

配合物的生成热与配位体的质子化热 之间的直线焓关系

IV. 镍(II)—, 锌(II)—邻菲罗啉—N— (对位取代苯基)氨基乙酸三元体系

陈荣悌 林华宽 古宗信
(南开大学化学系, 天津)

使用RD—1型热导式自动量热计, 在25°C, $I=0.1M$, 30% (V/V') 乙醇的条件下, 分别测定了镍(II)—邻菲罗啉—N—(对位取代苯基)氨基乙酸和锌(II)—邻菲罗啉—N—(对位取代苯基)氨基乙酸三元配合物的生成热。应用前文^[5]中所报告的N—(对位取代苯基)氨基乙酸的第一级质子化热数据与之对画作图, 可以得到相关系数 r 在0.99以上的两条直线, 这就再一次验证了直线焓关系的存在。此外, 我们还计算了三元配合物的生成焓 ΔH 和N—(对位取代苯基)氨基乙酸的第一级质子化焓 ΔH 相关联, 也得到了较好的线性关系。

关键词: 直线焓关系 邻菲罗啉 苯基氨基乙酸

前文^[1]曾报告铜(II)—N—(对位取代苯基)氨基乙酸二元体系存在直线焓关系。本文报告对镍(II)—, 锌(II)—邻菲罗啉—N—(对位取代苯基)氨基乙酸三元体系的量热研究, 结果表明在等三元配合物体系中亦存在直线焓关系和直线焓关系。

实 验

1. 试剂:

高氯酸镍(结晶), 高氯酸锌(结晶)和N—(对位取代苯基)氨基乙酸(p-RPhG)的制备方法同文献^[2], 邻菲罗啉(Phen)(分析纯)上海试剂二厂生产。

2. 主要仪器及实验方法:

pH—2型酸度计, 用以测定了Ni(II)—Phen和Zn(II)—Phen二元配合物稳定存在的pHS范围, 方法同文献^[1], 结果表明: Ni(II)—Phen在pH=2.00~4.30之间是完全配合的。Zn(II)—Phen在pH=2.20~4.46之间是完全配合的。此外, 还用它测定量热反应前后溶液的pH值。

RD—1型热导式自动量热计, 用以测定三元配合物的生成热, 其他标定和化学标定已

有报导。^[8]

3. 三元配合物的生成热测定:

如前文 [3] 所述, 首先配制出 Ni(II)-Phen (摩尔比为 1:1) 的 30% (V/V) 乙醇溶液和 Zn(II)-Phen (摩尔比为 1:1) 的 30% (V/V) 乙醇溶液。再配制 N-(对位取代苯基) 氨基乙酸的碱性溶液 (30% (V/V) 乙醇) 取 p-RPhG 溶液 20.00ml 置于反应管中, 另取 Ni(II)-Phen (或 Zn(II)-Phen) 溶液 2.00ml 放于加样管内, 将加样管装入反应管中, 再一起插入量热计内恒温数小时, 令其混合随即测得反应的热谱曲线。并将测得的数据列于表 1 和表 2。

用 CASIO fx 702P 电子计算器对实验数据进行处理, 计算出三元配合物的生成热, 再由前文 [4] 所测得的自由能数据, 可计算出三元配合物的生成熵。(见表 3)

表 1 $\text{Ni(II)-Phen-p-RPhG}$ 三元配合物生成热的测定 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{M}(\text{NaClO}_4)$, 30% (V/V) 乙醇

Table 1 The Heat of Formation for $\text{Ni(II)-Phen-p-RPhG}$ System at $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{M}(\text{NaClO}_4)$ in 30% (V/V) Ethanol

