

冠醚与金属离子配位作用的扩环效应

刘 育 王晓东 卜显和 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

大内幹雄^a 井上佳久^b

(日本姬路工业大学, ^a应用化学系 671-22; ^b物质科学系 678-12)

关键词: 冠醚, 配位作用, 量热滴定, 热力学性质, 扩环效应

在冠醚与阳离子配位作用的热力学性质研究中, 含苯并冠醚与金属离子配位作用的能力低于母体冠醚^[1]. 一般认为, 这是由于苯环的吸电子效应降低了邻近二个供电氧原子的电荷密度所致, 而很少注意引入亚甲基降低苯环的吸电子效应对冠醚配位作用的影响. 我们近来的研究表明, 在较刚性骨格冠醚分子中引入额外的亚甲基, 与母体冠醚相比, 对于锂和钠离子具有高度的选择性. 这对于设计和合成具有高选择性的功能冠醚, 可作为一个较有力的工具^[2-4]. 为了进一步探索在给定供电氧原子的情况下, 冠醚的扩环效应, 我们研究了含二苯并冠醚(化合物 I ~ III)与硫氰酸钠和硫氰酸钾在无水乙腈溶液中, 298.15K 时配位作用的热力学性质. 讨论了亚甲基引入母体冠醚后, 冠醚分子结构对配合物稳定性及反应热力学性质的影响, 发现冠醚-金属离子尺寸匹配结合对于配合物的稳定性起着关键作用.

1 实验部分

试剂: 乙腈(A.R.)蒸馏提纯用作溶剂(电导率 $< 5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 硫氰酸钠和硫氰酸钾为特级试剂(日本关东化学株式会社产品), 用前经真空干燥. 二苯并-18-冠-6(I)系西德 Merck-Schuchardt 公司产品, 未经纯化, 直接使用. 二苯并-20-冠-6(II)和二苯并-22-冠-6(III)按文献^[5]报导方法合成, 并经 IR、¹H-NMR、MS 和元素分析确证(结构式如图 1 所示), 使用无水乙腈溶剂配制成 1.1-3.0 mmol·dm⁻³ 溶液, 硫氰酸钠和硫氰酸钾配制成 0.1-0.1027 mol·dm⁻³ 溶液用于量热测定.

仪器与实验过程: 量热滴定实验在改进的自行组装的量热系统(仪器测量精度为 $5.60 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{V}$), 大气压力下, 在控温为 $298.15 \pm 0.002 \text{ K}$ 恒温水浴中进行^[6]. 仪器与 CA-033 微机联机, 进行自动连续滴定和数据处理. 测量的原理和详细的实验过程如前所述^[6-8]. 实验中, 碱金属盐为滴定剂, 二苯并冠醚(I ~ III)为被滴定液. 待滴定剂和被

实验中, 我们假定二苯并冠醚与碱金属离子在乙腈溶液中配位反应的化学计量是 1:1 型的配合物^[15], 采用最小二乘方拟合法^[16]:

$$U(K, \Delta H^\circ) = \sum_{p=1}^m [Q_{c,p} - \sum_{i=1}^n (\Delta n_{i,p} - \Delta H_i)]^2 \quad (2)$$

式(2)中 $Q_{c,p}$ 是在点 p 测量的配合物生成净热量, Δn_p 为任意点 p 配合物的摩尔数, 取决于稳定常数 K , 在计算机上连续改变设定的 K 值, 求出一组 K 和 ΔH° 值, 使得 U 值最小. 在假定形成 1:1 配合物的计算中, 数据收敛较好. 因此, 只考虑主要质点, 可以认为化合物 (I ~ III) 与碱金属盐在乙腈溶液中只形成了 1:1 的配合物. 现以二苯并-20-冠-6(II) 与 KSCN 的滴定为例, 将实验和计算的数据列于表 2.

