



基于杂环有机锡化合物的水杨酸根离子选择电极研究

张力新 李桂芝 李志强*

(湖南大学化学化工学院,长沙 410082)

关键词: 杂环六配位有机锡(IV)配合物 离子选择电极 水杨酸根
分类号: O614.43+2

0 引 言

近年来,人们对于应用金属有机配合物作电活性载体,制备阴离子选择性电极表现出浓厚的兴趣,并研制了许多具有反 Hofmeister 行为的该类电极^[1-3]。这类电极特殊的阴离子识别性能基于中心金属离子和待分析阴离子之间特殊的相互作用。由于其特殊的结构,有机锡配合物与阴离子之间既有路易斯酸碱作用又有主客体之间的超分子化学作用^[4],因而常用作阴离子选择电极的活性物质^[5,6]。然而,杂原子六配位有机锡配合物作活性载体的选择电极鲜见报道,一般认为该类型中心锡原子已达配位饱和,很难与待测离子发生相互作用。我们利用双邻香草醛缩乙二醇与二苄基二氯化锡反应,合成了一种新型杂环六配位有机锡(IV)配合物——双邻香草醛缩乙二醇二苄基锡(VEDBT),并以其作为聚氯乙烯(PVC)膜电极的活性载体,对其阴离子识别特性进行了研究,还与四配位的有机锡化合物为载体的电极进行了对比实验。实验证明,以 VEDBT 作活性载体的 PVC 膜电极对水杨酸根离子具有良好的线性电位响应性能以及特殊的选择性,其检测下限和线性范围优于以三苯基氯化锡为载体的电极。同时也研究了实验条件对电极性能的影响,初步探讨了电极的响应机理,并将该电极用于实际样品分析,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PHS-3E 型数字式离子分析仪(江苏电分析仪器厂),232 型甘汞电极(上海电光器件厂),D-6450 型元素分析仪(西德 Heraeus 公司),Lambda 800 紫外-可见分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司),LC/MS 液质联用仪(美国 Thermo-Finnigan 公司),Spectrum One 红外光谱仪(美国 PE 公司),INOVA-400 核磁共振仪(美国瓦里安公司)。

所用试剂均为分析纯试剂,所用水为去离子水。

1.2 VEDBT 的合成

二苄基二氯化锡、双邻香草醛缩乙二醇依文献^[7,8]方法合成。将 0.744 g(2 mmol)二苄基二氯化锡加入含 0.657 g(2 mmol)双邻香草醛缩乙二醇与 0.172 g(4.4 mmol)氨基钠的 50 mL 苯溶液中,回流搅拌 4 h,冷却后抽滤。将生成的无机盐分离出,滤液浓缩,静置,产品经真空干燥得 0.58 g 亮黄色晶体,产率 47.58%。m.p. 191~193 °C。元素分析按 $C_{32}H_{32}N_2O_4Sn$, 计算值(%):C 61.27, H 5.14, N 4.47; 实验值(%):C 61.38, H 5.05, N 4.52。¹H NMR($CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标), δ : 2.44(t, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 2.96(t, 4H, $-CH_2-Sn$), 3.92(s, 6H, $-OCH_3$), 6.52~6.71(m, 6H, $C_6H_3=$), 6.85~6.98(m, 10H, $-C_6H_5$), 7.76(s, 2H, $-N=CH-$)。IR(KBr), ν (cm^{-1}): 1 629(s), 1 393(m), 1 201(m), 697(w), 563(w)。MS(EI, m/z): 563(24%), 464(23%), 445(100%), 267(23%)。VEDBT 结构示于图 1。

