

## 烷基黄原酸合钴(III)与二丙胺第三步反应动力学\*

单金媛 凌 芹 王安周  
(河北大学化学系, 保定 071002)

关键词: 烷基黄原酸合钴(III), 二丙胺, 第三步反应动力学

配合物中心离子可能起到一个模板的作用将配体的反应基团拉到特定位置, 以产生空间选择性的多级反应. Fackler 等人<sup>[1]</sup>发现与过渡金属螯合的黄原酸根的 OR 基可以与仲胺发生取代反应. 王安周等人<sup>[2]</sup>用高效液相色谱法研究了  $\text{Co}(\text{S}_2\text{COR})_3$  与二甲胺在正己烷中的取代反应动力学, 发现该反应为连串反应, 逐步生成  $\text{Co}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ ,  $\text{Co}(\text{S}_2\text{COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$  和  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ . 该文只研究第一步取代反应. 由于混配配合物纯品很难制备, 至今对其取代反应动力学的研究报导较少. Martin 等人<sup>[3]</sup>合成的双核配合物  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_5]\text{BF}_4$  与  $\text{KS}_2\text{COR}$  反应能生成  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  和  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$ . 这个反应的发现为合成  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  并进行其取代反应动力学研究提供了捷径. 本文用分光光度法研究了  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})(\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr})$  与二丙胺  $\text{HNPr}_2$  在甲醇介质中的取代反应动力学, 它实际上是  $\text{Co}(\text{S}_2\text{COR})_3$  与  $\text{HNPr}_2$  间的第三步取代反应.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

岛津 UV-3000 型紫外-可见分光光度计(日本), 配有与岛津 TB-85 型恒温槽连通的恒温池架, 可使 10mm 石英池的反应液保持恒温 ( $\pm 0.15^\circ\text{C}$ ).

使用的试剂均为 A. R. 级.  $\text{K}(\text{S}_2\text{COR})(\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr})$ 、 $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  和  $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_5]\text{BF}_4$  分别按文献<sup>[4,5,3]</sup>合成和提纯.  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  甲醇溶液的制备<sup>[3]</sup>: 将等浓度的  $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_5]\text{BF}_4$  和  $\text{KS}_2\text{COR}$  甲醇溶液等体积地混合就得到给定浓度  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  溶液, 其中生成的  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  并不影响动力学数据的测定. 二丙胺甲醇储备液的浓度用标准盐酸标定, 以中性红作指示剂<sup>[6]</sup>.

#### 1.2 特征吸收波长的选定

$\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  与  $\text{HNPr}_2$  反应时, 其反应物  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  吸光度在  $\lambda=450\text{nm}$  变化最大, 而且  $\text{HNPr}_2$  和取代产物  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  在此波长几乎均无吸收. 因此选定该波长作为跟踪反应进程的特征吸收波长.

1993-02-11 收到初稿, 1993-07-26 收到修改稿. 联系人: 单金媛. \* 国家自然科学基金资助项目

### 1.3 反应产物的鉴定

$\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  (含有等浓度的  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ) 与  $\text{HNPr}_2$  甲醇溶液 (以下称溶液) 反应终止时, 反应液的可见吸收光谱与相当浓度的  $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_5]\text{BF}_4$  与  $\text{KS}_2\text{CNPr}_2$  溶液反应终止时的可见吸收光谱完全相同. 后一反应的产物是  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR}) + \text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  [3], 据此推断前反应为  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR}) + \text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3 + \text{HNPr}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{CNPr}_2) + \text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  与文献 [2,3] 相符.

### 1.4 动力学测定

为了在准一级条件下测定, 我们总是让  $[\text{HNPr}_2]_0 \gg [\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0$ . 将给定 R 基团的配合物溶液与恰当浓度的  $\text{HNPr}_2$  溶液在恒温下等体积地混合, 并马上将其转移到石英池中, 在  $\lambda=450\text{nm}$  下自动记录反应液的吸光度 ( $A_t$ ) 随时间 ( $t$ ) 变化的曲线.

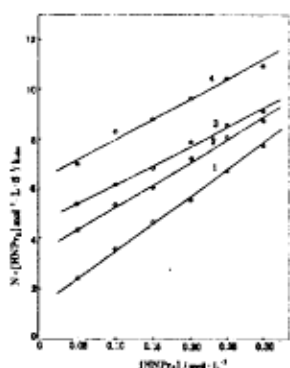


图 1 不同温度下的  $N + [\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}}$  对  $[\text{HNPr}_2]$  图

( $N$ : 为自然数: 为使几条曲线分布均匀, 而取  $N$  为不同的自然数)

Fig.1 Plots of  $N + [\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}}$  vs.  $[\text{HNPr}_2]$  at different temperatures

$T/\text{K}$ ,  $N$ : 1) 298, 0; 2) 303, 2; 3) 308, 3; 4) 318, 5

$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COEt})]_0 = 1.25 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

对  $\text{HNPr}_2$  作图有较好线性关系 ( $r > 0.994$ ) 并且有正斜率和截距. 图 1 是一组有代表性的直线.

