氯苯甲酸在水-DMF 混合溶剂中的电离热力学

南延青 俞庆森 宗汉兴 林瑞森

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 混合溶剂, 苯甲酸, 氯苯甲酸, 电离热力学

结构上彼此相关的取代苯甲酸在非水溶剂中电离热力学性质研究一直受到广泛的重视^[1-3], 但是这类酸在水-DMF 混合溶剂中的电离热力学性质的研究少见报导. DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺) 由于其独特性质, 在许多化学、化工领域中已得到广泛的应用. 本文对苯甲酸和 *o*、*m*、*p*-氯苯甲酸在水-DMF 混合溶剂中的电离热力学性质进行研究, 以此深入地了解溶剂和取代基对弱酸电离的影响.

1 实验

1.1 量热仪器

用 LKB-2277 BioActivity Monitor^[4] 的流动混合测量系统部分, 测量精度为 0.2%(300 μ W 量程)

1.2 试剂

苯甲酸为分析纯试剂, 含量 >99.5%(质量分数, 下同), *o*- 和 *m*-氯苯甲酸为化学纯试剂, 含量均 $\geq 99\%$, *p*-氯苯甲酸为有机分析标准试剂, 含量为 99.65%, DMF 为分析纯试剂, 含量 >99.8%, 水为去离子水, 经二次蒸馏提纯, 按标准溶液配制 0.1mol $\cdot$ dm⁻³ 的高氯酸和氢氧化钠溶液.

水-DMF 混合溶剂用称量法配制, DMF 质量分数为 10-70%.

1.3 原理和方法

测定原理和方法见文献 [5] 和 [6]. 所有测定均在 298.15K 下进行, 用称重法标定样品流速.

2 结果和讨论

表 1 中列出了 298.15K 时苯甲酸、*o*-、*m*- 和 *p*-氯苯甲酸在水-DMF 混合溶剂中的电离焓 ΔH_i° 的实验值, 其中在水溶液中的电离焓值分别取自文献 [6] 到 [8], 同时随表列出由文献 [9,10] 的 pK_a 及本文用电导法测定的 pK_a 计算得到的电离自由焓 ΔG_i° 值, 并且列出了电离熵 ΔS_i° 的计算值.

2.1 溶剂和取代基对电离焓的影响

1993-10-11 收到初稿, 1994-04-12 收到修改稿. 联系人: 林瑞森. * 国家自然科学基金资助项目

由表 1 结果可见, 苯甲酸和氯苯甲酸的电离焓均随混合溶剂中 DMF 含量增大而增大; 在不同组成的混合溶剂中, 邻氯苯甲酸的电离焓均小于另三种酸的电离焓; 在 DMF 含量较低时, 电离焓大小顺序为: 苯甲酸 < 间氯苯甲酸 < 对氯苯甲酸, 而在 $x_{\text{DMF}} \approx 0.1$ 以后, 间氯苯甲酸 < 对氯苯甲酸 < 苯甲酸。

表 1 氯苯甲酸在水 -DMF 混合溶剂中的电离热力学函数 (298.15K)
Table 1 Ionization thermodynamic functions of chlorobenzoic acids in water-DMF mixtures at 298.15K

x_{DMF}		0.000	0.027	0.058	0.096	0.141	0.198	0.270	0.356
Benzoic acid	ΔH_i°	0.42	0.80	1.22	1.92	2.55	3.77	4.83	7.40
	$^a\Delta G_i^\circ$	23.89	24.87	26.37	28.16	30.34	33.05	36.50	41.05
	ΔS_i°	-78.72	-80.75	-84.36	-88.01	-93.21	-98.19	-106.23	-112.86
o-Cl-Benzoic acid	ΔH_i°	-10.43	-7.96	-6.46	-4.56	-2.96	-1.22	0.82	3.11
	$^b\Delta G_i^\circ$	16.55	17.89	19.31	21.01	23.07	25.64	28.91	33.22
	ΔS_i°	-90.49	-86.68	-86.43	-85.74	-87.29	-90.07	-94.19	-101.01
m-Cl-Benzoic acid	ΔH_i°	0.75	0.84	1.05	1.53	1.90	2.26	3.09	4.52
	$^b\Delta G_i^\circ$	21.86	22.90	24.17	25.70	27.56	29.86	32.80	36.67
	ΔS_i°	-70.82	-74.00	-77.55	-81.07	-86.06	-92.58	-99.64	-107.83
p-Cl-Benzoic acid	ΔH_i°	1.05		1.67	1.90	2.28	2.54	3.45	5.29
	$^c\Delta G_i^\circ$	22.72		25.18	26.70	28.54	30.83	33.75	37.60
	ΔS_i°	-72.68		-78.86	-83.17	-88.09	-94.91	-101.64	-108.40

Note: The units of ΔH_i° , ΔG_i° and ΔS_i° are $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively.

a) reference 9, b)reference 10, c) this work.

