

冠醚配合物的研究

XII 电导法研究若干甲基冠醚与 Na⁺、K⁺在 DMF 中的配位反应

王志林 陆国元 罗勤慧

(南京大学化学系, 南京 210008)

本文采用微量电导滴定技术和计算机拟合, 获得在 DMF 中 Na⁺和 K⁺与 2,3-苯并-11-甲基-18-冠-6(BC1-18C6), 2,3-苯并-8,15-二甲基-18-冠-6(BC2-18C6), 2,3-苯并-8,11,15-三甲基-18-冠-6(BC3-18C6)的配合物的稳定常数及反应热焓, 并对所得结果进行了讨论。

关键词: 甲基冠醚 碱金属离子 稳定常数 热焓

含氧冠醚以其在溶液中能与碱金属离子配位及运载它们通过细胞膜为其主要特征⁽¹⁾, 故冠醚的溶液化学历来引人注目⁽²⁾, 我们曾用 NMR 研究碱金属离子与甲基冠醚在溶液中反应的动力学⁽³⁾和冠醚运载碱金属离子的液膜传输动力学, 为了深入研究反应机理须了解其配合物在 DMF 中的稳定性和配位热焓, 由于电导法所得数据较 NMR 法准确, 且所需样品也较量热法少, 故不失为研究冠醚配合物的一种有效方法⁽⁴⁾, 本文采用微量电导滴定技术和计算机拟合, 获得在 DMF 中 Na⁺和 K⁺与 2,3-苯并-11-甲基-18-冠-6(BC1-18C6), 2,3-苯并-8,15-二甲基-18-冠-6(BC2-18C6), 2,3-苯并-8,11,15-三甲基-18-冠-6(BC3-18C6)的配合物的稳定常数及反应热焓, 并对所得结果进行了讨论。

实 验

一.试剂 NaSCN, KSCN 为 AR, 用去离子水重结晶二次, 真空干燥 12hr, 配制浓度为 10⁻³mol·dm⁻³的溶液, BC1-18C6, BC2-18C6, BC3-18C6 为自己合成, 元素分析及图谱分析符合, 配制浓度为 10⁻²mol·dm⁻³的溶液, DMF 为 AR, 用 5A 分子筛浸泡过夜, 经减压蒸馏而得, 其电导率为 3.6 × 10⁻⁸S·cm⁻¹。

二.仪器 电导电极用铂黑电极, 其电导池常数为 0.960 ± 0.002, 电导电极封于反应池中, 电导仪为自制, 精度为 ± 0.2%, 反应池及滴定溶液的盘管置于恒温水浴中, 恒温水浴的控温精度为 ± 0.001℃, 微量滴定器为美国 Hamilton 公司制造的 Microlab 程序控制微量滴定器。

三.实验方法 将碱金属盐的 DMF 溶液 10ml 置于反应池中, 与水浴温度平衡后, 用微量滴定器经置于恒温水浴中的盘管将滴定液注入, 同时进行搅拌, 记下每次滴定的溶液电导值, 直到反应池中溶液的冠醚总浓度为金属离子总浓度两倍以上为止, 滴定液的最大用量为 2.5ml 左右, 由测得的溶液电导率计算摩尔电导, 在计算摩尔电导时, 对溶液体积的温度效应和溶剂的电导率进行了校正, 由溶液表观电导率 K 可计算溶液表观当量电导 Λ

$$\Lambda = \frac{1000K}{C_M} \quad (1)$$

其中 C_M 为金属离子总浓度, 考虑到离子间的相互干扰, 本文采用 Onsager 公式进行了修正。

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 + \frac{82.5}{(DT)^{1/2} \eta} \right] \sqrt{C} \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度, D 为介电常数, η 为介质粘度, C 为溶液的摩尔浓度.