R	次数	$T_M=T_L$ (M)	pHi MA L	pHf	$\bar{Q}$ (J)	ΔHL_1 (kJ·mol ⁻¹)	ΔHL_2 (kJ·mol ⁻¹)	$K_{D_1}^{(4)}$	$K_{D_2}^{(4)}$	$K_{MAL}^{MA(4)}$
CH ₃ O	6	0.0052613	0.008304	5.51	-2.21 ±0.05	-27.43 ±0.1	-2.95 ±0.24	1.023×10^{-3}	7.244×10^{-5}	1.148×10^5
CH ₃	5	0.0052612	0.979	5.62	-2.18 ±0.02	-21.89 ±0.2	-11.26 ±0.2	1.514×10^{-3}	1.259×10^{-5}	4.498×10^4
H	5	0.0052613	0.007724	4.19	-2.16 ±0.05	-12.79 ±0.05	-5.87 ±0.05	3.090×10^{-3}	2.745×10^{-5}	1.230×10^4
Cl	5	0.0052612	0.997	9.21	-2.08 ±0.02	-5.53 ±0.36	-5.11 1.32	3.631×10^{-3}	3.981×10^{-5}	6.671×10^3

表 2 $\text{Zn(II)-Phen-p-RPhG}$ 三元配合物生成热的测定 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{M}(\text{NaClO}_4)$, 30% (V/V) 乙醇

Table 2 The Heat of Formation for $\text{Zn(II)-Phen-p-RPhG}$ System at $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{M}(\text{NaClO}_4)$ in 30% (V/V) Ethanol

R	次数	$T_M=T_L$ (M)	pHi MA L	pHf	$\bar{Q}$ (J)	ΔHL_1 (kJ·mol ⁻¹)	ΔHL_2 (kJ·mol ⁻¹)	$K_{D_1}^{(4)}$	$K_{D_2}^{(4)}$	$K_{MAL}^{MA(4)}$
CH ₃ O	5	0.005148	2.687	293.87	-2.06 ±0.03	-27.43 ±0.1	-2.59 ±0.24	1.023×10^{-3}	7.244×10^{-5}	1.148×10^5
CH ₃	5	0.005148	2.668	183.765	-1.98 ±0.01	-21.89 ±0.2	-11.26 ±0.2	1.514×10^{-3}	1.259×10^{-5}	4.498×10^4
H	5	0.005148	2.717	483.86	-1.51 ±0.02	-12.79 ±0.02	-5.87 ±0.02	3.090×10^{-3}	2.754×10^{-5}	1.230×10^4
Cl	5	0.005148	2.687	583.72	-1.15 ±0.02	-5.53 ±0.36	-5.11 ±1.32	3.631×10^{-3}	3.981×10^{-5}	6.671×10^3

在表 1, 2 中: T_M 为 Ni(II)-Phen 或 Zn(II)-Phen 的总浓度; T_L 为 p-RPhG 的浓度; pHi 为起始的 pH 值 pHf 为终了的 pH 值; $\bar{Q}_m$ 为量热的测定平均值; MA 代表 Ni(II)-Phen 或 Zn(II)-Phen 的溶液; L 代表 p-RPhG 的溶液。

表3 Ni(II)-, Zn(II)-Phen-p-RPhG 三元配合物生成反应及P-RPhG质子化反应的表现热力学参数 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{M}(\text{NaClO}_4)$, 30%(V/V)乙醇

Table 3 The Apparent Thermodynamic Parameters for the Formation of Ni(II)-, Zn(II)-phen-p-RPhG and The Protonation of p-RPhG at 25°C , $I=0.1\text{M}(\text{NaClO}_4)$ in 30%(V/V)Ethanol

R	$\Delta G_M(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta H_M(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta S_M(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$		ΔG_{L1} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH_{L1} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS_{L1} ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	Ni(II)	Zn(II)	Ni(II)	Zn(II)	Ni(II)	Zn(II)			
CH ₃ O	-28.89	-24.15	-18.77 ± 0.34	-13.15 ± 0.31	33.95 ± 1.81	35.80 ± 1.04	-29.35	-27.43 ± 0.10	6.34 ± 0.34
CH ₃	-26.78	-22.38	-19.34 ± 0.17	-14.05 ± 0.21	24.95 ± 0.57	27.95 ± 0.07	-27.98	-21.89 ± 0.20	20.42 ± 0.67
H	-23.35	-19.70	-21.07 ± 0.45	-15.40 ± 0.38	7.66 ± 1.51	14.12 ± 1.27	-26.04	-12.79 ± 0.56	44.43 ± 1.2
Cl	-21.87	-18.21	-22.43 ± 0.21	17.15 ± 0.46	1.58 ± 0.70	3.57 ± 1.54	-25.12	-5.53 ± 0.56	65.71 ± 1.2

