

间(β -羧基丁内酰胺)苯酚合铜(II) 络合物稳定常数的测定

曹锦荣 王则民 傅楚瑾*

摘 要

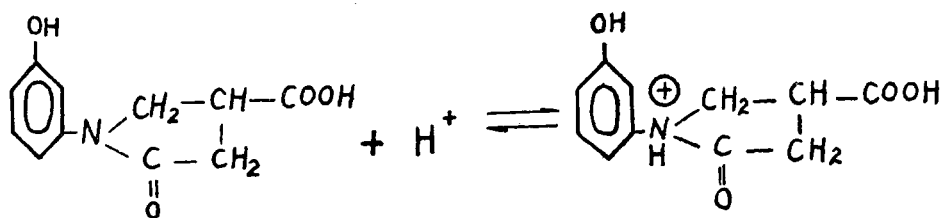
本文用 pH 电位法在 25℃, $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$ 条件下测定了间(β -羧基丁内酰胺)苯酚的质子化常数为 $\log K_1^H=9.68\pm 0.07$, $\log K_2^H=4.00\pm 0.06$, $\log K_3^H=1.16\pm 0.07$, 与铜(II)络合的稳定常数为 $\log K_1=3.79\pm 0.07$, 并对络合作用作了一些讨论。

引 言

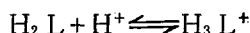
间(β -羧基丁内酰胺)苯酚甲醛树脂是一种螯合树脂。它在一定 pH 范围内能与 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子螯合^[1]。据此推测, 该树脂的单体——间(β -羧基丁内酰胺)苯酚, 亦具有螯合重金属离子的能力。显然, 测定单体的质子化常数及其与重金属离子所形成的螯合物的稳定常数, 对进一步研究和探讨间(β -羧基丁内酰胺)苯酚甲醛树脂与重金属离子的螯合性能很有必要。

本文用 pH 电位法^[2] 测得间(β -羧基丁内酰胺)苯酚的三级质子化常数及其与铜(II)所形成螯合物的稳定常数。

间(β -羧基丁内酰胺)苯酚被强酸酸化后, 生成三元弱酸:



用符号 H_2L 代表间(β -羧基丁内酰胺)苯酚, 上式可简写成:



显然, H_3L^+ 应该有三级质子化常数 K_1^H 、 K_2^H 、 K_3^H 。

鉴于配体 H_2L 与铜(II)离子螯合时的空间位阻较大, 所以本文仅测定 H_2L 与 Cu^{2+} 络合时的第一级稳定常数。

* 本文红外光谱由顾祖怡和丘礼元同志测定, 质谱由上海有机化学研究所提供。
本文于 1983 年 6 月 6 日收到。

实验部分

一、试剂

1. 间(β -羧基丁内酰胺)苯酚的水溶液

合成间(β -羧基丁内酰胺)苯酚方法同前文^[1]。用二次蒸馏水将其重结晶多次,在110℃烘干2小时后,用直接称重法配制成0.01049M的水溶液备用。间(β -羧基丁内酰胺)苯酚经元素分析、红外光谱和质谱分析,证实其分子结构(有关谱图分别见图1、2),分子量为221。

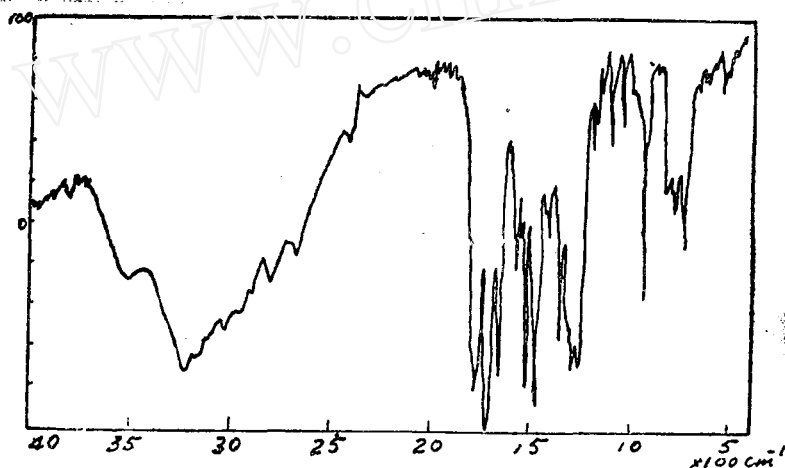


图1 间(β -羧基丁内酰胺)苯酚的红外光谱图 (KBr 压片)

