

核磁共振法测定烷基膦酸-硝酸铀酰体系的 配位体交换反应速度常数 及热力学函数

宁永成 陈 智 谭美英

杨启文 冯玉萍 赵义云

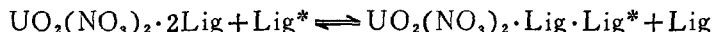
(清华大学化学化工系)

本文是用NMR法测定DMHMP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和DRRP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 两体系的配位体交换反应的速度常数 K_r 及活化络合物的 ΔG^\ddagger 、 ΔH^\ddagger 、 ΔE_a 、 ΔS^\ddagger 等热力学函数。两体系的活化能 E_a 约 6.50—7.88 kcal/mol, 交换反应速度比较高, 而且 $\Delta S^\ddagger < 0$, 与 TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系的 ΔS^\ddagger 相近, 约 -23.6—-28.3 cal/mol·K 左右, 说明该两体系的交换反应均属于缔合机理。而活化自由能 ΔG^\ddagger 则随酸度增加而有所增加, 可能是由于 HNO_3 浓度的增加, HNO_3 被萃取, 与 $\text{P}=\text{O}$ 基团形成氢键的缘故。

一、前 言

1946年 Purcell 和 Bloch 等人同时发现了核磁共振现象。在五十年代与核磁用于有机结构测定的同时发展了动力学核磁共振波谱的整套理论^[1]。用核磁共振法研究化学交换反应, 方法简单, 能算出交换反应速度常数及一整套活化络合物的热力学函数。其中活化能的测定值在微波法和用通常化学反应速度理论求出的值之间^[2], 这也说明用核磁共振研究化学交换反应的可能性。

认为硝酸铀酰络合物和配位体 (Lig) 之间的化学交换反应为:



其中 Lig^* 表示未络合的配位体分子。

一般选配位体的某一 NMR 吸收峰 (通常是配位体中连接氧原子的 $\alpha\text{-CH}_2$ 或 $\alpha\text{-CH}$ 吸收峰) 作监测峰。当化学交换反应处于较高的温度时, 由于交换速度很快, 处于络合态的 Lig 和处于游离态的 Lig 相应的基团只存在一个平均的吸收峰, 当温度足够低时则各自出现相应的吸收峰; 当处于中间温度时, 随着温度由低到高, 吸收峰形状也发生变化, 由两个峰逐渐变成一个峰。从峰形的变化可求出交换反应的速度常数 K_r , 进而由活化络合物反应速度理论和热力学基本公式计算出活化络合物的各热力学函数。

1980年12月12日收到。

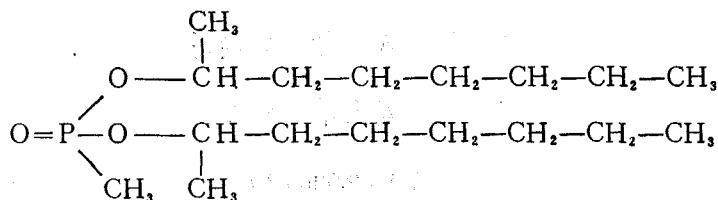
二、实验方法及结果

1. **仪器** 采用日立 R-22 型 NMR 谱仪, $^1\text{H-NMR}$ 谱是在 90MHz 下记录的。采用变温附件控制温度。为节约氮气及液氮, 采用改变氮气流量的办法调节温度。温度由甲醇样品标定。

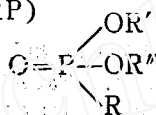
2. 样品的制备

(1) 称取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (G.R.) 2.4515g, 分别用 0.1N、3NHNO₃ 溶解在 25ml 容量瓶中, 其浓度为 46.5gU/l。

(2) 萃取剂: ① 甲基磷酸二甲基庚酯 (DMHMP, 又名 P₃₅₀)



② 烷基磷酸二烷基酯 (又名 DRRP)



