

氮杂冠醚与碱金属离子配位反应的研究*

马玉新 卢祥生** 王连顺 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 滴定量热法, 焓滴定, *N*-(对位取代苯基)氮杂15冠5, 线性自由能, 线性焓, 线性热力学函数关系

滴定量热法是研究反应热化学和热力学的重要手段之一. 用这种方法对冠醚与金属离子的配位反应热力学性质进行研究一直受到很大关注^[1,2]. 但是对氮杂冠醚, 尤其是一系列结构相似的氮杂冠醚体系进行系统的热力学性质研究的报导不多. 前文^[3,4]曾报导了用自组装的滴定量热计对银(I)-吡啶体系和铜(II)-*N*, *N'*-(对位取代苯基)乙二胺体系的配位反应热化学研究结果. 本文报导 *N*-(对位取代苯基)氮杂15冠5(*p*-RPhN15C5, R=Cl; H; CH₃; CH₃O)与碘化钠和碘化钾在25℃、无水乙醇溶液中进行配位反应的滴定量热研究结果. 讨论了配体上取代基的电子效应对配合物的稳定性及反应的其它热力学性质的影响. 发现在本体系中亦存在线性热力学函数关系.

1 实验部分

试剂: 实验用无水乙醇、碘化钠和碘化钾都是分析纯试剂, 碘盐经真空干燥后使用. *p*-RPhN15C5按文献^[5,8]方法合成, 并经元素分析、IR、NMR等方法予以鉴定, 称量法配制配体及碘盐的无水乙醇溶液. 浓度分别为: *p*-ClPhN15C5: $4.979 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, PhN15C5: $4.957 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, *p*-CH₃PhN15C5: $5.283 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, *p*-CH₃OPhN15C5: $4.933 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NaI: $0.1007 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, KI: $4.973 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

仪器: 实验所用仪器为自行组装的滴定量热计, 仪器参数及操作方法参见前文^[3]. 实验过程中, 在室温16-18℃的条件下, 控制水浴温度为 $25.000 \pm 0.002 \text{ } ^\circ\text{C}$. 仪器与CA-033E微机联机进行数据采集和处理.

以氮杂冠醚溶液为被滴定剂, 用金属盐溶液进行滴定. 测量时将5ml的金属盐溶液加入微量进样泵, 取100ml被滴定剂注入反应瓶中, 分别置于水浴中恒温, 待达到热平衡后, 记录一段反应前温度(以电压表示)随时间的变化曲线(前期曲线), 然后以 $0.0152 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ 的恒定流速将滴定剂连续注入反应瓶中, 同时记录温度随时间的变化(滴定期曲线). 滴定结

1993-2-22 收到初稿, 1993-07-08 收到修改稿. 联系人: 陈荣悌. *天津市21世纪青年科学基金资助课题, **徐州师范学院化学系访问学者

束后,再记录一段后期曲线.这样就得到了一条完整的反应过程滴定量热曲线,测定滴定剂的稀释热时,将被滴定剂换成溶剂,重复以上操作.

2 结果与讨论

实验测得的典型反应曲线如图 1 所示,反应为放热过程.反应的前期和后期的温度变化是由于搅拌和体系与环境的温差等非化学热 Q_{NC} 引起的,均为线性变化.反应过程的温度变化则由反应热 Q_R 、滴定剂的稀释热 Q_D 、非化学热 Q_{NC} 和滴定剂与被滴定剂的温差热 Q_{TD} 的共同贡献所致.这段过程为曲线,按照方程 $y=a+b/x+c/x^2$ 进行拟合,得到与实验点吻合得很好的拟合结果.这样可由这三段曲线的方程分别得到前期和后期直线的斜率及滴定期开始点和结束点的准确坐标.根据以上的处理即可算出滴定期内任一点 P 的总热量 $Q_P^{[6]}$ 以及 $Q_{NC,P}$; $Q_{TD,P}$ 另外由空白实验可得到相应于 P 点的稀释热 $Q_{D,P}$ 则 P 点的反应热 $Q_{R,P}$ 可由下式求出:

$$Q_{R,P} = Q_P - Q_{D,P} - Q_{NC,P} - Q_{TD,P} \quad (1)$$

对于一个配位反应,其反应式可表示为



式中 m, l 为化学计量系数且均为正整数.产物的稳定常数和反应摩尔焓分别表示为: $\beta_{ml} = [M_mL_l] / ([M]^m \cdot [L]^l)$ 和 ΔH_{ml} . 对一个同时存在着多个配位反应的体系而言,存在着几组不同的 m, l 值.其总反应的计算值 Q_c 可表示为

$$Q_c = \sum_{m=1}^m \sum_{l=1}^l (\Delta n_{ml} \cdot \Delta H_{ml}) \quad (3)$$

