

稀土(III)与不饱和冠醚配位作用的热力学性质*

刘 育

鲁统部 谭民裕

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)(兰州大学化学系, 兰州 730000)

井上佳久^a 白子忠男^b

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

摘要 用量热滴定法测定了 2, 3-二苯基-烯-[2]-1, 4, 7, 10, 13-五氧杂环十五烷(以下称 2, 3-二苯基-烯-[2]-15-冠-5)与稀土(III)硝酸盐(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)在无水乙腈溶液中, 298.15K 时配位作用的热力学性质. 化学计量法表明, 所有的稀土硝酸盐均与不饱和冠醚形成了 1:1 的配合物. 实验中, 由联接的计算机直接算出了配位物的稳定常数和配合作用的焓, 进而算出了吉布斯自由能和配位焓. 结果表明, 2, 3-二苯基-烯-[2]-15-冠-5 与 Pr(NO₃)₃ 形成的配位化合物, 其稳定常数最高, 并与 15-冠-5 的实验结果作了比较. 从热力学的观点讨论了不饱和冠醚分子结构和阳离子的性质对配位稳定性的影响.

关键词: 稀土, 冠醚, 配位作用, 热力学性质, 无水乙腈溶液, 量热滴定

自从 Merz 等^[1]报导了含有 1, 2-二苯乙烯发色团的不饱和冠醚的合成和光化学以来, 人们大量合成了各种类型不饱和冠醚配合物, 测定不同不饱和冠醚的结构和配位性能关系. 这是冠醚化合物的一个新范畴. 然而, 其配位作用的热力学性质还未见报导. 我们以前的研究已经证实, 冠醚与碱金属和碱土金属配位时, 冠醚的空腔直径、电子密度、柔性、取代基效应、空间构型、附加的边臂尺寸等等, 是控制阳离子-配体配位作用的主要因素^[2-5]. 由于钠离子和稀土(III)离子具有相似的离子半径, 因此, 冠醚也可与稀土离子形成稳定的配合物^[6]. 而冠-5 系列化合物对钠离子的高选择性和配位能力提示我们去研究含有柔性 π -键和硬的供电氧原子共存的不饱和冠-5 对稀土离子的配位性能, 以便为我国丰产的稀土元素分离和探讨稀土(III)-冠醚配合物在溶液状态中的行为提供重要的热力学数据.

本工作使用量热滴定的技术测定了 2,3-二苯基-烯-[2]-15-冠-5 与稀土硝酸盐(La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺) 在无水乙腈溶液中, 298.15K 时配位作用的一些热力学量. 并且由直接计算给出了配位反应的稳定常数(logK_s)、焓值(ΔH°)、熵值(ΔS°)和吉布斯自由能(ΔG°). 得到的热力学函数与母体 15-冠-5 与稀土离子在无水乙腈溶液中配位作用的实验结果作了比较. 从热力学的观点, 探讨了冠醚分子结构和阳离子的性质对形成配合物的稳定性影响, 以及伴随的焓-熵变化.

1 实验

1992-08-28 收到初稿, 1993-03-15 收到修改稿. 联系人: 刘 育, 现在天津南开大学化学系(邮编: 300071)工作. * 国家自然科学基金和中科院兰州化物所所长基金资助项目

1.1 试剂

乙腈(A.R.),加CaH₂振荡至无气泡产生,然后蒸馏提纯用作溶剂(电导率 $<5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$),用于配制溶液和稀释热的测定. 2,3-二苯基-烯-[2]-15-冠-5(B)是按文献报导的方法合成的^[7]. 经IR, ¹H NMR, MS和元素分析确证(结构式如图1所示),用称重法配制成 $0.042\text{--}0.058 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 冠醚的乙腈溶液. RE(NO₃)₃(RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)的制法为: 99.99%的RE₂O₃同稍过量的HNO₃(优级纯)作用,加热蒸发至近干时,加适量乙腈溶液,然后转入盛有P₂O₅的真空干燥器中减压干燥成糊状,并继续在其中存放十余天,再配制成 $1.1\text{--}1.8 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的RE(NO₃)₃乙腈溶液. 其准确浓度用EDTA标定,用二甲酚橙指示终点. 电导法测定RE(NO₃)₃在无水乙腈中属非电解质,与文献报导一致^[6]. 在处理乙腈和制备上述乙腈溶液时,均严格去水.

