

③ 247-5 757-260

第3期  
1998年9月无机化学学报  
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 3  
Sept., 1998

## 含嘧啶环的双冠醚

## V. 双冠醚为载体的碱金属离子选择性电极的研究

陆国元\* 王志林<sup>✓</sup> 宋伟 胡宏纹

(南京大学化学系, 南京 210093)

0657-1  
0614-1

本文报道由 5-硝基-6-三氟甲基嘧啶环桥联苯并-12-冠-4、苯并-15-冠-5 和苯并-18-冠-6 的三种新的双冠醚的合成。用它们作为载体分别制成钠、钾和铯离子选择性电极, 测定了电极的响应功能、选择性系数和适用的 pH 范围。结果表明三种电极都有较好的性能。

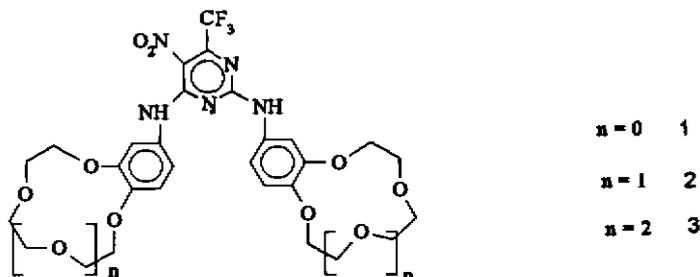
~~离子选择性电极~~

关键词: 双冠醚 嘧啶环 膜电极 碱金属离子 选择性系数

钠 钾 铯 分析

双冠醚分子中的两个冠醚单元, 当它们排列适当时, 可以发生协同作用, 与直径较大的阳离子形成夹心型配合物<sup>[1]</sup>。芳(杂)环桥联的双冠醚与脂肪链桥联的双冠醚相比, 由于芳(杂)环的刚性较大, 易把两个冠醚环单元固定在协同作用的位置, 因而更有利于夹心型配合物的形成<sup>[2,3]</sup>。

我们曾合成一系列由嘧啶环桥联的双冠醚<sup>[3,4]</sup>并把它们作为中性载体制备碱金属离子选择性电极, 具有较好的响应性能和选择性系数<sup>[5]</sup>。但由于这些双冠醚的脂溶性欠佳, 往往从 PVC 膜中部分析出, 影响电极的寿命和实际应用。为了获得脂溶性较大的双冠醚, 我们用带有亲脂性基团三氟甲基的嘧啶环桥联冠醚单元, 得到与 PVC 膜完全相容的新的双冠醚 1、2 和 3。我们用电位法测定了它们分别对钠、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。双冠醚的结构式为:



收稿日期: 1997-04-22。 收修改稿日期: 1997-10-06。

\* 通讯联系人。

第一作者: 陆国元, 男, 52岁, 副教授, 研究方向: 分子识别和酶模拟。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

Bruker WP 500 MHz 核磁共振仪, TMS 为内标。ZAB-HS 质谱仪。PXJ-1B 型数字式离子计, 232 型玻璃电极和 217 型甘汞电极。2,4-二氯-5-硝基-6-三氟甲基嘧啶按文献[6]的方法合成。增塑剂邻硝基苯辛醚自己合成(b. p. 290°C)。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纯试剂。去离子水的电阻率约为  $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 1.2 双冠醚的制备

将 70.0 mg (0.267 mmol) 2,4-二氯-5-硝基-6-三氟甲基嘧啶溶解于 10 mL 乙二醇二甲醚中, 加入 132 mg (0.55 mmol) 4'-氨基苯并-12-冠-4, 室温搅拌 0.5 h 后, 加入 50 mg 无水碳酸钠, 于 40°C 搅拌 0.5 h。冷却至室温, 加入 20 mL 冷水, 吸滤, 用甲苯重结晶得双冠醚 1 110 mg (61.7%), 红色晶体, m. p. 163~165°C。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta(\text{ppm})$ : 9.81~10.52 (br, 2H,  $2 \times \text{NH}$ ), 6.72~7.42 (m, 6H,  $6 \times \text{ArH}$ ), 3.40~4.22 (m, 24H,  $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )。MS (m/Z): 668 ( $\text{M}^+ + 1$ , 基峰)。元素分析  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_{10}$ , 实测值(计算值): C, 52.12(52.18); H, 4.59(4.83); N, 10.35(10.49)。