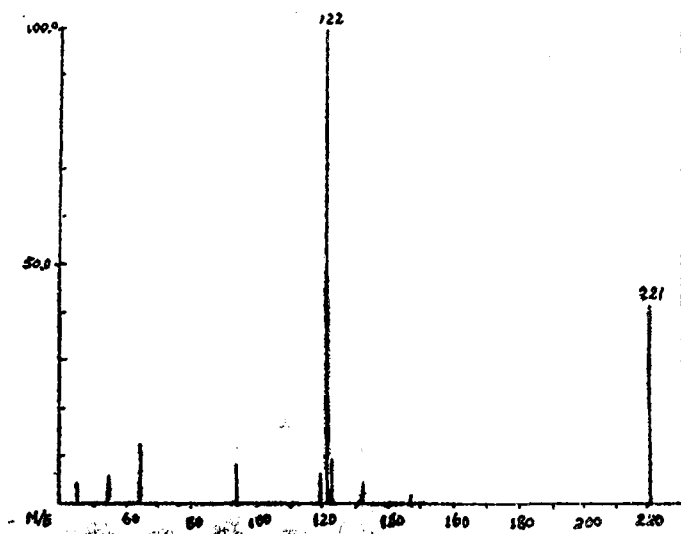


图2 间(β -羧基丁内酰胺)苯酚的质谱图

2. 氢氧化钾标准溶液

用优级纯 KOH 配成 0.1M 水溶液,再用 717 阴离子交换树脂(已事先转化成 OH⁻型)

处理,使成为不含碳酸盐的水溶液,然后用邻苯二甲酸氢钾标定。

3. 硝酸标准溶液

用浓 HNO_3 (A, R 级) 配制成 0.03M 水溶液,以 KOH 标准溶液标定。

4. 硝酸铜标准溶液

用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A, R 级) 配制成 0.01M 的水溶液,以 EDTA 标准溶液标定。

5. 硝酸钾溶液

用 KNO_3 (A, R 级) 配制成 0.5M 水溶液。

6. Fieser 溶液

在 100 毫升蒸馏水中溶解 16 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 15 克 NaOH 。

上述各种水溶液均用重蒸馏水配制。

二、仪器与操作条件

1. 用国产 pHs-3 型酸度计, 232 型饱和甘汞电极和 231 型 pH 玻璃电极测定 pH 值。pH 计经标准电位差计校验,再用 $\text{pH} = 6.864$ 的标准缓冲溶液定位。

2. 用 5 毫升微量滴定管滴定。滴定管的读数准确度为 0.01 毫升。滴定操作在夹套保温滴定池中进行,滴定池与 501 型超级恒温槽连接,控制滴定池温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

3. 滴定过程中用氮气气氛保护,并用电磁搅拌器搅拌(氮气经过 Fieser 溶液洗涤,以除去微量的氧气和二氧化碳)。

4. 以 0.5M 的 KNO_3 溶液作本底溶液,控制体系离子强度为 0.1M 。

三、实验步骤

1. 配位体 H_2L 的质子化常数的测定

在保温滴定池中,用移液管准确地加入 0.5M 的 KNO_3 10.00ml , 重蒸馏水 2.00ml , 0.02870M 的 HNO_3 18.00ml 和 0.01049M 的 H_2L 20.00ml , 然后用 0.09410M 的 KOH 溶液滴定上述混合溶液。

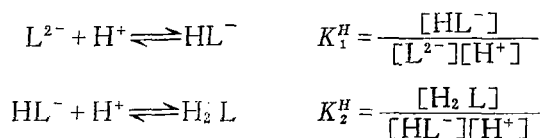
2. 铜(II)和 H_2L 所形成络合物稳定常数的测定

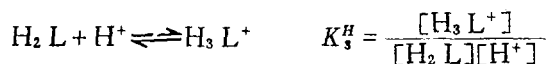
在保温滴定池中,用移液管准确加入 0.5M 的 KNO_3 10.00ml , 0.02870M 的 HNO_3 18.00ml , 0.01049M 的 H_2L 20.00ml 和 0.01041M 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 2.00ml , 然后用 0.09410M 的 KOH 溶液滴定上述混合溶液。