### 2.3 溶剂对速率的影响

表 2 表明, 随着溶剂中水含量的增加反应速率明显加快.

### 2.4 反应机理的讨论

$[\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}}$  与  $[\text{HNPr}_2]$  间有较好线性关系, 而且反应对  $\text{HNPr}_2$  的表现级数为正分数. 这暗示配合物与二丙胺间存在 1:1 的前期平衡 [7]. 据此提出下列反应机理:

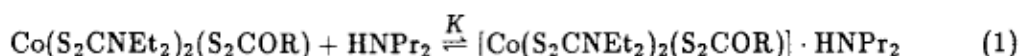
## 2 结果与讨论

### 2.1 准一级速率常数的求算

在准一级及  $\lambda=450\text{nm}$  条件下, 从自动记录的  $A_t$  对  $t$  曲线上取 3 个半衰期内的 8-10 个  $A_t$  值. 以  $\ln(A_t - A_\infty)$  对  $t$  作图得极好直线, 表明反应对配合物为一级. 准一级速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 用最小二乘方法求值 ( $r > 0.999$ ). 每个实验重复三次, 相对偏差一般小于  $\pm 3\%$ , 取其平均值. 总偏差小于  $\pm 6\%$ .

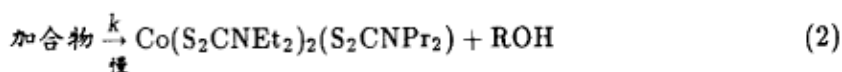
### 2.2 $[\text{HNPr}_2]$ 对反应速率的影响

选定 [配合物]. 在研究的  $[\text{HNPr}_2]$  范围内反应对  $\text{HNPr}_2$  的表现级数 ( $n_{\text{ap}}$ ) 皆为正分数. 表 1 显示,  $k_{\text{obs}}$  随  $[\text{HNPr}_2]$  增加而增加; 不同 R 的  $k_{\text{obs}}$  为  $\text{Me} > \text{Et} > \text{Pr}$  与空间位阻效应推论相符; 温度升高  $k_{\text{obs}}$  增加幅度不大 (与阿累尼乌斯经验公式相比), 似不符合动力学常规. 此外  $[\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}}$



配合物

加合物



根据物料恒算得 (3) 式

$$[\text{配合物}]_{\text{T}} = [\text{配合物}]_{\text{e}} + [\text{加合物}]_{\text{e}} = [\text{加合物}]_{\text{e}} \{1/K[\text{HNPr}_2] + 1\} \quad (3)$$

式中 T 和 e 分别代表全部和平衡, 因此有

$$-d[\text{配合物}]_{\text{T}}/dt = k[\text{加合物}]_{\text{e}} = k_{\text{obs}}[\text{配合物}]_{\text{T}} \quad (4)$$

式中

$$k_{\text{obs}} = kK[\text{HNPr}_2]/(1 + K[\text{HNPr}_2]) \quad (5)$$

重整得

$$[\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}} = 1/kK + (1/k)[\text{HNPr}_2] \quad (6)$$

(4)-(6) 式表明: 反应对配合物为一级; 对  $\text{HNPr}_2$   $0 < n_{\text{np}} < 1$ ,  $[\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}}$  与  $[\text{HNPr}_2]$  间有线性关系, 与实验结果相符。

表 1  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  与不同浓度  $\text{HNPr}_2$  反应的  $10^2 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$

Table 1 Values of  $10^2 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$  of reactions of  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  with  $\text{HNPr}_2$  of different concentrations ( $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})] = 1.25 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

R	t/ °C	$10[\text{HNPr}_2]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$					
		0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
Me	25	2.13	2.88	3.33	3.65	3.77	4.00
	30	2.25	3.07	3.85	4.02	4.22	4.57
	35	2.33	3.22	4.00	4.20	4.58	4.95
	40	2.45	3.43	4.17	4.82	5.10	5.60
Et	25	2.08	2.82	3.25	3.62	3.72	3.92
	30	2.17	3.00	3.72	3.83	4.13	4.47
	35	2.20	3.17	3.93	4.13	4.52	4.93
	40	2.58	3.05	4.00	4.33	4.65	5.10
n-Pr	25	2.05	2.65	3.38	3.50	3.62	4.00
	30	2.08	2.90	3.58	3.73	3.98	4.35
	35	2.13	2.97	3.82	4.13	4.38	4.83
	40	2.18	3.10	3.97	4.27	4.62	5.20