用相同的方法从 2,4-二氯-5-硝基-6-三氟甲基嘧啶和 4'-氨基苯并-15-冠-5 或 4'-氨基苯并-18-冠-6 制备双冠醚 2 和 3, 产率分别为 60.5% 和 58.9%, 均是红色晶体。双冠醚 2: m. p. 172~174°C。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta(\text{ppm})$ : 9.79~10.50 (br, 2H,  $2 \times \text{NH}$ ), 6.70~7.41 (m, 6H,  $6 \times \text{ArH}$ ), 3.38~4.22 (m, 32H,  $8 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )。MS (m/Z): 756 ( $\text{M}^+ + 1$ , 基峰)。元素分析  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_{12}$ , 实测值(计算值): C, 52.29(52.45); H, 5.08(5.34); N, 9.05(9.26)。双冠醚 3: m. p. 181~183°C。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta(\text{ppm})$ : 9.95~10.80 (br, 2H,  $2 \times \text{NH}$ ), 6.87~7.50 (m, 6H,  $6 \times \text{ArH}$ ), 3.45~4.60 (m, 40H,  $10 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )。MS (m/Z): 844 ( $\text{M}^+ + 1$ , 基峰) 元素分析  $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_{14}$ , 实测值(计算值): C, 52.53(52.67); H, 5.48(5.73); N, 8.16(8.30)。

### 1.3 电极制备

以邻硝基苯辛醚为增塑剂, 将双冠醚 1、2 和 3 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[5]。测试前, 将它们分别浸泡在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$  和  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CsCl}$  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:  $\text{Ag} \cdot \text{AgCl} | \text{NaCl} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{膜} || \text{待测溶液} | \text{NH}_4\text{NO}_3 (10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}$ ;  $\text{Ag} \cdot \text{AgCl} | \text{KCl} (10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{膜} || \text{待测溶液} | \text{LiOAc} (0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}$ ;  $\text{Ag} \cdot \text{AgCl} | \text{CsCl} (10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{膜} || \text{待测溶液} | \text{NH}_4\text{NO}_3 (10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}$ 。

### 1.4 电极性能的测试

电极响应功能分别以  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CsCl}$  溶液 ( $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 由稀到浓测定。电极的选择系数  $K_{\text{Na}^+}^{\text{Na}^+}$ ,  $K_{\text{K}^+}^{\text{K}^+}$ ,  $K_{\text{Na}^+}^{\text{K}^+}$ ,  $K_{\text{Cs}^+}^{\text{Cs}^+}$ ,  $K_{\text{Na}^+}^{\text{Cs}^+}$ ,  $K_{\text{K}^+}^{\text{Cs}^+}$ ,  $K_{\text{Cs}^+}^{\text{K}^+}$ ,  $K_{\text{Na}^+}^{\text{Rb}^+}$  为混和溶液法, 固定干扰离子  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  的浓度分别为  $10^{-1}$ 、 $10^{-1}$ 、 $10^{-1}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。未加说明的为分别溶液法, 均为  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极的响应功能

电极的响应斜率由相应的响应曲线的线性部分求得。同时根据 IUPAC 推荐的方法<sup>[7]</sup>求得检测下限。其结果列表 1。

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	limit of detection	slope
	(mol · L <sup>-1</sup> )	(mol · L <sup>-1</sup> )	(mV)
sodium electrode	2 × 10 <sup>-5</sup> ~ 6 × 10 <sup>-1</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	58.8
potassium electrode	2 × 10 <sup>-5</sup> ~ 5 × 10 <sup>-1</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	59.0
caesium electrode	3 × 10 <sup>-3</sup> ~ 10 <sup>-2</sup>	2 × 10 <sup>-5</sup>	58.1

