

含 嘧 啶 环 的 双 冠 醚

Ⅱ. 用双冠醚作载体的PVC膜离子 选择性电极性质的研究

陆国元* 王德粉 胡宏纹

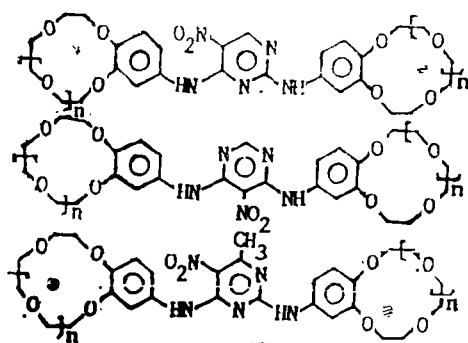
(南京大学化学系, 南京)

合成了九种用嘧啶环桥联的新的双冠醚, 其中分别含有苯并-12-冠-4 (1、4、7)、苯并-15-冠-5 (2、5、8) 和苯并-18-冠-6 (3、6、9)。用它们作为载体分别制成钠、钾和铯离子选择性电极, 测定了电极的选择性系数。结果表明, 电极(7)(8)(9)具有较好的性能。

关键词: 双冠醚 嘧啶环 钠离子 钾离子 铯离子 膜电极 选择性系数

双冠醚分子中含有两个冠醚单元, 如它们的排列位置适当, 可以发生协同作用, 易与半径较大的金属离子形成夹心型配合物, 其选择性优于相应的单冠醚^[1]。

双冠醚分子中两个冠醚单元是否能有效地起协同作用, 决定于桥链的长度和柔顺性^[2]。芳(杂)环的刚性较大, 能使两个冠醚单元固定在容易协同作用的位置, 有利于夹心型配合物的形成^[3]。因此用芳(杂)环桥联两个冠醚单元的双冠醚作为中性载体制备离子选择性电极, 性能良好^[4-6]。为了进一步研究这类双冠醚的性质, 我们合成了九种嘧啶环为桥链的新的双冠醚, 并经元素分析、红外光谱、质谱鉴定。



双冠醚	熔 点 (°C)
1 n = 1	165—167
2 n = 2	195—196
3 n = 3	206—208
4 n = 1	198—200
5 n = 2	151—152
6 n = 3	142—143
7 n = 1	160—161
8 n = 2	169—171
9 n = 3	178—130

本文于1987年9月1日收到。

本工作系中国科学院科学基金资助项目。

• 通讯联系人。

我们用电位法测定了双冠醚(1、4、7),(2、5、8)和(3、6、9)分别对钠、钾和铯离子的响应特性以及对碱金属和碱土金属离子的选择性。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

PVC粉为镇江化工厂产品。四氢呋喃由金属钠干燥后蒸馏。碱金属和碱土金属氯化物均为分析试剂。去离子水的电阻率约为 $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。增塑剂邻硝基苯辛醚自己合成(b.p. 290°C)。仪器使用PNJ-1B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)。

二、电极制备

以邻硝基苯辛醚为增塑剂,将双冠醚(1、4、7),(2、5、8)和(3、6、9)作为载体分别制成PVC膜钠、钾和铯离子选择性电极,其制作方法类似文献[6]。测试前,把钠电极、钾电极和铯电极分别浸泡在 1 M NaCl 、 10^{-2} M KCl 和 10^{-2} M CsCl 溶液中过夜。它们分别与饱和甘汞电极构成的电化学电池为:

$\text{Ag}\cdot\text{AgCl}|\text{NaCl}(1\text{ M})||\text{膜}||\text{待测溶液}|\text{NH}_4\text{NO}_3(10^{-1}\text{ M})|\text{KCl}(\text{饱和})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\cdot\text{Hg}$

$\text{Ag}\cdot\text{AgCl}|\text{KCl}(10^{-2}\text{ M})||\text{膜}||\text{待测溶液}|\text{LiOAc}(0.5\text{ M})|\text{KCl}(\text{饱和})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\cdot\text{Hg}$

$\text{Ag}\cdot\text{AgCl}|\text{CsCl}(10^{-2}\text{ M})||\text{膜}||\text{待测溶液}|\text{NH}_4\text{NO}_3(10^{-1}\text{ M})|\text{KCl}(\text{饱和})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\cdot\text{Hg}$

三、电极的响应功能

电极响应曲线分别以 NaCl 、 KCl 、 CsCl 溶液(10^{-6} — 10^{-1} M)由稀到浓测定。由相应线性部分求得响应斜率,由IUPAC推荐的方法[7]求得检测下限。其结果见图1和表1。

