

# 冠醚查耳酮类与 $\text{Na}^+$ 配合反应的热力学性质研究

陈文侃\* 陈镇东 石 英

(郑州大学化学系, 郑州)

蒋 明 谦

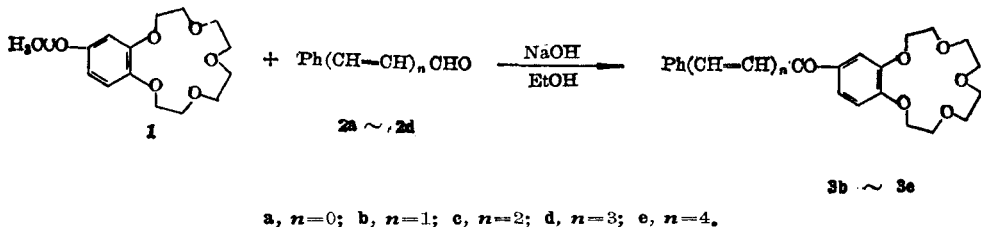
(中国科学院化学研究所, 北京)

本文用量热法研究了四个 4'-苯多烯酰基苯并-15-冠-5 和一个 4'-苯酰基苯并 15-冠-5 共五个三齿共轭化合物与四苯硼化钠在 80% 乙醇溶液中的配合反应热效应。通过计算得出配合反应的表现平衡常数  $K$ ，以及有关的热力学函数的改变量。并用同系因子  $\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{2/N}$  ( $N=n+i$ ) 来考察这类化合物热力学函数间同系递变关系。经回归分析得同系直线方程为：

$$\log K = 7.628 \left( \frac{1}{2} \right)^{2/N} - 5.349$$

直线有一定的斜率,表明共轭主链的增长对冠醚基团的配合能力有较大的影响。即共轭主链的共轭作用可影响冠醚基团的配合性能。

Stott 等人<sup>[1]</sup>曾报道过烷酰基、芳酰基冠醚的合成与碱金属的配合催化性能。我们为了研究芳多烯酰基引入到苯并冠醚后所引起的电子效应, 由化合物 **1** 和化合物 **2a~2d** 合成了芳多烯酰基苯并-15-冠-5 系化合物 **3b~3e**。然后与四苯硼化钠在 80% 乙醇溶液中进行配合反应, 用热导式量热计测定它们的反应热效应。通过计算得出配合反应的表现平衡常数  $K$ , 以及有关的热力学函数的改变量, 并用同系因子  $\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{2/N}$  ( $N=n+t$ ,  $t$  为端基当量) 来考查这类化合物热力学函数间的同系递变关系。



# 实 验

**化合物的制备** 苯并-15-冠-5 按文献 [3] 方法合成, m. p. 80.6°C (文献值: 79~

1985年1月14日收到。修改稿于1985年11月30日收到。

79.5°C)。ω-苯多烯醛则根据文献[4]方法合成,苯甲醛和肉桂醛为市售试剂,经蒸馏提纯后备用。

4'-乙酰基苯并-15-冠-5(**1**) 按文献[2]方法合成。130 g 多聚磷酸, 50~60°C, 加入 13 g 苯并-15-冠-5, 搅拌加入 15 mL 冰醋酸, 迅速升温至 70°C, 剧烈搅拌 40 min。冷却后用水分解, 水层用氯仿萃取。萃取液用 5% NaOH 溶液中和至 pH 7, 水洗涤 2 次。蒸去氯仿所得残留物溶解在体积比为 3:2:1 的氯仿-正己烷-丙酮的混合液中, 经中性  $Al_2O_3$  柱层析分离, 把接收液蒸干, 得到的产物用正己烷(加数滴丙酮)重结晶, 得晶体 m. p. 94.5~95.5°C。文献值[1]为 94.5~96°C。