式中 Δn_{ml} 为产物 M_mL_l 的摩尔数.在计算时,首先假设一组各个反应的 β_{ml} 和 ΔH_{ml} , 由 P 点的时间坐标算出该点体系中各个物种的总浓度,按 Newton-Raphson 方法^[7] 求出每个物种的平衡浓度,进而由 (3) 式算出该点反应热的计算值 $Q_{c,P}$. 根据最小二乘法对所取的全部实验点的计算值与实验值进行拟合,直到误差最小.计算时,我们分别取了如下的 m, l 值: $m=1, l=1$; $m=1, l=2$; 结果以 $m=1, l=1$ 的计算结果与实验值吻合得最好,所以本实验生成的是 1:1 配合物,稳定常数和热力学函数值列于表 1 中,同时列入了用不同实验方法和不同条件下得到的结果.由表 1 可见用不同实验方法和在不同条件下对同一化合物测得的热力学函数值是有差异的,有时甚至差异很大.例如我们^[8] 在丙酮溶液中用 NMR 法测得的 Na^+ 离子与 PhN15C5 生成配合物的 $\log\beta$ 值同本文用滴定量热法测得的 $\log\beta$ 值就有相当大的差异.而文献^[9,10] 用 NMR 法和量热法的测量结果相差更大.但在可比较的数值中可见到取代基效应对一系列化合物热力学性质的影响是有明显的变化趋势的.

由表 1 中数据可见,两种金属离子与 p-RPhN15C5 的配位反应均为放热过程.反应使体系的焓降低.这说明 Na^+ 和 K^+ 与 p-RPhN15C5 均有较稳定的结合.而且随着配体

苯环上取代基推电子能力的增加, 配合物的稳定性是增大的反应其放热量也增多. 从结构上看, 推电子取代基使得在苯环上处于对位的杂原子氮上的电子云密度增大, 使配体与金属离子的配合更有利, 稳定性提高.

如与母体 15 冠 5 同 Na^+ 和 K^+ 生成的配合物相比较, $p\text{-RPhN15C5}$ 的配合物稳定性较差. 这是由于苯环的共轭效应使氮原子上的电子云密度降低, 因而使氮的配位能力降低. 而且苯环产生的空间效应降低了配体与溶剂的相互作用^[9]. 另一个可能的原因是取代苯基氮杂冠醚的对称性大大降低, 使得某些配位键的强度减小, 也在一定程度上影响了配合物的稳定性.

分别以 $\log\beta$ 、 ΔH 、 ΔS 对 Hammett 取代基常数 σ ^[12] 作图和以 ΔH 对 ΔG 、以 ΔH 对 ΔS 作图、均得到良好的线性热力学函数关系 (图 2). 其线性回归方程如下:

NaI- $p\text{-RPhN15C5}$ 体系		KI- $p\text{-RPhN15C5}$ 体系	
$\log\beta = -1.23\sigma + 1.31$,	$r = 0.97$;	$\log\beta = -0.82\sigma + 1.72$,	$r = 0.98$;
$\Delta H = 66.9\sigma - 29.7$,	$r = 1.00$;	$\Delta H = 52.5\sigma - 45.0$,	$r = 0.98$;
$\Delta S = 199.7\sigma - 74.5$,	$r = 1.00$;	$\Delta S = 161\sigma - 118$,	$r = 0.97$;
$\Delta H = 8.97\Delta G + 36.8$,	$r = 0.97$;	$\Delta H = 11.2\Delta G + 65.0$,	$r = 0.99$;
$\Delta H = 0.334\Delta S - 4.79$,	$r = 1.00$.	$\Delta H = 0.327\Delta S - 6.40$,	$r = 1.00$.

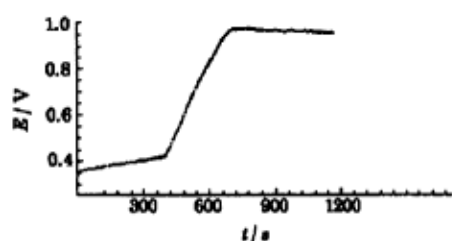


图 1 100ml, $4.957 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PhN15C5 与 5ml, $0.1007 \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ NaI 的滴定量热曲线 (25 °C, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Fig.1 Calorimetric curve of 100ml, $4.957 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PhN15C5 titrated with 5ml, $0.1007 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaI (25 °C, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

