

三种冠醚与镧系元素配合物 在甲醇溶液中稳定常数的测定

周金中 吴 西

(原子能研究所)

本文用 pNa 法测定了 18C6、DB18C6、DCH18C6 与镧系元素(Ⅲ)配合物在甲醇溶液中的稳定常数。所得结果表明:对于轻镧系元素,18C6、DCH18C6 的配合物稳定常数随原子序数增加而降低;三种冠醚的配位能力依 18C6>DCH18C6>DB18C6 的次序而降低;DB18C6 与轻镧系元素不明显形成配合物,而与重镧系元素形成弱配合物。

关键词 pNa法,冠醚,配合物,镧系元素,稳定常数的测定。

一、引 言

冠醚是目前颇受注意的一类新型配体。关于它们与一、二价碱金属和碱土金属的配合物已研究得很多^[1,2],而三价镧系元素的研究尚少且不系统^[3-7]。前文^[8]提出了 pNa 法并用其对 18-冠-6-镧(Ⅲ)配合物在甲醇溶液中的稳定性作了研究,所得结果与量热法一致,这证明该法是可靠的。基于此,本工作对 18-冠-6(18C6)、二苯并-18-冠-6(DB18C6)、二环己基-18-冠-6(DCH18C6)与除 Pm^{3+} 外的所有三价镧系金属离子 Ln^{3+} 的配合物在甲醇溶液中的稳定性作了较系统的研究。

二、基 本 原 理

按照测量对象,研究溶液配合物稳定性的方法大致可分两类^[9]:直接法和竞争法。竞争法又可分为中心形成体竞争和配体竞争两类,常用的分配法属于后者,而 pH 法和竞争电位法则属于前者。不管采用何种组分竞争,其基本原理都是一样的,即在待测体系 M、L 中,加入另一种与之不同的中心形成体 M' 或配体 L' ,而 M' 与 L 或 M 与 L' 形成的配合物的稳定常数便于测定,据此可以测得待测体系的两个基本函数:生成函数 $\bar{n}$ 或络合度 Y,从而易得待测体系的稳定常数。

所谓 pNa 法属中心形成体竞争类,竞争离子 M' 是 Na^+ ,利用 pNa 玻璃电极分别测出无、有冠醚存在时的电位 E_1 和 E_2 ,

$$E_1 = E^0 + S \log T_{\text{Na}^+}, \quad (1)$$

1982年11月9日收到。

$$E_2 = E^0 + S \log [\text{Na}^+], \quad (2)$$

其中 E^0 是标准电池电位, S 是电极系数, T_{Na^+} 、 $[\text{Na}^+]$ 分别是 Na^+ 的总浓度和自由离子浓度。由式(1)和(2)得

$$\Delta E = E_1 - E_2 = S \log (T_{\text{Na}^+}/[\text{Na}^+]) \quad (3)$$

$$\text{而其中, } T_{\text{Na}^+}/[\text{Na}^+] \equiv Y^{\text{Na}^+} = 1 + \beta_1^{\text{Na}^+}[\text{L}] + \beta_2^{\text{Na}^+}[\text{L}]^2 + \dots \quad (4)$$

$$\text{从而有 } Y^{\text{Na}^+} = 10^{\Delta E/S} \quad (5)$$

利用式(4)通过作图或直接计算即可定出 Na^+ 的各级累积稳定常数 $\beta_i^{\text{Na}^+}$ 。然而,当只有1:1型配合物形成时,处理可大大简化。此时,利用式(1)、(2)可定出 $[\text{Na}^+]$ 、 $[\text{NaL}]$ 和 $[\text{L}]$, 再由下式

$$\beta^{\text{Na}^+} = \frac{[\text{NaL}]}{[\text{Na}^+][\text{L}]} \quad (6)$$

可算出 β^{Na^+} 。最后测出有 Ln^{3+} 和冠醚同时存在时的电池电位 E_3 。

$$E_3 = E^0 + S \log [\text{Na}^+]_{\text{Ln}^{3+}} \quad (7)$$

其中下角 Ln^{3+} 项表示 Ln^{3+} 和冠醚同时存在时游离的相应组分的浓度(下同)。由上式和式(1)可得 $[\text{Na}^+]_{\text{Ln}^{3+}}$, 据下式

$$[\text{NaL}]_{\text{Ln}^{3+}} = T_{\text{Na}^+} - [\text{Na}^+]_{\text{Ln}^{3+}}$$

