

# 冠醚配位作用的热力学性质

## ——水液中1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷与若干钾盐配位作用的负离子效应

刘育 胡靖

(中国科学院兰州化学物理研究所)

本文用量热滴定法测定了1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷(以下称18-冠-6)与KCl, KBr, KI, KClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KBrO<sub>3</sub>及K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>共八种钾盐在水溶液中, 25°C时的配位作用, 直接计算了配合物稳定常数及配位反应热。实验结果表明, 18-冠-6与KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>形成的配位化合物, 其稳定常数最高。讨论了阴离子对配位稳定性的影响。

量热滴定法(也称焓滴法)<sup>[1]</sup>是研究冠醚配位反应热力学性质的主要手段之一, 且是测定反应焓变唯一直接而准确的方法。近几年来国内已开始了这方面的研究工作<sup>[2,3]</sup>。我们曾用瑞典LKB-8721-2型滴定量热计, 采用增量滴定的方法, 研究了甲醇-水溶液中几种双冠醚与KCl的配位反应<sup>[4]</sup>, 以及几种新冠醚(四氧杂、五氧杂和六氧杂冠醚)与碱金属阳离子的配位作用<sup>[5]</sup>。虽效果良好, 但其操作复杂, 且实验过程耗时较长。为此, 我们将该仪器同计算机联机, 由增量滴定法改为连续滴定法, 使手动滴定变为自动滴定, 带微型打印机的TP-801单板机用于数据的采集及控制。实验同时, 直接得到配位反应热的数值。经多次实验证明, 数据可靠, 结果良好。在此基础上, 我们用量热滴定法测定了18-冠-6与若干钾盐在水溶液中, 25°C时的配位反应热及稳定常数。

### 实验部份

**试剂:** KCl, KBr, KI, KClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KBrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>均为A.R.级, 以上试剂均用去离子水(电导率为 $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )重结晶, 再在120°C以下干燥12小时以上, 配成 $0.15 \sim 0.25 \text{ mol L}^{-1}$ 的水溶液。三羟甲基氨基甲烷(TRIS, 生化试剂, 成都化学试剂厂产品)用甲醇-去离子水溶液三次重结晶纯化<sup>[6]</sup>。18-冠-6系西德Merck-Schuchardt公司产品, 未经纯化, 直接使用, 用称量法配成 $0.005 \sim 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 的水溶液。

**仪器:** 量热滴定计系瑞典LKB-8721-2型。它包括电器部份(电子检流计, 精密惠斯登电桥, 精密直流电位差计, 电子计时及电源)和量热部份(两个恒温槽——二级恒温槽利用一级恒温水作为冷却水; 量热计——以热敏电阻作为感温元件, 马达驱动的滴定管和搅拌器)。其基本原理是经典的<sup>[7]</sup>。量热计的最小可测温度变化为 $8 \times 10^{-5} \text{ °C}$ (仪器性能指标),

对应于0.033焦耳。

在该仪器的基础上,我们联上计算机使滴定过程及数据的采集自动化。将原来的多次滴定改为一次连续滴定,手动滴定改为由电子计算机控制的自动滴定。并将仪器的精密惠斯登电桥的电阻固定于某个常量(25℃时电阻为20.56kΩ),从桥路放大器输出端引出模拟量信号,用DS-519型高精度数字电压表(北京无线电三厂制造)进行测量,用带微型打印机的TP-801单板机(北京工业大学电子厂制造)进行数据的采集及控制。这样,在实验的同时,即可得到由微机打印出的配位反应热<sup>[8]</sup>。

量热计的输出信号用Beckmann温度计(美国Beckmann公司产品)校正。根据电压与温度的关系式:

$$E = a + bT \quad (1)$$

采用线性回归法得到常数 $b = 7871.5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ (电子检流计灵敏度在1mV挡)。式(1)中, $E$ 为数字电压表读数(mV), $T$ 为Beckmann温度计读数(℃)。

