

二(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸)烷基黄原酸合钴(III)

与二丙胺和二丁胺反应的动力学

单金缓* 刘铁英

(河北大学化学系 保定 071002)

摘要 本文采用分光光度法研究了在甲醇介质中二(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸)烷基黄原酸合钴(III)与二丙胺, 二正丁胺在 298.2K~313.2K($R = \text{Me, Et, } n\text{-Pr}$) 的反应动力学及机理. 结果表明对配合物是准一级反应, 对二正丁胺是分数级. 反应速率随着基团 R 的增加而减小, 随着温度的增加而增加, 随着溶剂中水含量的增大而增加. 提出了一种含有前期平衡的反应机理. 据此导出了一个能够解释实验事实的速率方程, 求得了速控步骤的速率常数, 并给出了相应的活化参数.

关键词 二(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸)烷基黄原酸合钴(III), 二丙胺, 二正丁胺, 取代反应动力学

Fackler 等^[1,2]发现黄原酸与过渡金属配合后, 可以与胺发生取代反应, 生成相应的二硫代氨基甲酸配合物. 他认为该反应是二硫代羧基上的亲核取代反应, 但未做深入的动力学研究. 对配合物配体整体(单齿或双齿)取代反应动力学的研究报道很多, 但对配合物配体上的某基团取代反应动力学的研究却很少见. 我们在前文^[3,4]分别用高效液相色谱法和分光光度法研究了这类取代反应的动力学. 本文是这方面工作的继续, 其目的在于通过系统地研究这类反应的动力学行为, 来推断取代反应的模式, 并提出合适的反应机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-3000 型可见分光光度计(日本岛津), 配有恒温装置, 使 10mm 厚石英池温度变化在 0.1℃ 以内.

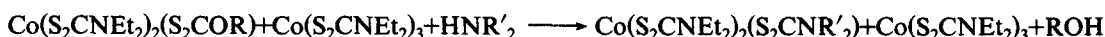
使用的试剂均不低于 A. R. 级. $\text{K}(\text{S}_2\text{COR})$ ($R = \text{Me, Et, } n\text{-Pr}$, $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 和 $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_5]\text{BF}_4$ 分别按文献[5~7]合成和提纯. $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$ 甲醇溶液按文献[5]制备. 二正丁胺甲醇储备液的浓度用盐酸标定, 以中性红作指示剂^[8].

1.2 特征吸收波长的选定

$\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$ 与二正丁胺反应时, 其反应物的吸光值在 $\lambda = 450\text{nm}$ 处变化最大, 且二正丁胺在该波长下吸光值很小. (图 1) (产物有一定吸收对测量没影响, 因为所用数据为 $A_t - A_\infty$). 因此选定该波长作为跟踪反应物降低的特定吸收波长.

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 HNR'_2 甲醇溶液反应终止时, 反应液的可见吸收光谱与相当浓度的 $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_5] \cdot \text{BF}_4$ 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{CNR}'_2$ 甲醇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 $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR}) + \text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3^{[5]}$, 据此推断前一反应为:



与文献[3,5]相符.

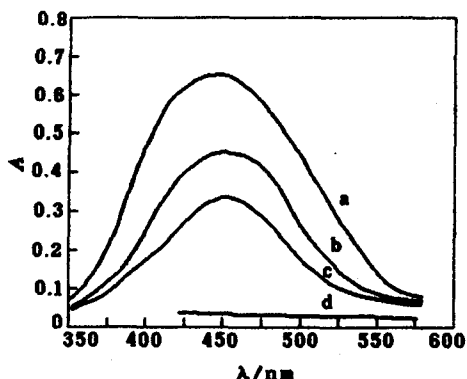


图1 反应体系的吸光值随波长的变化

a, b, c 为反应体系的吸光值相隔时间为 1 min;
d 为 H_2NPr_2 的吸光值曲线, $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)] = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{NPr}_2] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