得 $[\text{NaL}]_{\text{Ln}^{3+}}$, 再结合式(6)可得 $[\text{L}]_{\text{Ln}^{3+}}$, 从而可以得到

$$\bar{n}_{\text{Ln}^{3+}} = \frac{T_{\text{L}} - [\text{NaL}]_{\text{Ln}^{3+}} - [\text{L}]_{\text{Ln}^{3+}}}{T_{\text{Ln}^{3+}}} \quad (8)$$

其中 T_{L} 、 $T_{\text{Ln}^{3+}}$ 分别为冠醚和 Ln^{3+} 的总浓度。由 $\bar{n}_{\text{Ln}^{3+}}$ 经作图法或直接计算可得 Ln^{3+} 与冠醚的各级配合物的累积稳定常数 $\beta_i^{\text{Ln}^{3+}}$ 。但当只形成1:1型配合物时,上式中的

$$\bar{n}_{\text{Ln}^{3+}} T_{\text{Ln}^{3+}} = [\text{LnL}]$$

而从 $T_{\text{Ln}^{3+}} - [\text{LnL}] = [\text{Ln}^{3+}]$ 可以算出 $[\text{Ln}^{3+}]$, 从而按下式

$$\beta^{\text{Ln}^{3+}} = \frac{[\text{LnL}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{L}]_{\text{Ln}^{3+}}}$$

即可算出 $\beta^{\text{Ln}^{3+}}$ 。本工作所研究的对象正是只形成1:1配合物的体系^[3,5,10,11]。

三、实验部分

1. 试剂和仪器

所有镧系元素氧化物均为光谱纯。硝酸铈(Ⅲ), 甲醇, 氯化四甲基铵 $[(\text{CH}_3)_4\text{NCl}]$, EDTA, 二甲酚橙, 乌洛托品等均为分析纯。18C6、DB18C6和DCH18C6为特种试剂。

pHS-3型pH计($\pm 1\text{mV}$), pNa-6801型玻璃电极。

2. 实验方法

(1) Ln^{3+} -甲醇溶液配制 对于氧化物,准确称量后用较计算量稍多一些的6N HNO_3 溶解(不易溶时可加热),加热蒸发至近干,加入甲醇反复蒸发至溶液呈中性为止,将其转移至容量瓶中并用甲醇冲稀至刻度;对于硝酸铈(Ⅲ),准确称量后直接用甲醇溶解,之后转移

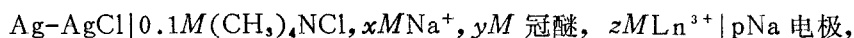
至容量瓶中并用甲醇冲稀至刻度。为保险起见,所有 Ln^{3+} -甲醇溶液均用 EDTA 滴定法核对。

(2) 维持离子强度的电解质选择 常用于维持离子强度的电解质有碱金属的高氯酸盐、氯化物和硝酸盐。已知碱金属离子能与待测体系中的配位体——冠醚形成较稳定的配合物,因而不宜于用它们作为维持离子强度的电解质的阳离子。为此,本工作选择 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 作为支持电解质,其中 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 能满足不与待测体系中配位体作用的要求,而 Cl^- 可作为 Ag-AgCl 电极的电极敏感离子。

(3) Ag-AgCl 电极制备 取一段银丝,用细砂纸打磨光亮,并用去离子水反复冲洗,然后将其浸入电解槽中作为阳极。另取一段铂丝作阴极。电解液为 0.1N HCl 。调节电流密度至阴极开始出现气泡,电解 12h 后置于 0.1N HCl 中老化两天,再将其置于无水甲醇中浸泡。

(4) pNa 电极的处理及性能测试 先将 pNa 电极在去离子水中浸泡两天,然后相继用 20、40、60、80 和 100% 甲醇-水混合液浸泡各一天。实验发现经上述处理的电极在甲醇溶液中对 Na^+ 的响应能迅速达到平衡且具很好的再现性,而电位 $E \sim \log[\text{Na}^+]$ 在 $[\text{Na}^+] = 10^{-4} \sim 10^{-2}$ 范围内呈线性关系,斜率 S 在 26°C 时为 -56mV^* 。所有 Ln^{3+} 在实验条件下不影响电极对 Na^+ 的响应(详细内容将另文报道)。

