

研究简报

# 配合物的生成热与配体的质子化热之间的直线焓关系

## VI. Ni(II)-N-(取代苯基)氨基乙酸二元体系

陈荣梯 古宗信 林华宽 吕桂芳 唐继卫

(南开大学化学系 天津)

使用RD-1型热导式自动量热计分别测定了Ni(II)-N-(对位取代苯基)氨基乙酸和Ni(II)-N-(间位取代苯基)氨基乙酸的配位热,发现在配位热与配体的质子化热之间存在直线焓关系:  $\Delta H_M = A - B\Delta H_I$ ,此外,在配位焓与质子化焓之间亦存在线性关系。

关键词: 直线焓关系 直线焓关系 苯基氨基乙酸 镍(II)

### 前 言

有关Ni(II)-氨基酸配合物的直线自由能关系的研究已有不少报道<sup>(1-5)</sup>。我们也曾报告了有关Ni(II)三元体系的直线焓关系<sup>(6)</sup>,但对于Ni(II)二元体系的直线焓和直线焓关系的研究还未见报道,本文报告用量热法测定Ni(II)-N(对位取代苯基)氨基乙酸和Ni(II)-N(间位取代苯基)氨基乙酸两个二元体系的配位热,并与配体的质子化热相关联,得到了相当好的直线焓关系。

### 实 验

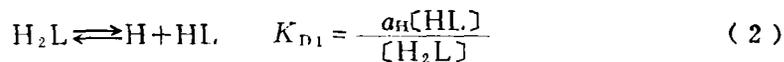
仪器及试剂—高氯酸镍和N-(取代苯基)氨基乙酸(*p*-RPhG和*m*-RPhG)(R=CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, H, Cl)的制备方法同前文<sup>(1,2)</sup>。高氯酸钠(A.R.)(北京南尚化工厂生产)经重结晶处理后使用。无水乙醇(A.R.)(天津试剂二厂出品)未作处理直接与二次蒸馏水配制30%(V/V)的溶剂。pHS-2型酸度计(精度:0.02pH)用以测定反应前后溶液的pH值,仪器读数预先经标准缓冲溶液校正的,但未作溶剂的校正。RD-1型热导式自动量热计(四川大学科仪厂生产)经电能标定:仪器常数  $K = (3.51 \pm 0.06) \times 10^{-3}$

本文于1987年2月3日收到。

$\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ , ( $n=11$ )。再由化学标定: ( $\text{Tris}(\text{ag.})+\text{HCl}(\text{ag.})$ )得中和热数据如下:  
 $\Delta\bar{H}_N = -11.36 \pm 0.06 K_{\text{cal}}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $n=7$ )与文献甚相符合<sup>(7)</sup>。

量热测定的条件同前文<sup>(1,2)</sup>。为校正反应中生成水的热贡献,所使用的 $\nu_{\pm}$ ,  $K_w$ 和 $\Delta H_N$ 值均同前文<sup>(8)</sup>。

计算方法一由前文<sup>(1,2)</sup>可知,在我们的实测条件下,  $\text{Ni}(\text{II})$ 与N-(取代苯基)氨基乙酸只能生成一级配合物,故在量热体系中,只需考虑以下三个化学平衡:(略去电荷符号)



由质量平衡:

$$T_L = [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{NiL}] \quad (4)$$

$$T_{\text{Ni}} = [\text{Ni}] + [\text{NiL}] \quad (5)$$

(1)~(5)式中:  $a_{\text{H}}$ 为游离氢离子的活度; L为配体; 方括弧[ ]表示某物种的浓度;  $T_{\text{Ni}}$ 和 $T_L$ 分别表示镍(II)和配体的总浓度。

由以上诸式,可以导出如下方程:

$$K_1[\text{Ni}]^2 + (n + K_1 T_L - K_1 T_{\text{Ni}})[\text{Ni}] - n T_{\text{Ni}} = 0 \quad (6)$$

(6)式中的  $n$  按下式定义:

$$n = 1 + \frac{a_{\text{H}}}{K_{D2}} + \frac{a_{\text{H}}^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}} \quad (6-1)$$

当配体的 $K_{D1}$ 和 $K_{D2}$ 为已知时,由所测得的溶液的pH值,便可由(6-1)式计算出  $n$  值,将实验条件给定的 $T_{\text{Ni}}$ 和 $T_L$ 值和前文<sup>(1,2)</sup>所测得的 $K_1$ 值一并代入(6)式,解二次方程,可求得 $[\text{Ni}]$ 值,由此,相应其他各物种的浓度便可依次求得。