4'-苯多烯酰基苯并-15-冠-5(**3b~3e**)的合成 将 4.2 mmol 的 4'-乙酰基苯并 15-冠-5 和 4.7 mmol 提纯后的苯甲醛(**2a**), [肉桂醛(**2b**), 5-苯基-2, 4-戊二烯醛(**2c**)和 7-苯基-2, 4, 6-庚三烯醛(**2d**)均按此摩尔比进行合成]混合后, 加入 10 mL 95% 的乙醇及 0.1 g NaOH, 再加水使溶液变混浊为止。室温搅拌, 反应 4~6 h。待生成大量沉淀后, 滤去沉淀物, 用盐酸中和母液至 pH 7。再用氯仿萃取 2 次。将萃取液注入沉淀物中, 使沉淀物溶解后用中性  $Al_2O_3$  柱层析分离, 淋洗液体积比为 3:2:1 的氯仿-正己烷-丙酮, 蒸去淋洗液后得到的油状物再经体积比为 5:2 的正己烷-丙酮混合液重结晶。得到 **3b** 为黄色片状晶体, m. p. 105.5~106.5°C。 **3c** 为浅黄色针状晶体, m. p. 121~122°C。 **3d** 为黄色片状晶体, m. p. 147.5~148.5°C。 **3e** 为金黄色片状晶体, m. p. 163~164°C, **3b~3e** 的熔点均与文献[2]值相符。

4'-苯酰基苯并-15-冠-5(**3a**)的合成 13 g 多聚磷酸, 加入 1.3 g 苯并-15-冠-5, 加热至 50~60°C, 搅拌, 加入 3.1 g 苯甲酸, 迅速升温至 80°C, 再剧烈搅拌 90 min。冷却后用水分解, 然后按合成 **1** 的方法处理。所得产物用体积比 5:2 正己烷-丙酮混合液重结晶。得微黄色针晶, m. p. 103.5~104.5°C, 与文献[2]值一致。

热力学函数的测定 所用仪器为国产 RD-1 型热导式自动量热计, 包括恒温 and 量热装置; 控温和电能标定装置以及光笔记录仪等全套量热系统。溶剂为 80% 乙醇水溶液, 反应温度  $26 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

量热计及反应池的标定 为了校验仪器的精确度和反应器设计的合理性, 必须先用基准物质-三羟甲基氨基甲烷  $[(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2]$  (Tris) 对仪器进行标定。

常温常压下 Tris 与 0.1000 mol 盐酸反应的标准反应焓

$$\Delta H^\circ = -245.76 \pm 0.26 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} [7]$$

本实验所用 Tris 系 E. Merck 产品, 含量 99.99%, 在 0.1000 mol 盐酸中的标准反应焓  $\Delta H^\circ = -245.70 \pm 0.26 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。使用前先将其研细, 并在 250~360 K 下烘干 8 h。放于硅胶干燥器中备用。盐酸为北京化工厂产品, 优级纯试剂, 含 HCl 36~38%。用二次去离子水配成 0.1065 mol 备用。

反应器的结构如图 1 所示。内管的底部是一个薄壁玻泡, 内装过量的反应用盐酸和一根细玻棒, 外管装 Tris, 然后把反应器放入量热装置中恒温, 当温度稳定后, 让细玻棒轻轻碰破反应器内管的玻泡, 使 Tris 和盐酸进行反应(每次测量必须在同样条件下做空白校正, 包括稀释、搅拌、液体下落等引起的热效应), 放出的反应热很快由热电堆把温差讯号输入光笔记录仪。由于热导速度和温差讯号成正比, 因此, 可由记录仪的峰面积求出反应过程的热量  $Q$ 。仪器的热量常数  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$  是通过与仪器配套装置的电能标定获得。

表 1 为一组连续 8 次测得的结果, 得  $\Delta H^\circ$  的平均值为  $-244.57 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与标准值



图1 反应器示意图

表1 Tris 与 HCl(30 mL)的反应热(299.20K)

序 号	Tris (mg)	反应峰面积 (mm <sup>2</sup> )	校正峰面积 (mm <sup>2</sup> )	温度校正值 $\Delta C_P \times \Delta T (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$-\Delta H_{298.15}$ (J·g <sup>-1</sup> )
21	115.10	4175	388	1.51	243.69
22	129.20	4544	616	1.51	245.48
23	60.20	2295	100	1.51	244.54
24	85.40	3427	0	1.51	246.65
25	61.40	2360	104	1.51	246.66
26	95.40	3482	283	1.51	242.66
27	59.70	2345	46	1.51	246.17
28	70.50	2711	50	1.51	240.75
平 均 值					244.57
相 对 误 差					1.0%

反应的  $\Delta C_P = 1.435 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1[7]}$

$-245.70 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  的百分误差在 1% 以内,表明所设计的反应器和实验方法是可用的。