有机酸在混合溶剂中的电离焓和有机酸本身的性质以及有机酸及其电离产生的离子与混合溶剂间的相互作用有关, 据此可将电离焓分为两部分, 一部分与溶剂无关, 以 ΔH_{int} 表示; 另一部分则随混合溶剂组成变化而改变, 以 ΔH_{env} 表示。因此, 可由 $\Delta H_{\text{env}}^s - \Delta H_{\text{env}}^w$ (上标 s 和 w 分别表示混合溶剂和水) 与溶剂组成间的关系来表示溶剂对有机酸电离焓的影响, $\Delta H_{\text{env}}^s - \Delta H_{\text{env}}^w$ 也等于酸在混合溶剂中的电离焓与其在水中的电离焓差值 $^s\delta\Delta H_i^\circ$, 图 1 示出苯甲酸和三种氯苯甲酸的 $^s\delta\Delta H_i^\circ$ 随水 -DMF 混合溶剂中 DMF 组成变化的关系曲线。

DMF 为分子间无氢键形成的最小酰胺分子, 其结构见图 1, 分子中带正电荷的一端被甲基包围, 空间障碍使负离子不能接近, 而带负电荷的一端暴露在外, 可与正离子缔合, 且与酸分子形成的氢键比水与酸分子形成的氢键要强, 因此, 酸分子在混合溶剂中溶剂化作用比在水中强, 酸根离子在混合溶剂中溶剂化作用比在水中弱, 氢离子则在混合溶剂和水中均能充分溶剂化, 其间差别与前两者相比可忽略。因此, 苯甲酸和氯苯甲酸在水 -DMF 混合溶剂中电离焓比在水中要大, 且随 DMF 含量增多而增大, 与图 1 所示结果相一致。

四种酸在混合溶剂中电离焓的大小顺序可通过取代基和溶剂对 ΔH_{int} 和 ΔH_{env} 的影响来加以解释。氯原子兼有吸电子诱导效应和给电子共轭效应, 当取代在苯环上时, 吸电子诱导效应起主要作用, 间位没有共轭效应, 其吸电子效应比对位强, 由此可知, 与有

机酸内在性质有关的 ΔH_{int} 顺序为：间氯苯甲酸 < 对氯苯甲酸 < 苯甲酸。 ΔH_{env} 的顺序则由酸分子和离子与溶剂分子作用的强弱程度决定。当溶剂为纯水时，酸根离子和酸分子与水分子作用强弱为：间氯苯甲酸根离子 < 对氯苯甲酸根离子 < 苯甲酸根离子，苯甲酸分子 < 对氯苯甲酸分子 < 间氯苯甲酸分子，但酸分子与酸根离子相比，与溶剂分子的作用要弱得多。同时，在水中，离子电荷密度越高，溶剂化作用越强，放出热量越多，所以， ΔH_{env} 顺序为：苯甲酸 < 对氯苯甲酸 < 间氯苯甲酸。可见 ΔH_{int} 和 ΔH_{env} 顺序刚好相反，由表 1 知，在水溶液中，电离焓大小顺序为：苯甲酸 < 间氯苯甲酸 < 对氯苯甲酸，说明苯甲酸与间氯和对氯苯甲酸在 ΔH_{env} 中差别大于它们在 ΔH_{int} 中的差别，而间氯苯甲酸和对氯苯甲酸在 ΔH_{int} 中的差别大于它们在 ΔH_{env} 中的差别。在混合溶剂中，随 DMF 含量增多，酸分子的溶剂化作用增强，酸根离子的溶剂化作用减弱，因此， ΔH_{env} 增大，因 ΔH_{env} 本身为负值， ΔH_{env} 增大，其绝对值减小，所以在混合溶剂中，三种酸的 ΔH_{env} 顺序仍与水中一样，但其间差值变小。在富水区域电离焓顺序虽仍为：苯甲酸 < 间氯苯甲酸 < 对氯苯甲酸，但随 DMF 含量的增加，其间的电离焓差越来越小，在 $x_{\text{DMF}} \approx 0.1$ 以后，电离焓顺序变为：间氯苯甲酸 < 对氯苯甲酸 < 苯甲酸。

