

# 气液色谱法测定双-(4,6-二异丙基水杨酸)合铜(II)与 脂肪胺和醇加合反应的热力学性质

卞正炜\* 周精玉 方奇 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

用气液色谱法, 在不同的温度下, 测定了以  $\alpha$ -甲基萘作为固定液时, 路易斯碱脂肪胺和醇的溶解平衡常数  $K_R^0$ , 以及它们与作为路易斯酸的过渡金属配合物双-(4,6-二异丙基水杨酸)合铜(II)相互作用的表观分配常数  $K_R$  和加合反应的平衡常数  $K_1$ 。再根据热力学公式:

$$-R \ln K_1 = \Delta H \frac{1}{T} - \Delta S$$

进一步求出了加合反应的焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$ 。

**关键词:** 气液色谱法 加合反应 热力学函数 铜(II)配合物

平面型配合物是一种潜在的分子器件功能性化合物。双-(水杨酸)合铜(II)配合物对于治疗关节炎具有独特的前景<sup>[1]</sup>。对这类配合物的加合作用在基础和应用研究中有一定的重要性。

气液色谱法由于其快速、准确且用量很少等优点, 已得到广泛的应用, 但通常都是用角鲨烷作固定液<sup>[2]</sup>, 对于那些不溶于角鲨烷的配合物就受到限制。因此, 寻找出新的固定液有着重要意义。本文首次采用  $\alpha$ -甲基萘作固定液, 研究了在不同温度下, 双-(4,6-二异丙基水杨酸)合铜(II)配合物与脂肪胺和醇发生加合反应的热力学性质。

## 实 验

$\alpha$ -甲基萘, 德国实验室试剂; 各种胺和醇均为 A.R. 或 C.P 级。使用前都经过纯化处理。铜配合物参照类似的文献<sup>[3]</sup>合成。

气相色谱仪为国产川分 SC-6 型; 不锈钢管色谱柱内径为 0.3cm, 长 3m。无机担体为 Chromasorb, WA-DMCS, 60-80 目。色谱柱负载重量比 ( $W_{\text{液体}} / W_{\text{液体}} + W_{\text{担体}}$ ) 分别为 1%, 15%, 10% 和 7%。稀释液为氯仿, 固定液为  $\alpha$ -甲基萘。热导池和汽化室温度: 胺 130℃, 醇 180℃。柱温: 醇为 80、90、100、110℃; 胺为 70、80、90、100℃; 其中三乙胺为 40、50、60、70、80℃。进样量均为 0.2  $\mu$ L。走纸速度为 16mm/min。载气为氢气, 流速 30mL/min。桥流 120mA, 信号衰减为 0。固定液中含铜配合物的为样品柱, 固定液为纯  $\alpha$ -甲基萘的为参考柱。不同负载重量比的各柱, 均在 110℃ 活化 6 小时后, 再进行测量。仪器装

本文于1990年5月28日收到。

\* 江苏省教育学院化学系进修教师。

本文为中国自然科学基金委员会资助项目。

置按文献<sup>(4)</sup>。

## 结果和讨论

双-(4,6-二异丙基水杨酸)合铜(II)为平面四方型配合物<sup>(1)</sup>, 可作为路易斯酸, 用A表示; 提供电子对的胺、醇作为路易斯碱, 用B表示。实验中的表观分配常数 $K_R$ 可用下式表示<sup>(2)</sup>:

$$K_R = \frac{\sum[B_i]_l}{\sum[B_i]_g} \quad (1)$$

它包含下列溶解平衡和垂直于四方平面的轴向加合平衡二步, 即:



由于在浓度极稀的情况下进行实验, 可看成仅生成1:1的加合物, 则

$$K_R^0 = \frac{[B]_l}{[B]_g} \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{[AB]_l}{[B]_l[A]_l\gamma_A} \quad (5)$$