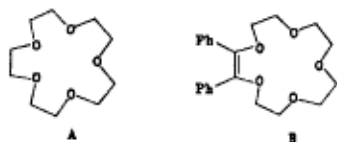


图1 冠醚分子结构式

Fig.1 Molecular structures of crown ethers

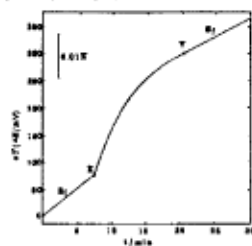


图2 $42.39 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不饱和冠醚B与 $1.256 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 量热滴定曲线
Fig.2 Calorimetric titration curve of crown ether B with $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

1.2 仪器与过程

量热滴定实验在瑞典LKB-8721-2型精密量热系统,大气压力下, $289.15 \pm 0.01 \text{K}$ 恒温水容中进行. 在所有实验操作中,始终注意防水,仪器与计算机联机,进行自动连续滴定和数据处理^[8]. 量热计的最小可测温度变化为 $8 \times 10^{-5} \text{K}$ (仪器性能指标),对应能量变化为 0.033J . 测量的原理和详细的实验过程如前所述^[9]. 在本实验中,冠醚溶液($0.04\text{--}0.058 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),以每分钟 0.4348mL 的恒定速率连续滴入放置在量热计中的稀土硝酸盐($1.1\text{--}1.8 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)无水乙腈溶液中,以温度(用电压 $\Delta E/\text{mV}$ 表示)对加入冠醚溶液的量作图,得到量热滴定曲线. 然后计算配合物的 K_f 和 ΔH° ,进而算出配合物的 ΔG° 和 ΔS° ^[9]. 一次滴定即可同时得到配合物的稳定常数和焓变. 整个体系和计算过程的可靠性经过双重检定实验^[2], (I) 25°C 时测定三羟甲基氨基甲烷与盐酸在水溶液中的质子化热,计算出 $\Delta H = -47.46 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与文献值 $\Delta H = -47.49 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 符合^[10]; (II) 18-冠-6与KCl在水溶液中, 25°C 时配位作用的焓变(ΔH)为 $-26.02 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,也与文献报道的结果 $-25.98 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 基本一致^[11].

2 结果与讨论

图2为用 $42.39 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不饱和冠醚B乙腈溶液滴定 $1.256 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 乙腈溶液的量热滴定曲线. 纵座标为温度(用电压表示),横座标为化合物B加入的量(用滴定时间表示). 滴定过程数据从略.

图2表明,滴定前(点X以前)及滴定后(点Y以后)的温升曲线均为直线,其斜率分别为 $S_i = 11.466 \text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$, $S_f = 9.428 \text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$,这是由于搅拌热,反应容器与环境的交换热及测量元件工作时产生的热之代数和所引起的. 滴定过程中,对应于曲线点X到点Y

之间的任何一个数据点 P , 其配位反应的反应热 $Q_{c,P}$ 均可由

$$Q_{c,P} = Q_P - Q_{HL,P} - Q_{TC,P} - Q_{D,P} \quad (1)$$

求出. 式中, Q_P —总表现热; $Q_{HL,P}$ —非化学能产生的热(由热耗速率所决定); $Q_{TC,P}$ —滴定液与被滴定液的温差引入的热; $Q_{D,P}$ —滴定液的稀释热, 由单独实验测出. 由于被滴定液浓度很小, 且体积改变不大, 其稀释热可以忽略. 化合物 B 滴定 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 的各项热效应值列于表 1. 其它五种稀土硝酸盐与不饱和冠醚 B 滴定的各项热效应值在此从略.