图 1 氯苯甲酸的 ${}^{\circ}\Delta H_i^{\circ}$ - x_{DMF} 关系

Fig.1 The relation curves between ${}^{\circ}\Delta H_i^{\circ}$ and x_{DMF} of chlorobenzoic acids

1) benzoic acid; 2) o-chlorobenzoic acid; 3) m-chlorobenzoic acid; 4) p-chlorobenzoic acid

邻氯苯甲酸中存在立体效应，其酸根离子在水中以立体构型存在，即羧基、苯环和氯原子不在同一平面上，羧基上电荷密度较高，甚至高过未取代的苯甲酸根离子，在水溶液中，电荷密度高的阴离子能充分溶剂化，此立体构型能稳定存在，与水作用放出大量的热量，因此，其电离焓远小于另三种酸的电离焓。随 DMF 的加入，酸根离子溶剂化逐渐变弱，立体构型向平面构型转化，其电离焓向另二种氯苯甲酸逐渐靠近，但由于其吸电子取代基效应大于另二种氯苯甲酸，因此，在水-DMF 混合溶剂中，始终有邻氯苯甲酸的电离焓小于另三种酸的电离焓的趋势。

通过以上讨论可知：三种氯苯甲酸在此混合溶剂中，其电离焓顺序与其内在性质所决定的顺序相一致。而三种氯苯甲酸和苯甲酸间的电离焓大小，在富水区，是由溶质-溶剂的相互作用所决定的，在 DMF 含量高的区域，也是由酸的内在性质所决定。

2.2 取代基和溶剂对电离焓的影响

由表 1 结果可见，在混合溶剂中，酸的电离焓均为负值，且苯甲酸 < 对氯苯甲酸 < 间氯苯甲酸，且随 DMF 含量增多，焓值减小。邻氯苯甲酸表现了特殊性，在富水区，其电离焓最小，在 DMF 含量高的混合溶剂中，其电离焓最大，且其电离焓随 x_{DMF} 增大先增大，至一极大值后，又随之减小。

因为在溶剂中，酸根离子与酸分子相比溶剂化作用强得多，电离过程使溶液体系结

构增强,是熵减小的过程,电离熵为负.因苯甲酸、对氯和间氯苯甲酸的酸根离子溶剂化作用依次减弱,因此有上述电离熵次序.虽然从水到混合溶剂对于酸根离子是一去溶剂化过程,但因 DMF 对水的结构有很大的破坏力,结构有序性小的混合溶剂具有更强的结构形成能力,因此,在混合溶剂中此三种酸的电离熵随 DMF 含量增大而减小.

邻氯苯甲酸由于立体效应的存在,其酸根离子与水分子作用程度远大于另三种酸根离子,其电离熵在水中为最小,随 DMF 加入,立体效应变弱,其电离熵逐渐增大,至极大值后,又逐渐减小.在 DMF 含量高时,因其平面构型的酸根离子溶剂化作用弱于另三种酸根离子,因此其电离熵为最大.

参 考 文 献

- 1 Rodante F. *Thermochim. Acta*, 1979, 31:221
- 2 Rodante F, Bonicelli M G, Ceccaroni G. *Thermochim. Acta*, 1981, 43:199
- 3 Morel J P, Fauve J, Avedikian L, Juillard J. *J. Solution Chem.*, 1974, 3(5):403
- 4 Suurkuusk J, Wadso I. *Chemica Scripta*, 1982, 20:155
- 5 胡瑞定,林瑞森,俞庆森,化学学报, 1991, 49:1445
- 6 章 季,林瑞森,严文兴,化学学报, 1990, 48:295
- 7 Bolton P D, Fleming K A, Hall F M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94:1033
- 8 Rodant F, Flordiponti P. *Thermochim. Acta*, 1977, 19:13
- 9 Petrov S M, Umanskii Yu-I, Golikova N D, et al. *Zh. Fiz. Khim.*, 1969, 43(11):2964
- 10 Petrov S M, Mutovkma A A, Mwratova D N. *Zh. Fiz. Khim.*, 1976, 50(6):1437

Ionization Thermodynamics of Chlorobenzoic Acids in Water-DMF Mixtures at 298.15K

Nan Yanqing Yu Qingsen Zong Hangxing Lin Ruisen
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The enthalpies of ionization of benzoic, *o*-chloro-, *m*-chloro-, and *p*-chloro- benzoic acids in water-DMF mixtures were measured at 298.15K with an LKB-2277 Bioactivity Monitor. The corresponding entropies of ionization of the above acids were calculated. The effects caused by solvent and substituent were explained by interaction between solute and solvent.

Keywords: Mixed solvents, Benzoic acid, Chlorobenzoic acid, Ionization thermodynamics