数据处理和结果

一、间(β -羧基丁内酰胺)苯酚的质子化常数

当间(β -羧基丁内酰胺)苯酚 H_2L 体系中有强酸而无 Cu^{2+} 离子时,配体 H_2L 被质子化成为 H_3L^+ , 其质子化平衡式为:





按照生成函数定义^[3]和中和度定义^[4]，可以导出三元弱酸作为配体时的生成函数 \bar{n}_H 为：

$$\bar{n}_H = \frac{(3-a)T_L + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{T_L} \quad (1)$$

式中： T_L 为配体的总浓度 (M)，

$$T_L = \frac{\text{配体摩尔浓度} \times \text{配体溶液毫升数}}{\text{体系的总体积 (毫升)}}$$

a 为中和度

$$a = \frac{\text{滴定剂 KOH 的总摩尔数}}{\text{被滴定的 } \text{H}_3\text{L}^+ \text{ 总摩尔数}}$$

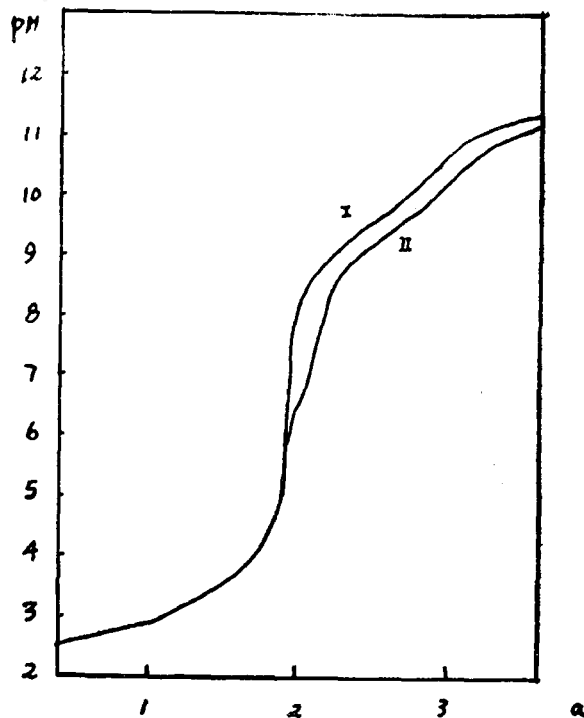


图 3 pH 电位滴定曲线

- I 间(β-羧基丁内酰胺)苯酚质子化滴定曲线
- II 间(β-羧基丁内酰胺)苯酚合铜(II)滴定曲线

根据实验测得 pH 值和算出的中和度，绘出配体的滴定曲线（见图 3 中的曲线 I）。并由公式 (1) 计算出相应的 \bar{n}_H 值，作出 \bar{n}_H —pH 图，然后用半整数法^{[3][4]}，由图上的数据求出 $\log K_1^H$ 、 $\log K_2^H$ 和 $\log K_3^H$ 的实验值。所得的各次实验值列于表 1。

二、间(β-羧基丁内酰胺)苯酚合铜(II)络合物的稳定常数

当间(β-羧基丁内酰胺)苯酚 H_2L 体系中加入 Cu^{2+} 离子时， H_2L 除和 H^+ 生成 H_3L^+ 外，还能与 Cu^{2+} 生成络合物，按照 Inczedy 算法^{[4][5]}，和中和度 a 概念，推导出计算该络合

间(β-羧基丁内酰胺)苯酚逐级质子化常数实验值
25±0.5℃, μ=0.1M (KNO₃)

表 1

实验编号	log K ₁ ^H	log K ₂ ^H	log K ₃ ^H
一	9.73	4.10	1.13
二	9.57	3.97	1.08
三	9.74	3.97	1.24
四	9.68	3.95	1.22
五	9.68	4.02	1.12
平均值	9.68	4.00	1.16
标准偏差	±0.07	±0.06	±0.07
变动系数	0.007	0.015	0.060

物体系中游离配体浓度的公式为

$$[L] = \frac{(3-a)T_L - [H^+] + [OH^-]}{K_1^H[H^+] + 2K_1^H K_2^H [H^+]^2 + 3K_1^H K_2^H K_3^H [H^+]^3} \quad (2)$$

按照生成函数定义^[3], 平均配位数 \bar{n} 为:

$$\bar{n} = \frac{T_L - [L]\alpha}{T_{Cu}} \quad (3)$$

式(3)中 $\alpha = 1 + K_1^H [H^+] + K_1^H K_2^H [H^+]^2 + K_1^H K_2^H K_3^H [H^+]^3$