表 2 二苯并-20-冠-6(II) 与 KSCN 配位反应的量热滴定实验数据和计算数据比较
Table 2 Comparison of experimental and calculated data for the calorimetric titration of complexation of dibenzo-20-crown-6(II) with KSCN

t/min	$-Q_i(\text{net})/\text{J}$ Experimental	$N_{\text{ML}}=[\text{ML}]_p V_p$ (mmol)	$-Q_p/\text{J}$ Calculated
0.40	0.476	0.0227	0.686
0.80	1.113	0.0416	1.263
1.20	1.680	0.0566	1.715
1.60	2.121	0.0681	2.067
2.00	2.416	0.0768	2.330
2.40	2.614	0.0834	2.531
2.80	2.784	0.0844	2.686
3.20	2.901	0.0923	2.803
3.60	2.964	0.0955	2.900
4.00	3.008	0.0980	2.975
4.40	3.050	0.1001	3.038
4.80	3.048	0.1017	3.088
5.20	3.040	0.1032	3.134

Note: The mmoles N_{ML} values were calculated using the assuming value $\log K=3.23$. The resulting ΔH value from which the $Q_c(\text{Exp.})$ values were calculated is $30.33\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

由拟合给出的稳定常数 $\log K$ 和 ΔH° 值, 可计算出 ΔG° 和 $T\Delta S^\circ$ 值. 现将六种冠醚-阳离子在乙腈溶液中配位反应的热力学数据列于表 3. 为了比较本实验结果的可靠性, 同时将二苯并-18-冠-6(I) 与 NaSCN 和 KSCN 在无水乙腈溶液中配位作用的文献数据也一并列入表 3.

表 3 中的热力学参数表明, 所有的冠醚在配位过程中, 均形成了 1:1 的配合物. 从稳定常数的大小, 我们可以看到在冠醚 (I) 分子中引入额外的亚甲基, 尽管降低了苯环对邻近供电原子的吸电子效应, 但冠醚环腔变大, 使得配体 (II) 和 (III) 对钠离子和钾离子的配位能力依次降低. CPK 分子模型的检测也表明, 在二苯并-18-冠-6 (I) 分子中增加亚甲基, 使得分子中供电原子产生了低对称的排列, 导致了不利的构型变化. 同时, CPK 分子模型还表明, 配体 (II)(空腔直径 3.3\AA) 和配体 (III)(空腔直径 3.9\AA) 的空腔直径较之配体 (I)(空腔直径 2.6\AA) 的空腔大得多. 在配位过程中, 相对于配体 (I) 可能需要大的构型变化来增加环的伸缩变形, 致使对钠(离子直径 1.90\AA) 和钾离子(离子直径 2.66\AA)^[17] 配位包结不够紧密, 配位作用的 $T\Delta S^\circ$ 值变大. 对于配体 (II) 与钠离子配位

作用的 $T\Delta S^\circ$ 值增加了 $21.21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而对于配体 (III) 与钠离子配位作用的 $T\Delta S^\circ$ 值则增加到了 $44.27\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

单独从熵的观点来看, 冠醚主体与客体离子配位作用形成配合物是不利的, 是熵值减少过程. 但这种不利的熵变可通过配体与离子在形成配合物过程中, 脱去乙腈分子所增加的熵来补偿. 因而, 配体 (I) 与钠和钾离子配位作用的熵变均为正值. 而对于配体 (II) 和 (III) 在配位过程中, 不利的去溶剂化作用所带来的熵损失, 是通过配体、溶剂、金属离子之间的相互作用增加的焓来补偿. 所以配体 (II) 和 (III) 也均能同钠和钾离子形成配合物. 在整个配位过程中, 对于配体 (I) 与金属钠和钾离子配位, 是属于焓和熵均有利的过程. 配体 (II) 和 (III) 则属于焓有利而熵不利的过程.

表 3 二苯并冠醚 (I - III) 与碱金属阳离子生成配合物的热力学性质 (25 °C, 乙腈)

Table 3 Complex stability constants ($\log K$) and thermodynamic parameters for complexation of dibenzo-crown ethers (I - III) with Na^+ and K^+ in anhydrous acetonitrile at 298.15K

crown ether	cation	$\log K$	$-\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T\Delta S^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
(I)	Na^+	5.01	14.31	28.62	14.18	a
	Na^+	4.89	15.02	27.91	12.80	b
	Na^+	4.93 ± 0.05	14.77 ± 0.33	28.16	13.39	c
	K^+	4.78	18.62	27.28	8.45	b
	K^+	4.59 ± 0.04	18.87 ± 0.17	26.02	7.33	c
(II)	Na^+	3.17 ± 0.07	25.90 ± 0.38	18.07	-7.82	c
	K^+	3.21 ± 0.02	30.17 ± 0.17	18.32	-11.85	c
(III)	Na^+	1.83 ± 0.04	41.34 ± 0.08	10.46	-30.88	c
	K^+	2.55 ± 0.04	22.76 ± 0.13	14.55	-8.21	c

^aRef.13. ^bRef.14. ^cThis work, values are the averages of three independent runs.

