

冠醚配合物的研究

XV. 若干席夫碱及仲胺型双冠醚和碱金属离子的配位反应

耿金龙[△] 王志林* 曹建国 巫士华 朱春生 罗勤慧

(南京大学化学系, 南京 210093)

本文运用微量电导滴定及计算机拟合技术, 研究了若干席夫碱及仲胺型双冠醚和碱金属离子的配位反应, 测定了配合物的组成及稳定常数, 并对实验结果进行了讨论。

关键词: 双冠醚 碱金属离子 电导滴定 稳定常数

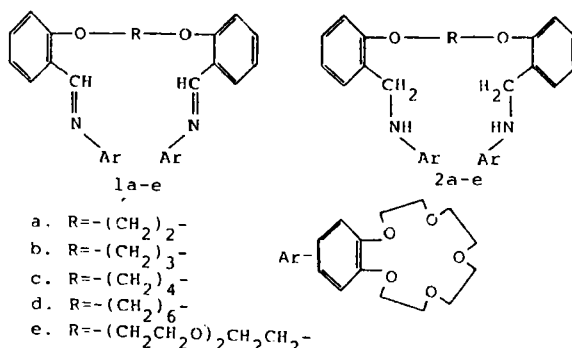
大环冠醚能选择性地和碱金属离子配位并能运载其进行跨膜传输^[1], 因而冠醚的溶液化学日益引起人们的重视^[2]。双冠醚分子中有两个冠醚结构单元, 二者通过脂链或芳杂环桥联^[3], 它们和金属离子配位的能力及选择性均优于结构相近的单冠醚^[4]。对若干单冠醚和碱金属、碱土金属离子的配位反应热力学及动力学我们作过系列报道, 为了进一步考察配体分子结构对其配位能力的影响, 我们曾合成了若干席夫碱及仲胺型双冠醚^[5], 在此基础上, 本文运用微量电导滴定技术研究了双冠醚在 DMF 中和碱金属离子的配位反应, 测定了配合物的稳定常数, 对所得结果进行了讨论。

实 验

一. 试剂 NaCl、KCl、RbCl、CsCl 均为 AR., 使用前经去离子水重结晶二次, 真空干燥 24h, 配制浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液。双冠醚为自己合成^[5], 元素分析及图谱分析符合, 其结构见图 1。配制浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液。DMF 为 AR., 5A 分子筛浸泡过夜, 经减压蒸馏而得, 其电导率小于 $3.6 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 1 双冠醚结构

Fig.1 Structure of bis-crown ethers



收稿日期: 1994-10-14.

[△] 第一作者: 耿金龙, 男, 32 岁, 现为南京农业大学讲师, 研究方向为大环配合物的溶液化学及农业化学..

* 通讯联系人。

二. 仪器 电导电极用铂黑电极, 封于反应池中, 电导池常数为 0.985 ± 0.002 , 电导仪自制, 精度为 $\pm 0.2\%$. 反应池及滴定液的盘管置于恒温水浴中, 恒温水浴的控温精度为 $\pm 0.001^\circ\text{C}$. 微量滴定器用美国 Hamilton 公司制造的 Microlab 程序控制微量滴定器.

三. 实验方法 将碱金属氯化物的 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, 记下每次滴定后溶液的电导率值, 直至溶液中冠醚总浓度为金属离子总浓度两倍以上. 由测得的溶液电导率计算摩尔电导时, 对溶液体积的温度效应和溶剂的电导率进行了校正, 由溶液的表观电导率 κ 可计算表观摩尔电导 Λ

$$\Lambda = 1000\kappa / C_M \quad (1)$$

其中 C_M 代表金属离子总浓度, 若双冠醚 L 和金属离子 M 在 DMF 中生成 1:1 型配合物, 即 $M+L \rightleftharpoons ML$, 设配合物离解度为 α , 则其表观稳定常数 K 可表示为:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = (1 - \alpha) / \alpha[L] \quad (2)$$

式中 $[ML]$ 、 $[M]$ 、 $[L]$ 分别代表冠醚配合物、金属离子和冠醚的平衡浓度. 由 C_M 、 C_L 及 K 可求 α .