收稿日期:2004-03-29。收修改稿日期:2004-07-12。

国家自然科学基金资助项目(No.20105007)。

* 通讯联系人。E-mail: zqli@hunnu.edu.cn

第一作者: 张力新, 男, 38 岁, 硕士研究生, 研究方向: 生物无机化学与传感器。

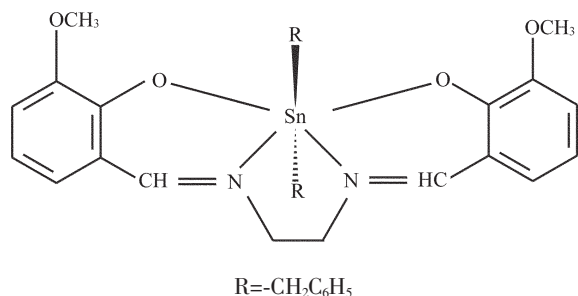


图 1 VEDBT 的结构

Fig.1 Structure of VEDBT

1.3 电极的制备

电极膜的制备与电极的组装按文献^[9]方法进行。电极膜质量组成为 3.5% 载体, 66.5% 增塑剂和 30.0% PVC。其中电极 1 是以 VEDBT 为载体, 以邻苯二甲酸二正癸酯(DDP)为增塑剂制备; 电极 2 是以三苯基氯化锡(TBS, Aldrich 公司产品)为载体, 以邻苯二甲酸二正癸酯为增塑剂制备。内充液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液。电极在使用前用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水杨酸钠的磷酸盐缓冲溶液浸泡 24 h。电极电位测量所用电池为:

$\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 饱和 KCl 溶液 | 样液 || PVC 膜 || $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液 | $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

1.4 紫外-可见光谱测试

将 VEDBT 溶于氯仿中配成 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 此溶液与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水杨酸钠溶液振荡 1 h, 测试振荡前后溶液的紫外-可见光谱的变化。

2 结果与讨论

2.1 电极的响应特性

不同载体电极对水杨酸根离子的响应特性示于图 2。如图所示, 电极 1 在 $\text{pH}=5.5$ 的 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 缓冲溶液中对水杨酸根离子的线性响应范围为 $1 \times 10^{-1} \sim 7.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电极斜率为 $-66.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。同样条件下, 电极 2 对水杨酸根离子有一定响应性能, 但响应性能较电极 1 差。

电极 1 在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水杨酸钠溶液中连续测量 6 h, 电位漂移小于 1.0 mV 。在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水杨酸钠溶液中交替测定 6 次(每次用缓冲溶液回零), 电位读数的标准偏差为 $0.75 \text{ mV} (n=12)$ 。

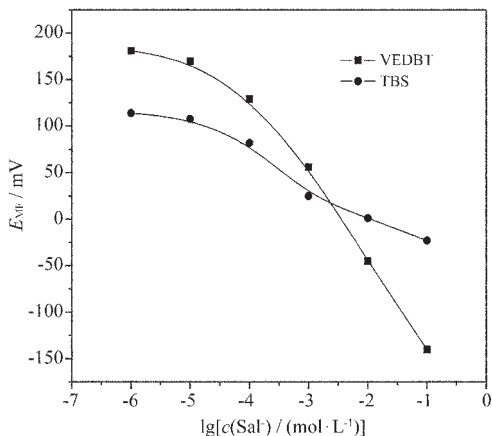


图 2 不同载体电极对水杨酸根离子的响应特性

Fig.2 Potentiometric response to salicylate for the electrodes based on various carriers ($\text{pH}=5.5$)

2.2 缓冲体系的影响

电极 1 在 $\text{pH}=5.6$ 的条件下在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ (1)、 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 (2)以及 Na_2HPO_4 -柠檬酸(3)3 个缓冲体系中对水杨酸根离子的响应特性示于图 3。由图可知, 电极 1 在 3 个缓冲体系中均有较好的响应特性。其中在(1)缓冲体系中电极的线性范围为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率为 $-37.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$; 在(2)中响应的线性范围为 $1 \times 10^{-1} \sim 7.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电极斜率为 $-66.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$; 在(3)中响应的线性范围为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 3.02 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率为 $-58.7 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。以在本实验所选择的 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 缓冲体系为最佳。