R、R'、R'' 为 C₁-C₆ 的烷基。

量取一定体积的萃取剂溶于甲苯溶剂中, 配成 20% 的有机溶液。

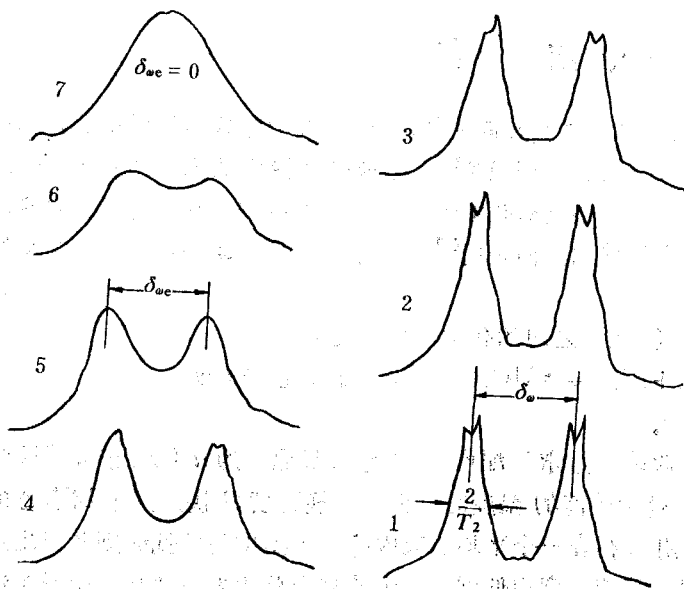


图 1. $\alpha\text{-CH}_2$ 在不同温度下的峰形
(1—7 温度逐渐升高)

(3) 分别用 20% P₃₅₀、20% DRRP 甲苯溶液萃取不同 HNO₃ 浓度的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

条件: 相比 1:1, 振荡时间 5 分钟, 澄清、离心分离。

取出少量分离后的有机相样品于样品管中, 即可用于核磁测定。

3. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度测定 采用亚钛 (Ti^{3+}) 还原, NH_4VO_3 溶液滴定的方法。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中酸度的测定采用 EDTA-Ca 掩蔽法, 用标准碱溶液在 pH

计上标定, 终点 pH=5.5。

4. **核磁测定方法及结果** 在实验中测定有机磷萃取剂氧原子旁的 $\alpha\text{-CH}_2$, 在较低温度

下, 络合态的 $\alpha\text{-CH}_2$ 和游离态的 $\alpha\text{-CH}_2$ 是分开的, 仔细滴加萃取剂溶液, 使二峰面积相等, 当样品温度由低到小时, 有下列峰形变化, 如图 1 所示。

实验时, 先使温度足够低, 使两峰分开, 再进一步降低温度, 当温度降低到两峰间距离不再增加时, 测定其间距 δ_ω , 并测定其半高宽 $2/T_2$, 然后调节氮气流量, 改变体系的温度, 由甲醇谱图计算出该体系在此状态下的绝对温度 T [温度计算公式为 $T=304.2-1.292(\delta-135)$, 其中 δ 为甲基和羟基之间的化学位移差], 并随即在该温度 T 下测定样品络合态 $\alpha\text{-CH}_2$ 和游离 $\alpha\text{-CH}_2$ 之间的化学位移差 $\delta_{\omega\omega}$ 。再根据下述方程^[3]:

$$\frac{\tau^4}{T_2} (\Delta\omega)^5 + 2\tau^2 S \left(1 + \frac{\tau}{T_2}\right) (\Delta\omega)^3 + \left[\left(1 + \frac{\tau}{T_2}\right)\left(1 + \frac{2\tau}{T_2}\right)^2 - \tau S \left(2 + \frac{3\tau}{T_2}\right)\right] S (\Delta\omega) = 0 \quad (1)$$

其中

$$S = \left[\frac{1}{T_2} + \frac{\tau}{T_2^2} + \tau \left(\frac{\delta_\omega}{2} \right)^2 \right]$$

