

高分子冠醚的离子结合性质及其应用

VI. 酚醛型高分子冠醚对 H_3O^+ 离子配位作用的研究

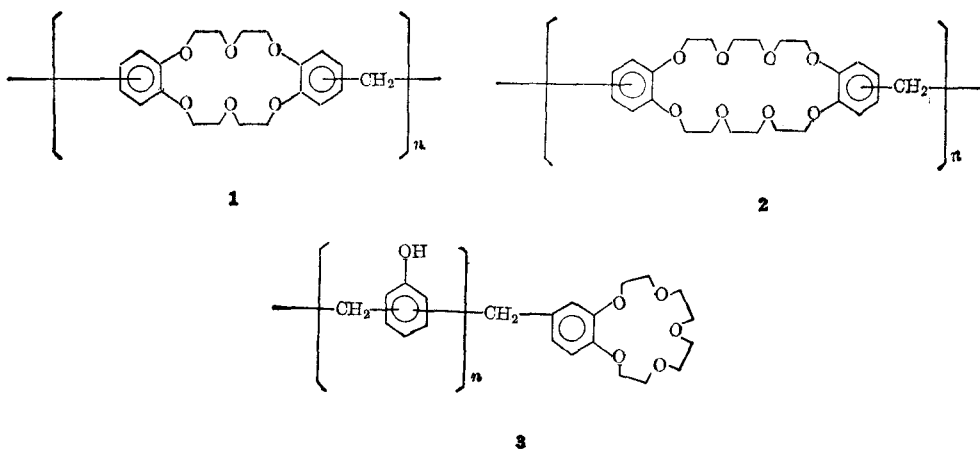
沈定米* 魏久宁 周世英

(四川大学原子核科学技术研究所, 成都)

黄 枢

(四川大学化学系, 成都)

冠醚除与金属离子和中性分子配位外, 还可与质子或水合氢离子配位^[1~4]. 高分子冠醚与 H_3O^+ 离子的配位作用尚未见报道. 我们研究了以下三种结构的酚醛型高分子冠醚对 H_3O^+ 离子的配位行为.



实 验

仪器 ZD-2 型自动电位滴定计(上海第二分析仪器厂). WFD-Y₂ 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂).

试剂 高分子冠醚样品: 二苯并-18-冠-6-甲醛缩聚物(**1**), 二苯并-24-冠-8-甲醛缩聚物(**2**)和苯并-15-冠-5-苯酚-甲醛缩聚物(**3**)按文献方法用相应的冠醚与甲醛及苯酚在甲酸中反应制成^[5,6]. 其容量分别为 2.6、1.8 和 2 mmol/g, 粒度均为 80~100 目. 盐酸、硝酸和高氯酸为优级纯, 其他试剂为分析纯.

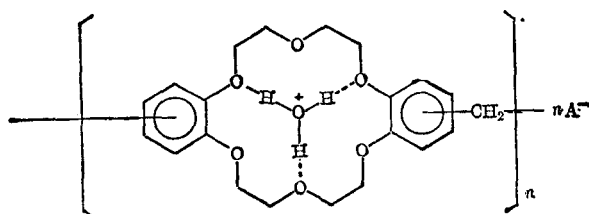
实验方法 置 0.5g 高分子冠醚于带塞萃取管中, 分别加入已精确标定浓度的各种酸 5 mL. 振摇平衡 1 h, 离心分相. 取上层清液用电位滴定法滴定酸的浓度, 计算高分子冠醚对

1984 年 6 月 19 日收到. 修改稿于 1985 年 7 月 3 日收到. 本文第 V 报见四川大学学报(自然科学版), 1985, (2), 73.

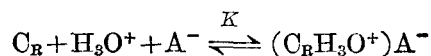
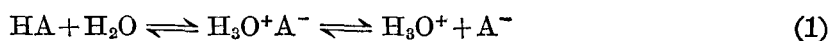
H_3O^+ 离子的配位容量。金属离子的含量用原子吸收分光光度法测定。

结 果 和 讨 论

H_3O^+ 离子在两相中的分配平衡 酸(HA)在水中离解生成 H_3O^+ 离子和酸根(A^-)。当存在高分子冠醚时, H_3O^+ 离子与醚环上氧原子相配位, 而酸根则作为对阴离子存在:



以 C_R 代表高分子冠醚, 存在如下平衡:



$$K = \frac{[(\text{C}_R\text{H}_3\text{O}^+)\text{A}^-]}{[\text{C}_R][\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}$$