脚标l和g表示液相和气相,  $[A]_l$ 为铜配合物在 $\alpha$ -甲基萘中的浓度(表1),  $\gamma_A$ 为铜配合物的活度系数, 通常近似为1。由(1)可得:

$$K_R = \frac{[B]_l + [AB]_l}{[B]_g} \quad (6)$$

将(4)(5)两式代入(6)式, 则可得加合反应的平衡常数 $K_1$ :

$$K_1 = \left( \frac{K_R}{K_R^0} - 1 \right) \frac{1}{[A]_l} \quad (7)$$

对于负载重量比分别为18%、15%、10%和7%的色谱柱, 可根据下式分别计算出净保留体积 $V_N$ :

$$V_N = \left[ \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right] \left[ F_m \left( \frac{T_o}{T_m} \right) \left( \frac{P_o - P_w}{P_o} \right) \right] (t_R - t_m) \quad (8)$$

式中符号见文献<sup>(2)</sup>。考虑到界面效应后,  $V_N$ 应包含如下三个组成部分:

$$V_N = K_R V_L + K_L A_L + K_s A_s \quad (9)$$

式中 $K_R$ 为表观分配常数;  $V_L$ 为色谱柱中固定液体积(表1);  $K_L$ 和 $K_s$ 分别为气-液和液-固界面的吸附常数;  $A_L$ 和 $A_s$ 分别为相应的气-液和液-固的有效表面积。将(9)式重排, 得其直线方程:

$$\frac{V_N}{V_L} = K_R + (K_L A_L + K_s A_s) V_L^{-1} \quad (10)$$

在实验温度下, 作不同负载重量比的样品柱的 $V_N/V_L \sim V_L^{-1}$ 图, 可得 $K_R$ 值; 同理, 作不同负载重量比的参考柱的 $V_N/V_L \sim V_L^{-1}$ 图, 得到 $K_R^0$ 值, 再利用(7)式, 即可得到相应的

$K_1$  值。

将以上得到的  $K_1$  值及其对应的实验温度  $T$  代入下面的热力学公式:

$$-R \ln K_1 = \Delta H \left( \frac{1}{T} \right) - \Delta S \quad (11)$$

以  $R \ln K_1$  对  $1/T$  作图(见图 1), 用最小二乘法, 可求得生成加合物的焓变  $\Delta H$ 、熵变  $\Delta S$  及相关系数  $r$ (见表 2)。

表 1  $\alpha$ -甲基萘及其含铜配合物溶液在各温度下的密度和溶液浓度

Table 1 Densities and Concentrations of  $\alpha$ -Methyl-Naphthalene and Its Copper Complex Solution Under Different Temperatures

temperature (°C)	40	50	60	70	80	90	100	110
densities of solvent (g/mL)	1.0059	0.9994	0.9930	0.9865	0.9800	0.9735	0.9670	0.9606
densities of solvent+complex (g/mL)	1.0071	1.0006	0.9943	0.9877	0.9813	0.9749	0.9684	0.9620
concentration of solution ( $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	8.8791	8.8218	8.7658	8.7081	8.6516	8.5948	8.5379	8.4815

表 2 铜配合物与胺、醇加合反应的热力学参数

Table 2 Thermodynamic Parameters of Adduct Reaction of Copper Complex with Amines and Alcohol