表 1 二苯烯基-15-冠-5B 滴定 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 各热效应项 (乙腈)

Table 1 Calorimetric titration data and heat corrections for titration of $42.39\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ stilbeno-15-crown-5 B with $1.256\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

t/min	$-Q_P/\text{J}$	$-Q_D/\text{J}$	$-Q_{HL}/\text{J}$	$-Q_{TC}/\text{J}$	$-Q_c(\text{exp})/\text{J}$
1.00	0.594	0.017	0.263	0.001	0.347
2.00	1.099	0.033	0.512	0.001	0.619
3.00	1.675	0.050	0.743	0.002	0.980
4.00	2.193	0.067	0.959	0.002	1.299
5.00	2.621	0.084	1.161	0.003	1.541
6.00	3.012	0.100	1.351	0.003	1.758
7.00	3.236	0.117	1.531	0.004	1.818
8.00	3.563	0.134	1.699	0.004	1.994
9.00	3.828	0.150	1.870	0.005	2.103
10.00	4.066	0.167	2.038	0.006	2.189
11.00	4.441	0.184	2.193	0.006	2.426

Q_D —The average values of three dilution heat

实验中, 我们假定不饱和冠醚与稀土 (III) 硝酸盐在乙腈溶液中配位反应的化学计量是 1:1 型的配合物, 即



K_{ML} 为稳定常数, 配位作用反应热与 ΔH° 有如下关系 [7]:

$$Q_{c,P} = \Delta H^\circ \times \Delta n_p \quad (3)$$

式中, $Q_{c,P}$ 是在点 P 测量的生成配合物的反应热; Δn_p 为任意点 P 配位化合物的数量 (单位为摩尔), 取决于稳定常数 K ; ΔH° 为标准反应焓变. 在实验条件下, 为使它们同时适合配位作用的 $Q_{c,P}$ 值, 采用最小二乘方程拟合法 [4]:

$$U(K_i, \Delta H_i) = \sum_{P=1}^m [Q_{c,P} - \sum_{i=1}^n (\Delta n_{i,P} \cdot \Delta H_i)]^2 \quad (4)$$

在计算机上连续改变设定的 K_i 值, 求出一组 K_i 和 ΔH_i 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 B 与稀土硝酸盐在乙腈溶液中只形成了 1:1 的配合物. 现以二苯烯基-15-冠-5B 滴定 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 为例, 将电子计算机打印的部分数据列于表 2, 其它五种稀土硝酸盐与化合物 B 形成 1:1 配合物的计算数据从略.

表 2 二苯烯基-15-冠-5B 与 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 配位反应 $\log K_s$ 和 ΔH° 的计算值 (298.15K, 乙腈)
 Table 2 Calculation of $\log K_s$ and ΔH° from calorimetric titration data for complexation of stilbeno-15-crown-5 B with $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (298.15K, in anhydrous acetonitrile)

$\log K_s$	$-\Delta H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	U	$-\log U$
1.50	400.81075	0.0234367	1.63010
2.00	147.88860	0.0153547	1.81376
2.50	65.89309	0.0058115	2.23571
3.00	37.63171	0.0017364	2.76035
3.01	37.30519	0.0017300	2.76195
3.02	36.98487	0.0017263	2.76288
3.03	36.37060	0.0017251	2.76319
3.04	36.36228	0.0017266	2.76281
3.05	36.05976	0.0017307	2.76178
3.06	35.76294	0.0017373	2.76013
3.10	34.63025	0.0017885	2.74751
3.50	26.91002	0.0040829	2.38903
4.00	22.51479	0.0096922	2.01358
4.50	20.66622	0.0159595	1.79698

表 2 表明了 1:1 配合物数据的拟合过程, 同时给出了一组 K_s 和 ΔH° 的最佳值. 其余五种稀土硝酸盐和冠醚配合物的拟合过程也同样给出了令人满意的结果. 皆支持以上 1:1 化学计量学的假定. 由拟定的 K_s 和 ΔH° 值, 可计算出 ΔG° 和 $T\Delta S^\circ$ 值. 现将六种稀土硝酸盐与不饱和冠醚 B 在乙腈溶液中配位反应的热力学数据列于表 3. 为了便于比较冠醚分子的结构效应, 同时将 15-冠-5A 的相应数据也列入.