再由能量平衡,可以建立(7)式:

$$\begin{aligned} Q_c = \bar{Q}_n - \bar{Q}_0 = & R + \{([\text{HL}]_f + [\text{H}_2\text{L}]_f) \times V_f - ([\text{HL}]_i + [\text{H}_2\text{L}]_i) \times V_i\} \times \\ & \times \Delta H_1^{\text{H}} + ([\text{H}_2\text{L}]_f \times V_f - [\text{H}_2\text{L}]_i \times V_i) \times \Delta H_2^{\text{H}} + \\ & + [\text{NiL}]_f \times V_f \times \Delta H_M \end{aligned} \quad (7)$$

式中:  $Q_c$ 为热量校正值;  $\bar{Q}_n$ 为热量测定平均值;  $\bar{Q}_0$ 为空白测定的平均值;  $R$ 为生成水的热贡献;  $V_i$ 和 $V_f$ 分别表示反应前后溶液的体积;  $\Delta H^{\text{H}}$ 为配体的质子化热;  $\Delta H_M$ 为配

合物的生成热。

由(7)式, 在 $\Delta H_1^H$ 和 $\Delta H_2^H$ 为已知的情况下, 通过一组平行的量热测定便可计算出 $\Delta H_M$ 值。

## 结果与讨论

表1、2分别列出了 $p$ -RPhG及 $m$ -RPhG与Ni(Ⅰ)配位的量热测定数据。利用这些数据, 按以上给出的计算方法编制程序, 由CASIO 702P电子计算器计算出配合物的生成热( $\Delta H_M$ )。连同前文<sup>(1,2)</sup>所测得的稳定常数, 我们还计算出了各反应的 $\Delta S_M$ 值, 并将它们与前文<sup>(8,9)</sup>所测得的质子化热和质子化焓值一并列于表3中。

表1 Ni(Ⅰ)- $p$ -RPhG二元配合物生成热的测定

Table 1 Determination of the Heats of Formation for Ni(Ⅰ)- $p$ -RPhG Binary Coordination Compounds

25.0±0.2℃, I=0.1 mol·dm<sup>-3</sup>(NaClO<sub>4</sub>), in 30%(V/V) ethanol

R		CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	Cl
expt.time		5	4	5	5
$T_L \times 10^2$	(mol·dm <sup>-3</sup> )	1.272	1.272	2.036	2.036
$T_{Ni} \times 10^3$		6.360	6.360	10.18	10.18
pH <sub>i</sub>		11.48	10.63	5.67	5.29
pH <sub>f</sub>		4.80	4.46	3.91	3.55
Q <sub>0</sub> (J)		-7.04±0.03	-4.76±0.02	-4.86±0.02	-2.85±0.02
$K_{D1} \times 10^3$ ( <sup>1</sup> )		1.445	1.380	1.995	3.020
$K_{D2} \times 10^6$ ( <sup>1</sup> )		6.166	13.18	23.44	41.69
$K_1 \times 10^{-3}$ ( <sup>1</sup> )		4.571	2.042	1.412	7.772

以 $\Delta H_M$ 对 $\Delta H_{L1}$ 作图, 可以得到两条很好的直线(见图1, 2), 其线性回归方程如下:

$$p\text{-RPhG-Ni(Ⅰ)}: \Delta H_M = -8.92 + 0.390 \Delta H_{L1} \quad (r = 0.997)$$

$$m\text{-RPhG-Ni(Ⅰ)}: \Delta H_M = -12.0 + 0.217 \Delta H_{L1} \quad (r = 0.999)$$

这再次验证了配位反应中的线性热力学函数关系的真实性。

表2 Ni(Ⅰ)-*m*-RPhG二元配合物生成热的测定

Table 2 Determination of the Heats of Formation for Ni(Ⅰ)-*m*-RPhG Binary Coordination Compounds  
 25.0 ± 0.2 °C, I = 0.1 (NaClO<sub>4</sub>), in 30% (V/V) ethanol

R		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	Cl
expt.time		5	4	5	5
$T_I \times 10^2$	(mol·dm <sup>-3</sup> )	2.036	1.272	2.036	2.036
$T_{N_I} \times 10^3$		10.18	6.360	10.18	10.18
pH <sub>I</sub>		6.15	10.52	8.33	5.44
pH <sub>r</sub>		3.98	4.30	4.07	3.93
$Q_e$ (J)		-5.73 ± 0.02	-2.99 ± 0.03	-3.87 ± 0.02	-2.86 ± 0.02
$K_{D1} \times 10^3$ (°C)		1.662	1.995	2.692	2.020
$K_{D2} \times 10^5$ (°C)		1.698	2.042	2.884	3.715
$K_1 \times 10^{-2}$ (°C)		14.45	12.59	9.550	8.514

