

一种含席夫碱结构的表面活性剂与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的络合性*

袁淑军^{1,2}, 严金龙¹, 蔡 春², 吕春绪²

(1. 盐城工学院 化工系, 江苏 盐城 224003 2. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 以一种含席夫碱结构的表面活性剂为配体, 在 25 °C、0.01 mol/L 硼砂缓冲溶液中分别与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 络合, 用紫外可见分光光度法测定了络合物的吸收光谱, 并计算出其配位稳定常数。实验结果说明, 该新型表面活性剂配体具有较强的络合金属离子的能力, 并形成稳定的配合物, 其稳定性顺序为 $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

关键词: 表面活性剂; 配合物; 稳定常数; 分光光度法

中图分类号: O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-532X(2003)04-0006-03

随着表面活性剂的研究与应用领域不断的拓展与深入, 一些具有特殊结构的多功能性表面活性剂相继出现, 如: Gemini 型表面活性剂、络合性表面活性剂、可分解性表面活性剂、可聚合性表面活性剂等^[1~4]。其中络合性表面活性剂越来越引起人们的兴趣。由于席夫碱具有良好的络合金属离子的能力、以及其金属配合物具有较好的载氧、抗菌和模拟金属酶的催化作用, 因此作者将席夫碱结构引入了表面活性剂分子, 合成并报道了一种含席夫碱结构的可络合性的新型表面活性剂—双(2-羟基-3-磺酸钠-5-甲基)苯十二酮缩乙二胺^[5]。为了进一步探索这种表面活性剂的功能与应用, 作者在本文中利用紫外可见分光光度计测定了其水溶液与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子配合后的可见光吸收峰, 从而首次计算出其配合稳定常数。

1 实验

1.1 药品与仪器

醋酸铜、醋酸镍、醋酸钴、醋酸锌等均为分析纯试剂; 表面活性剂(配体 R)为自制; 0.1 mol/L 硼砂溶液(25 °C, pH 9.28); 恒温水浴槽; 756CRT 型紫外可见分光光度计。

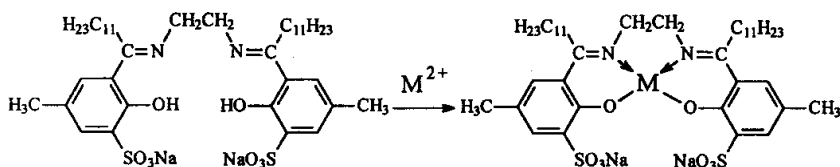
1.2 络合物紫外可见光谱的测定

于系列 50 mL 的容量瓶中, 依次加入 5.00 mL 0.01 mol/L 硼砂缓冲溶液(pH 9.28), 固定量的配体工作液和不同量的金属离子溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 在 25 °C 恒温水浴槽中保持 5 min 后扫描吸收光谱, 并测定适当波长下的吸光度 A。

2 结果与讨论

2.1 配体及其配合物的吸收光谱

本文中采用的表面活性剂是一种含席夫碱结构的化合物, 以此为配体(R)与金属离子形成四齿配合物的反应如下式^[6]:



收稿日期: 2003-08-30

作者简介: 袁淑军(1964-), 男, 江苏盐城市人, 盐城工学院副教授, 南京理工大学在读博士研究生, 主要从事表面活性剂等精细有机合成方面的研究。

图 1 为表面活性剂配体(R)及其金属离子(Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})配合物的吸收光谱,可看出配体最大吸收波长为 340 nm, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物吸收光谱的最大吸收波长分别为 382、388、380、376 nm,对比度为 36~48 nm,说明金属离子加入后,配位作用的存在使配体分子的共轭体系发生显著的变化,最大吸收峰显著红移^[7]。