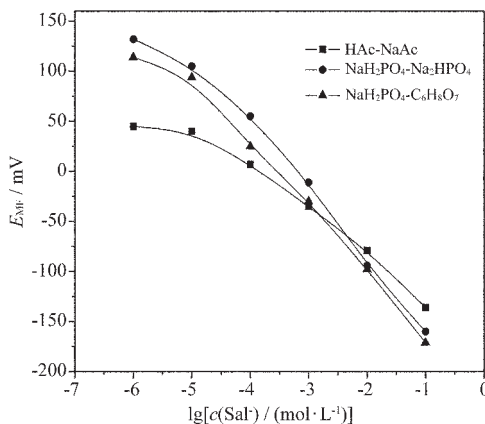


图 3 不同缓冲体系电极的响应特性

Fig.3 Potentiometric response to salicylate for the electrodes based on VEDBT in various buffer systems ($\text{pH}=5.6$)

2.3 pH 值对电极响应性能的影响

在 $\text{pH}=7.0$ 的 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 缓冲溶液中配

制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的水杨酸钠溶液,然后以同浓度的缓冲溶液依次配成 $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 系列溶液,测量电极 1 在这一系列溶液中的电位变化。然后用同样方法测量 pH 为 6.7、6.1、5.5 等不同 pH 条件下该电极对水杨酸根离子的响应,示于图 4。结果显示,随 pH 值的增加,电极 1 的检测下限逐渐上升,线性范围变窄,斜率下降。这可能是由于 pH 值增大后,OH⁻干扰程度增加,影响了电极对水杨酸根离子的响应^[10]。本实验测量最佳 pH 值为 5.5。

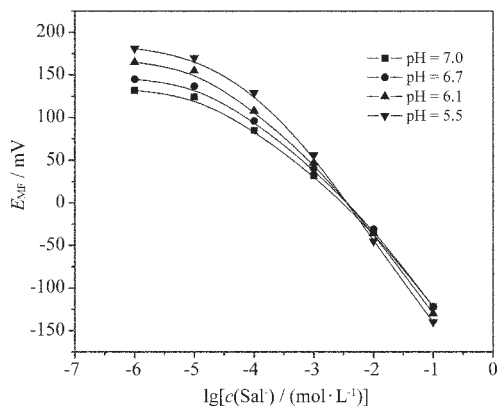


图 4 不同 pH 值对电极响应特性的影响

Fig.4 Potentiometric response to salicylate for the electrodes based on VEDBT of various pH values

2.4 电极的选择性

用 pH=5.5 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液将各常见阴离子配制成 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液,阴离子活度由 Debye-Hückel 公式计算。电极的选择性系数按 IUPAC 建议^[11],由分别溶液法测得,见表 1。实验证明,以 VEDBT 为活性载体的电极对水杨酸根离子呈现出良好的选择性,其阴离子选择性次序为: $\text{Sal}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \approx \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

表 1 电极的选择性系数, $\lg K_{ij}^{\text{pot}}$
Table 1 Selectivity Coefficients, $\lg K_{ij}^{\text{pot}}$

anion	$\lg K_{ij}^{\text{pot}}$	anion	$\lg K_{ij}^{\text{pot}}$
Sal^-	0	NO_3^-	-2.56
SCN^-	-1.05	Cl^-	-2.95
ClO_4^-	-1.11	Br^-	-2.95
I^-	-2.18	SO_4^{2-}	-4.07
NO_2^-	-2.41		

2.5 电极响应机理初探

六配位有机锡化合物中心锡原子处于配位饱和状态,理论上很难与阴离子发生相互作用。

Gopinathan 在类似物质研究中,曾指出以配位键结合的 Sn-O 键在溶剂作用下可发生键的断裂,出现配位不饱和状态^[12]。我们通过紫外光谱分析发现,VEDBT 的氯仿溶液与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水杨酸钠溶液作用前后的谱图(图 5)比较,峰形略有差异,特征吸收波长红移 6 nm(从 410 nm 位移到 416.19 nm),且吸收峰的强度也有所增加。由此推断,由于溶剂作用导致配合物发生了键的断裂,水杨酸根离子与中心锡原子发生了配位,这种作用使高配位的有机锡化合物转化为低配位的有机锡化合物,从而能够和水杨酸根离子发生可逆的配位交换作用,进行电化学识别。