表 3 稀土 (III) 硝酸盐与冠醚生成配合物的稳定常数 ($\log K_s$ 和热力学参数 (298.15K, 乙腈)
 Table 3 Complex stability constant ($\log K_s$) and thermodynamic parameters for complexation of crown ethers with rare earth nitrates in anhydrous acetonitrile (298.15K)

Compd.	Cation	$\log K_s$	$\Delta H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T\Delta S / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
A	La^{3+}	5.71 ± 0.01	-45.69 ± 0.33	-29.36	-16.19	a
	Ce^{3+}	4.62 ± 0.05	-38.28 ± 0.42	-26.36	-11.92	a
	Pr^{3+}	4.45 ± 0.03	-28.33 ± 0.25	-25.40	-2.93	a
	Nd^{3+}	3.93 ± 0.02	-33.85 ± 0.54	-22.43	-11.42	a
	Sm^{3+}	2.81 ± 0.03	-45.73 ± 0.13	-16.02	-29.71	a
	Eu^{3+}	2.26 ± 0.06	-33.30 ± 0.04	-12.89	-20.41	a
B	La^{3+}	2.22 ± 0.06	-93.22 ± 0.59	-12.67	-80.55	b
	Ce^{3+}	2.21 ± 0.08	-81.96 ± 0.63	-12.61	-69.35	b
	Pr^{3+}	3.04 ± 0.05	-36.53 ± 0.17	-17.35	-19.18	b
	Nd^{3+}	2.35 ± 0.06	-70.75 ± 0.54	-13.41	-57.34	b
	Sm^{3+}	2.13 ± 0.04	-90.54 ± 0.08	-12.16	-78.38	b
	Eu^{3+}	2.10 ± 0.01	-31.71 ± 0.25	-11.99	-19.72	b

a. Ref. [12]; b. Values are the averages of three independent runs in this work.

从表 3 的热力学参数可以看到, 稀土 (III) 硝酸盐与冠醚配位作用的稳定常数受到配位空腔和阳离子直径之间相对尺寸关系及配体空间构型等多种因素的影响. 并且, 稀土硝酸盐在无水乙腈中属非电解质. 因此, 它们是以离子对的形式配位于冠醚腔. 正如已指出的, 冠醚与稀土硝酸盐在无水乙腈中的配位作用主要是分子缔合过程, 是通过离子偶合作

用来驱动的^[12]。而从熵的观点来看,冠醚与稀土配位的自身是不利的,是熵值减少的过程。但在某种程度上,形成配合物的结构固定化所带来的熵损失是通过脱去溶剂乙腈分子增加的熵来补偿。因此,六种稀土(III)硝酸盐在无水乙腈中均能同冠醚 B 形成配合物。

比较化合物 A 和 B 对稀土硝酸盐配位作用的能力或吉布斯自由能变化(ΔG°),可以看到冠醚的二苯乙烯基取代效应。15-冠-5A 对于 La^{3+} 具有较强的配位能力,表明在六种稀土离子中, La^{3+} 的直径与 A 的空腔直径匹配最好,其稳定常数最高。随着原子数的增加或离子半径的减少,配位能力从 Ce^{3+} 到 Eu^{3+} 分别依次降低。化合物 B 与母体 A 相比,含有 C-C 双键和 1,2-二苯乙烯发色团,增加了分子的刚性。在配位过程中,对于稀土离子的配位能力均相应的降低了,稳定常数减少了 1-2 个数量级。这可能是 1,2-二苯乙烯进一步贡献于刚性链 O-C=C-O,使得配位作用的氧原子在空间的排列产生了不利的构型变化,致使配合物包结不够紧密。较高的焓变和较负的熵值。可能是由于冠醚基的氧原子以及乙腈分子的氮原子与金属原子的结合和不利的去溶剂化作用所致。因此,是焓有利配位而熵不利的过程。同时,CPK 分子模型表明,取代基具有空间位阻效应,直接影响配位作用的能力。另一方面,苯环的吸电子效应可能会使冠醚醚氧碱度降低,导致配合物稳定常数减少。从表中可以清楚地看到,尽管冠醚 B 对稀土离子的配位能力降低了,但对 Pr^{3+} 配位作用的选择性却提高了,与其它稀土离子相比,较强的配位结合减少了溶剂分子对阳离子的作用,使得配位作用的熵值变的稍加有利了。因此,配合物的稳定性可能来自熵的贡献。