量热计同计算机联机后,进行检定试验。25℃时多次测定三羟甲基氨基甲烷在水溶液中与盐酸的质子离子化热,计算出 $\Delta H = -47.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。与文献值 $\Delta H = -47.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ 符合<sup>[9]</sup>。还测定了18-冠-6与KCl在水溶液中,25℃时的配位作用焓变( $\Delta H$ )为 $-26.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,也与文献报导的结果 $-25.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ 基本符合<sup>[10]</sup>。因此仪器的联机实验及实验方法是可靠的。

## 结果与讨论

用 $0.20 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{KNO}_3$ 滴定 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 的18-冠-6水溶液,以温度(用电压mV表示)

对 $\text{KNO}_3$ 量(用滴定时间表示,滴定速率为 $0.4348 \text{ mL min}^{-1}$ )作图,得量热滴定曲线(图1)。滴定过程数据从略。

图1表明,滴定前(x以前)及滴定后(y以后)的温升曲线均为直线,其斜率分别为 $s_1 = 3.343 \text{ mV}/\text{min}^{-1}$ ,  $s_2 = 2.743 \text{ mV}/\text{min}^{-1}$ ,这是由于搅拌热,反应容器与环境的交换热及测量元件工作时产生的热量之代数和所引起的。滴定过程中,对应于曲线点x到点y之间的任何一个数据点p,其配位反应净反应热 $Q_{c,p}$ 均可由下式<sup>[11]</sup>求出:

$$Q_{c,p} = Q_p - Q_{HL,p} - Q_{TC,p} - Q_{D,p} \quad (2)$$

式(2)中, $Q_p$ ——总表观热, $Q_{HL,p}$ ——非化学能产生的热量(由热耗速率所决定), $Q_{TC,p}$ ——滴定液与被滴定液的温差引入的热量; $Q_{D,p}$ ——滴定液的稀释热,由单独实验测定。 $\text{KNO}_3$ 滴定18-冠-

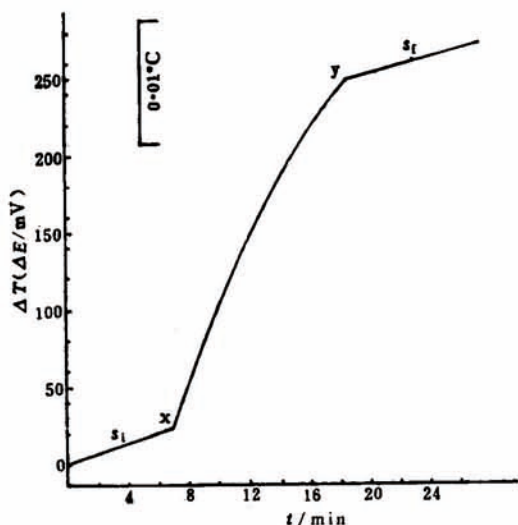


图1  $0.20 \text{ mol L}^{-1} \text{KNO}_3$ 与 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  18-冠-6的量热滴定曲线

Fig.1 A plot of calorimetric titration of  $0.20 \text{ mol L}^{-1} \text{KNO}_3$  with  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  18-crown-6 (25°C, in water solution)



6的各项热量的部份数据列于表1。

表1 KNO<sub>3</sub> 与 18-冠-6 量热滴定各项热量项  
Table 1 Titration calorimetric data and heat corrections for titration  
of 0.20M KNO<sub>3</sub> with 0.01 mol L<sup>-1</sup> 18-crown-6

t/min	-Q <sub>P</sub> /J	-Q <sub>D</sub> /J	-Q <sub>HL</sub> /J	-Q <sub>TC</sub> /J	-Q <sub>C</sub> (实验)/J
1.00	1.105	0.052	0.152	0.007	0.894
2.00	2.349	0.110	0.304	0.013	1.922
3.00	3.520	0.188	0.455	0.020	2.587
4.00	4.598	0.235	0.607	0.026	3.730
5.00	5.607	0.316	0.759	0.033	4.499
6.00	6.552	0.436	0.898	0.039	5.179
7.00	7.464	0.497	1.062	0.046	5.859
8.00	8.305	0.598	1.214	0.053	6.440
9.00	9.100	0.681	1.355	0.059	6.994
10.00	9.849	0.814	1.518	0.065	7.451
11.00	10.540	0.905	1.669	0.072	7.894