经一系列简化后, 根据不同的 $\delta_{\omega\omega}/\delta_\omega$ 比值, 作 $1/T_2\delta_\omega$ 与 $1/\tau\delta_\omega$ 的关系曲线。

当已知 $\delta_{\omega\omega}/\delta_\omega$ 和 $1/T_2\delta_\omega$ 值时, 通过内插法即可求出不同温度下的 $1/\tau\delta_\omega$ 值, 然后由 $\log \frac{1}{\tau\delta_\omega} \sim \frac{1}{T}$ 曲线的斜率求出该体系的活化能 E_a 值。

各体系的 NMR 数据列于表 1 及表 2 中。

表 1 20%DRRP-甲苯- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系的 NMR 数据

HNO_3, N	δ_ω, Hz	$\frac{2}{T_2}, \text{Hz}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} (\times 10^{-3})$	$\delta_{\omega\omega}, \text{Hz}$	$\frac{1}{\tau\delta_\omega}$	$\lg\left(\frac{1}{\tau\delta_\omega}\right)$	$E_a, \text{kcal/mol}$
0.1	40.0	18.0	234.7	4.26	36.0	0.1676	-0.7757	6.64
			238.3	4.20	34.0	0.2179	-0.6617	
			243.5	4.11	32.0	0.2700	-0.5686	
			246.1	4.06	28.0	0.3370	-0.4724	
3.0	48.4	16.0	251.2	3.98	46.8	0.0936	-1.0287	7.88
			257.9	3.88	46.0	0.1265	-0.8979	
			265.4	3.77	43.2	0.2105	-0.6767	
			272.9	3.66	38.0	0.3202	-0.4946	

表 2 20%P₃₃₀-甲苯- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系的 NMR 数据

HNO_3, N	δ_ω, Hz	$\frac{2}{T_2}, \text{Hz}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} (\times 10^{-3})$	$\delta_{\omega\omega}, \text{Hz}$	$\frac{1}{\tau\delta_\omega}$	$\lg\left(\frac{1}{\tau\delta_\omega}\right)$	$E_a, \text{kcal/mol}$
0.1	56.4	21	244.0	4.10	54.6	0.0817	-1.0878	6.50
			251.0	3.99	53.6	0.1162	-0.9348	
			256.1	3.90	52.0	0.1574	-0.8030	
			262.9	3.80	49.6	0.2116	-0.6745	
3.0	64.0	19	262.0	3.82	61.0	0.1293	-0.8884	7.55
			269.8	3.71	60.0	0.1545	-0.8111	
			272.4	3.67	55.0	0.2561	-0.5916	
			279.1	3.58	50.0	0.3343	-0.4759	

由文献[4]得知

$$K_c = \pi \Delta\nu / \sqrt{2} \quad * \quad (2)$$

K_c 为在 T_c 温度 (coalescence temperature) 下的速度常数 K_r , 后面一律用 K_r 表示。
 $\Delta\nu$ 为化学位移差 (Hz)。

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c \left[10.32 + \lg \frac{T_c}{K_r} \right] \quad (3)$$

式中 ΔG^\ddagger 为活化自由能 (半号表示活化络合物函数)。

由(2)、(3)式分别计算出 K_r 、 ΔG^\ddagger 值, 然后根据

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (4)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T} \quad (5)$$

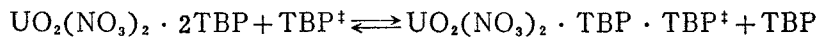
分别计算出 ΔH^\ddagger 、 ΔS^\ddagger 值。各体系的活化络合物的热力学函数值列入表 3。

