

核磁共振法(NMR)和 pH 法研究 Zn(II)与 HEDP(1-羟基乙叉-1,1-二磷酸)的配合物

庄瑞舫 李巧英
(南京大学配位化学研究所)

本文用核磁共振法(NMR)和 pH 法对 Zn(II)与 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid,简称 HEDP,以 H_4L 表示)的配合物进行了研究,由于 $pH < 7$ 时溶液中有沉淀生成,故 NMR 的研究是在溶液 $pH > 7$ 时进行。测定了溶液中不同 Zn(II)/HEDP 摩尔比和 pH 值时 ^{31}P NMR 的化学位移。研究结果表明在 $pH 7.5-11.0$ 范围内生成 Zn(II)/HEDP = 1(摩尔比)组成的配合物,在 $pH 11.8-12.3$ 范围内生成 Zn(II)/HEDP = 2(摩尔比)组成的配合物,分别用 pH 法和 NMR 法测定了上述组成配合物的稳定常数。结果如下:

	$\log K_{[Zn(HL)]^{-1}}$	$\log K_{[ZnL]^{2-1}}$	$\log K_{[Zn_2L]}$
pH 法	4.69	7.51	11.63
NMR 法	——	6.88-7.19	12.44

关键词: 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸 Zn(II)配合物 核磁共振法 pH 法

前 言

1-羟基乙叉-1,1-二磷酸是一种有机偕二磷酸,可作为多齿配体与金属离子生成配合物。它与 Zn(II)的配合物已实际应用于缓蚀剂体系和电镀锌工艺中。M.I.Kabachink 等^[1]和 E.N.Rizkalla 等^[2]曾分别用 pH 滴定法测定了 HEDP 与 Zn(II)等一系列金属配合物的稳定常数。但两者结果相差较大。而且对在不同 pH 条件下,溶液中生成配合物的可能结构形式很少研究。本文用核磁共振法(NMR)和 pH 法对 Zn(II)与 HEDP 在水溶液中生成配合物的组成和状态进行了研究并测定和计算了简单配合物的稳定常数,讨论了在不同 pH 条件下生成配合物的可能结构形式。

实 验 方 法

一. 仪器

1H 、 ^{13}C 和 ^{31}P 的 NMR 谱在 FT-80A NMR 谱仪上获得。 ^{13}C 、 1H 的 NMR 谱采用双频探头测定。 ^{31}P NMR 谱用宽带探头获得,85%的 H_3PO_4 作外标在测定 ^{13}C 、

1HNMR 谱时,溶液全部用优级纯 D_2O ,而在测定 $^{31}PNMR$ 时,仅用少量的 D_2O 作锁场试剂。pH 测定用 S-3 型 pH 计。

二. 试剂

本文于1987年10月7日收到。

本工作得到科学院自然科学基金资助。

本文曾在 XXV ICCS 上报告,摘要已刊登在会议论文摘要集上。

HEDP 二钠盐,自制,经二次重结晶。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 KOH 、 HNO_3 、 KNO_3 均为 AR 级。

三. 分析方法

$\text{Zn}(\text{II})$ 的分析采用 EDTA 容量分析法。HEDP 的分析按文献^[3]所述。pH—电位法测定用 1.293M 的 KOH 溶液滴定,1M KNO_3 维持溶液的离子强度 0.1,温度恒定在 22℃。

待测溶液均在配成 2 小时后测定。

结 果 与 讨 论

一. 核磁共振实验

1. 配体的 NMR 谱: 图 1(a)、(b)、(c) 分别是 HEDP 二钠盐的 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{31}P NMR 谱。图 2(a) 是 ^{31}P 化学位移与 pH 的关系,由于配体上两个 ^{31}P 等价,只出现一个峰。从图 2(a) 可以看到,在 pH 3.3–7.4 之间, ^{31}P 的 NMR 化学位移(δ)随 pH 值升高而下降,向高场位移。在 pH 7.4–12.6 范围内, δ 没有发生变化。

2. 配合物的 NMR 谱: 按摩尔比例法在配合物溶液中逐步增大金属离子 $\text{Zn}(\text{II})$ 的浓度。配合物的 ^{31}P NMR 谱只有一个化学位移发生了变化的尖峰(如图 3),而没有出现分别代表自由配体和配合物中配体的两个分立峰,这是由于配体的快速交换所致。图 4 是在不同条件下,配合物的 ^{31}P 化学位移 δ 与 pH 的关系图(由于在 pH 5–7 之间,及 pH > 12.3 情况下, $\text{Zn}(\text{II})$ 与 HEDP 易生成沉淀,而且在 pH 2–4 之间,配合物的 ^{31}P NMR 信号难以观察到,所以只在 12.3 > pH > 7.5 的条件下进行实验)。