式中 K 为平衡常数。

分配平衡时间的测定 用静态法测定分配平衡时间。反应 90 min 后, H_3O^+ 离子在冠醚相(固相)和水相中的分配基本达到平衡。

H_3O^+ 离子在两相中分配比的测定 H_3O^+ 离子在冠醚和溶液间的分配比 D 用每克高分子冠醚中和每毫升溶液中 H_3O^+ 离子量之比来表示:

$$D = \frac{M_{\text{CR}}}{M_{\text{W}}}$$

M_{CR} ——平衡后每克高分子冠醚中 H_3O^+ 离子的摩尔数; M_{W} ——平衡后每毫升溶液中 H_3O^+ 离子的摩尔数。

实验方法同前, 结果见表 1。由表 1 可见, D 随 H_3O^+ 离子浓度的增加而增加, 但不呈线性关系。原因是随着酸浓度的增加, 酸中自由水分子减少, 反应(1)向左进行。同时还可以看出, 酸中阴离子的种类也影响分配比 D , 并有如下次序, $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^-$ 。这个次序与三者的硬度大小次序相一致^[7]。

高分子冠醚的种类对分配比 D 的影响 用 **1**, **2**, **3** 三种高分子冠醚在 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中测定的 H_3O^+ 离子在两相中的分配比 D 列于表 2。

高分子冠醚 **1** 和 **2** 的取代基相同, 只是冠醚孔径和氧原子数目不同。它们分配比的差异表明, 对 H_3O^+ 离子的配位能力兼受“孔穴效应”和环上氧原子数目的影响。**3** 的 D 值介于 **1** 和 **2** 之间, 表明环上氧原子的不对称排列对 H_3O^+ 离子配位亦有影响。

半径与电荷不同的金属离子与 H_3O^+ 离子的竞争反应 将盐酸、金属盐(氯化物)和高分子冠醚 **1** 置于同一体系。金属离子的浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 总体积为 5 mL。结果如表 3 所示, 冠醚对阳离子的配位能力由该离子半径大小和相对电荷而决定。由表 3 可见, 酸度一定, 随着金属离子的加入 H_3O^+ 离子的浓度下降。原因是金属离子与质子争夺自由水分子, 生成水合

表 1 H_3O^+ 离子在冠醚 **1** 和酸溶液中的分配比 D

酸	初始酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	平衡酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	M_{OR}	M_{W}	D
HCl	2.011	2.002	0.018	0.400	0.05
	4.025	3.982	0.086	0.796	0.11
	5.953	5.850	0.206	1.170	0.18
	8.208	7.753	0.910	1.551	0.59
HClO_4	1.170	1.134	0.072	0.227	0.32
	2.440	2.352	0.176	0.470	0.38
	3.688	3.511	0.354	0.702	0.50
	4.950	4.660	0.580	0.932	0.62
	6.438	5.902	1.072	1.180	0.91
HNO_3^*	0.876	0.846	0.060	0.169	0.36
	1.833	1.749	0.168	0.350	0.48
	3.729	3.450	0.558	0.690	0.81

* 高浓度硝酸会引起冠醚分解, 故实验只在较低浓度范围内进行。

表 2 高分子冠醚的种类对分配比 D 的影响

高分子冠醚	冠醚环直径 (\AA)	初始酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	平衡酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	M_{OR}	M_{W}	D
1	2.6~3.2	4.025	3.982	0.086	0.796	0.11
2	>4.0	4.025	3.937	0.176	0.788	0.22
3	1.7~2.2	4.025	3.950	0.150	0.790	0.19

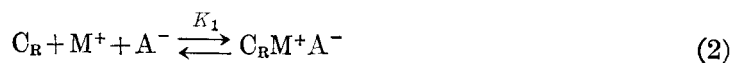
离子使反应(1)向左进行。竞争能力随加入阳离子电荷的增加和水合阳离子半径的减小而增大, 水合阳离子与 H_3O^+ 离子争夺冠醚孔穴。 Li^+ 的裸半径虽较小, 但水合离子半径较大, 故竞争能力较弱, 这也是 Li^+ 不易被冠醚络合的原因之一。 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 随着水合离子半径的减小竞争能力增加; Na^+ - Mg^{2+} 、 K^+ - Ca^{2+} 、 Rb^+ - Sr^{2+} , 随着电荷的增加而竞争能力增强。

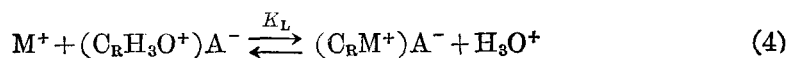
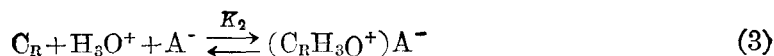
表 3 高分子冠醚 **1** 上金属离子和 H_3O^+ 离子的竞争结果