从表 1 看出,分别以双冠醚 1、2 和 3 为活性物质的钠电极、钾电极和铯电极的响应斜率均接近 Nernst 理论值( $S=59.16$ ),并且线性范围较宽,均在  $10^{-2} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间,检测下限都在  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  左右。

### 2.2 电极的选择系数

钠电极、钾电极和铯电极对碱金属和碱土金属阳离子的选择系数列于表 2。从表中看到,钠电极、钾电极和铯电极对其余碱金属离子和碱土金属离子的选择性系数大小次序分别为:  $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+ > \text{碱土金属离子}$ ,  $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{碱土金属离子}$ ,  $\text{K}^+ \sim \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ \sim \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+ > \text{碱土金属离子}$ 。可见,脂溶性的芳杂环桥联的双冠醚的两个冠醚单元被固定在协同作用的位置,与直径略大于冠醚环的金属离子优先配位。

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	$K_{ij}^{pot}$								
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
sodium electrode	3.1 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.1 × 10 <sup>-2</sup>	5.5 × 10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	2.2 × 10 <sup>-5</sup>	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	2.3 × 10 <sup>-4</sup>	2.8 × 10 <sup>-4</sup>
potassium electrode	5 × 10 <sup>-4</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>	1	5.4 × 10 <sup>-2</sup>	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	4 × 10 <sup>-3</sup>	2.1 × 10 <sup>-5</sup>	4.5 × 10 <sup>-5</sup>	5.1 × 10 <sup>-5</sup>
caesium electrode	2 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	6.5 × 10 <sup>-2</sup>	4 × 10 <sup>-2</sup>	1	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	2 × 10 <sup>-5</sup>	2.4 × 10 <sup>-3</sup>	4.3 × 10 <sup>-5</sup>

### 2.3 电极的 pH 范围

用盐酸或乙酸锂溶液调节试液的 pH 值。当氯化钠溶液浓度分别为  $10^{-1}$  和  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,钠离子选择性电极的响应分别在 pH 2~8.1 和 2~8.3 范围内保持稳定。当氯化钾和氯化铯溶液浓度分别为  $10^{-3}$  和  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,钾离子选择性电极和铯离子选择性电极的响应保持稳定的 pH 范围分别是: 3.5~7.8, 3.3~8.1 和 3.4~7.6, 2.8~8.4。

### 2.4 应答时间和重现性

三种电极在各种不同浓度的溶液中的响应时间均在 30 秒之内。隔天测定的电位值偏差小于 ±2 mV。

以上讨论说明,新的双冠醚为载体的 PVC 膜电极在较大的 pH 值范围内具有良好的响应功能和电化学选择性,具有响应时间短和良好重现性的优点,有可能成为具有实际应用的离子选择性电极。

## 参 考 文 献

- [1] 吴成泰,冠醚化学,科学出版社,1992,276.  
 [2] Zhang, Litao; Lu, Tianbao; Luo, Baosheng; Zhang, Shaohui; Hu, Hongwen *Supramolecular Chemistry*, 1993, 1(2), 107.  
 [3] 陆国元、王德粉、胡宏纹,高等学校化学学报,1989,10(8),812.  
 [4] 陆国元、王德粉、胡宏纹,南京大学学报(自然科学版),1990,28(2),348.  
 [5] 陆国元、王德粉、胡宏纹,无机化学学报,1988,4(4),91.  
 [6] Kaiser, C.; Burger, A. *Notes*, 1959, 113.  
 [7] IUPAC, *Pure. Appl. Chem.*, 1978, 48, 129.

## BIS-CROWN ETHER CONTAINING PYRIMIDINE RING

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

Lu Guoyuan\* Wang Zhilin Song Wei Hu Hongwen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Sodium, potassium and caesium ion selective PVC membrane electrodes based on nine new bis-crown ethers containing benzo-12-crown-4(1), benzo-15-crown-5(2) and benzo-18-crown-6(3) moieties bridged by pyrimidine ring were prepared and their electrode behaviours were evaluated. The electrodes (1), (2) and (3) exhibited good Nernstian responses and respectively better selectivity with respect to all other alkali and alkaline earth metal cations.

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