表 2 溶剂对速率的影响

Table 2 The influence of solvent on  $k_{\text{obs}}$ 

H <sub>2</sub> O%(V/V)	0	8.3	16.7	25.0	35.3
$10^2 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	3.10	3.5	3.80	4.0	4.3

$T=298\text{K}$ ,  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 1.25 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HNPr}_2] = 0.105 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

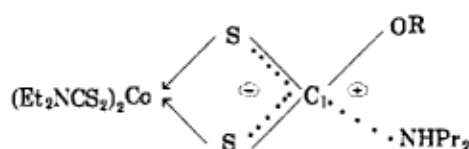
根据 (6) 式及由  $[\text{HNPr}_2]/k_{\text{obs}}$  与  $[\text{HNPr}_2]$  线性拟合求出的斜率和截距值计算出的  $k$ ,  $K$  和相关活化参数列于表 3. 数据表明  $k$  随温度升高明显地增大, 符合动力学常规. 加成反应通常是放热的, 因而  $K$  随温度升高而减小, 符合热力学原理. 由于  $K$  随温度升高而减小的趋势接近  $k$  随温度升高而增大的趋势, 其净效应是随温度升高  $k_{\text{obs}}$  无明显变化, 圆满地解释了  $k_{\text{obs}}$  随温度变化的反常现象.

表 3 不同温度下  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  与  $\text{HNPr}_2$  反应的  $k$ 、 $K$  和活化参数Table 3 Values of  $k$ ,  $K$  and activation parameters of reactions of  $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$  with  $\text{HNPr}_2$  at different temperatures

R	$10^2 k/\text{s}^{-1}$								$K/\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$			$E_a$	$\Delta H_{298}^\ddagger$	$\Delta S_{298}^\ddagger$
	T/K													
	298	303	308	313	298	303	308	313	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$			
Me	4.8	5.7	6.3	7.6	15.2	12.5	10.9	8.7	$23 \pm 3.8$		$-202 \pm 26$			
Et	4.8	5.6	6.6	7.4	15.0	12.1	10.3	7.3	$23 \pm 3.2$		$-203 \pm 20$			
n-Pr	4.9	5.4	6.5	7.0	13.2	12.1	9.2	8.5	$20 \pm 4.2$		$-213 \pm 20$			

$r=0.993(\text{Me})$ ,  $0.998(\text{Et})$ ,  $0.987(\text{Pr})$  for the linear regression of  $\ln k$  vs.  $1/T$

正如 Fackler 等人<sup>[1]</sup>的推断, 我们也认为这类反应可能是  $\text{C}_1$  上发生的亲核取代反应. 对于亲核取代反应, 如果过渡态的电荷比反应物有所增加, 则溶剂极性加大可使反应速率加快<sup>[8]</sup>. 据此及表 2 数据判断, 过渡态的电荷比反应物应该有所增加, 因此我们认为过渡态很可能有近似



的结构, 消去 ROH 就得产物.

## 参 考 文 献

- 1 Fackler Jr J P, Seidel W C. *Inorg. Chem.*, 1969, 8 (8): 1631
- 2 王安周, 崔守钦. 物理化学学报, 1987, 3: 351
- 3 Hendrickson A R, Martin R L, Taylor D. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1975, 2182
- 4 Rao S R. *Xanthates and Related Compounds*, New York: Marcel Dekker Inc., 1971, 7
- 5 Fackler Jr J P, Holah D G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1966, 2: 251

- 6 兰州大学. 有机微量定量分析, 北京: 科学出版社, 1979, 36  
7 Reddy K B, Murthy C P, Sethuram B, et al. *Indian J. Chem.*, 1981, 20A: 272  
8 南京大学. 有机化学下册, 北京: 高等教育出版社, 1979, 35

### Kinetics of Reactions of Alkylxanthocobalt(III) with Dipropylamine in Methanol

Shan Jinhuan Ling Qin Wang Anzhou

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

**Abstract** The title reactions with R=Me, Et, *n*-Pr were studied in a temperature range of 298–313K by spectrophotometry. It was found that the rate with respect to [complex] is unity and that to [amine] is fractional. A linear relationship between [amine]/ $k_{\text{obs}}$  and [amine] was observed, where  $k_{\text{obs}}$  stands for pseudo-first-order rate constant. The rate increases with the increase in water content of the solvent. A mechanism involving a pre-equilibrium of an adduct formation between the complex and amine was proposed. The equation derived from the mechanism explained all the experimental results and the pre-equilibrium constants, rate constants of the rate-determining step along with the activation parameters were evaluated.

**Keywords:** Alkylxanthocobalt(III), Dipropylamine, Kinetics of reactions