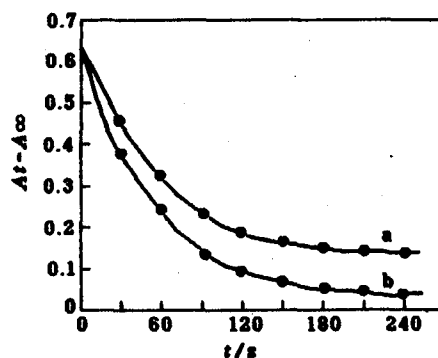


图2 反应体系吸光值与时间的变化图

a— $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{HNBu}_2]_0 = 0.0956 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
b— $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{HNBu}_2]_0 = 0.2883 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $T = 303.2 \text{ K}$

1.4 动力学测定

在 $[\text{HNR}'_2]_0 \gg [\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0$ 下, 将给定 R 基团的配合物溶液与恰当浓度的 HNR'_2 甲醇溶液在恒温下等体积混合, 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值 A_t 随时间 t 变化的曲线 (图 2).

2 结果与讨论

2.1 准一级速率常数的求算

从自动记录的 A_t 随 t 变化的曲线上取 2~2.5 个半衰期的 A_t 值, 以 $\ln(A_t - A_\infty)$ 对 t 作图得极好直线 (图 3), 表明反应对配合物为一级, 准一级速率常数 k_{obs} 用最小二乘法求值, 相关系数 $r > 0.999$. 每个实验重复三次, 相对偏差一般小于 $\pm 3\%$, 取其平均值.

2.2 $[\text{HNR}'_2]$ 对反应速率的影响

在研究的 $[\text{HNR}'_2]$ 范围内反应对 HNR'_2 的表观级数 n_{ap} 皆为正分数 (表 1, 2). k_{obs} 随基团 R 变化的顺序为 $\text{Me} > \text{Et} > n\text{-Pr}$; 随着温度升高 k_{obs} 无明显增加; 此外 $[\text{HNR}'_2] / k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{HNR}'_2]$ 作图有较好线性关系 $r > 0.99$, 且有正斜率和截距 (图 4).

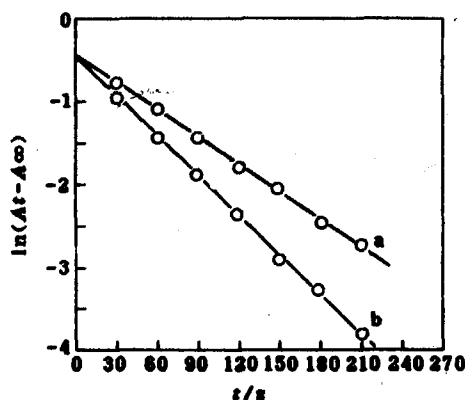


图3 $\ln(A_t - A_\infty) - t$ 图 ($T = 303.2\text{K}$)
 a— $[\text{HNBu}_2]_0 = 0.0956\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $k_{\text{obs}} = 0.916\text{s}^{-1}$, $r = 0.999$;
 b— $[\text{HNBu}_2]_0 = 0.2883\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $k_{\text{obs}} = 1.158\text{s}^{-1}$, $r = 0.9994$;
 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 4 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

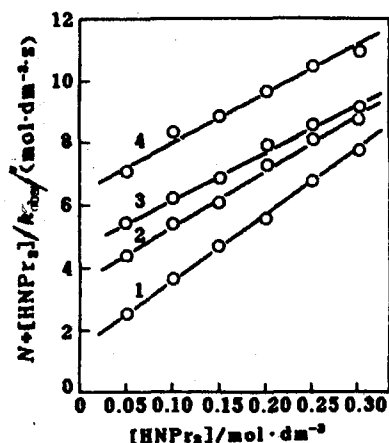


图4 不同温度下 $N + [\text{HNPPr}_2] / k_{\text{obs}} [\text{HNPPr}_2]$ 图
 T / K , N : 1—298.2, 0; 2—303.2, 2; 3—308.2, 3;
 4—313.2, 5; $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 1.25 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

表1 $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$ 与不同浓度 HNPPr_2 反应的 $k_{\text{obs}} \times 10^2 / \text{s}^{-1}$

