

几种双冠醚 Schiff 碱与钾离子配位作用的量热滴定

刘育 王义康 郭志全 杨世琰* 金道森

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州)

用量热滴定法测定了四种双(苯并-15-冠-5)Schiff 碱与钾离子在甲醇-水溶液中, 25°C 时配位作用的热力学性质. 讨论了这些双冠醚与钾离子生成的蛤形夹心 (clam sandwich) 配位化合物中桥联长度和组成对配位稳定性的影响.

Pedersen^[1]首次报道了冠醚与碱金属及碱土金属生成配位化合物后, 人们大量合成了各种类型冠醚和穴醚配位化合物, 测定不同冠醚和穴醚的结构和配位性能的关系. Bourgoin 等^[2]曾报道带羧基团的冠醚缩合生成双(苯并-15-冠-5)配位能力强于单冠醚苯并-15-冠-5. Kimura^[3]报道侧链上带有冠醚的聚合物和双冠醚衍生物配体, 比相应的单冠醚配体对阳离子的配位能力较强, 一般都形成冠醚环对阳离子 2:1 型的夹心配位化合物. Handyside^[4]报道用动力学方法测定若干双(苯并-15-冠-5)Schiff 碱的稳定常数, 并用萃取法测定它们对钾离子的配位能力, 提出配合物为蛤形夹心结构. 用温度跳跃法测定癸二胺双冠醚的稳定常数 $\log k = 3.08$. 我们采用量热滴定法, 也称熵滴定法, 测定了四种双(苯并-15-冠-5)Schiff 碱(化合物 1~4, 简称双冠醚)与钾离子在 80% 甲醇水溶液中, 25°C 时配位作用的热量, 计算出癸二胺双冠醚的稳定常数 $\log k = 3.12$, 基本吻合. 他们测得链长为 $(CH_2)_4$ 时配位能力最强, 为 $(CH_2)_{10}$ 时略大于 $(CH_2)_6$ 的; 我们只测定 $(CH_2)_2$, $(CH_2)_6$ 和 $(CH_2)_{10}$ 的结果, 以 $(CH_2)_6$ 的配位能力最强. 并且得到了双冠醚在 80% 甲醇水溶液中的热力学性质: 稳定常数 ($\log k$), 焓值 (ΔH), 熵值 (ΔS) 和自由能 (ΔG).

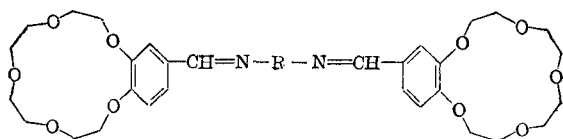
实 验

溶液配制

1. 氯化钾溶液配制 将分析纯的氯化钾在 120°C 下干燥 24 h, 经热重分析测定氯化钾中结晶水已除尽. 称取一定量的试样溶于甲醇-水 ($w/w = 4/1$) 中, 甲醇在使用前经重复蒸馏, 水为去离子水, 水的电导率为 $(1.0 \sim 1.2) \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 配成 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液.

2. 双冠醚溶液 双冠醚是本实验室用含醛基的苯并冠醚与相应的二胺缩合而得, 经 IR, ^1H NMR, MS 和元素分析确证, 结构如下, *E*, *Z* 异构体没有分离. 称取一定量的双冠醚溶于上述混合溶剂, 配成 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液.

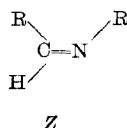
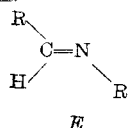
1984 年 5 月 5 日收到. 修改稿于 1985 年 4 月 29 日收到.



1 $R = (\text{CH}_2)_2$, 乙二胺双冠醚 2 $R = (\text{CH}_2)_6$, 己二胺双冠醚

3 $R = (\text{CH}_2)_{10}$, 癸二胺双冠醚

4 $R = \text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}\rangle\text{—}$, 对, 对'-二氨基二苯甲烷双冠醚



测定方法与数据处理 当双冠醚与钾离子生成配位化合物时:



配位化合物 ML_n 的稳定常数:

$$k_n = \frac{[ML_n]}{[L]^n [M]} \quad (2)$$

$n=1$ 时生成 1:1 单冠醚配合物 **6** 或双冠醚配合物 **1~4**; $n=2$ 时生成 2:1 单冠醚配合物 **5**.

