \cdot [R]}{[MR_n]}$$

M is metallic ion, $C_{M_{n-1}}$ is initial mole concentration of MR_{n-1} , and C_R is initial mole concentration of ligand R. It follows that

$$C_{M_{n-1}} = MR_{n-1} + MR_n \text{ and } C_R = [R] + [MR_n].$$

From above equations, we can obtain that

$$[MR_n] = \left\{ C_{M_{n-1}} + C_R + \frac{1}{K_n} - \sqrt{(C_{M_{n-1}} + C_R + 1/K_n)^2 + 4C_R \cdot C_{M_{n-1}}} \right\} / 2$$

Assume that MR_n , MR_{n-1} and R are all color species in the system, and their absorbance are D_{MR_n} , $D_{MR_{n-1}}$ and D_R . It is not difficult to get that

$$MR_n = \frac{D - D_{MR_{n-1}} - D_R}{\epsilon - \epsilon_{MR_{n-1}} - \epsilon_R} \cdot \frac{1}{l} = \frac{\Delta D}{\Delta \epsilon} \cdot \frac{1}{l}$$

derived from the Lambert-Beer's low, where D is the absorbance of the whole system and ϵ is the mole absorbance coefficient of the same system. For m groups of initial conditions, coordinate equilibrium absorbance can be measured using $C_{M_{n-1}}^i$, C_R^i , ΔD^i and $C_{M_{n-1}}^j$, C_R^j , ΔD^j ($i \neq j$; $i = 1, 2, 3, \dots, m$; $j = 1, 2, 3, \dots, m$). It is easy to derive following equation:

$$\frac{\Delta D^i}{\Delta D^j} = \frac{C_{M_{n-1}}^i + C_R^i - 1/K_n - \sqrt{(C_{M_{n-1}}^i + C_R^i + 1/K_n)^2 - 4 \cdot C_R^i \cdot C_{M_{n-1}}^i}}{C_{M_{n-1}}^j + C_R^j + 1/K_n - \sqrt{(C_{M_{n-1}}^j + C_R^j + 1/K_n)^2 - 4 \cdot C_R^j \cdot C_{M_{n-1}}^j}}$$

let the right hand of above equation is f , then the value of K_a is equivalent to that of object function $F\left(\frac{1}{K_a}\right)$, which can be solved by using nonlinear programme under condition of

$$F\left(\frac{1}{K_a}\right) = \left| f\left(\frac{1}{K_a}\right) - \frac{\Delta D^i}{\Delta D^j} \right| = \min.$$

If K_a is obtained in this way, for any initial concentration $C_{M_{a-1}}^i, C_R^i$ and corresponding ΔD^i , mole absorbance coefficient ϵ_a can be obtained from the relation between ΔD^i and $[MR_n]$.

We have studied the coordination compound $Fe(SSA)$, $Fe(SSA)_2$ and $Fe(SSA)_3$ system to give the verification of this method. The results are satisfactory.

We have also treated the photometric data of unstable coordination compound Ta-PAR system under condition of $pH=5.50$, and found that logarithm of apparent stability constant was 5.10 ± 0.07 , mole absorbance coefficient was $1.85 \times 10^4 \pm 0.04 \times 10^4$ (the value in a literature is 1.67×10^4).

Comparing with some other methods of photometric analysis e.g. linear method, graphic solution and etc., this method has following advantages.

1. It is not necessary to determine ϵ value first and then K_a value by experiments. We can obtain both ϵ_a and K_a by using photometric experiment in terms of optimization. The information can be made full use of.

2. This method can be used to derive stability constant and mole absorbance coefficient of stable and unstable coordination compound.

3. This method can be applied to treat several kinds of photometric experiments data e.g. Job's method and method of equilibrium change experiment etc.

Keywords coordination compound optimization technique