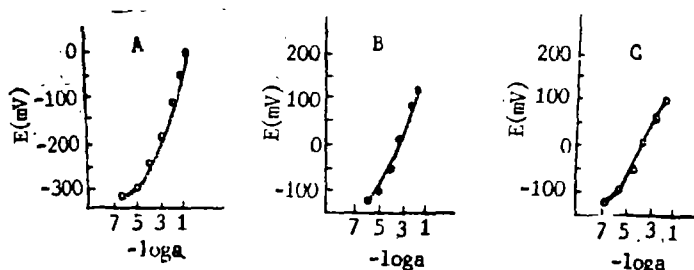


图1 双冠醚PVC膜电极的响应功能曲线

Fig. 1 Response curves of PVC membrane electrodes based on bis-crown ethers

A. sodium electrode(7), B. potassium electrode(8),
C. caesium electrode(9)

K. Kimura的钠电极和铯电极的载体结构式分别是:

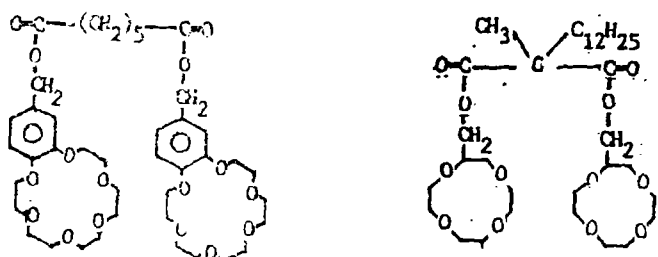


表1 双冠醚PVC膜电极的响应功能

Table 1 Response Performance of PVC Membrane Electrodes
Based on Bis-crown Ethers

electrode		linear rang (M)	limit of detection (M)	slope (mV)
sodium electrode	1	$3 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-1}$	2×10^{-5}	57
	4	$2 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-1}$	2×10^{-5}	57
	7	$10^{-5} \sim 6 \times 10^{-1}$	1×10^{-5}	59
	kimura ⁽⁸⁾	$10^{-4} \sim 10^{-1}$		53
potassium electrode	2	$10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$	5×10^{-5}	50
	5	$10^{-4} \sim 10 \times 10^{-2}$	5×10^{-5}	54
	8	$2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$	1×10^{-5}	59
	valinomycin (9)	$5 \times 10^{-6} \sim 1$		57
caesium electrode	3	$3 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$	2×10^{-5}	53
	6	$2 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$	2×10^{-5}	54
	9	$3 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$	2×10^{-5}	56
	kimura ⁽¹⁰⁾	$10^{-4} \sim 10^{-2}$		58

四、电极的选择系数:

K_{Na^+, K^+}^{Pot} , K_{K^+, Na^+}^{Pot} , K_{Cs^+, Na^+}^{Pot} , K_{Cs^+, K^+}^{Pot} , K_{Cs^+, Rb^+}^{Pot} 为混和溶液法, 固定干扰离子 K^+ 、 Na^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 的浓度分别为 $10^{-1}M$ 、 $10^{-1}M$ 、 $10^{-1}M$ 、 $10^{-2}M$ 、 $10^{-2}M$ 。未加说明的为分别溶液法, 均为 $10^{-2}M$ 溶液。测定结果列于表 2 中。

五、电极的 pH 范围

用盐酸或醋酸锂溶液调节试液的 pH 值。当氯化钠溶液浓度分别为 $10^{-1}M$ 和 $10^{-2}M$ 时, 钠电极 (7) 的 pH 范围分别是 2—8.0 和 2—8.2。当氯化钾和氯化铯溶液浓度分别为 $10^{-2}M$ 、 $10^{-3}M$ 、 $10^{-4}M$ 时, 钾电极 (8) 的 pH 范围是 3.4—7.6, 3.2—8.0, 3.0—9.3。铯电极 (9) 的 pH 范围是 3.6—7.3, 3.6—8.5, 2.8—9.0 (图 2)。

表2 双冠醚 PVC 膜电极的选择系数
Table 2 Selectivity Coefficients of PVC Membrane Electrodes Based on Bis-crown Ethers

electrode		K_A^{Pot}									
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺	
sodium electrode	1	6.0×10^{-1}	1	1.8×10^{-1}	8.7×10^{-2}	7.6×10^{-2}	8.4×10^{-2}	3.6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	5.6×10^{-4}	
	4	6.2×10^{-1}	1	5.0×10^{-2}	1.5×10^{-2}	1.3×10^{-2}	2.9×10^{-2}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.5×10^{-4}	
	7	3.0×10^{-1}	1	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	5.7×10^{-3}	5.7×10^{-2}	2.2×10^{-4}	4.5×10^{-4}	3.1×10^{-4}	
	kimura ⁽⁸⁾	1×10^{-1}	1	9×10^{-3}	4×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$	
potassium electrode	2	8.3×10^{-4}	5.1×10^{-4}	1	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	6.5×10^{-3}	6.4×10^{-5}	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	
	5	6.7×10^{-3}	2.0×10^{-4}	1	8.6×10^{-2}	8.1×10^{-3}	5.9×10^{-3}	5.5×10^{-5}	6.5×10^{-5}	8.9×10^{-5}	
	8	5.8×10^{-4}	1.9×10^{-4}	1	5.5×10^{-2}	4.9×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.4×10^{-5}	4.1×10^{-5}	5.3×10^{-5}	
	valinomycin ⁽⁹⁾	4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1	2	0.1	2×10^{-2}	4×10^{-5}	5×10^{-5}		
caesium electrode	3		6.9×10^{-3}	7.3×10^{-2}	6.4×10^{-2}	1	7.8×10^{-3}	2.3×10^{-5}	2.5×10^{-4}	3.6×10^{-5}	
	6		1.0×10^{-3}	6.6×10^{-2}	5.6×10^{-2}	1	5.9×10^{-3}	1.4×10^{-5}	1.1×10^{-4}	1.6×10^{-5}	
	9		1.0×10^{-3}	6.5×10^{-2}	4.1×10^{-2}	1	4.3×10^{-3}	2.0×10^{-5}	2.4×10^{-4}	4.1×10^{-5}	
	kimura ⁽¹⁰⁾		9×10^{-4}	8×10^{-2}	8×10^{-2}	1	9×10^{-3}				