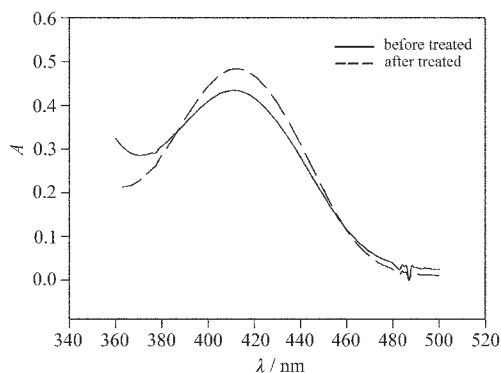


图 5 VEDBT 的氯仿溶液与水杨酸钠溶液振荡前后的紫外-可见光谱比较

Fig.5 UV spectra of chloroform solutions of VEDBT and VEDBT treated with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaSal solution

2.6 电极的初步应用

将 VEDBT 电极应用于阿司匹林肠溶片含量测定,通过对阿司匹林的水解产物水杨酸的测定来实现。将 3 个批号的阿司匹林肠溶片(湖南制药有限公司提供)按文献^[6]方法处理后得到含阿司匹林的定量转化物水杨酸钠的待测液,使用本电极通过标准加入法测出其中 NaSal 的含量,从而计算出阿司匹林的含量。所得结果($n=3$)与药典法测定的基本一致(表 2)。

表 2 阿司匹林肠溶片的含量测定

Table 2 Determination of Aspirin in Tablets

batch	label / mg	electrode	C.P. method
30 255	50	49.62	49.85
30 256	50	49.70	49.92
30 260	50	49.63	49.90

Mean values for three separate determinations.

参 考 文 献

- [1] Li Z. Q., Song X. P., Shen G. L., Yu R. Q. *Anal. Lett.*, **1998**, **31**,1473.
- [2] Rothmaier M., Simon W. *Anal. Chim. Acta*, **1993**,**271**,135.
- [3] Glazier S. A., Arnold M. A. *Anal. Chem.*, **1991**,**63**,754.
- [4] LI Zhi-Qiang(李志强), HE Ding-Sheng(何鼎胜), SHEN Guo-Li(沈国励), YU Ru-Qin(俞汝勤) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2000**,**58**,1221.
- [5] Li Z. Q., Yuan R., Ying M., Song Y. Q., Shen G. L., Yu R. Q. *Talanta*, **1998**,**46**,943.
- [6] Liu D., Chen W. C., Shen G. L., Yu R. Q. *Analyst*, **1996**,**121**, 1495.
- [7] Sisido K. J., Takeda Y., Kinngana Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**,538.
- [8] NA Chong-Wu(那崇武), ZHAO Guo-Liang(赵国良), LIU Guo-Fa(刘国发), LI-Bin(李 彬) *Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao(Journal of Natural Science in Jilin University)*, **1988**, **2**,103.
- [9] Moody G. J., Oke R. B., Thomas J. D. R. *Analyst*, **1970**,**95**, 910.
- [10] Li Z. Q., Shen G. L., Yu R. Q. *Anal. Lett.*, **1997**,**30**,1455.
- [11] IUPAC Recommendation for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes *Pure & Appl. Chem.*, **1976**,**48**,129.
- [12] Gopinathan S., Gopinathan C., Gupta J. *Indian J. Chem.*, **1974**,**12**,626.

Studies on Salicylate-selective Electrodes Based on Heterocyclic Organotin Complex

ZHANG Li-Xin LI Gui-Zhi LI Zhi-Qiang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

A novel heterocyclic hexacoordinated organotin(IV) complex, bis (*o*-vanillin)-semi-ethylenediamine dibenzyltin (VEDBT) was synthesized and used as anion ionophore for PVC membrane electrode; the novel electrode exhibits a linear response towards salicylate and an anti-Hofmeister selectivity pattern with high specificity for salicylate over many common anions, the selective pattern is: $\text{Sal}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \approx \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-}$. The behaviour of the electrode is influenced by the experimental conditions. The response mechanism was also investigated by UV spectroscopy. The electrode was applied to the determination of salicylate in pharmaceutical samples with satisfactory results.

Keywords: heterocyclic hexacoordinated organotin(IV) complex anion-selective electrodes salicylate