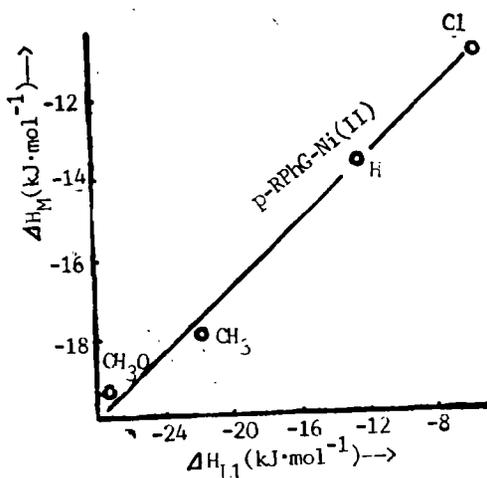


图1 直线焓关系(1)  
 Fig. 1 Relationship of enthalpy (1)

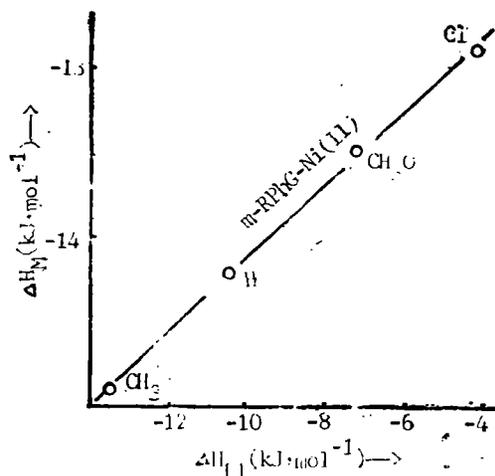


图2 直线焓关系(2)  
 Fig. 2 Relationship of enthalpy (2)

表3 Ni(II)-RPhG体系的表现生成焓和生成熵及配体的表现质子化焓和质子化熵

Table 3 Apparent Enthalpies and Entropies of Formation of Ni(II)-RPhG Binary System and of Protonation of Ligands

25.0 ± 0.2 °C, I = 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> (NaClO<sub>4</sub>), 30 °C (V/V) ethanol

R	$\Delta H_M$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_M$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_M^{(8,9)}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_M^{(8,9)}$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	
CH <sub>3</sub> O	p	-19.4 ± 0.24	5.03 ± 0.81	-27.6 ± 0.1	7.34 ± 0.34
	m	-13.5 ± 0.1	11.7 ± 0.3	-7.21 ± 0.04	62.8 ± 0.13
CH <sub>3</sub>	p	-17.9 ± 0.2	3.02 ± 0.6	-22.0 ± 0.2	19.7 ± 0.67
	m	-14.9 ± 0.1	10.4 ± 0.3	-13.4 ± 0.13	46.3 ± 0.44
H	p	-13.7 ± 0.1	14.4 ± 0.1	-12.5	46.9
	m	-14.2 ± 0.3	11.7 ± 1	-10.4 ± 0.04	55.0 ± 0.13
Cl	p	-11.0 ± 0.1	20.5 ± 0.3	-5.44 ± 0.36	65.7 ± 1.2
	m	-12.8 ± 0.1	12.8 ± 0.3	-4.15 ± 0.21	71.0 ± 0.7

由Hammett的取代常数 $\sigma$ 得知, 在对位取代系列中, 氮原子上的电子云密度的大小有如下顺序: CH<sub>3</sub>O > CH<sub>3</sub> > H > Cl。而在间位取代系列中却不同, 其顺序为 CH<sub>3</sub> > H > CH<sub>3</sub>O > Cl。由(图1, 2)可以看到, RPhG系列的质子比热及其与Ni(II)的配位热都是随氮原子上电子云密度的降低而减小的, (负值)直线有正的斜率, 这表明在N-(取代苯基)氨基乙酸与Ni(II)之间所生成的配位键主要是静电作用的贡献。