结果与讨论

以表3中的 ΔH_M 对 ΔH_{L1} 作图并取前文[5]中Cu(II)-Phen-p-RPhG的 ΔH_M 值作比较,如图一所示,我们得到三条平行线,斜率为负值,它们的表示式分别为

$$\text{Zn(II)}-: \Delta H_M = -17.99 - 0.179\Delta H_{L1} \quad (\gamma = -0.997)$$

$$\text{Cu(II)}-: \Delta H_M = -19.87 - 0.180\Delta H_{L1} \quad (\gamma = -0.997)$$

$$\text{Ni(II)}-: \Delta H_M = -23.30 - 0.171\Delta H_{L1} \quad (\gamma = -0.995)$$

由[图一]可知,三个体系的焓变大小有如下的顺序: $\text{Zn(II)}- < \text{Cu(II)}- < \text{Ni(II)}-$ 。我们认为这主要是由于晶体场稳定化能的差异引起的,因为Zn(II)是 d^{10} 的电子构型,晶体场稳定化能为零。而Ni(II)是 d^8 的电子构型,相对能得到更多的晶体场稳定化能,属于 d^9 电子构型的Cu(II)则应该是介于Zn(II)、Ni(II)之间。虽然Cu(II)还

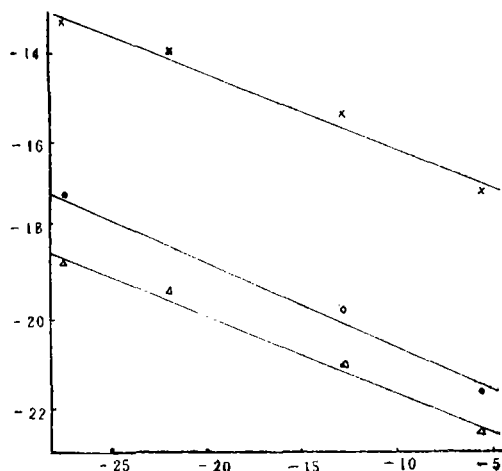


图1. 直线焓关系 $\Delta H_{L1}(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \rightarrow$
Fig.1 Linear enthalpy relationships

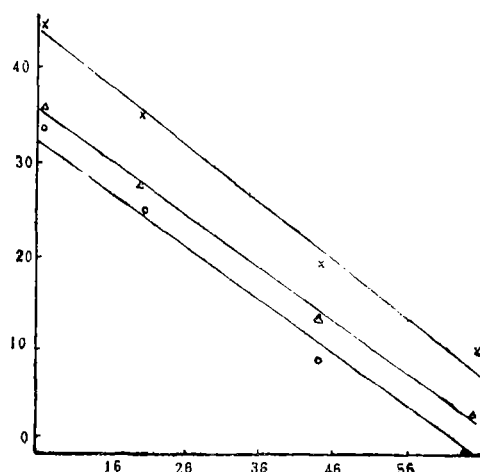


图2. 直线熵关系 $\Delta S_{L1}(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \rightarrow$
Fig.2 Linear entropy relationships

能得到 Jahn—Teller 效应稳定化能。但由于在形成 π 反馈键时 Cu(II) 损失了部份 Jahn—Teller 效应稳定化能, 故焓变仍有 $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$ 的顺序。

再以表 3 中的 ΔS_M 对 ΔS_{L_1} 作图并取前文 [5] 中 Cu(II) 一的 ΔS_M 值作比较, 也得到了相互平行, 它们的线性回归表示式分别为

$$\text{Cu(II)}\text{—: } \Delta S_M = 47.93 - 0.599 \Delta S_{L_1} \quad (\gamma = -0.995)$$

$$\text{Zn(II)}\text{—: } \Delta S_M = 39.81 - 0.561 \Delta S_{L_1} \quad (\gamma = -0.999)$$

$$\text{Ni(II)}\text{—: } \Delta S_M = 37.31 - 0.617 \Delta S_{L_1} \quad (\gamma = -0.995)$$