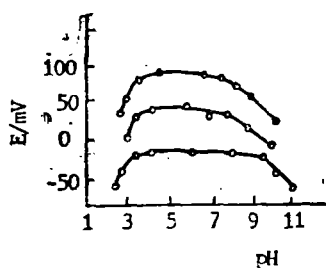


图2 铯电极(9)的pH范围

Fig.2 pH range suitable for caesium electrode(9)

(1) $\text{Cs}^+ 10^{-2} \text{M}$ (2) $\text{Cs}^+ 10^{-3} \text{M}$ (3) $\text{Cs}^+ 10^{-4} \text{M}$

讨 论

从表1看出,双冠醚钠电极(7)、钾电极(8)和铯电极(9)分别与钠电极(1、4)、钾电极(2、5)和铯电极(3、6)相比,最接近Nernst响应的理论值($S=59.16$),这是由于双冠醚(7、8、9)的桥链噻啉环上烷基的存在增加了双冠醚的脂溶性。

所有电极的线性范围较宽,尤其电极(7、8、9)均在 $10^{-2} \text{M} \sim 2 \times 10^{-5} \text{M}$ 之间,检测下限约在 2×10^{-5} 左右。

从表2看出,钠电极(7)、钾电极(5)、(8),铯电极(6、9)对一阶和二阶阳离子的选择系数均接近或达到常用的或文献报道的最佳双冠醚电极。同时,所有的钠电极(1、4、7),钾电极(2、5、8)和铯电极(3、6、9)对其余碱金属离子的选择系数大小次序分别为: $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$, $\text{K}^+ \sim \text{Rb}^+ > \text{Na}^+$ 。与这些双冠醚氯仿溶液对碱金属盐水溶液的萃取平衡常数 K_e 的大小相一致*,这进一步证明冠醚为载体的电极响应机理主要取决于PVC膜和阳离子水溶液之间的萃取平衡^[8]。

综上所述,以噻啉环桥联的双冠醚为载体制成的PVC膜电极,尤其是电极(7、8、9)显示出近似Nernst响应功能并具有较好的选择性,同时双冠醚制法简便,产物易于纯化。可以期望有一定的应用价值。进一步的研究在继续进行。

参 考 文 献

- [1] 王德粉、朱春生、张进其、黄德培,化学通报,5,28(1985).
- [2] Kimura, K. et al, *Talanta*, 27, 801(1980); 26 945(1979).
- [3] 朱春生、王德粉、胡宏纹,科学通报,664(1983).
- [4] 黄德培、张进其、朱春生、王德粉、胡宏纹,化学学报,42,101(1984).
- [5] 王德粉、孙小强、王登进、胡宏纹,有机化学,3,219(1987).
- [6] 王德粉、孙小强、黄嘉栋、胡宏纹,化学学报,45,92(1987).
- [7] IUPAC, *Pure. Appl. Chem.*, 48, 129(1976).
- [8] Shono, T., Okahara, M., Ikeda, I., Kimura, K., *J. Electroanal. Chem.*,

132, 99(1982).

[9] Lal, S., Christian, G.D., *Anal. Lett.*, 3, 11(1970).

[10] Kimura, K., Tamura, H., Shono, T., *J. Electroanal. Chem.*, 105, 335 (1979).

BIS-CROWN ETHER CONTAINING PYRIMIDINE RING

II. SODIUM, POTASSIUM AND CAESIUM ION SELECTIVE PVC MEMBRANE ELECTRODES BASED ON BIS-CROWN ETHERS AS CARRIER

Lu Guoyuan Wang Denfeng Hu Hungweng

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing*)

Sodium, potassium and caesium ion selective PVC membrane electrodes based on nine new bis-crown ethers containing benzo-12-crown-4(**1, 4, 7**), benzo-15-crown-5(**2, 5, 8**) and benzo-18-crown-6(**3, 6, 9**) moieties bridged by pyrimidine ring were prepared and their electrode behaviours were evaluated. The electrodes (**1, 4, 7**), (**2, 5, 8**) and (**3, 6, 9**) exhibited respectively better selectivity of sodium, potassium and caesium ions than all other alkali and alkaline earth metal cations.

Keywords bis-crown pyrimidine ring sodium ion potassium ion caesium ion membrane electrode selectivity coefficient