另外, 我们再以 $\Delta S_M$ 对 $\Delta S_{L1}$ 作图, 也得到两条较好的直线(见图3, 4), 其表示式如下:

$$p\text{-RPhG-Ni(II)}: \Delta S_M = 0.421 + 0.294 \Delta S_{L1} \quad (r = 0.959)$$

$$m\text{-RPhG-Ni(II)}: \Delta S_M = 6.70 + 0.0847 \Delta S_{L1} \quad (r = 0.953)$$

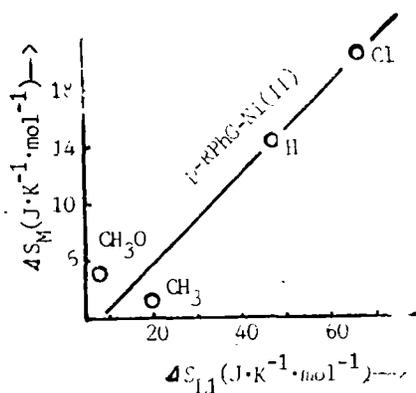


图3 直线熵关系(1)

Fig. 3 Relationship of entropy (1)

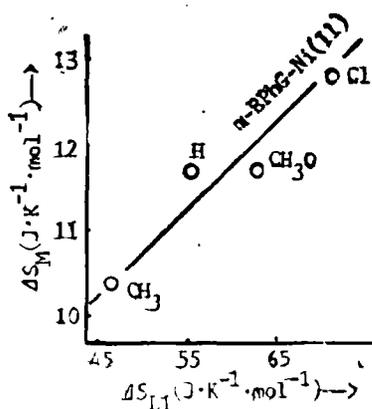


图4 直线熵关系(2)

Fig. 4 Relationship of entropy (2)

与(图1, 2)相比, 其线性显然不如前者, 这在 Hancock<sup>[10]</sup>的报告中亦可见到, 我们认为这是由实验误差引起的, 按误差传递理论,  $\Delta S$ 值的误差显然应该比  $\Delta H$ 值更大, 受其影响, 使我们常常看到在同一体系中直线焓关系总是比直线自由能、直线焓关系要差, 甚至缺乏明显的线性关系。但从理论上讲, 在一系列结构上极为相似的配体之间, 在无空间位阻效应的情况下, 质子化焓变和配位焓变都只受配位原子上电荷密度的影响, 故应该有直线焓关系存在, 本实验的结果也说明了这一点。

### 参 考 文 献

- [1] 陈荣梯, 鲜于玉琼, 化学学报, 37, 157 (1979)。
- [2] 陈荣梯, 林华宽, 化学学报, 41, 103 (1983)。
- [3] 陈荣梯, 林华宽, (同上), 41, 817 (1983)。
- [4] 陈荣梯, 马藏允, 张启衍, (同上) 42, 1044 (1984)。
- [5] 陈荣梯, 林华宽, (同上) 42, 449 (1986)。
- [6] 陈荣梯, 林华宽, 古宗信, 无机化学, 2, 65 (1986)。
- [7] Öjelund, G., Wadso, I., *Acta Chem.Scand.*, 22, 269(1968)。
- [8] 陈荣梯, 林华宽, 古宗信, 物理化学学报, 1, 87 (1985)。
- [9] 陈荣梯, 古宗信, 林华宽, 刘恒潜, 中国科学, (B辑) 6, 518 (1985)。
- [10] Hancock, R.D., Marsicano, F., *J.Chem.Soc. Dalton trans.*, 18, 1832 (1976)。

## LINEAR ENTHALPY RELATIONSHIPS BETWEEN HEAT OF FORMATION OF COMPLEX COMPOUNDS AND HEAT OF PROTONATION OF LIGANDS

### VI. NICKEL (II)-N-(SUBSTITUTED PHENYL) GLYCINES

Chen Rongti (Y.T.Chen) Gu Zongxin Lin Huakuang  
Lu Guifang Tang Jiwei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

The heats of formation of complex compounds Ni(II)-N-(substituted phenyl) glycines were determined by means of RD-1 model conduction automatic calorimeter at 25°C in 30%(V/V) ethanol solution in the presence of NaClO<sub>4</sub>(0.1 mol·dm<sup>-3</sup>). Linear enthalpy relationships between the heat of formation of complex compounds and the heat of protonation of ligands were again found to exist in these binary systems which conform nicely to the equation:  $\Delta H_M = A - B\Delta H_L$ .

In addition, linear entropy relationships between the entropy of formation of complex compounds and the entropy of protonation of ligands were also found to exist in these binary systems.

**Keywords** linear enthalpy relationship linear entropy relationship  
phenylglycines nickel