实验在瑞典 LKB-8721-2 型精密量热滴定系统上进行. 基本原理是经典的^[5], 以氯化钾溶液滴定双冠醚. 仪器曾测定三羟甲基氨基甲烷 (TRIS, 甲醇水溶液中三次重结晶纯化) 与盐酸的中和热, 并计算出焓值 $\Delta H = -47.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献^[6] 的 $\Delta H = -47.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 符合. 此外, 为了便于与双冠醚的结果对比, 我们同时测定了单冠醚配体苯并-15-冠-5 (**5**, **6**) 与钾离子在 80% 甲醇水溶液中的热力学性质, 所得结果与文献^[7] 符合, 也列在表中.

图 1 为样品滴定时配位作用释放出的热量以电阻的变化值表示. 确定初期电阻 R_i 和末期电阻 R_f 后得到 $\Delta R = R_i - R_f$, 主期平均电阻 $R_m = R_i - \frac{\Delta R}{2}$, 外推得到 $\left(\frac{\Delta R}{R_m}\right)_{\text{实验}}$ 值. 校正实验是在给定时间 t 内, 导入稳定强度的电流 I , 在反应器内热敏电阻 R 上产生的热量 $Q_{\text{校正}}$ 可以换算出. 从测定的温升曲线中和上述样品滴定相同, 可以得到 $\left(\frac{\Delta R}{R_m}\right)_{\text{校正}}$ 值. 则:

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{校正}}}{\left(\frac{\Delta R}{R_m}\right)_{\text{校正}}} \quad (3)$$

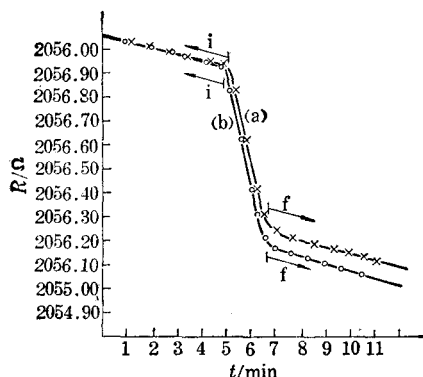


图 1 样品滴定(b)和校正实验(a)的温升曲线

i—初期; f—末期

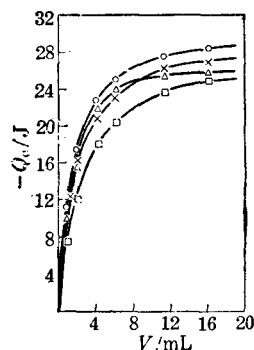


图 2 反应热量与氯化钾溶液滴加体积关系

○—双冠醚 1; △—双冠醚 2; ×—双冠醚 3; □—双冠醚 4

ε 为校正常数(量热系统的热容量), 可以得出:

$$Q_c = \varepsilon \left(\frac{\Delta R}{R_{Ta}} \right)_{\text{实验}} \quad (4)$$

Q_c 为滴定时配位作用的热量.

用增量滴定法, 马达驱动的滴定管定时滴加氯化钾溶液到双冠醚溶液中, 计算出滴加不同体积时的热量, 如图 2. 热量包括配位作用净热量, 非化学能产生的热量(搅拌热, 反应器与环境交换的热量, 测温元件工作时产生的热量), 滴定剂加入被滴定液的稀释热, 和滴定剂与被滴定液温差引起的热量. 从 ε 计算出 Q_c , 实际上已经扣除了非化学能产生的热量和滴定剂与被滴定液温差引起的热量. 再在同样条件下单独测定稀释热进行校正, 得到的是配位作用净热量 Q_c . 在曲线中任一点 p 配位作用生成净热量^[8] 可表示为:

$$Q_{c,p} = \Delta H \cdot \Delta n_p \quad (5)$$

式中 Δn_p 为配合物摩尔数, 它依赖于平衡常数, 故 Q_c 是平衡常数 k 和焓 ΔH 的函数.

$$\Delta n_p = [ML]_p (V_i + V_j) \quad (6)$$

$[ML]_p$ 为 p 处配合物浓度; V_i 为滴定剂体积; V_j 为被滴定剂体积; $(V_i + V_j)$ 为反应器中溶液总体积.