(5) 电位测量 以 pNa 电极作指示电极, Ag-AgCl 电极作参比电极,组成下列无液接电池



置于电磁搅拌器上搅拌 5min, 停止 1min, 测量电位, 直至两次测量值不差 1mV 为止。

四、结果和说明

将 18C6、DB18C6、DCH18C6 与除 Pm^{3+} 外的所有 Ln^{3+} 的配合物稳定常数 $\beta^{\text{Ln}^{3+}}$ 列于表 1, 为了便于比较, 表 1 中也列入了 Izatt 等人^[9]关于 18C6- Ln^{3+} 配合物的结果。

1. 关于 18C6、DCH18C6 与轻 Ln^{3+} 的配合物 由表 1 所列数据可见, 18C6、DCH18C6 与轻 Ln^{3+} 的配合物稳定常数均随原子序数增加而降低, 这与半径匹配效应是一致的。而 Izatt 等人^[9]的关于 18C6 的结果却于 Ce^{3+} 处呈现极大(见表 1), 我们认为这是不合理的。其理由是, 根据文献数据^[12]已发现, 对于一、二价碱金属和碱土金属离子, 18C6 是半径匹配效应较典型的一个冠醚。而轻 Ln^{3+} 的离子半径为 $1.061 \sim 0.938 \text{ \AA}$, 且随原子序数增加而递降, 同时均小于 18C6 的孔穴半径(按 CPK 模型为 $1.3 \text{ \AA}$), 故按半径匹配效应, 随原子序数增加配合物的稳定常数递降是合理的。若将 Ce^{3+} 除外, Izatt 等人的结果也符合这一变化规律, 而且又没有理由把 Ce^{3+} 排除在这一规律之外, 因此, Izatt 等人的 Ce^{3+} 的数据是值得怀疑的。

2. 关于 DB18C6 与镧系金属离子的配合物 由表 1 可见, 与 18C6 和 DCH18C6 不同, DB18C6 与轻镧系金属离子均不明显形成配合物, 而与重镧系金属离子却能形成弱配合物。这可能是由于大环上存在两个苯环造成的。已知苯环存在有三个作用^[13]: (i) 使大环的

* 文献[8]中 $S = -48\text{mV}$ 。

孔穴半径缩小；(ii)将直接与之相联的氧原子上的孤对电子拉向自己，即使该氧原子上的电子云密度降低；(iii)使大环的刚性提高。其中(i)、(ii)对于半径小的离子的配合物稳定性的影响可能相互抵消，这可从18C6、DB18C6与 Na^+ 的配合物的稳定常数几乎相同得到证明（其它方法的结果亦是如此）；对于半径较大的离子，(i)、(ii)和(iii)均产生不利的影响。具体说来，可能由于苯环的存在，DB18C6的孔穴半径显著变小，以致小于轻镧系金属离子的半径，这时上述三个因素均不利于配合物的形成，从而导致DB18C6与它们不明显形成配合物。但是，对于重镧系金属离子，由于半径较小而与DB18C6的孔穴半径匹配较好，从而(i)和(ii)的影响可能部分抵消，因此形成了弱配合物。

表1 三种冠醚- Ln^{3+} 配合物在甲醇溶液中的稳定常数($\log \beta^{1,3,3}$)
 $T=26\pm 0.5^\circ\text{C}$; $\mu=0.1\text{M}(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

冠 醚 M^{2+}	18C6		DB18C6	DCH18C6
	本 工 作	**[Zatt等 ^[3]		
$\text{Na}^+(0.97)$	4.17 ± 0.02	4.33	4.18 ± 0.01	3.32 ± 0.01
$\text{La}^{3+}(1.061)$	3.25 ± 0.01	3.29 ± 0.03	无	2.49 ± 0.03
$\text{Ce}^{3+}(1.034)$	2.81 ± 0.01	3.57 ± 0.20	无	2.05 ± 0.05
$\text{Pr}^{3+}(1.013)$	2.47 ± 0.01	2.63 ± 0.28	无	1.62 ± 0.07
$\text{Nd}^{3+}(0.995)$	2.16 ± 0.01	2.44 ± 0.16	无	<1.3
$\text{Sm}^{3+}(0.964)$	<1.6	2.03 ± 0.07	无	无
$\text{Eu}^{3+}(0.950)$	<1.5	1.84 ± 0.14	无	无
$\text{Gd}^{3+}(0.938)$	<1.5	1.32 ± 0.12	无	无
$\text{Tb}^{3+}(0.923)$	<1.2	无	<1.5	无
$\text{Dy}^{3+}(0.908)$	<1.2	无	<1.7	无
$\text{Ho}^{3+}(0.894)$	<1.5	无	<1.7	无
$\text{Er}^{3+}(0.881)$	<1.4	无	<1.5	无
$\text{Tm}^{3+}(0.869)$	<1.3	无	<1.6	无
$\text{Yb}^{3+}(0.858)$	无	无	<1.4	无
$\text{Lu}^{3+}(0.848)$	无	无	<1.4	无