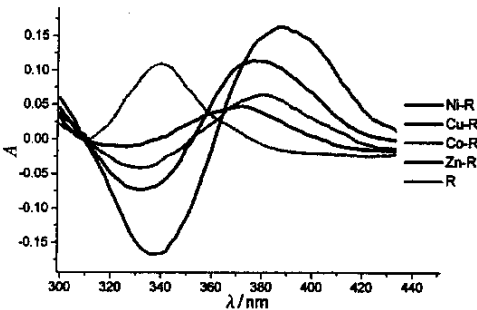
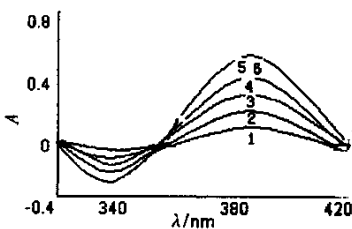


图 1 配体 R 及其分别与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物的吸光光谱
Fig.1 The spectrophotometric absorption of the ligand and it's complexes

2.2 配合物组成及稳定常数的测定

以测定配体与 Cu^{2+} 形成配合物的组成和稳定常数为例,固定配体浓度,测定不同浓度 Cu^{2+} 离子与配体形成配合物后的吸光值(以配体溶液为参比),得到如图 2 所示的吸收曲线。

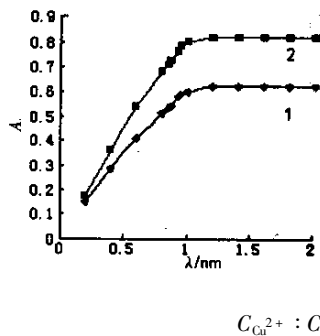
图 2 表明:固定 $C_R = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,随着 $C_{\text{Cu}^{2+}}$ 增大,340 nm 处配体的吸收峰值降低,而 380 nm 处配合物的吸收峰值逐渐增大,曲线 5、6 重叠,说明络合反应达到饱和。曲线 5 的 $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 根据 $C_{\text{Cu}^{2+}} : C_R = 1:1$,初步证明络合物类型为 1:1 型。



$C_R = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
空白试剂为参比; pH=9.28; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $b = 1 \text{ cm}$
 $C_{\text{Cu}^{2+}} (\times 10^{-5} \text{ mol/L})$: 1 0.3 2 0.6 3 0.9 4 1.2 5 1.5 6 1.8

图 2 配合物的吸收光谱
Fig.2 The spectrophotometric absorption of the Cu complex at varied concentrations of Cu^{2+}
为了进一步求算络合物的组成,于 2 种不同

的配体浓度下,分别递加 Cu^{2+} 并测定 380 nm(配合物最大吸收波长)的吸光度,绘制 $A - C_{\text{Cu}^{2+}} : C_R$ 曲线(图 3)。曲线转折点约为 1.0,由此证实络合物类型为 1:1 型。



1, $C_R = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 2, $C_R = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
空白试剂为参比; pH=9.28; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $b = 1 \text{ cm}$

图 3 $A - C_{\text{Cu}^{2+}} : C_R$ 曲线

Fig.3 The relation between Absorbance and $C_{\text{Cu}^{2+}} : C_R$

根据文献[8]方法可知: $\beta = \frac{[MR]}{[M][R]^n}$
 $= \frac{(A/\epsilon)(C_M - A/\epsilon)(C_R - nA/\epsilon)^n}{(A/\epsilon)(C_M - A/\epsilon)(C_R - nA/\epsilon)^n}$,式中 A 为络合物最大吸收波长处的吸光度, ϵ 为摩尔吸光系数, C_M 为金属离子的浓度, C_R 为配体浓度, n 为络合比。其中 ϵ 可以由饱和吸光度 A_{max} 计算(即 $C_M \gg C_R$ 时, $\epsilon = nA_{\text{max}}/C_R$), A 由实验测得, n 、 C_M 和 C_R 为已知值,因而可计算不同 C_R 下络合物的稳定常数(表 1)。取各次实验结果的平均值 $\lg \beta = 8.28$,即该铜配合物稳定常数 β 为 1.91×10^8 。

表 1 铜配合物稳定常数 β 的计算值

Table 1 The value of stability constant of Cu complex					
C_R ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	A_{max}	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	A	$\lg \beta$	
1.5	0.625	1.3	0.540	8.20	
		1.4	0.541	8.37	
		1.7	0.707	8.24	
2.0	0.826	1.9	0.788	8.30	

用以上同样方法可测得表面活性剂与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物的稳定常数($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时)分别为:
 1.62×10^{10} 、 5.56×10^7 、 4.85×10^6 。