设滴定剂浓度 c_M° , 被滴定液浓度 c_L° , 则滴定剂和被滴定液在 p 点的总浓度:

$$[c_M]_p = c_M^\circ \frac{V_i}{V_i + V_j} \quad (7)$$

$$[c_L]_p = c_L^\circ \frac{V_j}{V_i + V_j} \quad (8)$$

根据式(1), 平衡时:

$$[M]_p = [c_M]_p - [ML]_p \quad (9)$$

$$[L]_p = [c_L]_p - [ML]_p \quad (10)$$

$$k = \frac{[ML]_p}{\{[c_M]_p - [ML]_p\} \{[c_L]_p - [ML]_p\}} \quad (11)$$

由式(11)解出:

$$[ML]_p = \frac{\left\{ [c_M]_p + [c_L]_p + \frac{1}{k} \right\} - \sqrt{\left\{ [c_L]_p + [c_M]_p + \frac{1}{k} \right\}^2 - 4[c_M]_p[c_L]_p}}{2} \quad (12)$$

从式(7), (8)可得到 $[c_M]_p$ 和 $[c_L]_p$. 这样式(12)只包含两个未知量, 即配位作用的稳定常数 k 和配合物的浓度 ML . 设定一组 k , ΔH 值, 通过式(5), (12)得到的 Q 值与实验值比较, 采用最小二乘法拟合法, 包括 m 个数据点和 n 个被研究的各个配位作用的误差平方和^[9]:

$$U(k_i, \Delta H_i) = \sum_{i=1}^m \left[Q_{c,p} - \sum_{i=1}^n (\Delta n_{i,p} \cdot \Delta H_i) \right]^2 \quad (13)$$

在 Cromeco M-5 计算机上进行, 使得 U 值最小. 从得到的 k , ΔH 值可以得出自由能和焓值:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (15)$$

对于单冠醚配体苯并-15-冠-5(5)与钾离子的配位作用, 即式(2) $n=2$ 时也可同时算出 1:1 和 2:1 配合物的热力学性质.

结果与讨论

冠醚, 双冠醚与氯化钾在 25°C 和 80% 甲醇水溶液中生成配合物时的热力学性质列在表中。我们认为配合物 **1~5** 的 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ 属于焓稳定而熵不利的体系。它们都是由两个冠醚单元共拥有十个给电子的氧原子与钾离子的相互作用, 结合产生的能量高, 并得 ΔH 的负值较大。配合物 **6** 也属于焓稳定而熵不利的体系, 它由一个冠醚单元拥有五个给电子的氧原子与钾离子相互作用, 并得 ΔH 的负值较小, 配位作用的稳定性主要靠熵值的贡献。双冠醚配合物 **2** 和 2:1 苯并-15-冠-5 与钾离子配合物 **5** 具有较高的稳定常数($\log k$)较大的自由能(ΔG)与熵值(ΔS)变值, 它们是这六个配合物中较稳定的。