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

$$\Lambda_{\text{计算}} = \alpha\Lambda_{MCl} + (1 - \alpha)\Lambda_{MLCl} \quad (3)$$

考虑到离子间的相互干扰, 由 Onsager 公式求得 Λ_{MCl} .

$$\Lambda_{MCl} = \Lambda_0 - \left[\frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} + \frac{82.5}{(DT)^{1/2}\eta} \right] \cdot \sqrt{C} \quad (4)$$

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, Λ_0 为 MCl 的极限摩尔电导. 由于滴定过程中金属离子总浓度 C_M 改变很小, 可认为离子强度基本恒定 (μ 从 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变至 $2.05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 因此配合物的摩尔电导是常数.

对 n 个滴定数据求误差平方和 u :

$$u = \sum_{i=1}^n (\Lambda_{\text{exp.}} - \Lambda_{\text{calc.}})^2 \quad (5)$$

用最小二乘法可求得最佳的 K 和 Λ_{MLCl} 使 u 值最小.

结 果 和 讨 论

现以双冠醚 2c 滴定 KCl 为例, 将电导滴定数据进行计算机拟合得 $\lg K = 3.449$ ($\lg u = -1.178$), 部分数据列于表 1. 以 Λ_{exp} 对 C_L / C_M 作图得图 2. 从图可知, 溶液的表观摩尔电导随冠醚浓度增加而降低, 其他双冠醚的滴定曲线和图 2 类似.

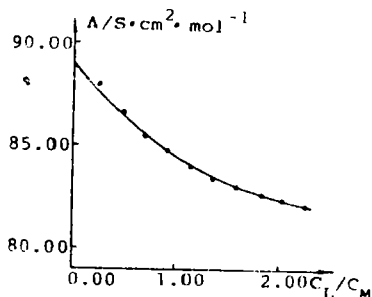


图2 双冠醚2c滴定KCl的曲线

Fig.2 Curve of KCl titrated by 2c in DMF

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

2c: $4.889 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25.00 $^\circ\text{C}$

表 1 2c 滴定 KCl 的实验数据及拟合结果

Table 1 Experimental Data and Fitting Results of KCl Titrated by 2c(lgK=3.449)

KCl: $2.250 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 10.00ml; 2c: $4.889 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25.00℃; solvent: DMF

2c V(ml)	$10^3 C_L$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$10^3 C_M$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$10^4 \kappa$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Λ_{exp} ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Lambda_{\text{calc.}}$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0.100	0.4840	2.228	1.965	87.95	88.03
0.200	0.9586	2.206	1.913	86.47	86.65
0.300	1.424	2.185	1.872	85.42	85.49
0.400	1.880	2.164	1.836	84.56	84.56
0.500	2.328	2.143	1.804	83.91	83.82
0.600	2.767	2.123	1.776	83.39	83.28
0.700	3.198	2.103	1.749	82.89	82.88
0.800	3.621	2.083	1.725	82.56	82.58
0.900	4.037	2.064	1.705	82.32	82.35
1.000	4.445	2.046	1.668	82.21	82.20

对电导滴定数据进行计算机拟合, 得到了冠醚配合物的稳定常数值, 见表 2.

表 2 DMF 中各种双冠醚配合物的稳定常数值(lgK)

Table 2 Stability Constants of Coordination Compounds of Bis-Crown Ethers in DMF

	Na	K	Rb	Cs
1a	a	3.13 ± 0.05	2.98 ± 0.07	2.60 ± 0.05
1b	2.65 ± 0.07	3.24 ± 0.07	3.15 ± 0.05	2.72 ± 0.02
1c	2.90 ± 0.05	3.45 ± 0.10	3.28 ± 0.04	2.98 ± 0.12
1d	2.82 ± 0.03	3.76 ± 0.08	3.56 ± 0.01	3.04 ± 0.04
1e	2.71 ± 0.07	3.54 ± 0.03	3.35 ± 0.06	2.87 ± 0.07
2a	a	3.17 ± 0.04	3.06 ± 0.10	2.72 ± 0.03
2b	2.76 ± 0.05	3.29 ± 0.07	3.27 ± 0.05	2.86 ± 0.05
2c	3.05 ± 0.04	3.50 ± 0.09	3.48 ± 0.04	3.06 ± 0.11
2d	2.89 ± 0.02	3.66 ± 0.03	3.58 ± 0.03	3.18 ± 0.05
2e	2.75 ± 0.04	3.60 ± 0.02	3.42 ± 0.06	3.07 ± 0.07

a. 按 1 : 1 组成求得 lgK.