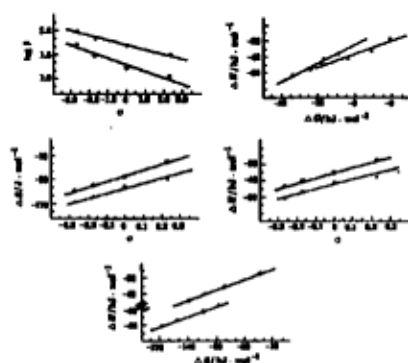


图 2 NaI、KI 与 $p\text{-RPhN15C5}$ 配位反应体系的线性热力学函数关系

Fig.2 Linear thermodynamic function relationships in the systems of NaI, KI with $p\text{-RPhN15C5}$

ΔH 与 ΔS 之间的线性关系曾经被称为溶液中的补偿定律^[13]. 虽然对此定律的称谓有争议^[14]. 但在我们所研究的一些配合物体系中仍然呈现此种线性关系^[15], 称为线性热力学函数关系应较妥当.

表 1 NaI, KI 与 *p*-RPhN-15C5 配位反应的热力学函数
 Table 1 Thermodynamic functions of coordination
 reactions for *p*-RPhN15C5 with NaI and KI (25 °C, ethanol)

<i>p</i> -X	Cl	H	CH ₃	CH ₃ O	Means	Ref.
	NaI+ <i>p</i> -RPhN-15C5					
logβ	1.07	1.24	1.47	1.71	C	*
		1.81			C	[9]
		0.86			NMR	[10]
	1.89	2.15	2.67	3.19	NMR	[8]
				2.12	E. M. F.	[11]
-Δ <i>G</i> /kJ·mol ⁻¹	6.11	7.08	8.93	9.76	C	
-Δ <i>H</i> /kJ·mol ⁻¹	14.1	30.4	40.4	48.0	C	*
		18.4			C	[9]
-Δ <i>S</i> /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	27.0	78.0	107	128	C	
	KI+ <i>p</i> -RPhN-15C5					
logβ	1.55	1.70	1.83	1.98	C	*
		1.70			C	[9]
		0.97			NMR	[10]
-Δ <i>G</i> /kJ·mol ⁻¹	8.85	9.70	10.4	11.3	C	
-Δ <i>H</i> /kJ·mol ⁻¹	34.9	41.5	53.4	61.2	C	*
		32.1			C	[9]
-Δ <i>S</i> /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	87.0	107	144	167	C	

* The average value of three batches.

参 考 文 献

- 1 Izatt R. M, Lamb J D, Christensen J J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99: 8344
- 2 Davidson R B, Izatt R M, Christensen J J, et al. *J. Org. Chem.*, 1984, 49: 5080
- 3 陈荣梯, 古宗信, 陈学民. 高等学校化学学报, 1987, 8: 823
- 4 陈荣梯, 古宗信, 陈学民. 物理化学学报, 1989, 5: 348
- 5 Schultz R A, White B D, Dishong D M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107: 6659
- 6 Christensen J J. in *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*, Dordrecht: Ed. M. A. V. Riberio da Silva, Reidel Publishing Co. 1984, p, 253
- 7 吴益和, 蔡惠芝, 徐鸿祥. 计算机与应用化学, 1989, 6: 138
- 8 林华宽, 刘在均, 魏明礼等. 无机化学学报, 1991, 7: 471
- 9 Buschmann H J J. *Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1989, 7: 581
- 10 Geringer M, Sterk H. *Magn. Reson. Chem.*, 1989, 27: 1148
- 11 Wells P R. *Chem. Rev.*, 1963, 63: 171
- 12 McDaniel D H, Brown H C. *J. Org. Chem.*, 1958, 23: 420

- 13 Brown R F. *J. Org. Chem.*, **1962**, **27**: 3015
14 Linert W, Jameson R F. *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, **18**: 477
15 Chen Y T, Lin H K, Zhu J Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3445

Study on the Complexation of *N*-(para-Substituted Phenyl) Nitrogen-Hetero-15-Crown-5 with Alkali Ions by Titration Calorimetry

Ma Yuxin, Lu Xiangsheng, Wang Lianshun, Chen Yunti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The reactions between sodium iodide, potassium iodide and a series of *N*-(para-substituted phenyl)nitrogen-hetero-15-crown-5 were studied by titration calorimetry at 25 °C in ethanol. It was found that the aza-crown ethers and the alkali metal ions form 1:1 complexes. The electron-donating substituent on the phenyl ring may enhance the ligation ability of the macrocyclic ligand. It was found that linear thermodynamic function relationships exist in the systems studied.

Keywords: Titration calorimetry, Entropy titration, *N*-(*p*-substituted phenyl) nitrogen-hetero-15-crown-5, Linear free energy, Linear enthalpy relationships, Linear thermodynamic function relationships