R	T / K	$[\text{HNPPr}_2] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
Me	298.2	2.13	2.88	3.33	3.65	3.77	4.00
	303.2	2.25	3.07	3.85	4.02	4.22	4.57
	308.2	2.33	3.22	4.00	4.20	4.58	4.95
	313.2	2.45	3.43	4.17	4.82	5.10	5.60
Et	298.2	2.08	2.82	3.25	3.62	3.72	3.92
	303.2	2.17	3.00	3.72	3.82	4.13	4.47
	308.2	2.20	3.17	3.93	4.13	4.52	4.93
	313.2	2.58	3.05	4.00	4.33	4.65	5.10
n-Pr	298.2	2.05	2.65	3.38	3.50	3.62	4.00
	303.2	2.08	2.90	3.58	3.72	3.98	4.35
	308.2	2.13	2.97	3.82	4.13	4.38	4.84
	313.2	2.18	3.10	3.97	4.27	4.62	5.20

$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 1.25 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

表2 $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$ 与不同浓度 HNBu_2 反应的 $k_{\text{obs}} \times 10^2 / \text{s}^{-1}$

R	T / K	$[\text{HNBu}_2] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
		0.0956	0.1932	0.2883	0.3869
Me	298.2	1.196	1.25	1.42	1.48
	303.2	1.54	1.76	2.24	2.40
	308.2	1.76	2.66	2.86	3.16
	313.2	2.36	3.34	3.79	4.33
Et	298.2	1.06	1.20	1.26	1.35
	303.2	1.52	1.70	1.93	1.97
	308.2	1.61	2.21	2.49	2.58
	313.2	2.24	2.90	3.61	3.90
n-Pr	298.2	1.08	1.19	1.25	1.31
	303.2	1.39	1.71	1.96	2.10
	308.2	1.58	2.10	2.43	2.51
	313.2	1.76	2.72	3.29	2.64

$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 4 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

2.3 溶剂对反应速率的影响

表 3 表明, 随着溶剂中水含量的增加, k_{obs} 明显增加.

表 3 溶剂对反应速率 k_{obs} 的影响

$V_{\text{H}_2\text{O}}^*$ %	0	8.3	16.7	25.0	35.3
$10^2 k_{\text{obs}} [\text{HNPr}_2] / \text{s}^{-1}$	3.10	3.5	3.8	4.00	4.30
$10^2 k_{\text{obs}} [\text{HNBu}_2] / \text{s}^{-1}$	1.13	1.28	1.40	1.57	1.67

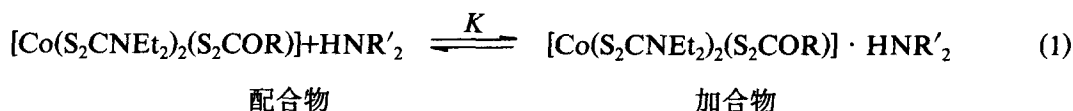
$T = 298.2\text{K}$, $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})]_0 = 1.25 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

$[\text{HNPr}_2]_0 = 0.105 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HNBu}_2]_0 = 0.0981 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

* H_2O 的百分体积含量.

2.4 反应机理的讨论

实验结果表明: 反应对 HNR'_2 的表现级数为正分数, 而且以 $[\text{HNR}'_2] / k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{HNR}'_2]$ 作图有较好的线性关系. 这暗示配合物与仲胺存在 1:1 的前期平衡^[9], 据此提出下列反应机理:



由物料衡算得:

$$[\text{配合物}]_{\text{T}} = [\text{配合物}]_{\text{e}} + [\text{加合物}]_{\text{e}} = [\text{加合物}]_{\text{e}} \{1 / K [\text{HNR}'_2] + 1\} \quad (3)$$

式中 T 和 e 分别代表全部和平衡, 因此有:

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

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

$$\text{整理得: } [\text{HNR}'_2] / k_{\text{obs}} = 1 / Kk + [\text{HNR}'_2] / k \quad (6)$$

(4)~(6)式表明:

反应对配合物为一级; 对 HNR'_2 为正分数, 表现速率常数 $0 < n_{\text{ap}} < 1$. $[\text{HNR}'_2] / k_{\text{obs}}$ 与 $[\text{HNR}'_2]$ 间有线性关系, 与实验结果完全相符.