由表可见, 除 1a 和 2a 外, 十种双冠醚和碱金属离子均形成 1 : 1 (摩尔比) 的分子内夹心型配合物, 配合物的稳定常数和冠醚大小与金属离子的匹配程度及桥联碳链的长短有关. 席夫碱和仲胺型两类冠醚与 K^+ 形成的配合物最稳定. 这是由于直径较苯并-15-冠-5 稍大一点的 K^+ 易与两个冠醚单元形成稳定的夹心配合物, 较大的 Rb^+ 和 Cs^+ 则稍差一些, Na^+ 易和 12-冠-4 生成稳定的夹心配合物, 因而同一冠醚和不同金属离子形成配合物的稳定性一般为 $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$. 不同冠醚和同一金属离子形成的配合物, 其稳定常数随桥联 $(\text{CH}_2)_n$ 中 C 原子数的增加而加大, $n=6$ 时 (Na^+ 除外), $\lg K$ 最大, 但变化不如 $\text{Ar}-(\text{CH}_2)_n-\text{Ar}$ 系列明显, 而和 $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{CH}-\text{Ar}$ 系列相似^[6]. 这是因为连结两个冠醚单元的桥端 $\text{C}=\text{N}$ 双键及苯基的存在, 增加了桥链的刚性, 因而桥联碳链的增长不能明显改变配合物的稳定性. Na^+ 较小, 所以 $n=4$ 时 $\lg K$ 最大. 1a 和 2a 的碳链短, 和半径较小的 Na^+ 不能形成 1 : 1 的夹心配合物而生成 1 : 2 的配合物, 这与它们在 THF 中的情况相同^[5]. 仲胺型双冠

醚与金属离子生成的配合物稳定性较相应的席夫碱配合物大,这是由于其分子的柔性及醚环上电荷密度稍有增加。但对 K^+ 而言, 1d 和 2d 正好相反,这可能是由于 1d 的刚性使两个冠醚单元处于最有利的相对位置而和大小匹配的 K^+ 形成稳定的配合物。

参 考 文 献

- [1] Hci Oka Doufu, Crown Compounds—Their Characteristics and Applications, Kou Dan Shiya, Japan, 1978.
- [2] Izatt, R. M., Krystyna, Pawlak, Bradshaw, J. S., Brucning, R. L., *Chem. Rev.*, **91**, 1721(1991).
- [3] Kimura, K., Macda, T., Tamura, H., Shono, T., *J. Electroanal. Chem.*, **95**(1), 91(1979).
- [4] Sakamoto, H., Kimura, K., Koseki, Y., Matsuo, M., Shono, T., *J. Org. Chem.*, **51**, 4974(1986).
- [5] 张 正、朱春生、曹建国、王志林, 高等学校化学学报, **11**(6), 595(1990).
- [6] Liu Yu, Tong Linhui, Huang Shu, Tian Baozhi et al, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2666(1990).

STUDIES ON CROWN ETHERS COMPOUNDS

X V. COORDINATION REACTION OF BIS-CROWN ETHERS

WITH ALKALINE METAL IONS IN DMF

Geng Jinlong Wang Zhilin Cao Jianguo Wu Shihua Zhu Chunsheng Luo Qinhui

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The reaction of schiff base type and secondary amine type bis-crown ethers compounds with alkaline metal ions were determined by microconductometric titration and computer fitting. The stability constants of coordination compounds were obtained. The results shown that the bis-crown ethers formed 1 : 1 complexes with metal ions in DMF and the stability of complexes are relative to the length of carbon chain between two crown units in bis-crown ether moleculars.

Keywords: bis-crown ether alkaline metal ion conductometric titration
 stability constant