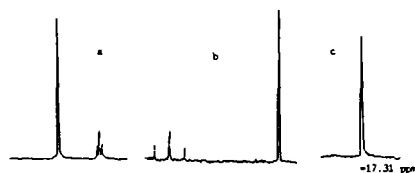


图1 配体 HEDP 的 NMR 谱图

(a) ^1H NMR 谱 (b) ^{13}C NMR 谱

(c) ^{31}P NMR 谱

Fig.1 NMR spectrum of ligand HEDP

(a) ^1H NMR spectrum (b) ^{13}C NMR spectrum

(c) ^{31}P NMR Spectrum

pH = 9.0 [HEDP] = 0.01562M

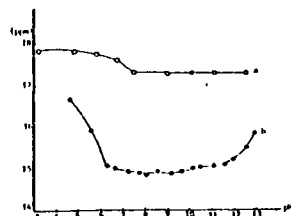


图2 ^{31}P NMR 化学位移(δ)与 pH 关系图

Fig.2 Relation between ^{31}P NMR chemical shifts(δ) and pH

(a) HEDP (b) $\text{Zn}(\text{II})$:HEDP = 1:1

[HEDP] = 0.08862M

结合图 2 和图 4 可以看到:

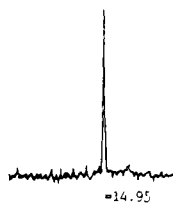
(1) 在配合物溶液中随着 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子浓度的增加, ^{31}P 化学位移(δ)逐渐减小,向高场移动。这是由于随着溶液中 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子浓度增加,配合物的摩尔分数增加所致。 $\text{Zn}(\text{II})$ —HEDP 配合物的 ^{31}P 化学位移(δ)比在自由配体中 ^{31}P 的化学位移(δ)小。这是由于 $\text{Zn}(\text{II})$ 与 $\text{PO}_3(\text{H})_x$ ($x=0,1$) 上氧原子核周围的电子云密度增大,电子对核的屏蔽效应增大,故化学位移(δ)减小。

图3 Zn(II)-HEDP 配合物(Zn(II):HEDP=1:1)

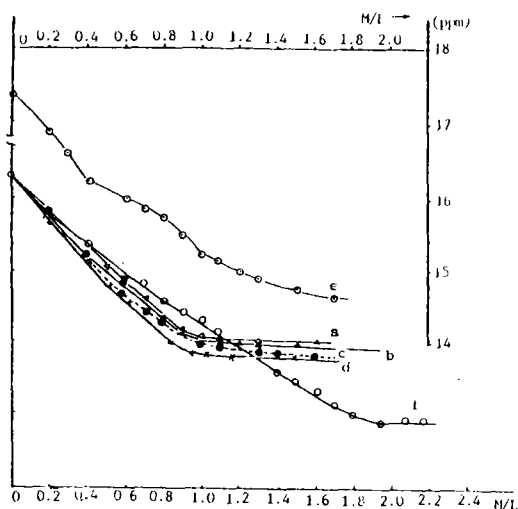
时 ^{31}P NMR 谱Fig.3 ^{31}P NMR spectrum of Zn(II)-HEDP

complex (Zn(II):HEDP=1:1)

pH=9.0 [HEDP]=0.02244M

图4 不同条件下, ^{31}P NMR 化学位移(δ)与 Zn(II)/HEDP 摩尔比的关系Fig.4 The relationship between ^{31}P NMR chemical shifts (δ) and Zn(II)/HEDP molar ratio at different conditions

- a) pH=8.0 [HEDP]=0.01562M
 b) pH=9.0 [HEDP]=0.02244M
 c) pH=10.5 [HEDP]=0.01562M
 d) pH=9.0 [HEDP]=0.08862M
 e) pH=11.5 [HEDP]=0.01562M
 f) pH=12.1 [HEDP]=0.01562M



(2)随着 pH 值的增高,图 4 中曲线有规律地下降,化学位移的变化 $\Delta\delta(\delta_{\text{配体}} - \delta_{\text{配合物}})$ 略增大。这是因为 pH 值增高,电离度增加,配体的配合能力增强。

同一 pH 下,浓度高者,曲线也下降多些。在 pH7.5-11 之间,Zn(II):HEDP>1:1 情况下,pH 对化学位移(δ)影响不大。

(3)在 pH7.5-11 之间,当 Zn(II):HEDP 到达 1:1 后曲线呈平坦趋势,曲线上有明显的转折点,在此范围内形成了 1:1 配合物。pH11-11.8 之间的情况比较复杂,从 pH11.5 的曲线看到,可能有几种配比不同的配合物存在,而当 $M/L \geq 1.75$ 时,有沉淀生成,可能生成了难溶多核配合物。当 pH 再增高,在 pH11.8-12.3 之间,生成 $M:L=2:1$ 的配合物。