表 冠醚、双冠醚与氯化钾在 25°C, 80% 甲醇水溶液中生成配合物时的热力学性质

冠醚配合物	$\log k$		$-\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$-\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-\Delta S(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	
	测定值*	文献值	测定值*	文献值**	测定值*	测定值	文献值**
1	3.14 ± 0.06	—	75.31 ± 2.76	—	17.91	192.6	—
2	3.56 ± 0.08	—	67.99 ± 0.96	—	20.33	159.9	—
3	3.12 ± 0.07	$3.08 \pm 0.05^{[4]}$	72.09 ± 1.84	—	17.82	182.1	—
4	2.79 ± 0.01	—	69.87 ± 0.25	—	15.94	181.0	—
5 苯并-15-冠-5 (2:1)	4.74 ± 0.04	$4.80 \pm 0.05^{[7]}$	64.68 ± 1.34	$64.85 \pm 0.54^{[7]}$	27.07	126.2	$125.5^{[7]}$
6 苯并-15-冠-5 (1:1)	1.50 ± 0.01	$2.2 \pm 0.2^{[7]}$	11.72 ± 1.34	—	8.58	10.5	—

* 测定值为三次以上实验平均值, ** ΔH , ΔS 文献值原以 cal 为单位, 现换算成以 J 为单位。

双冠醚配合物 **1~4** 具有类似的蛤形夹心结构, 如图 3 示, 只是桥联长度和组成略有不同。它们中只有配合物 **2** 的 ΔS 负值较小, 我们认为这是由于 **2** 桥联链节长度适中, 与钾离子相互作用形成蛤形夹心配合物时包结比较紧密, 阳离子的水化程度低, 水化焓影响的负值较小; 同时无规秩序增加, 而使水化熵影响的负值也较小^[10]。而 **1** 桥联链节过短, **3** 桥联链节过长, **4** 桥联链节用刚性的对亚苯基取代了柔性的 1, 2-亚乙基, 生成蛤形夹心配合物时包结不够紧密故易水化。由于水化的贡献而焓值高, 阳离子水化程度高时水化熵影响的负值较大。在单冠醚配合物 **5** 中冠醚与钾离子生成 2:1 的配合物, 由于没有桥联链节的限制, 能够形成如配合物 **2** 相似的紧密包结, 故 ΔH 的负值不高, ΔS 的负值也较小。在单冠醚配合物 **6** 中, 冠醚与钾生成 1:1 的配合物, 包结比上述五个配合物都要紧密, 冠醚屏蔽了水分子和阴离子对钾离子的作用; 一个钾离子匹配一个冠醚分子, 增加了独立运动的粒子数, 在这六个配合物中 ΔS 的负值最小。

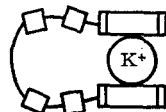


图 3 配合物的蛤形夹心结构

参 考 文 献

- [1] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- [2] Bourgoïn, M.; Wong, K. H.; Hui, J. Y.; Smid, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3462.
- [3] Kimura, K.; Kitazawa, S.; Maeda, T.; Shono, T., *Z. Anal. Chem.*, **1982**, 313, 132.
- [4] Handyside, T. M.; Lockhard, J. C.; McDonnell, M. B.; Subba Rao, P. V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2331.
- [5] Wadsö, I., *Science Tools*, **1966**, 13(3), 33.
- [6] Hanson, L. D.; Lewis, E. A., *J. Chem. Thermodyn.*, **1971**, 3, 35.
- [7] Izatt, R. M.; Terry, R. E.; Nelson, D. P.; Chan, Y.; Eatough, D. J.; Bradshaw, J. S.; Hansen, L. D.; Christensen, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7626.
- [8] Christensen, J. J.; Ruckman, J.; Eatough, D. J.; Izatt, R. M., *Thermochim. Acta*, **1972**, 3, 203.
- [9] Eatough, D. J.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M., *Thermochim. Acta*, **1972**, 3, 219.
- [10] 黄子卿, “电解质溶液理论导论”, 科学出版社, 北京, **1964**.

Calorimetric Titration of Complexation of some Bis-crown Schiff Bases with Potassium Cation

Liu Yu Wang Yi-Kang Guo Zhi-Quan Yang Shi-Yan* Jin Dao-Sen

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

Abstract

Thermodynamic quantities of complexation of four bis-crown Schiff bases with potassium cation in methanol-water at 25°C were determined by calorimetric titration. The effect of the bridging chain length and the constitution of the chain between the two crown ether units on the stability of the “clam sandwich” type complexes formed by ligands and potassium cation were discussed.