这三个体系的熵变有如下的顺序: $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$ —, 这与前面所述的焓变顺序不一致, 按理熵变亦应有 $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$ —的顺序, 而实验结果则是 Cu(II) —的熵变大于 Zn(II) —的熵变, 这可能是由于在 Zn(II) —三元配合物的立体构型中两个带有芳环的配体发生芳环重叠现象从而降低了总熵变的结果。

参 考 文 献

- [1] 陈荣悌, 古宗信, 林华宽, 刘恒潜, 中国科学 B 辑, **4**, 317 (1985)。
- [2] 陈荣悌, 王恕昌, 周良彦, 化学学报 **25**, 377 (1959)。
- [3] 陈荣悌, 林华宽, 古宗信, 无机化学学报 **1**, 13 (1985)。
- [4] 陈荣悌, 马藏允, 张敦衍, 化学学报 **42**, 1044 (1984)。
- [5] 陈荣悌, 林华宽, 古宗信, 中国科学 B 辑, 518 (1985)。

LINEAR ENTHALPY RELATIONSHIPS BETWEEN HEATS OF FORMATION OF COMPLEX COMPOUNDS AND HEATS OF PROTONATION OF LIGANDS

IV. NICKEL(II)—ZINC(II)—1,10-PHENANTHROLINE—N— (para-SUBSTITUTED PHENYL) GLYCINE TERNARY SYSTEM

Y. T. Chen Lin Huakuan Gu Zongxin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

The heats of formation of ternary complex compounds from nickel(II) or zinc(II) with 1,10-phenanthroline and N-(para-substituted phenyl) glycines have been determined by calorimetric method at 25°C and $I=0.1M$ (NaClO_4) in 30% (V/V) ethanol solution. To quote the heats of protonation of N-(parasubstituted phenyl) glycines in previous paper and to plot them

vs. the heats of formation of ternary complex compounds, two straight lines were can be obtained, with approximately the same negative slope value.

The existence of linear enthalpy relationship in ternary complexes system have been verified once again experimentally. In addition, linear entropy relationships between the entropy of formation of ternary complex compound and the entropy of protonation of the second ligand have been found.

The significance of these linear relationships have been discussed in terms of CFSE and back π bonding formaiton.

Keyword linear enthalpy relationehips 1,10-phenanthroline para-substituted phenyl

第25届国际配位化学会议

征 文 启 事

由中国化学会,国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)主办的第25届国际配位化学会议将于1987年7月26日至31日在南京市金陵饭店举行。这将是一次规模盛大并具有重要纪念意义(银年纪念)的会议。截至7月,已有45个国家的800余名学者报名参加。希望我国化学工作者踊跃报名,积极准备,提出优秀论文,迎接会议的召开。

报名截止期: 1986年11月30日,并写明论文题目

征稿截止期: 1987年1月31日并用航空挂号寄出(邮戳为据)

形式和要求: 中文全文(现6000字以内),英文摘要(按中文字数计500—1000字左右),会议期间将印发论文摘要专集。

范围及投递处:

1. 结构及成键——北京大学化学系黎乐民或黄春辉;
2. 热力学,动态—动力学及机理——南京大学化学系忻新泉;
3. 合成、表征及光谱——南开大学化学系王耕霖、中科院长春应化所 沈琪、中山大学(广州)化学系计亮年;
4. 生物无机化学——北京医科大学王夔、南京大学化学系唐雯霞;
5. 催化及其他应用——中科院上海有机所戴立信。

会议形式: 大会报告(5名)、分会报告(25)名及展报

中国化学会无机化学委员会

1986.7

通讯地址: 南京大学化学楼

电 话: 37651转2307

电 传: 34151—PRCNU CN