

研究快报

冠醚配合物的热力学性质的研究(I)

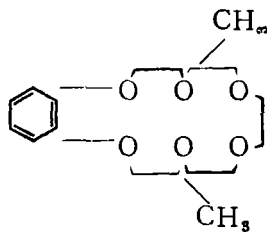
——若干金属离子与18-冠-6及其甲基衍生物的
配位反应的量热滴定研究*

沈孟长 罗勤慧 诸葛卸梅 戴安邦 陆国元 胡宏纹

(南京大学化学系)

量热滴定法是研究冠醚的溶液配位化学的重要方法,一次滴定可同时求出稳定常数 K 和反应焓 ΔH , 而且是测定后者唯一直接而准确的方法, Izatt^[1-3] 等作了大量的研究。但因量热滴定需要精细的操作, 且计算复杂, 故应用此法的实验室不多。在我国, 用量热滴定法于溶液配位化学的研究似未见报道。

实验所用2,3-苯并-8,15-二甲基-18-冠-6(BC2-18C6) 为我们自己设计并合成的新化合物, 其结构式为:



元素分析合格, 并由红外光谱、核磁共振谱、质谱、紫外光谱证明了结构式。

其余试剂用去离子水(电导率小于 $9.6 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 经三次重结晶后配制。

滴定量热计系自制。滴定管用注射针筒制成, 用步进马达通过千分卡推动, 滴定管的体积用称量蒸馏水的方法校准, 精密度为 $\pm 0.002 \text{ml}$, 被滴定液为 100ml , 滴定液为 $2-4 \text{ml}$ 。用热敏电阻为传感器, 通过电桥放大器与数字电压表测量温度, 最小可测温度为 $5 \times 10^{-5} ^\circ\text{C}$, 对应于 $\pm 0.006 \text{cal}$, 每次滴定需时 5—10 分钟。

仪器的可靠性用已知的反应热检验。用量热计测出的 THAM 与 HCl 的中和热为 11.27 kcal/mol , 与文献值 11.32 kcal/mol ^[4] 基本一致, KCl 与 18-冠-6 的配位反应热的四次测定的平均值为 -6.23 kcal/mol , 也与文献值 -6.21 kcal/mol ^[1] 基本符合。证明自制量热计及实验方法是可靠的。

用 0.2533M BaCl_2 滴定 0.004960M BC2-18C6 水溶液的量热滴定曲线见图 1, 部分滴定数据见表 1。

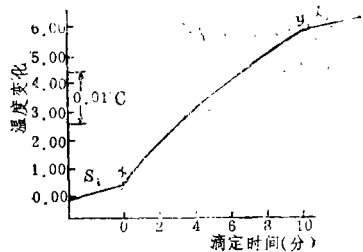
本文于1982年5月18日收到。

* 本文为诸葛卸梅研究生论文的一部分。

表1 BC2-18C6与BaCl₂量热滴定数据(25°C, 水)

编 号	电压值(mV)	编 号	电压值(mV)	编 号	电压值(mV)
1	0.00	11	2.15	21	4.88
2	0.07	12	2.47	22	5.08
3	0.19	13	2.74	23	5.32
4	0.22	14	3.01	24	5.53
5	0.33	15	3.30	25	5.74
6	0.40	16	3.62	26	5.93
7	0.75	17	3.85	27	6.06
8	1.12	18	4.07	28	6.14
9	1.45	19	4.38	29	6.25
10	1.81	20	4.58	30	6.35

注: 每个数字间隔为0.5分。

图1 BaCl₂滴定BC2-18C6的量热滴定曲线

滴定开始前(x 点左方)与滴定停止后(y 点右方)均为直线,其升温系由于搅拌、热敏电阻发热和反应体系与环境的热交换的代数和引起的,其斜率分别为 S_x 与 S_y , x 与 y 之间的曲线为滴定过程中的温度变化,由每点的升温和相应的体系热容可算出滴定过程中每点的热量 Q_P ,再求出配位反应的净热量 $Q_{O,P}$ (下标 P 表示任一滴定点)。

$$Q_{O,P} = Q_P - Q_{HL,P} - Q_{TO,P} - Q_{D,P} \quad (1)$$

式(1)中 $Q_{HL,P}$ 为由 X 点到 P 点非化学能产生的热量,由滴定曲线的 S_x 、 S_y 及体系温度与环境温度决定, $Q_{TO,P}$ 为滴定液与被滴定液的温差引起的热量, $Q_{D,P}$ 为滴定液的稀释热,由文献查得[5],被滴定液的稀释热很小,可略而不计。

从滴定开始到任一点 p ,配位反应的热量为 $\Delta H \cdot \Delta n_p$, ΔH 为反应焓, Δn_p 为从滴定开始到 p 点生成 ML^{z+} 的摩尔数,已知 M^{z+} 和 L 的总浓度,假设冠醚配合物的稳定常数 K 值,可算出每一 p 点的 Δn_p 。