根据(6)式线性拟合得直线的斜率和截距计算 k 和 K ; 由 $\ln k$ 对 $1/T$ 图得直线, 由直线的斜率求活化能 E_a ; 再由 $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ 求活化焓 ΔH^\ddagger ; 由

$$k = \left(\frac{k_{\text{B}} \cdot T}{h} \right) e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \text{ 可得 } \Delta S^\ddagger = R[\ln A - \ln(e k_{\text{B}} T / h)]. \text{ (式中 } \ln A \text{ 为 } \ln k - 1/T \text{ 图}$$

的截距)求得活化熵 ΔS^\ddagger . k_{B} : 波兹曼常数, h : 普朗克常数, R : 气体常数.

表 4 不同温度下 $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{COR})$ 与 HNBu_2 反应的 k , K 和活化参数

R	$10^2 k / \text{s}^{-1}$				$K / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$				E_a	$\Delta H^\ddagger_{298.2}$	$-\Delta S^\ddagger_{298.2}$
	298.2	303.2	308.2	313.2 / K	298.2	303.2	308.2	313.2 / K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Me	1.81	3.09	4.16	5.89	11.87	8.62	8.12	6.79	59.00	57.11	6.27
Et	1.53	2.41	3.26	5.19	18.20	12.87	10.26	7.41	58.32	55.84	7.03
n-Pr	1.46	2.302	3.13	4.62	22.2	16.2	11.0	9.3	55.09	52.61	8.29

以 $\ln k - 1/T$ 图的相关系数 r 为 0.993(Me); 0.997(Et); 0.998(n-Pr).

数据表明 k 随着温度升高明显地增大. 符合动力学常规. 因为加成反应是放热的, 所以 K 随温度升高而减小. 由于 K 随温度升高而减小的趋势接近 k 随温度升高而增加的趋势, 由式(5)知其净效应是随着温度升高 k_{obs} 无明显变化, 因而圆满地解释了实验事实.

参考文献

- 1 Fackler, Jr., J. P.; Seidel, W. C., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1631.
- 2 Fackler, Jr., J. P., *Chem. Commun.*, **1967**, 924.
- 3 王安周, 霍守钦, 物理化学学报, **1987**, 3, 351.
- 4 王安周, 单金缓, 霍守钦, 科学通报, **1988**, 33(16), 1278.
- 5 Hendrickson, A. R.; Martin, P. L.; Taylor, D., *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **1975**, 2182.
- 6 Rao, S. R., "Xanthates and Related Compounds." Marcel Dekker Inc., New York, **1971**, 7.
- 7 Fackler, Jr., J. P.; Holah, D. G., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1966**, 2, 251.
- 8 兰州大学, "有机微量定量分析", 科学出版社, 北京, **1979**, 第36页.
- 9 Rdeey, K. B.; Murthy, C. P.; Sethuram, B., *Indian J. Chem.*, **1981**, 20A, 272.

Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Bis(*N*, *N*-Diethyldithiocarbamato) alkylxanthocobalt (III) with Dipropylamine and Di-*n*-butylamine in Methanol

Shan, Jin-Huan* Liu, Tie-Ying

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding, 071002)

Abstract The title reactions with $R = \text{Me, Et, } n\text{-Pr}$ were studied in a temperature range of 25~40°C by spectrophotometry. It was found that the rate with respect to [complex] is unity and that to [amine] is fractional. A linear relationship between $[\text{amine}] / K_{\text{obs}}$ and $[\text{amine}]$ was observed, where K_{obs} stands for pseudo-first-order rate constant. The rate increases with the increase in water content of the solvent. A mechanism involving a preequilibrium of an adduct formation between the complex and amine was proposed. The equation derived from the mechanism explained all the experimental results and the preequilibrium constants, rate constants of the rate-determining step along with the activation parameters were evaluated.