综上所述,我们的实验结果表明: a. 冠醚 B 与轻稀土离子的配位能力一般比 A 低; b. 化合物 B 与轻稀土离子配位可能由于配体、稀土离子及溶剂分子三者之间的相互作用和不利的去溶剂化作用导致了配位焓和熵的绝对值都比相应的 A 值大,是焓有利而熵不利的配位过程; c. 化合物 B 中的 π 键和苯环尽管降低了与金属离子的相互作用,但较之化合物 A 对 Pr^{3+} 的配位选择性却提高了。

参 考 文 献

- 1 Merz A. *Angew Chem.*, 1977, 89: 484
- 2 Liu Y, Tong L H, Huang S, et al. *J. Phys. Chem.*, 1990, 64: 2666
- 3 Liu Y, Tong L H, Inoue Y, et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 1990: 1247
- 4 Liu Y, Tong L H, Inoue Y, et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 1991, 1725
- 5 Liu Y, Inoue Y, Hakushi T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63: 3044
- 6 Inoue Y, Gokel G W. *Cation Binding by Macrocycles*, Ch, 18, New York: Marcel Dekker, 1990
- 7 大内翰雄. 博士论文, 日本姬路工业大学应用化学系, 日本, 1984
- 8 刘育, 童林荟, 孙小强等. *化学学报*, 1991, 49: 220
- 9 刘育, 王义康, 郭志全等. *化学学报*, 1986, 44: 22
- 10 Hansen J C, Lewis E R. *J. Chem Thermodyn.*, 1971, 3: 35
- 11 Izatt R M, Torry R E, Haymore B I, et al. *J. Am Chem. Soc.*, 1976, 98: 7620
- 12 Liu Y, Lu T B, Tan M Y, et al. *J. Phys., Chem.* 1993, 97: 4548

Complexation Thermodynamics of Rare Earth(III) Nitrates with Stilbeno-15-Crown-5 in Anhydrous Acetonitrile

Liu Yu

(Lanzhou Institute of Chemical Physics Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Lu Tongbu Tan Minyu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Inoue Yoshihisa^a Hakushi Tadao^b

(^aDepartment of Material Science, Himeji Institute of Technology, Kamigori, Hyogo 678-12,

^bDepartment of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji, Hyogo 671-22, Japan)

Abstract Calorimetric titrations have been performed in anhydrous acetonitrile at 298.15K in order to obtain the complex stability constants(K_s) and the thermodynamic parameters for the complexation of rare earth(III)nitrates (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) with 2, 3-diphenyl-ene-(2)-1, 4, 7, 10, 13-pentaoxacyclopentadecane (Stilbeno-15-crown-5). The complexation stoichiometry is 1:1 for all rare earth(III) nitrates. The complex stability constants (K_s), reaction enthalpies(ΔH°) and entropies (ΔS°) were calculated directly by using precision calorimeter connected to an personal microcomputer. The coordination of the unsaturated crown ether B (to see Fig.1) with Pr^{3+} showed the highest complexation ability and selectivity in the six kinds of rare earth (III) nitrates, and compared with the results of 15-crown-5A (in Fig.1). The thermodynamics quantities clearly indicate that the complex stability sequence is essentially entropy governed, although the complex formation itself is evidently enthalpy driven. The effects of unsaturated crown ether's molecular structure and cation's properties upon complex stability have been discussed from a viewpoint of thermodynamics.

Keywords: Rare earth, Crown ether, Complexation, Thermodynamics, Calorimetric titration

*Present address: Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, China