表 3 烷基磷酸酯-硝酸铀酰体系的热力学函数计算值

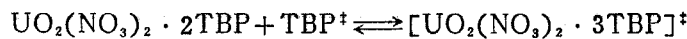
体 系	$T_c, ^\circ\text{K}$	K_r, sec^{-1}	$\Delta G^\ddagger,$ kcal/mol	$E_a,$ kcal/mol	$\Delta H^\ddagger,$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger,$ cal/mol·K
20% DRRP-甲苯- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - -0.1N HNO_3	253.8	66.1	12.7	6.64	6.14	-25.7
20% DRRP-甲苯- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - -3N HNO_3	233.3	89.2	14.0	7.88	7.32	-23.6
20% P_{350} -甲苯- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - 0.1N HNO_3	283.0	98.7	14.0	6.50	5.94	-28.3
20% P_{350} -甲苯- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - 3N HNO_3	288.2	116.8	14.1	7.55	6.98	-24.7

三、讨 论

1. 活化熵及交换反应机理 文献[4]中报道了 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 和 TBP 的交换反应为:

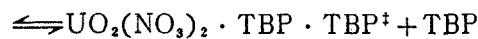


但是根据活化络合物理论认为, 一个络合物的配位体被另一个配位体交换时都要经过一种能量较高的过渡态络合物



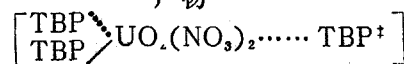
反应物

过渡态



产物

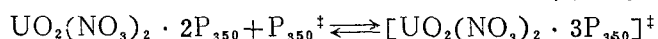
过渡态结构为



如果上述反应是正确的话, 则它的活化熵 ΔS^\ddagger 值应为负值。从表 3 中可看到 P_{350} - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系的活化熵 $\Delta S^\ddagger = -28.3 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$, $\text{DRRP}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系的活化熵 $\Delta S^\ddagger =$

* 用 $\sqrt{2}$ 计算未考虑峰的自然宽度, 本文已考虑峰的自然宽度^[5]。

-25.7 cal/mol·K。另由文献[4]知 TBP-UO₂(NO₃)₂ 体系的 $\Delta S^\ddagger = -22.5$ cal/mol·K, 它们的 ΔS^\ddagger 值皆为负值。从热力学的观点看, 它表示形成络合物时混乱度减少。从构型上看, 即要求活化络合物形成时要比较规整, 因而从熵值的变化可初步判断 P₃₅₀ 和 DRRP 等中性磷酸酯交换过程是经过活化络合物阶段, 即反应的机理应为一缔合过程:



而不是所谓的离解机理:



因为按此反应, ΔS^\ddagger 应为正值。

2. 活化能与活化熵对 K_r 的影响 一般化学反应的活化能在 15—60 kcal/mol 之间, 活化能大于 100 cal/mol 的反应, 其反应速度就非常小, 而当活化能小于 10 kcal/mol 时, 反应速度就很大, 以致于用一般方法不能测定, 而用核磁共振方法能较好地解决这个问题, 所以它是研究配位体交换动力学的有力工具。

根据过渡态理论导出的速度常数关系式为

$$K_r = \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (6)$$

当温度不太高时, 可认为 $\Delta H^\ddagger = E_a$, 所以

$$K_r = \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

由此式可知, E_a 和 ΔS^\ddagger 都在指数位置上, 它们对 K_r 都将产生较大影响。由表 3 知,

$$E_{a, \text{DRRP}} = 6.64 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{a, \text{P}_{350}} = 6.50 \text{ kcal/mol}$$

它们都小于 10 kcal/mol, 反应速度应该是非常快的。但由于所求得的活化熵 ΔS^\ddagger 是负值, 这就使反应速度常数 K_r 下降了, 而且 ΔS^\ddagger 愈负, K_r 下降得愈多 (见表 3)。

从表 3 知, 对于中性磷酸酯体系, 当温度 $T = 280^\circ\text{K}$ 左右时, 活化熵 ΔS^\ddagger 都在 -25 cal/mol·K 左右。由方程式 (6) 知:

$$\left| \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right| = \frac{25}{1.987} = 12.58, \text{ 而 } \frac{E_a}{RT} = \frac{7000}{1.987 \times 280} = 12.58$$