对 m 个滴定点数据,对应于假设的 K 值的误差平方和为:

$$U(K, \Delta H) = \sum_{P=1}^m (Q_{O,P} - \Delta H \cdot \Delta n_p)^2 \quad (2)$$

按最小二乘法原理,可得最佳 ΔH 为:

$$\Delta H = \frac{\sum_{P=1}^m Q_{O,P} \cdot \Delta n_p}{\sum_{P=1}^m (\Delta n_p)^2} \quad (3)$$

不断改变 K 值,直到求得使 U 最小的一组 K 、 ΔH 值为止,用自编程序在EC-1022B电子计算机上完成。各热量项打印结果见表2。

同时还分别作了KCl、NaCl、RbCl、CsCl、NH₄Cl、SrCl₂与BC2-18C6的量热滴定,

表2 BC2-18C6-5BaCl₂量热滴定各热量项(cal.)

时 间(分)	Q_D	Q_{HL}	Q_{TO}	Q_O (实验)	时 间(分)	Q_D	Q_{HL}	Q_{TO}	Q_O (实验)
1.00	-0.039	-0.128	-0.001	-0.260	6.00	-0.208	-0.744	-0.006	-1.223
2.00	-0.072	-0.254	-0.002	-0.512	7.00	-0.241	-0.863	-0.007	-1.415
3.00	-0.110	-0.379	-0.003	-0.745	8.00	-0.270	-0.981	-0.008	-1.576
4.00	-0.144	-0.502	-0.004	-0.914	9.00	-0.299	-1.098	-0.009	-1.710
5.00	-0.176	-0.624	-0.005	-1.130	10.00	-0.328	-1.213	-0.010	-1.817

滴定曲线几乎为直线, 无法进行计算, 例如 NaCl 与 BC2-18C6 的量热滴定曲线见图 2.

这是因为 BC2-18C6 的水溶性很小, 只能配成 0.005M 的溶液, 而反应焓又很小, 因此在滴定中产生的热量很小, 难以计算. 对 BC2-18C6 和 Ba^{2+} 的配合物, 当 $\lg K = 2.50$ 时, 其误差平方和 U 最小, $U_{\min} < 0.005$, 对实验数据能达到这样精确的拟合, 就同时证明了生成 1:1 配合物 ML^{2+} 的假定是正确的. 其计算结果与相应的 18C6 的配合物^[1]比较列于表 3.

从表 3 中可见, 当 18-冠-6 的醚环上引入苯环和两个甲基后与 Ba^{2+} 的配位能力减小, 这可能是苯环减低了醚氧碱度而甲基又不是处在冠醚环的平面上, 因而引入取代基后, 产生空间位阻, 因此与 Ba^{2+} 形成的配合物的稳定性下降. 至于本文研究的其它金属离子在水溶液中与 18-冠-6 的稳定性已经较差, 当引入甲基和苯环后其稳定性进一步下降, 故未能从量热滴定得到定量结果.

实验中得到了丁益、屠庆云同志的帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Izatt, R. M., Terry, R. E., Haymore, B. L., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7602 (1976).
- [2] Izatt, R. M., Terry, R. E., Nelson, D. P., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7627 (1976).
- [3] Lamb, J. D., Izatt, R. M., Swain, C. S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 475 (1980).
- [4] Hansen, L. D., and Lewis, E. A., *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 35, (1971).
- [5] Harned, H. S., and Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, New York, 1975; Parker, V. B., *Thermal Properties of Aqueous Uni-Uni-Valent Electrolytes*, Nat. Bur. Stand., 1965.

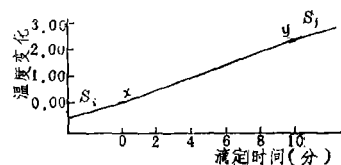


图 2 NaCl 滴定 BC2-18C6 的量热滴定曲线

表 3 冠醚与 BaCl_2 配位反应热力学函数 (25°C, 水)

冠 醚	$\lg K$	ΔH kcal/mol	ΔS cal/deg. mol
bc2-18c6	2.50	-6.92	-11.8
18C6	3.87	-7.58	-7.9

A STUDY ON COORDINATION REACTIONS OF METHYL DERIVATIVES OF 18-CROWN-6 WITH SOME METAL IONS BY THERMOMETRIC TITRATION

Shen Mengchang, Luo Qinhui, Zhuge Xiemei, Tai An-pang
Lu Guoyuan and Hu Hongwen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

Thermodynamic functions of the coordination reactions of newly synthesized 2,3-benzo-8,15-dimethyl-18-crown-6 with several alkali and alkaline earth chlorides in aqueous solution were studied by calorimetric titration. The results show that only barium-ion coordinated with the crown, while the other alkaline earth and alkali metal ions did not coordinate to any detectable degree because they do not have enough activity toward the crown due to its limited solubility in solution (0.005M) and very small enthalpy of reaction.