**3a~3e** 化合物与  $\text{Na}^+$  配合反应的  $\Delta H^\circ$  及  $K$  的测定 用标定 Tris 的相同反应器和方法测定 **3a~3e** 五个化合物分别与  $\text{Na}^+$  配合反应过程放出的热( $Q$ )。若 **3a~3e** 的初始浓度为  $a$ , 四苯硼化钠的浓度为  $b$ , 平衡后冠醚配合物浓度为  $x$ , 则实验测得的  $Q$  值与反应焓  $\Delta H^\circ$  之间的关系为:

$$Q = x \cdot \Delta H^\circ \cdot V \quad (1)$$

$V$  为反应体系的体积。

配合表观平衡常数  $K$  为:

$$K = \frac{Q \cdot \Delta H^\circ \cdot V}{(a \cdot \Delta H^\circ \cdot V - Q)(b \cdot \Delta H^\circ \cdot V - Q)} \quad (2)$$

为了要确定  $K$  和  $\Delta H^\circ$  两个量,可在等温条件下改变一种反应物浓度  $b$ , 测出相应的两组  $Q$  值,从而得出下式:

$$\frac{Q_1 \cdot \Delta H^\circ \cdot V}{(a \cdot \Delta H^\circ \cdot V - Q_1)(b \cdot \Delta H^\circ \cdot V - Q_1)} = \frac{Q_2 \cdot \Delta H^\circ \cdot V}{(a \cdot \Delta H^\circ \cdot V - Q_2)(b' \cdot \Delta H^\circ \cdot V - Q_2)}$$

解此二次方程式,得

$$\Delta H^\circ = \frac{(b' - b)(Q_1 \cdot Q_2) \pm \sqrt{\Delta}}{2(Q_1 \cdot a \cdot b' - Q_2 \cdot a \cdot b)V} \quad (3)$$

表2 3a~3e 与  $\text{Na}^+$  配合反应热力学数据

化合物	$N=n+t$	起始浓度 $a(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	四苯硼化钠浓度 (mol/dm <sup>3</sup> )		取样各 5 mL 放出热平均值		$-\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$K$	$\Delta G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S^\circ$ (kJ·K <sup>-1</sup> )
			第 1 组 $b$	第 2 组 $b'$	第 1 组 $Q_1(\text{J})$	第 2 组 $Q_2(\text{J})$				
<b>3a</b>	0+3	0.01955	0.06705	0.07365	5.0421	5.5074	879.33	0.946	0.14	2.94
<b>3b</b>	1+3	0.01268	0.06405	0.07005	3.6777	3.9953	790.73	1.254	-0.56	2.64
<b>3c</b>	2+3	0.00879	0.05610	0.06310	3.2313	3.5865	665.70	2.251	-2.02	2.22
<b>3d</b>	3+3	0.00198	0.06355	0.06855	0.9941	1.0539	453.67	4.504	-3.74	1.51
<b>3e</b>	4+3	0.00073	0.04380	0.05920	0.3534	0.4335	328.81	9.563	-5.62	1.08

式中  $\Delta = Q_1^2 \cdot Q_2^2 (b' - b)^2 - 4(Q_1 \cdot a \cdot b' - Q_2 \cdot a \cdot b)(Q_1 Q_2^2 - Q_2 Q_1^2)$

由式(2)和(3)便可求得  $\Delta H^\circ$  和  $K$ , 再由热力学关系式即可求得配合反应的  $\Delta G^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ 。所得实验和计算结果均列于表 2。

## 结果与讨论

1. 由表 2 数据可以看出随着三岔体系中共轭主链长度的增长, 配合平衡常数也成倍地增长, 说明共轭主链的共轭作用对冠醚基团的配合能力有较大的影响。三岔共轭体系中较短一枝分岔链与羰基间存在有一定程度的共轭作用。

2. 将所得配合平衡常数的对数  $\log K$  和  $\Delta S^\circ$  与同系因子  $\left(\frac{1}{2}\right)^{2/N}$  ( $N=n+t$ ,  $\alpha=2$ ) 作图, 可得一条直线(图 2), 有一定的斜率, 经回归分析得  $\log K$  的同系直线方程式为:

$$\log K = 7.628 \left(\frac{1}{2}\right)^{2/N} - 5.349$$

方程直线的相关系数  $r=0.990$ 。说明  $K$  值的变化也遵守同系递变关系, 即共轭主链的共轭作用可影响冠醚基团的配合性能。

3. 参照 Yanovskaya<sup>[5]</sup> 对  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Ph}$  类化合物 X 衍射实验, 指出取代苯环平面与苯多烯苯环平面之间的夹角只有  $17^\circ$ , 说明取代苯环与羰基间相互可以共轭。我们认为冠醚查耳酮与这类化合物性质相似。