离 子	裸 半 径 (\AA) [*]	水合离子半径 (\AA) [*]	初始酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	平衡酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	浓 度 差	D
Li^+	0.60	3.82	3.989	3.979	0.010	0.13
Na^+	0.95	3.58	3.989	3.921	0.068	0.87
K^+	1.33	3.31	3.989	3.902	0.087	1.12
Rb^+	1.48	3.29	3.989	3.892	0.097	1.25
Cs^+	1.69	3.29	3.989	3.863	0.126	1.63
Mg^{2+}	0.89	4.28	3.989	3.793	0.186	2.56
Ca^{2+}	0.99	4.12	3.989	3.707	0.282	3.80
Sr^{2+}	1.35	4.12	3.989	3.532	0.457	6.47

* 见参考文献[8]。

高分子冠醚上的 H_3O^+ 离子与金属离子的交换反应 在金属离子、 H_3O^+ 离子和高分子冠醚共存的体系中, 存在如下平衡:





$$K_L = \frac{[H_3O^+] [(C_R M^+) A^-]}{[M^+] [(C_R H_3O^+) A^-]}$$

式中 M^+ 为金属离子, K_1 、 K_2 和 K_L 为平衡常数, $[C_R M^+ A^-]/[M^+]$ 为金属离子在两相中的分配比 K_d , 当金属离子很微量时, $[(C_R H_3O^+) A^-]$ 可视为常数, 用 c 表示, 故上式可写成:

$$K_L = K_d [H_3O^+] / c$$

$$\log K_d = \log (K_L c / [H_3O^+]) = C' - \log [H_3O^+] \quad (5)$$

由式(5)可知, H_3O^+ 离子浓度增加, 金属离子的分配比 K_d 下降。

实验是以 K^+ 和 Rb^+ 来进行交换反应研究的。把一定浓度($5\mu\text{g/mL}$)的 K^+ (或 Rb^+)离子加入已准确标定的不同浓度的盐酸中, 并与 **1** 处于同一体系。振摇平衡后取样, 用原子吸收法测定 K^+ (或 Rb^+)的分配比 K_d , 结果示于图 1。由图可知高分子冠醚对 K^+ (或 Rb^+) 的配位能力随 H_3O^+ 离子浓度的增加而降低, 与式(5)一致。结果服从质量作用定律。

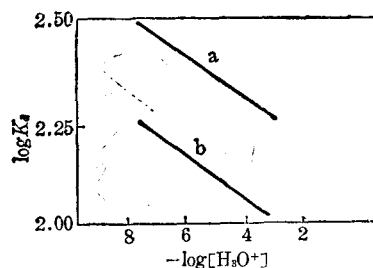


图 1 $\log K_d - \log [H_3O^+]$ 的关系

a— K^+ 浓度 ($5\mu\text{g/mL}$);
b— Rb^+ 浓度 ($5\mu\text{g/mL}$)

参 考 文 献

- [1] Izatt, R. M.; Haymore, B. L.; Christensen, J. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1303.
- [2] Heo, G. S.; Bartsch, R. A., *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 3357.
- [3] Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K., Jr.; Wang, W. -J., *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 1202.
- [4] Chenevert, R.; Rodrigue, A., *J. Chem. Educ.*, **1984**, *61*, 465.
- [5] Blasius, E.; Adrian, W.; Janzen, K. -P.; Klautke, G., *J. Chromatogr.*, **1974**, *96*, 89.
- [6] Blasius, E.; Janzen, K. -P., *Chem. -Ing. -Tech.*, **1975**, *47*, 594.
- [7] 周金中, 原子能科学技术, **1980**, 670.
- [8] Nightingale, E. R., Jr., *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*, 1381.

Polymeric Crown Ethers—Their Ionic Binding and Applications

VI. A Study of the Complexing Action of the Crown Ether Containing Phenol-Formaldehyde Type Polymers on Hydronium Ions

Shen Ding-Mi* Wei Jiu-Ning Zhou Shi-Ying

(Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu)

Huang Shu

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu)

Abstract

Some characteristic features of the binding of dibenzo-18-crown-6-formaldehyde; dibenzo-24-crown-8-formaldehyde; and benzo-15-crown-5-phenol-formaldehyde polymers (**1**, **2**, and **3** respectively) with H_3O^+ ions have been studied by potentiometric method. The results indicated that there existed a distribution equilibrium between H_3O^+ ions and the polymers in the aqueous solutions. The distribution coefficient K_d increased as the concentration of H_3O^+ ions increased. The binding of the H_3O^+ ions was affected by the anionic species of the acids, the size of the cavities in the crown ethers, as well as the radius and charge of the metal ions. The alkali or alkaline earth metal cations also competed with H_3O^+ to form the crown ether complexes.