实验中，我们假定冠醚与钾离子形成了 1:1 的配合物：



$K_{ML}$  为稳定常数，配位作用产生的净热与  $\Delta H$  有如下关系<sup>[1]</sup>：

$$Q_{c,p} = \Delta H \times \Delta n_p \quad (4)$$

$\Delta n_p$  为任意点  $p$  配位化合物的数量（单位为摩尔），它依赖于平衡常数  $K$ ， $\Delta H$  为反应焓变。在实验条件下，为使它们同时适合配位作用的  $Q_{c,p}$  值，采用最小二乘法拟合<sup>[5]</sup>：

$$U(K, \Delta H) = \sum_{p=1}^n (Q_{c,p} - \Delta H \times \Delta n_p)^2 \quad (5)$$

在 CROMECO M-5 计算机上，改变设定的  $K$  值，求出一组  $K$ ， $\Delta H$ ，使得  $U$  值最小。现以 KNO<sub>3</sub> 滴定 18-冠-6 为例，将电子计算机打印的部份数据列于表 2。其余七种钾盐拟合结果均为  $U < 0.004$ ，数据从略。

表 2 中的结果给出了  $K$  和  $\Delta H$  的最佳值，也就同时证明了生成 ML 型配合物的假定是正确的。现将实验中得到的，八种钾盐冠醚配合物的热力学数据列于表 3。

就 18-冠-6 与 K<sup>+</sup> 的配位作用而言，冠醚腔与碱金属离子直径是相匹配的<sup>[10]</sup>，而从表 3 中的热力学数据可以看出，由于阴离子的不同，其配位作用发生了显著的变化。八种钾盐冠醚配合物的稳定性顺序为：S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>。阴离子对 K<sup>+</sup> 与冠醚的配位作用的影响估计主要来自以下几个方面：（一）阴离子的存在会对配位体中的冠醚构象产生大的影响<sup>[11,12]</sup>，从而使配位作用的熵值  $\Delta S$  及焓值  $\Delta H$  发生大的变化；（二）阴离子，K<sup>+</sup> 的键合力的强弱对 K<sup>+</sup> 与冠醚的离子间的偶极键的强弱有影响，Poonia<sup>[18]</sup> 曾指出阴离子亲核性越大，则中性冠醚络合剂对阳离子的络合作用越弱；（三）阴离子本身的水合作用同样也会影响 K<sup>+</sup> 对冠醚的配位作用。

表2 KNO<sub>3</sub> 与 18-冠-6 配位反应的 logK 和 ΔH 的计算 (25°C, 水)

Table 2 Calculation of log K and ΔH from titration calorimetric data for coordination of KNO<sub>3</sub> with 18-crown-6(25°C, in aqueous solution)

log K	-ΔH/kJ mol <sup>-1</sup>	U	-log U
1.60	40.32594	0.016098	1.79323
1.70	34.92531	0.011112	1.75390
1.80	30.56170	0.0072579	2.13919
1.90	27.02094	0.0045129	2.34554
2.00	24.13762	0.0027551	2.55986
2.10	21.77914	0.0017899	2.74717
2.20	19.84157	0.0013912	2.85661
2.21	19.66769	0.00137381	2.86202
2.22	19.49702	0.00135972	2.86656
2.23	19.32966	0.00134858	2.87015
2.24	19.16344	0.00134045	2.87277
2.25	19.00131	0.00133485	2.87458
2.26	18.84620	0.00134178	2.87234
2.30	18.24291	0.0013480	2.87031
2.50	15.81611	0.0016245	2.78928
2.60	14.89571	0.0017753	2.75073

表3 18-冠-6 与八种钾盐配位作用的热力学数据\* (25°C, 水)

Table 3 Thermodynamic data for complexation of 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadecane with eight potassium salts in aqueous solution (25°C)