四.计算方法 若碱金属离子 M 与冠醚 L 生成配合物 ML , 即 $M + L \rightleftharpoons ML$

设配合物的离解度为 α , 则配合物稳定常数 K 可表示为:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = (1 - \alpha) / \alpha[L] \quad (3)$$

式中: $[M]$ 、 $[L]$ 、 $[ML]$ 分别表示 M 、 L 、 ML 的平衡浓度, 因为

$$[ML] = (1 - \alpha)C_M \quad (4)$$

故有

$$K = \frac{[ML]}{(C_M - [ML])(C_L - [ML])} \quad (5)$$

由(4)、(5)可得:

$$\alpha = \frac{-[K(C_L - C_M) + 1] + \sqrt{(K(C_L - C_M) + 1)^2 + 4KC_M}}{2KC_M} \quad (6)$$

在稀溶液中电导率具有加和性, 故溶液表观摩尔电导可认为是金属盐和配合物的电导之和, 即

$$\Lambda = \alpha \Lambda_{MSCN} + (1 - \alpha) \Lambda_{ML(SCN)} \quad (7)$$

对 n 个滴定数据点的溶液表观摩尔电导 Λ 的实测值与计算值求误差平方和:

$$U = \sum_{i=1}^n (\Lambda_{iexp} - \Lambda_{ical})^2 \quad (8)$$

在式(7)中, Λ_{MSCN} 是已知的, 故 $\Lambda_{ML(SCN)}$ 的最佳值应使 U 为最小, 即

$$\frac{\partial U(K, \Lambda_{ML(SCN)})}{\partial \Lambda_{ML(SCN)}} = 0 = \sum_{i=1}^n (1 - \alpha_i) \Lambda_{iexp} - \sum_{i=1}^n \alpha_i (1 - \alpha_i) \Lambda_{MSCN} - \sum_{i=1}^n (1 - \alpha_i)^2 \Lambda_{ML(SCN)} \quad (9)$$

$$\therefore \Lambda_{ML(SCN)} = \frac{\sum_{i=1}^n (1 - \alpha_i) \Lambda_{iexp} - \sum_{i=1}^n \alpha_i (1 - \alpha_i) \Lambda_{MSCN}}{\sum_{i=1}^n (1 - \alpha_i)^2} \quad (10)$$

假设 K 值可由(6)及(10)式算出 $\Lambda_{ML(SCN)}$, 改变 K 值, 直到 (8) 式的 U 最小为止, 所得 K 及 $\Lambda_{ML(SCN)}$ 即为所求.

结果和讨论

现以 BCl-18C6 滴定 KSCN 为例, 将实验数据进行拟合得 $\lg K = 3.3061 (\lg U = -1.1757)$,

将部分数据列于表 1, 以 Λ_{exp} 对 C_L / C_M 作图(图 1)

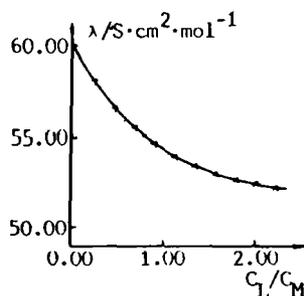


图 1 BCl-18C6 滴定 KSCN 的曲线

Fig.1 Curve of KSCN titrated by BCl-18C6

KSCN: $2.250 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 10.00ml;

BCl-18C6: $4.984 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 5.00 $^{\circ}\text{C}$,

solvent: DMF

由图 1 的曲线可知配合物组成为 1 : 1, 即生成 ML 型配合物, 图中点为实验值, 曲线为计算机拟合曲线。

表 1 BCl-18C6 滴定 KSCN 的实验数据及拟合结果 (lgK=3.3061)

Table 1 Experimental Data and Fitting Results of KSCN Titrated by BCl-18C6 (lgK=3.3061)

KSCN: $2.250 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 10.00ml; BCl-18C6: $4.984 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 5.00℃, solvent:DMF

BCl-18C6 V(ml)	$10^3 C_L$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$10^3 C_M$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$10^4 K$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Λ_{exp} ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Λ_{cal} ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Lambda_{\text{ML}(\text{SCN})}$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0.100	0.4935	2.228	1.285	57.95	58.01	59.53
0.200	0.9772	2.206	1.240	56.47	56.66	59.55
0.300	1.452	2.185	1.205	55.42	55.50	59.58
0.400	1.917	2.164	1.175	54.56	54.56	59.60
0.500	2.373	2.143	1.150	53.91	53.83	59.62
0.600	2.821	2.123	1.128	53.39	53.28	59.65
0.700	3.260	2.103	1.107	52.89	52.88	59.67
0.800	3.690	2.083	1.090	52.56	52.58	59.69
0.900	4.115	2.064	1.075	52.32	52.35	59.71
1.000	4.531	2.046	1.063	52.21	52.18	59.74