* 金属离子后括号内数值为离子半径；**量热法。

3. 三种冠醚与轻镧系金属离子形成配合物能力的比较 由表1可见，三种冠醚与轻镧系金属离子的配合物的稳定性次序是： $18\text{C6} > \text{DCH18C6} > \text{DB18C6}$ 。对于 $18\text{C6} > \text{DCH18C6}$ ，可用空间位阻解释。X-射线晶体结构分析证明^[14,15]，在 Ba^{2+} 和 Na^+ 的固体配合物中，DCH18C6的异构体A的两个环己基几乎以垂直的方式伸向醚环的同一侧。虽然没有关于自由配体在甲醇溶液中的结构数据，但可以想像两个环己基的平均平面不大可能与大环平面在同一个平面上，这样就给金属离子进入冠醚孔穴带来较大的空间位阻，结果导致配合物的稳定性降低。

至于 $\text{DB18C6} < 18\text{C6}$ 、 DCH18C6 ，可能用半径匹配效应(i)和电子效应(ii)可以说明。

最后应指出, 对于18C6、DCH18C6, 从 La^{3+} - Nd^{3+} 似乎存在四分组效应, 这可从 $\log \beta_{\text{Ln}_{i+1}} - \log \beta_{\text{Ln}_i}$ 看出, 但遗憾的是无法做出所有镧系元素的稳定常数以作出完整的四分组图。

本工作承汪德熙教授指导并得到李学良和张淑兰两同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
- [2] N. S. Poonia, *Chem. Rev.*, **79**, 389 (1979).
- [3] R. M. Izatt et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8344 (1977).
- [4] J. F. Desreux, *Bull. Cl. Sci., Acad. R. Belg.*, **64**, 814 (1979).
- [5] 王耕霖等, 高等学校化学学报, **1**, 117 (1980).
- [6] J. Massaux et al., *Inorg. Chem.*, **19**, 1893 (1980).
- [7] J. C. G. Bezzi et al., *Rare Earth Mod. Sci. Technol.*, **2**, 99 (1980).
- [8] 周金中等, 核化学与放射化学, **4**, 174 (1982).
- [9] F. J. C. Rossotti et al., *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill Book Company, Inc., Chapt. 4 (1961).
- [10] H. F. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
- [11] 周金中等, 离子交换法测定18-冠-6-镧(III)配合物在甲醇溶液中的稳定常数(待发表).
- [12] 周金中, 科技, **1**, 122 (1982).
- [13] J. M. Lehn, *Struc. Bonding*, **16**, 1 (1973).
- [14] N. K. Dalley et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **90** (1972).
- [15] M. Mercer et al., *J. Chem. Soc., Daltontrans.*, 2215 (1973).

THE DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF COORDINATION COMPOUNDS OF THREE CROWN ETHERS WITH LANTHANIDE (III) IN METHANOL

ZHOU JINZHONG WU XI

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The stability constants of coordination compounds of 18-crown-6 (18C6), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and dicyclohexyl-18-crown-6 (DCH18C6) with lanthanide (III) are determined. The results show that for lighter lanthanides the stability constants of coordination compounds of 18C6 and DCH18C6 decrease with an increase of atomic number, and the coordinating ability of the crown ethers decreases in the order $18\text{C6} > \text{DCH18C6} > \text{DB18C6}$. For DB18C6, weak coordination compounds are formed with heavier lanthanides, but none are formed with lighter lanthanides.

Key words pNa method, Determination of stability constants, Crown ethers, Coordination compounds, Lanthanide.