钾盐 Potassium Salt	log K	-ΔH/kJ mol <sup>-1</sup>	-ΔG/kJ mol <sup>-1</sup>	-ΔS/J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
KClO <sub>4</sub>	1.89±0.04	29.89±1.19	10.79	64.06
KBrO <sub>3</sub>	1.83±0.05	30.83±0.67	10.44	68.39
KCl	1.97±0.05	26.02±0.29	11.24	49.57
KBr	1.98±0.08	19.64±0.48	11.30	27.97
KI	1.94±0.05	23.72±2.03	11.07	42.43
KNO <sub>3</sub>	2.23±0.01	19.03±0.03	12.78	20.76
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.00±0.02	26.53±0.59	11.41	50.71
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2.27±0.03	16.15±0.63	12.96	10.70

### 参 考 文 献

- [1] a) Christensen, J.J.et al., *Thermochim. Acta*, 3, 203 (1972)  
 b) Eatough, D.J.et al., *ibid.*, 3, 219 (1972)  
 c) Eatough, D.J.et al., *ibid.*, 3, 233 (1972)
- [2] 孟沈长、罗勤健、诸葛知梅、戴安邦等, 高等学校化学学报, 4, 135 (1983)

\* 以上热力学数据均为三次实验以上的平均值  
 Data in table 3 are average values of three runs,



- [3] 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)
- [4] 刘育、王义康、郭志全、杨世琰、金道森, 化学学报, 44, 22 (1986)
- [5] 刘育、王义康、郭志全、杨世琰、金道森, 化学通报, (5), 17 (1985)
- [6] Fossum, J.H. et al., *Anal. Chem.*, 23(3), 491 (1951)
- [7] a) Wadso, I., *Science Tools*, 13 (3), 33 (1966)  
 b) Instruction Manual of Titration Calorimeter, 8700-2, LKB-Produkter AB, 5-161 25 Bromma Sweden.
- [8] 施建平、刘育、孙来成, 全国第四次微机应用交流会论文集, 1985.
- [9] Hanson, L.D. et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 35 (1971)
- [10] Izatt, R.M., Terry, R.E., Haymore, B.L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7620 (1976)
- [11] Yamabe, T. et al., *Tetrahedron*, 35 (9), 1065 (1979)
- [12] Hu J., Liu Y., Tong L.H., "Study on Circular Dichroism of Complexes of Achiral Crown Ethers With  $MNO_3$  and  $MCIO_4$ " Submitted to "International Conference on Circular Dichroism", Sofia, 1985.
- [13] Poonia, N.S., "Progress in Macrocyclic Chemistry", Ed. by Izatt, R. M., Christensen, J. J., Vol 1, p. 116, John Wiley and Sons, N. Y., 1979.

## A STUDY ON THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CROWN ETHER COMPLEXATION

### —EFFECT OF ANIONS ON THE COMPLEXATION OF 1,4,7, 10,13,16-HEXAOXACYCLOCTADECAN WITH SOME POTASSIUM SALTS IN AQUEOUS SOLUTION

Liu Yu

Hu Jing

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

#### ABSTRACT

Thermodynamic properties of the complexation of 18-crown-6 with KCl, KBr, KI,  $KClO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $K_2CO_3$  and  $K_2S_2O_8$  in water solution were studied at 25°C by calorimetric titration. The stability constants of coordination compounds and enthalpies of coordination were calculated directly. It was shown that among the calculated values the stability constants of coordination compounds formed by 18-crown-6 with  $KNO_3$  and  $K_2S_2O_8$  were the highest.

The influence of anions on the stability of coordination compounds may be that: (1) The concomitant anions have effect on the ligand conformation, which will cause considerable changes in the entropy of complexation and the enthalpy of complexation; (2) The strength of bonding force of anion- $K^+$  affects the strength of ion-dipole bond of  $K^+$ -ligand; (3) The hydration of anion itself also affects the complexation of  $K^+$  with crown ether.

The sequence of the stability constants of coordination compounds of 18-crown-6 with the 8 potassium salts is  $S_2O_8^{2-} > NO_3^- > CO_3^{2-} > Br^- > Cl^- > I^- > ClO_4^- > BrO_3^-$ . The order of salts in the complexation enthalpy sequence is, however, different.