

研究简报

N-(对位取代苯基)氮杂-15-冠-5 与 Na(I)配位反应的 NMR 研究

林华宽 刘在均 魏明礼 王耕霖 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

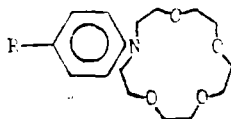
用 NMR 谱研究了 N-(对位取代苯基)氮杂-15-冠-5 与 Na(I) 的配位反应, 测定了 Na(I) 配合物的稳定常数, 发现这些稳定常数与其极限化学位移之间存在着线性关系。

关键词: 冠醚 稳定常数 极限化学位移 线性关系

近年来对冠醚类型配合物的物理化学研究已有不少报道⁽¹⁾, 但对于 N-(对位取代苯基)氮杂-15-冠-5 这类新型冠醚系列尚未进行任何研究。本文用 NMR 谱研究了取代基效应对 N-(对位取代苯基)氮杂-15-冠-5 与 Na(I) 配合物的稳定常数 β 的影响, 发现配合物稳定常数 β 与其极限化学位移之间存在着线性关系。

实 验

N-(对位取代苯基)氮杂-15-冠-5



$R = \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl};$

p-RPhN15C5)系本实验合成, 使用前真空干燥 48 小时以上; 碘化钠 (分析纯天津市化学试剂批发部经销), 使用前重结晶两次; 无水丙酮 (分析纯) 使用前用 5A 分子筛进行脱水处理 48 小时; 氘代丙酮 (优级纯); 氯化钠 (优级纯)。实验仪器是中国科学院武汉物理研究所波谱及原子分子物理实验室 WP-80SY 谱仪。称一定量碘化钠溶于无水丙酮中, 配成 $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 左右的溶液。用氘代丙酮做锁场试剂, 以 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氯化钠为外标, 核磁共振频率为 21.196MHz, 累加 128 次, 测量温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 用 WP-80SY 谱仪测量 NaI 溶液的化学位移, 以此作为游离的钠离子的极限化学位移, 然后依次加入冠醚, 使冠醚和钠离子的摩尔比由 0 增大到 2, 逐点测出溶液的表现 ^{23}Na 的化学位移。以下所列化学位移均以 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 为标准。

数 据 处 理

鉴于以前的报道⁽²⁾, 冠醚与 Na(I) 的配位均为一级, 因此本文在进行数据处理时认为在 NaI 的丙酮溶液中逐次加入本文所研究的冠醚时仅发生下列反应

本文于 1989 年 6 月 29 日收到。

中国科学院波谱与原子分子物理实验室资助课题。



式中方括弧表示平衡浓度, L 代表 *p*-RPhNISC5, 为简便计电荷从略。在本研究系统中应存在 Na 离子和 NaL 配位离子, 在其 NMR 谱图中理应出现各自的 ^{23}Na 谱峰, 但由于在溶液中游离的钠离子与 NaL 配位离子的钠离子进行着极快速的交换, 且交换速率高于 NMR 的分辨率, 故在实验中得到的只是摩尔分数权重平均的交换单峰, 实测的表观化学位移 δ_{obs} 则为各自化学位移贡献的总和:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{Na}} X_{\text{Na}} + \delta_{\text{NaL}} X_{\text{NaL}} \quad (2)$$

式中 δ_{Na} 、 δ_{NaL} 分别为 Na 离子和 NaL 配位离子中钠离子的极限化学位移, X_{Na} 、 X_{NaL} 分别为 Na 离子和 NaL 配位离子的摩尔分数。(2)式经整理得: $\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{Na}} = (\delta_{\text{NaL}} - \delta_{\text{Na}})[\text{NaL}] / C_{\text{Na}}$ (3)

(3)式中 δ_{obs} 、 δ_{Na} 、 C_{Na} 均可由实验获得, δ_{NaL} 、 $[\text{NaL}]$ 待求。

因为 $C_{\text{Na}} = [\text{Na}] + [\text{NaL}]$ (4)

$C_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{NaL}]$ (5)

将 β 代入(4)、(5)式, 经整理简化得: $\beta[\text{Na}]^2 + (\beta C_{\text{L}} - \beta C_{\text{Na}} + 1)[\text{Na}] - C_{\text{Na}} = 0$ (6)

在(6)式中配位总浓度 C_{L} 和钠离子总浓度 C_{Na} 为已知, 只需确定 β 值即可解出游离钠离子的平衡浓度 $[\text{Na}]$, 再通过下列各式: $[\text{L}] = C_{\text{L}} / (1 + \beta[\text{Na}])$ (7)

