

气液色谱法研究双-(O,O'-二正辛基二硫代磷酸酯)合镍(II)与五员杂环化合物加合反应的热力学性质

徐正 林建华 游效曾 俞运鹏 沈美荣

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008) (镇江高等师范专科学校, 镇江 212003)

关键词: 气液色谱 二烷基二硫代磷酸酯 五员杂环 热力学参数

气液色谱法是研究酸碱相互作用热力学性质的有效方法之一, 适合于气液表面化学反应的研究, 可以得到一些用其他方法难以获得的热力学参数, 丰富了表面化学领域的研究, 具有重要的理论意义和应用价值。文献[1-4]利用气液色谱法测量了 $\text{Ni}(\text{THDD})_2$ 、 $\text{Ni}[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ 与含氮、含氧有机碱加合反应的平衡常数、标准焓变和标准熵变值。作为酸碱加合反应研究的一部份, 本文测定了 $\text{Ni}[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ 与五员杂环化合物咪唑、噻吩和吡咯反应的热力学参数。

实验部份

SC-6型气相色谱仪(四川分析仪器厂)。咪唑、噻吩和吡咯皆为化学纯, 实验前按文献[5]方法进行提纯。柱温用校准过的 50-100℃ 最小分度为 1/10℃ 的温度计测定, 仪器控温精度为 0.1℃。

按文献[2]方法合成了标题化合物 $\text{Ni}[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ 。准确配制浓度为 $0.2128\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Ni}[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ 一角鲨烷溶液, 在不同温度下溶液的密度和浓度[A]见文献[4]。

色谱参数, 色谱柱的制备和实验的详细方法见文献[2]。

结果与讨论

按 GLC 法⁽¹⁾ 测量并计算四支不同含量的测量柱的比保留体积:

$$V_N / V_L = K_R + (K_1 A_1 + K_S A_S) V_L^{-1} \quad (1)$$

式中各符号的意义见文献[2]。当液相中碱浓度相同时 K_1 和 K_S 为常数⁽⁶⁾, 以 V_N / V_L 对 V_L^{-1} 作图可求得 K_R 。同样在同一温度下, 对四支角鲨烷含量不同的参考柱, 以 V_N / V_L 对 V_L^{-1} 作

图可求得 K_R° 。不同温度下 K_R 和 K_R° 见表 1。由 K_R 、 K_R° 和 $[A]$ 值可求得五员杂环化合物与 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 在不同温度下加合平衡常数 K (表 1)。

按 $-\ln K = \Delta H \left(\frac{1}{T}\right) - \Delta S$, 若在实验温度范围内 ΔH 和 ΔS 为常数, 以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 并用最小二乘法求得咪唑、噻吩和吡咯与 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 加合反应的标准焓变和标准熵变值(表 1)。

从表 1 的数据看出咪唑与噻吩的 $-\Delta H$ 值很接近, 吡咯较大。 $-\Delta H$ 值反映了加合反应的键合能力。在 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 分子中, NiS_4 具有平面四方形的配位结构⁽⁶⁾, 咪唑、噻吩和吡咯沿 Z 轴方向接近 $Ni(II)$, 通过静电相互作用而维系在一起, 形成加合物。

表 1 咪唑、噻吩和吡咯与 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 反应的平衡常数、标准焓变和标准熵变值

Table 1 Thermodynamic Parameters of Adductive Reactions between Furan, Thiophene, pyrrole and $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$

	column temp. (K)	K_R	K_R°	K	
furan	333.2	28.20	25.60	0.493	$\Delta H = -20.0(\pm 0.9) \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -66.0(\pm 2.5) \text{ J/K}$ $r = 0.998$
	343.2	23.30	21.60	0.385	
	353.2	16.00	15.00	0.329	
	363.2	13.70	13.00	0.267	
thiophene	333.2	172.1	150.5	0.697	$\Delta H = -20.2(\pm 0.9) \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -63.8(\pm 2.6) \text{ J/K}$ $r = 0.998$
	343.2	118.8	107.0	0.540	
	353.2	92.80	85.00	0.452	
	363.2	73.60	68.40	0.378	
pyrrole	333.2	178.0	131.2	1.732	$\Delta H = -24.3(\pm 0.1) \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -68.2(\pm 0.4) \text{ J/K}$ $r = 0.999$
	343.2	148.8	116.8	1.340	
	353.2	94.00	77.40	1.057	
	363.2	68.00	58.20	0.836	

在咪唑、噻吩和吡咯分子中, 氧原子、硫原子和氮原子 p 轨道中两个 p 电子和二烯部份的 4 个 π 电子形成 π_6^2 共轭体系, 由于杂原子的加入, 使得环上原子的电荷不再是均匀的, 分子呈极性, 它们的偶极矩为⁽⁷⁾: 吡咯: 1.80D; 咪唑: 0.71D; 噻吩: 0.52D, 从偶极矩的数值可知吡咯的极性最大与 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 作用最强, 故有最大的 $-\Delta H$ 值, 咪唑和噻吩的极性相近, 故有相近的 $-\Delta H$ 值。在同一温度下, 加合反应的平衡常数 $K_{\text{吡咯}} > K_{\text{噻吩}} > K_{\text{咪唑}}$, 从热力学观点来看平衡常数由反应 ΔG 决定的, 在等温等压下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔH 反映了加合物的键能, 而 $T\Delta S$ 应由反应前后的微粒数目, 构型及等级分布等因素的变化来决定。本文所研究的加合反应是焓减、熵减过程。根据焓减和熵减大小, 吡咯、噻吩和咪唑的平衡常数依次减小。

五员杂环与 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 加合反应的平衡常数值和温度的关系, 可用经验公式描述:

呋喃: $\lg K = -3.449 + 1046 / T$ (2)

噻吩: $\lg K = -3.330 + 1055 / T$ (3)

吡咯: $\lg K = -3.564 + 1267 / T$ (4)

参 考 文 献

- (1) Chamberlain, C.S., Drago, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5240(1979).
- (2) 俞运鹏、徐正、游效曾, 高等学校化学学报, **9**, 9(1988).
- (3) 徐正、俞运鹏、游效曾, 物理化学学报, **4**, 88(1988).
- (4) 俞运鹏、朱多林、徐正、林建华、游效曾, 高等学校化学学报, **11**, 1207(1990).
- (5) Perrin, D.D. et al., *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed, New York, Pergamon Press, (1981).
- (6) Conder, J.R., *J. Chromatogr.*, **39**, 273(1969).
- (7) 王积涛编, 高等有机化学, 人民教育出版社, 46页(1980).

STUDY ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ADDUCT FORMATION BETWEEN $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ AND FIVE-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPOUNDS BY GLC METHOD

Xu Zheng Lin Jianhua You Xiaozeng

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Yu Yunpeng Shen Meirong

(*Department of Chemistry, Zhenjiang Teachers College, Zhenjiang 212003*)

The GLC study on the thermodynamic properties of adduct formation reaction of $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ with furan, thiophene and pyrrole was reported. The equilibrium constants in the range of 333.2–363.2K were determined and described by the empirical equation:

furan $\lg K = -3.449 + 1046 / T$

thiophene $\lg K = -3.330 + 1055 / T$

pyrrole $\lg K = -3.564 + 1267 / T$

ΔH and ΔS were calculated by the least square method.

Keywords: gas-liquid chromatography dialkyldithiophosphate five-membered heterocycles thermodynamic parameters