4. 从以上几点可以明确在化合物 3 中苯多烯与羰基之间和苯并 15-冠-5 与羰基之间都是共轭的, 而它们的共轭是互相竞争的。可能由于苯多烯共轭链的递增使羰基上氧原子负电荷逐渐加强, 同时对苯并 15-冠-5 拉电子能力逐渐减弱而形成了冠醚与  $\text{Na}^+$  的配合能力相应的增大。这种推理是与实验结果一致的。

5. 由图 2 可见 3a 的点不在直线上, 其原因可能是苯环与羰基间的共轭作用强度没有苯并-15-冠-5 与羰基间的共轭作用强度大。因此, 这两个化合物的共轭极化方向不同, 3a 化合物与 3b~3e 不属于同一系列的化合物有关。

此外,  $\Delta S^\circ$  与同系因子间基本上也呈直线关系, 直线斜率方向相反, 同样理由 3a 的点也不在直线上。

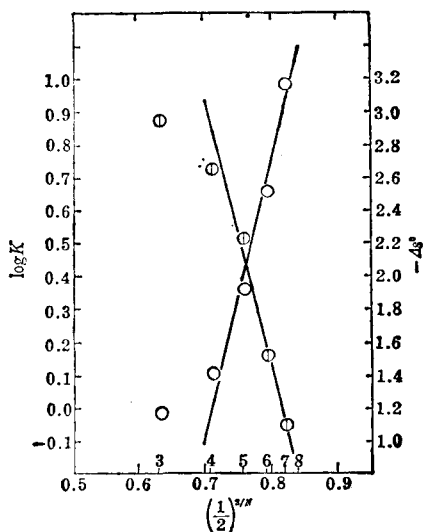


图 2 配合反应的热力学函数的同系递变关系

## 参考文献

- [1] Stott, P. E.; Bradshaw, J. S.; Parish, W. W.; Copper, J. W., *J. Org. Chem.*, **1980**, *49*, 4716.
- [2] 陈镇东, 袁润先, 王天义, 蒋明谦, “第二次全国物理有机化学讨论会论文摘要集”, 杭州, **1984**, 第 10 页。
- [3] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7017.
- [4] Korach, M.; Bergmann, W., *J. Org. Chem.*, **1949**, *14*, 1118.
- [5] Yanovskaya, L. A.; Umirzakov, B.; Kucherov, V. F.; Yakovlev, I. P.; Zolotarev, B. M.; Chizhov, O. S.;

- Forontsova, L. G.; Fundyler, I. N.; Grunfest, M. G., *Tetrahedron*, **1973**, 29, 4321.  
 [6] 蒋明谦, “有机化合物的同系线性规律”, 科学出版社, 北京, **1980**, p. 第12页.  
 [7] Prosen, E. J.; Kilday, M. V., *J. Res. Nat. Bur. Stand. Section A*, **1973**, 77A(5), 581.

## Studies on Thermodynamic Properties of the Coordination Reaction of Crown Chalcone Compounds with Na<sup>+</sup>

Chen Wen-Kan\* Chen Zhen-Dong Shi Ying

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou)

Jiang Ming-Qian (Ming-Chien Chiang)

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing)

### Abstract

The coordination reaction of sodium tetraphenylborate with four 4-phenylpolyenic acyl benzo 15-crown-5 and a phenyl acyl benzo 15-crown-5 forked conjugative compounds in 80% ethanol solution at 26°C has been studied by thermal measurement. The stability constants for the 1:1 coordination compounds and enthalpies and entropies of coordination reaction have been calculated directly.

For this type of crown ether chalcone, it has been found that the stability constants of coordination reaction conform well to the rule of homologous linearity, and that the equation of linearity is

$$\log K = 7.628 \left( \frac{1}{2} \right)^{2/N} - 5.349$$

with a rather large positive slope of the homologous line. This results show that the conjugation effect of trunk of the forked conjugative crown ether chalcone compounds can affect on the stability of the coordination of the crown ether group with sodium ion.