二. pH 滴定法

图 5 是 pH-电位滴定曲线,曲线 A 为纯 HEDP 的滴定曲线。 $0 < a < 2$ 对应于二级电离($a=2$ 时,生成 H_2L^{2-} 离子),一级电离不可分^[4]。pH7-9 对应于三级电离($a=3$,生成 HL^{3-}),进一步加碱使磷酸基上质子完全电离,形成 L^{4-} 。加六倍于 HEDP 酸的碱也不能使 C-OH 上的质子电离^[2]。曲线 B 是 Zn(II)/HEDP=2(摩尔比)的滴定曲线,很显然有配合物生

成。当 $\text{pH} > 8$ 时,配合物中的 HEDP 已是四电离形式(HEDP^{4-} 或 L^{4-})。结合 ^{31}P 核磁共振实验结果可知 $\text{pH} 7.5-11.0$ 之间生成 $\text{Zn(II)}/\text{HEDP}=1$ (摩尔比)的配合离子 Zn(HL)^- 和 ZnL^{2-} 。在 $\text{pH} > 11.8$ 时生成 $\text{Zn(II)}/\text{HEDP}=2$ (摩尔比)的配合物 ZnL 。由于 Zn(II) 的电子构型为 d^{10} , Zn(II) 配合物一般是四配位四面体结构。

由于在碱性溶液,如 OH^- 参加配位还可能生成羟基桥联的多核配合物 $[\text{Zn}_2(\text{HL})_2\text{OH}]^{3-}$ 和 $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{OH})]^{5-}$ 等($\text{pH} 7.5-11.0$ 时)或 $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{OH})_2]^{2-}$ ($\text{pH} > 11.8$ 时)。

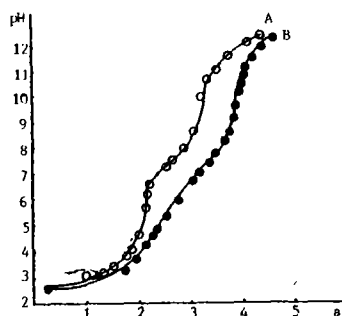


图5 HEDP 配体和 Zn(II)-HEDP 配合物的 pH 滴定曲线

Fig.5 pH titration curves of HEDP and Zn(II)-HEDP complex

A) HEDP B) $\text{Zn(II):HEDP} = 1:2$

$[\text{HEDP}] = 0.0140\text{M}$

配合物稳定常数的计算

一. 核磁共振法(NMR)

在核磁共振实验中,当两个组分发生快速交换,所观察到的化学位移是这两个组分共振效应的摩尔分数的权重平均,例如对于下面快速交换的体系(其中 A 和 B 中有一个没有对所测的核发生核磁效应):



所观察到的化学位移 δ_{obs} 为:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_0 \sum_{i=1}^N W_i (\delta_i - \delta_0) X_i / C_L^{[5]} \quad (2-2)$$

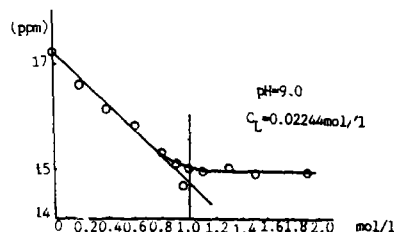
式中: δ_i 和 δ_0 分别是配合物和配体峰的化学位移值, X_i / C_L 是第 i 个配合物的摩尔分数, W_i 是第 i 个配合物中配体的个数,

N 是溶液中配合物的种类数。

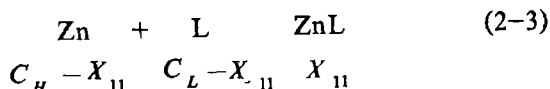
这一公式使化学位移与配合物的摩尔数之间建立了联系,从而有可能化学位移求平衡常数。

图6 作图法求 Zn(II)-HEDP 配合物的 NMR 化学位移(δ)

Fig.6 NMR chemical shifts (δ) of Zn(II)-HEDP complex determined by graphical-extrapolation method



设体系中 1:1 的反应为(2-3)式(为简便起见,省略了电荷),达到平衡时各组分的浓度如下所示:



$$\text{则 } \delta_{\text{obs}} = \delta_o + (\delta_{11} - \delta_o) X_{11} / C_L \quad (2-4)$$

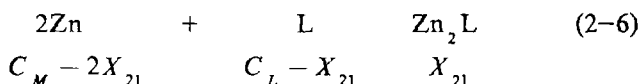
$$K_{11} = \frac{[\text{ZnL}]}{[\text{Zn}][\text{L}]} = \frac{X_{11}}{(C_M - X_{11})(C_L - X_{11})} \quad (2-5)$$