3 结论

新型表面活性剂—双(2-羟基-3-磺酸钠-5-甲基)苯十二酮缩乙二胺具有较强的络合 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的能力,形成稳定的配合物,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.01 mol/L 硼砂缓冲溶液中其络

合稳定常数 β 分别为 5.56×10^7 、 1.62×10^{10} 、 1.91×10^8 、 4.85×10^6 。该表面活性剂与金属离子的络合稳定性顺序为 $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

参考文献：

- [1] 牛金平,董万田,韩向丽.烷基二苯醚双磺酸盐类表面活性剂的多功能性和应用前景[J].日用化学品科学,2002,25(4):17-19.
- [2] 杜巧云,郭金波.一种多功能表面活性剂的合成[J].精细化工,2002,19(增刊):57-59.
- [3] Holmberg K. Polymable surfactants[J]. Progress in organic coatings, 1992, 20: 325-327.
- [4] 朱红军.可分解性表面活性剂的研究进展[J].精细化工,2002,19(增刊):6-10.
- [5] 袁淑军,吕春绪,蔡春.一种席夫碱型表面活性剂的合成及其表面活性[J].精细化工,2002,19(11):626-627,660.
- [6] 袁淑军,蔡春,吕春绪.双亲性席夫碱铜配合物的合成及苯甲醇的催化氧化[J].应用化学,2003,20(3):278-280.
- [7] 罗庆尧,邓延伟,蔡汝秀,等.分光光度分析[M].北京:科学出版社,1998.
- [8] 高吉刚,周杰,盛锋,等.络合物稳定常数及有机试剂纯度的光度法测定[J].分析化学,2002,30(5):594-597.

Study on the Stability of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} Complex of a New Surfactant with the Schiff Base Structure

YUAN Shu-Jun^{1,2}, YAN Jin-Long¹, CAI Chun², LU Chun-Xu²

(1. Department of chemical engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Jiangsu Nanjing 210094, China)

Abstract: The Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} complexes of a new surfactant with the Schiff base structure were formed in borax buffer solution at 25°C, and the stability constants of the complexes were determined by spectrophotometric method. The experiment showed that the new surfactant as the ligand has strong ability to coordinate with metal ions and steadily form complexes. The stability of the complexes has following sequence: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Keywords: surfactant; complex; stability constant; spectrophotography

(上接第 5 页)

- [12] 荀勇,沈蒲生.高强混凝土与高含量钢纤维高强混凝土等边三桩承台的试验研究[J].特种结构,1997(10):41-43.
- [13] Xun Yong. Flexure Strength of Concrete(DSP)Containing High Volume Fraction of Steel Fiber[C]. Proceedings of the international Conference on Fiber Reinforced Concrete(GuangDong), NOV/1997, 277-279.
- [14] 荀勇.高含量钢纤维混凝土增强机理研究[A].全国纤维水泥与纤维混凝土学术会议论文集[C].中国铁道出版社(北京),1998(10):68-73.
- [15] Xun Yong, Sun Wei, Reinhardt H W. Sulfo-aluminate cement of China for prestressed textile reinforced concrete in Germany [A]. 3rd Asia-Pacific Specialty Conference on Fiber Reinforced Material(ChangSha)2003, 11.

Summarize on the Mechanics Principle and Methods for Strengthening Concrete

XUN Yong

(Department of Construction Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: Since concrete is a kind of brittleness material with lower tensile strength and ductility, therefore, people use it extensively, at the same time, study and discuss the method continuously that improves its performance. The law of composite material is the major method that people adopt. First, the complex of reinforcing bar and concrete has produced the reinforced concrete structure subject. Second, the complex of fiber and concrete has formed the fiber reinforced concrete subject. In recent years, some western scientists are raising the research upsurge that strengthens concrete with new textile. This paper looks back the major content of reinforced concrete and fiber reinforced concrete subject briefly, summarizes the abroad research of textile reinforced concrete in recent years.

Keywords: 纤维混凝土; Fiber reinforced concrete; Textile reinforced concrete; Composite materials; Mechanics principle