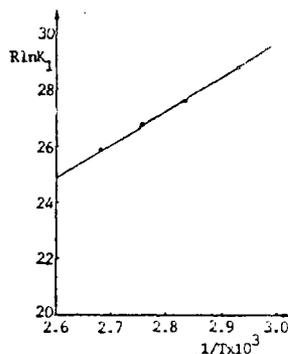
	column temperature(°C)	$K_R$	$K_R^0$	$K_1(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	
butylamine	70	42.50	33.20	32.17	$\Delta H = -11.90 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -5.83 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $r = 0.999$
	80	36.50	29.25	28.65	
	90	31.45	25.80	25.48	
	100	27.65	23.10	23.07	
amylamine	70	46.21	36.18	31.48	$\Delta H = -12.87 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -8.82 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $r = 0.997$
	80	42.25	34.10	27.63	
	90	37.33	30.31	25.08	
	100	30.65	25.86	21.70	
hexylamine	70	50.05	39.85	29.39	$\Delta H = -13.44 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -10.97 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $r = 0.997$
	80	43.12	35.15	26.21	
	90	36.14	30.12	23.25	
	100	29.87	25.50	20.07	
triethylamine	40	35.55	25.60	21.78	$\Delta H = -8.50 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -1.40 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $r = 0.990$
	50	28.35	24.10	19.99	
	60	26.15	22.50	18.51	
	70	23.42	20.40	17.00	
	80	20.80	18.42	14.93	
hexylalcohol	80	20.10	17.40	17.91	$\Delta H = -32.87 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -69.07 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $r = 0.993$
	90	15.05	13.55	12.88	
	100	12.86	11.80	10.52	
	110	8.81	8.30	7.24	
heptylalcohol	80	26.65	23.20	17.19	$\Delta H = -32.96 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = -70.06 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $r = 0.991$
	90	18.15	16.55	11.25	
	100	14.50	13.45	9.14	
	110	9.90	9.35	6.94	

实验结果表明: 在同一温度下, 对于同一烷基, 例如  $80^\circ\text{C}$  时, 已胺与已醇比较, 则胺的  $K_R^0$ 、 $K_R$ 、 $K_1$  均大于醇所相应的  $K_R^0$ 、 $K_R$ 、 $K_1$ , 这和前者具有较大的碱性一致; 对于同一种胺或醇, 随着柱温升高, 其  $K_R^0$ 、 $K_R$ 、 $K_1$  均越来越小; 对正烷基胺或正烷基醇, 其溶解度随着碳原子数的增加而增大, 其  $K_R^0$  和  $K_R$  值也随之增大;  $K_1$  值随碳原子数的增加而减小, 可能是

由于在路易斯酸的铜配合物与路易斯碱的脂肪胺或醇的加合反应中, 碱是垂直于这个平面配合物的轴向方向与  $\text{Cu}^{2+}$  发生加合作用的, 推电子的烷基基团越长, 推电子作用越强, 与金属轴向轨道中的电子有较大的排斥作用, 因此, 加合作用随之降低。

图1 正戊胺的  $R\ln K_1 \sim \frac{1}{T} \times 10^3$  图

Fig. 1  $R\ln K_1$  vs  $\frac{1}{T} \times 10^3$  for *n*-pentyl amine



### 参 考 文 献

- (1) 大柳善彦, 医学のあ中み, 142 (10), 750(1987).
- (2) Chamberlain, Craig, S., Drago, Russell, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (18), 5240(1979).
- (3) Plesch, G., Blahová, M., Krátsmár-Smogrovič, J., Friebe, C., *Inorg. Chem. Acta*, 136(2), 118(1987).
- (4) 游效曾、施 舒、余晓斌, 化学学报, 45, 76(1987).

## STUDY ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ADDUCTIVE REACTION FOR BIS-(4,6-DI-ISO-PROPYL- SALICYLIC ACID) COPPER (II) WITH SOME ALIPHATIC AMINE AND ALCOHOL BY GL-CHROMATOGRAPHIC METHOD

Bian Zhengwei Zhou Jingyu Fang Qi You Xiaozong

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210092)

Using the GLC method, the apparent equilibrium constant  $K_R$  for the interaction between the Lewis base (amine and alcohol) with the Lewis acid (transition metal complex bis-(4,6-di-iso-propyl-salicylic acid) copper(II)). Soluble equilibrium constant  $K_R^0$  of Lewis bases in the  $\alpha$ -methyl-naphthalene solvent as well as the equilibrium constant  $K_1$  corresponding to the adduct reaction of the base with the complex are determined at various temperatures. By the thermodynamic formula:  $-R\ln K_1 = \Delta H(1/T) - \Delta S$ , the thermodynamic functions  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are obtained.

**Keywords:** GL-chromatography adductive reaction thermodynamic functions  
Cu (II) complex