从表 3 的结果我们还可以看到, 尽管配体 (II) 和 (III) 较之配体 (I) 对于钠和钾离子配位作用的稳定性降低了, 但随着亚甲基的逐渐引入, 冠醚的环腔逐渐变大, 使得冠醚 (II) 和 (III) 对 K^+/Na^+ 的配位选择性依次升高. 配体 III ($K_{\text{K}^+}/K_{\text{Na}^+}=5.25$) 较之配体 I ($K_{\text{K}^+}/K_{\text{Na}^+}=0.46$) 对于 K^+ 和 Na^+ 的配位选择性提高了 11.41 倍 (K_{K^+} 、 K_{Na^+} 分别为冠醚与 K^+ 和 Na^+ 形成的配合物的稳定常数). 这一结果表明, 冠醚-阳离子尺寸匹配结合, 对于配合物的稳定性起着关键作用. 同时, 我们的结果还表明, 在母体冠醚分子结构中, 引入额外的亚甲基来改变冠醚分子结构, 这对于设计和合成具有特殊离子选择性的主体冠醚, 可作为一个较有利的工具.

参 考 文 献

- 1 Inoue Y, Liu Y, Hakushi T. In Cation Binding by Macrocycles, eds. Inoue Y, Gokel G W. Marcel New York: Dekker, 1990. Chapter 1
- 2 Liu Y, Inoue Y, Hakushi T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63:3044
- 3 Liu Y, Tong L H, Inoue Y, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1991: 1725
- 4 刘育, 卜显和, 陈荣佛等. 中国首届博士后学术讨论会论文集, 国防工业出版社出版, 1993, p.1444

- 5 Ouchi M, Fujiwara H, Zheng D, *et al. Chem. Express*, 1993, 8:153
- 6 陈荣悌, 古宗信, 陈学民. 高等学校化学学报, 1987, 8:823
- 7 Liu Y, Tong L H, Huang S, *et al. J. Phys. Chem.*, 1990, 94:2666
- 8 陈荣悌, 古宗信, 陈学民. 物理化学学报, 1989, 5:38
- 9 刘育, 王义康, 郭志全等. 化学学报, 1986, 44:22
- 10 刘育, 童林荟, 孙小强等. 化学学报, 1991, 49:220
- 11 刘育, 鲁统部, 谭民裕等. 化学学报, 1993, 51:874
- 12 刘育, 胡靖. 物理化学学报, 1987, 3:11
- 13 Nakamura T, Yumoto Y, Izutsu K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55:1850
- 14 Buschmann H J. *J. Solution Chem.*, 1988, 17:277
- 15 Inoue Y, Hakushi T, Liu Y, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 475
- 16 Inoue Y, Hakushi T, Liu Y, *et al. J. Phys. Chem.*, 1988, 92:2371
- 17 Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3ed ed; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1960, Chapter 13

Rign-enlargement Effects upon Cation Complexation with Crown Ether

Liu Yu Wang Xiaodong Bu Xianhe Chen Yunti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Ouchi Mikio Inoue Yoshihisa
(Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji, Hyogo 671-22, Japan; Department of Material Science, Himeji Institute of Technology, Kamigori, Hyogo 678-12, Japan)

Abstract Calorimetric Titrations in anhydrous acetonitrile at 298.15K have been performed to give the complex stability constants and thermodynamic properties for the complexation reactions of sodium thiocyanate and potassium thiocyanate with dibenzo-18-crown-6 (I), dibenzo-20-crown-6 (II) and dibenzo-22-crown-6(III). The complex stability constants, reaction enthalpies and entropies were calculated directly by using calorimeter connected to an CA-033 microcomputer. Data analyses assuming 1:1 stoichiometry were successfully applied to all of the crown ether-cation combinations employed. The thermodynamic parameters obtained and examination of CPK molecular models reveal that the less-symmetrical arrangement of donor oxygen induced by increasing methylene in dibenzo-18-crown-6 molecule and lead to an unfavorable conformation for complexation compared with parent crown ether. The complex stability constants are lower than those of dibenzo-18-crown-6 (I) for the ligands (II) and (III) with Na⁺ and K⁺ but the relative cation selectivity for K⁺/Na⁺ are increased respectively. The effects of molecular structure of benzo crown ether and cation diameter upon complex stability are discussed from a viewpoint of thermodynamics.

Keywords: Crown ether, Complexation, Calorimetric titration, Thermodynamics, Ring-enlargement effect