两者基本相等。由此可见, ΔS^\ddagger 对 K_r 的影响和 E_a 对 K_r 的影响一样, 都很大。因此本文的各体系的 K_r 值应该是 E_a 和 ΔS^\ddagger 影响的综合结果。

3. 硝酸浓度对活化自由能 ΔG^\ddagger 的影响 表 4 中列出了不同 HNO₃ 浓度下, 用 20% DRRP-甲苯溶液萃取 UO₂(NO₃)₂ 时, 活化自由能的变化。

表 4 DRRP-UO₂(NO₃)₂ 体系在不同酸度下的 ΔG^\ddagger 值

萃取剂	溶剂	HNO ₃ , N	T _c , °K	K _r , sec ⁻¹	ΔG^\ddagger , kcal/mol
20% DRRP	甲苯	0.1	253.8	66.1	12.7
		2.0	268.0	78.1	13.3
		3.0	283.3	89.2	14.0

从表 4 可看出, 随着 HNO₃ 浓度的增加, 活化自由能 ΔG^\ddagger 也有所增加, 也就是说 HNO₃

被 DRRP 萃取的量也增加了。HNO₃ 在 DRRP 的 $\geq\text{P}=\text{O}$ 基上生成了较强的氢键^[4]。由于氢键的作用，就阻碍了铀酰离子 (UO₂²⁺) 和 DRRP 的配位作用，所以 HNO₃ 浓度增加，氢键作用增强，而活化自由能有所增加。

本文曾得到滕藤、李以圭、张良平等同志帮助，表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. A. Pople et al., High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York, McGraw-Hill, 1959.
 [2] 中 西 洋 志, 化 学 の 领 域, 31 (3), 40 (1977).
 [3] H. S. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25, 1228 (1956).
 [4] Reinhard Von Ammon, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Vol. 3, p. 2512, Society of Chemical industry, London, 1974.
 [5] Y. Egozy and S. Weiss, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1451 (1971).

DETERMINATION OF LIGAND EXCHANGE RATE CONSTANTS AND ITS THERMODYNAMIC FUNCTIONS IN ALKYL PHOSPHONATE- UO₂(NO₃)₂ SYSTEMS BY ¹H-NMR

NING YONGCHENG CHEN ZHI TAN MEIYING YANG QIWEN
FENG YUPING ZHAO YIYUN

(Chemical Engineering Department, Qinghua University, Beijing)

ABSTRACT

In this paper the ligand exchange rate constants (K_r) and thermodynamic functions of activated complexes ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , E_a for DMHMP-UO₂(NO₃)₂ and DRRP-UO₂(NO₃)₂ systems have been determined by NMR method. It is found that for both systems the activation energies E_a are approximately 6.50—7.88 kcal/mol, which shows that the exchange rates are rather high. From the rate constant expression derived from transition

state theory, $K_r = \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, it can be seen that the influences of E_a as

well as ΔS^\ddagger on rate constant of the exchange reaction K_r are considerable. Thus the K_r values in various systems reported in this paper are comprehensive results which show the effect of E_a and ΔS^\ddagger .

Since the free entropy of activation ΔS^\ddagger for these two systems are about -23.6—-28.3 cal/mol·K, which is nearly the same as the free entropy of activation for TBP-UO₂(NO₃)₂ system^[4], it indicates that the exchange reactions of both systems should belong to association mechanism according to the exchange reaction mechanism. From DRRP-UO₂(NO₃)₂-HNO₃ system it can also be seen that the free energy of activation ΔG^\ddagger is increased with increasing HNO₃ concentration in the system. It might be explained that HNO₃ is extracted by DRRP and the hydrogen bond with the phosphoryl group ($\geq\text{P}=\text{O}$) in DRRP is formed due to the increase in HNO₃ concentration.