其中: C_M, C_L 分别为金属和配体的起始度, X_{11} 为配合物的浓度。

由实验很容易得到,配体的化学位移是 $\delta = 17.31\text{ppm}$ (557.54Hz. 怎样求得 δ_{11} 呢? 以 $\text{pH} = 9.0$ 的曲线为例(如图 6), 从 $C_H / C_L \rightarrow 0$ 处作切线与 $C_M, C_L = 1$ 处的直线相交于点 C, 与 C 点对应的化学位移为 14.80ppm, 当 $C_L \gg C_M$ 时, $\text{Zn}(\text{II})$ 与 HEDP 完全配合形成 1:1 配合物, 这时的化学位移变化 $\Delta\delta_c (17.31 - 14.80 = 2.42)$ 作为纯 1:1 配合物的 $\Delta\delta$ (即 $\delta_{11} - \delta_o$)

由(2-4)式解出 X_{11} 代入(2-5)式, 即可求得稳定常数 K_{11} 。

同理, 对于反应:



$$\delta_{\text{obs}} = \delta_o + (\delta_{21} - \delta_o) \frac{X_{21}}{C_L} \quad (2-7)$$

$$K_{21} = \frac{X_{21}}{(C_M - 2X_{21})^2 (C_L - X_{21})} \quad (2-8)$$

δ_{21} 求法类似于 δ_{11} , 不过 CFS 点是在 $C_M / C_L \rightarrow 0$ 的切线与 $C_M, C_L = 2$ 处的直线相交处。

由(2-7)式解出 X_{21} , 代入(2-8)式便可得 K_{21} 。

计算结果:

pH = 8.0	$C_L = 0.01562\text{M}$	$\lg K_{11} = 6.88$
pH = 9.0	$C_L = 0.02244\text{M}$	$\lg K_{11} = 6.79$
	$C_L = 0.08862\text{M}$	$\lg K_{11} = 6.95$
pH = 10.5	$C_L = 0.01562\text{M}$	$\lg K_{11} = 7.19$
pH = 12.1	$C_L = 0.01562\text{M}$	$\lg K_{21} = 12.44$

在计算过程中, 为简单起见, 只计算了相同 M/L 配比下简单配合物的稳定常数。

二. pH 滴定法

应用文献^[6,7]提供的程序(文献^[8,9]对其原理进行了说明), 在 DN-PC/XT 微机上的 pH—电位法提供的实验数据处理, 结果如下:

	$\log K_{[Zn(HL)]^-}$	$\log K_{[ZnL]^{2-}}$	$\log K_{[Zn_2L]}$
pH 法	4.69	7.51	11.63
文献[2]	4.51	7.36	-----
文献[1]	5.66	10.73	15.03
核磁共振法	-----	6.88-7.19	12.44

作者所求得的结果与文献[2]的数据较接近。

参 考 文 献

- [1] Kabachnik, M. I. et. al., *Dokl Akad Nank SSSR*, 177, 582 (1967).
- [2] Rizkalla, E. N. et al, *Talanta*, 27(a), 715 (1980).
- [3] 秦真华, 电镀与精饰, 5, 43 (1983).
- [4] 庄瑞舫, 徐问文, 戴安邦, 高等学校化学学报, 4(4), 401 (1983).
- [5] Drago, R. S., *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Co., (1977).
- [6] Sayce, *Talanta*, 15(12), 1973 (1968).
- [7] Sayce, *Talanta*, 18(6), 653 (1971).
- [8] 庄瑞舫, 刘效兰, 戴安邦, 无机化学学报, 1, 52 (1985).
- [9] 徐问文, 庄瑞舫, 南京大学学报(化学专刊), 58 (1984).

STUDIES OF $Zn(II)$ -HEDP (1-HYDROXY ETHYLIDENE -1,1-DIPHOSPHONIC ACID) COMPLEXES BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND pH-METRIC METHOD

Zhuang Ruifang Li Qiaoying

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

The $Zn(II)$ complexes of HEDP (1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, H_4L) have been studied by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and pH-metric method.

Owing to the precipitates formed in the solution whose pH is less than 7, the NMR investigations were made in the solution with pH greater than 7 (pH 7.5-12.3). The chemical shifts of ^{31}P NMR spectra with the variations of $Zn(II)$ /HEDP molar ratios and the different pH values of the solutions were measured. The results show that the complexes of $Zn(II)$ /HEDP = 1:1 (molar ratio) were formed in the pH range of 7.5-11.0, and the complexes of $Zn(II)$: HEDP = 2:1 (molar ratio) were formed in the pH range of 11.8-12.3.

The stability constants were determined by both methods. The results are as follows:

	$\log K_{[Zn(HL)]^-}$	$\log K_{[ZnL]^{2-}}$	$\log K_{[Zn_2L]}$
pH metric method	4.69	7.51	11.63
NMR method		6.88-7.19	12.44

Keywords: 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid

$Zn(II)$ complexes NMR pH-metric method