T_{Cu} 为铜(II)的总浓度 $T_{Cu} = \frac{\text{体系所含 Cu}^{2+} \text{总摩尔数}}{\text{体系的总体积(毫升)}}$

根据实验测得 pH 值和计算出的中和度 a , 绘出铜(II)和配体 H₃L⁺ 络合体系的滴定曲线(见图 3 中的曲线 II)。并由公式(2)、(3) 计算出相应的 \bar{n} 值, 作出 $\bar{n}-P[L]$ 图。然后用半整数法, 由图求得铜(II)和配体生成络合物的第一级稳定常数 log K₁。各次实验的实验值列于表 2。

间(β-羧基丁内酰胺)苯酚合铜(II)络合物 表 2
稳定常数实验值
25°±0.5℃, μ=0.1M (KNO₃)

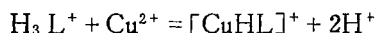
实验编号	log K ₁
一	3.84
二	3.76
三	3.71
四	3.77
五	3.88
平均值	3.79
标准偏差	±0.07
变动系数	0.018

讨 论

1. 根据间(β-羧基丁内酰胺)苯酚的分子结构及其与 KOH 的 pH 滴定曲线(图 3 中

的曲线 I), 可以推断: 该分子中酚氧离子的质子化常数 $\log K_1^H$ 加质子能力最大, 羧氧离子的质子化常数 $\log K_2^H$ 加质子能力次之, 叔氮原子质子化常数 $\log K_3^H$ 加质子能力最小^[6]。

2. 比较间(β -羧基丁内酰胺)苯酚质子化及其与铜(II)络合物的 pH 滴定曲线(图 3 中的曲线 I 和曲线 II), 可以看到: 在中和度 $\alpha = 2$ 附近时, 两曲线明显分开。计算表明此时的平均配位数 \bar{n} 约为 1, 这说明 Cu^{2+} 和配体 H_3L^+ 发生了下列络合反应^[6]:



3. 实验测得 Cu^{2+} 离子与配体 H_2L 所生成络合物的稳定常数数值不大, 这与预先估计相一致。根据配体质子化常数、配位原子的电负性和空间位阻效应等因素^[7] 分析, 当 Cu^{2+} 离子与配体的叔氮原子和羧氧离子整合时, 所形成的六元螯环的稳定性是不很大的。可是, 一旦将间(β -羧基丁内酰胺)苯酚与甲醛缩聚成螯合树脂后, 树脂的体型结构增强了它对金属离子的螯合能力。因此, 该螯合树脂具有良好的螯合 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子的能力^[1]。

4. 从图 3 的滴定曲线可以看到, 间(β -羧基丁内酰胺)苯酚与 Cu^{2+} 的螯合 pH 以 4~10 为宜。这与螯合树脂螯合 Hg^{2+} 等金属离子的最适 pH 范围相吻合, 同时也表明了钠型树脂螯合性能优于氢型树脂。

参 考 文 献

- [1] 傅楚瑾, 王则民, 曹锦荣, 上海师范学院学报 (自然科学版) 3, 75, (1982)
- [2] F. R. Hartley, et al, Solution Equilibria (1980)
- [3] J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution (1957)
- [4] J. Inczedy, Analytical Application of Complex Equilibria (1976)
- [5] 张祥麟, 中南矿冶学院学报 1, 121, (1982)
- [6] Allen Chang, et al, J. Coord. Chem., 11, 91 (1981)
- [7] 张祥麟, 络合物化学 冶金工业出版社 (1979)

Determination of Complexes Stability Constants of Cupric Ion with m-(β -Carboxy-butyl Lactam) Phenol

Cao Jinrong Wang Zemin Fu Chujiu

Abstract

In this paper, the authors reported the protonation constants of a ligand, m-(β -carboxy-butyl lactam) phenol, and the stability constants of complex formation between the ligand and cupric ion by the pH-potentiometric titration technique at $25^\circ\text{C} \pm 0.5$, $\mu = 0.1$ (KNO_3). The Protonation constants are $\lg K_1^H = 9.68 \pm 0.07$, $\lg K_2^H = 4.00 \pm 0.06$, $\lg K_3^H = 1.16 \pm 0.07$, respectively, and the stability constant of cupric complex is $\lg K_1 = 3.79 \pm 0.07$. According to these data, the authors proposed their interpretation of the complexation between cupric ion and ligand.