对电导滴定数据进行计算机拟合, 求得了各种温度下的冠醚配合物稳定常数值, 见表 2。

表 2 DMF 中各种甲基冠醚配合物的稳定常数 lgK

Table 2 Stability Constants of Coordination Compounds of Methylcrowns in DMF

	-10.00℃		-5.00℃		0.00℃		5.00℃		10.00℃	
	K	Na	K	Na	K	Na	K	Na	K	Na
BCl-18C6	4.30	3.82	3.67	3.54	3.52	3.22	3.31	2.99	2.86	2.60
BC2-18C6	3.87	3.68	3.54	3.34	3.18	3.04	2.88	2.76	2.64	2.37
BC3-18C6	3.68	3.39	3.28	3.06	3.05	2.86	2.68	2.54	2.16	2.29

在不大的温度范围内可认为 ΔH 不随温度而改变, 用表 2 的数据以 $\lg K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(图 2),

按公式 (11) 可由图上的直线斜率求出配位反应的 ΔH 。由 $\lg K$ 和 ΔH 可求出 ΔS , 见表 3。

$$\lg K = \frac{-\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad (11)$$

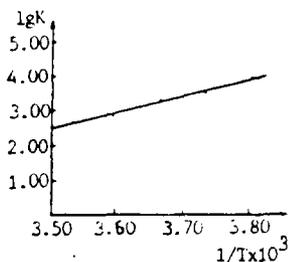


图 2 KSCN 配合物稳定常数对 $1/T$ 图

Fig.2 Figure of stability constants of KSCN

complex vs. $\frac{1}{T}$

甲基冠醚和碱金属形成的配合物的稳定性受金属离子体积与配体腔径匹配情况的影响, 钾离子和甲基冠醚的腔径匹配较好, 故配合物稳定性较高。此外, 配合物稳定性还随醚环上甲基数的增加而降低, 故对同一配体而言, 钾配合物稳定性大于钠配合物。而对同一金属离子而言, 配合物稳定性顺序为 BCl-18C6 > BC2-18C6 > BC3-18C6, 这和甲醇中的顺序^(5,6,7)一致。由于配位反应为放热反应, 故配合物稳定性随反应温度的降低而增加, 在 DMF

中配合物焓变化比 70% 甲醇中的稳定性大 2-3 倍, 这是由于 DMF 的介电常数比 70% 甲醇小的多的缘故。

表 3 DMF 中各种甲基冠醚配位反应的 ΔH 和 ΔS

Table 3 ΔH and ΔS of Coordination Reaction of Methylcrowns in DMF

	BC1-18C6		BC2-18C6		BC3-18C6	
	$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
KSCN	-91.26	-266.08	-86.16	-253.55	-85.20	-254.45
NaSCN	-85.68	-251.51	-85.20	-253.73	-77.54	-229.94

参 考 文 献

- [1] Hei Oka Doufu; *Crown Compounds—Their Characteristics and Applications*, Kou Dan Shiya, Japan, 1978.
- [2] Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsson, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Sen, D., *Chem Rev.*, **85**, 271(1985).
- [3] 罗勤慧、冯旭东、李重德、沈孟长, 化学学报, **46**, 577(1988).
- [4] 沈孟长、罗勤慧、诸葛卸梅、戴安邦, 科学通报, **29**, 404(1984).
- [5] 罗勤慧、沈孟长、诸葛卸梅、戴安邦、陆国元、胡宏纹, 化学学报, **41**, 877(1983).
- [6] 沈孟长、罗勤慧、王志林、陆国元、胡宏纹, 高等学校化学学报, **6**, 285(1985).
- [7] 罗勤慧、沈孟长、王志林、陆国元、胡宏纹、戴安邦, 化学学报, **42**, 861(1984).

STUDIES ON CROWN COMPOUNDS

XII. COORDINATION REACTION OF METHYL-CROWNS WITH Na^+ AND K^+ IN DMF BY CONDUCTOMETRIC TITRATION

Wang Zhilin Lu Guoyuan Luo Qinhui

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

The stability constants of coordination compounds and enthalpies of coordination reaction of 2,3-benzo-11-methyl-18-crown-6(BC1-18C6), 2,3-benzo-8,11-dimethyl-18-crown-6(BC2-18C6) and 2,3-benzo-8,11,15-trimethyl-18-crown-6(BC3-18C6) with Na^+ and K^+ in DMF were determined by microconductometric titration and computer fitting. The results obtained were discussed.

Keywords: methylcrown alkaline metal ion stability constant enthalpy