$[\text{NaL}] = \beta[\text{Na}][\text{L}]$ (8)

即可求得 NaL 配位离子的平衡浓度 $[\text{NaL}]$, 将各点的 $[\text{NaL}] / C_{\text{Na}}$ 与 $(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{Na}})$ 值进行一元线性回归, 通过调整 β 值可使其相关系数 r 最大, 此时 β 值即为我们所求之值。

结果和讨论

在 NaI 溶液中逐次加入冠醚, δ_{obs} 值随着冠醚与金属摩尔配比的增加而表现出不同的趋势。当苯环上取代基的排电子能力逐渐减小时, 则 δ_{obs} 值的增加趋势也逐渐减小, 当苯环上的取代基团 R 由排电子基团变成吸电子基团时, 其 δ_{obs} 值则由增加趋势变成减小趋势。将实验测得的数据和结果列于表 1。将实验测得的 δ_{obs} 值随着摩尔配比的变化曲线绘于图 1。

表 1 *p*-RPhNISC5 与 NaI 在丙酮中形成配合物的稳定

常数 β 和极限化学位移 δ_{NaL} $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Table 1. Stability Constants $\log\beta$ of Complex Compounds

of *p*-RPhNISC5 with NaI in Acetone and Limit Chemical Shifts β_{NaL} $25 \pm 1^\circ\text{C}$

substituent R	CH ₃ O	CH ₃	H	Cl
stability constants $\log\beta$	3.19	2.67	2.15	1.89
limit chemical shifts δ_{NaL}	-1.85	-3.29	-4.16	-5.15

从图 1 中可看出配位能力最强的 CH₃O- 的曲线在 1:1 处发生明显拐折, 这说明配位作用已接近完成。这表明我们在数据处理时假定本研究系统的冠醚与钠离子的配位均为一级是正确的。再则前文⁽²⁾报道的冠醚与钠离子配合物稳定常数 $\log\beta$ 值在 3.5~4.0 之间, 仅生成一级配合物, 这一步说明我们的假设是合理的。将配合物稳定常数 β 值对配合物极限化学位移 δ_{NaL} 值作图 2。从图 2 中可看出在配合物稳定常数 β 值与其极限化学位移 δ_{NaL} 值之间存在着

良好的线性关系。将配合物稳定常数 β 值对其极限化学位移 δ_{NaL} 值进行线性回归, 可得如下关系式:

$$\log\beta = 3.95 + 0.409\delta_{NaL} \quad \text{相关系数 } r = 0.992$$

图1 表观化学位移 δ_{obs} 值随冠醚和金属摩尔比的变化曲线

Fig 1 Variety curve of observational chemical shift δ_{obs} value with mole ratio of crown and metal; $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$

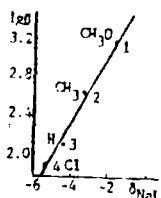
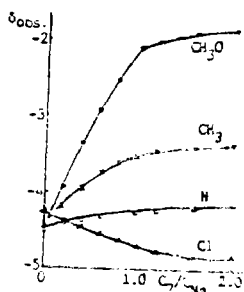


图2 配合物稳定常数 $\log\beta$ 值对配合物极限化学位移 δ_{NaL} 值作图

Fig.2 Plot of stability constants $\log\beta$ value of complex compounds vs. limit chemical shift δ_{NaL} value

参考文献

- (1) Smetana, A. I., Popov, A. I., *J. Solutionchem.*, 9, 183 (1980); Takada, Y. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 72 (1980); Lama, J. D., Izatt, R. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 475 (1980).
- (2) 罗勤慧, 沈孟长, 诸葛知梅, *化学学报*, 41, 877 (1983).

NMR STUDY ON COMPLEXATION OF N-(PARA-SUBSTITUTED PHENYL) NITROGEN-HETERO-15-CROWN-5 WITH Na(I)

Lin Huakuan Liu Zaijun Wei Mingli Wang Genglin Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing 300071)

The coordination reaction of N-(para-substituted phenyl) nitrogen-hetero-15-crown-5 with Na(I) has been studied by NMR method. The stability constants of these Na(I)-crown complex compounds have been determined. It has been found that some linear relationships exist between the stability constants and their limit chemical shifts with the correlation equation: $\log\beta = 3.95 + 0.409\delta_{NaL}$. $r = 0.992$

Keywords: crownether stability constant limit chemical shift linear relationship