1988年6月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY



配合物的生成热和配体的质子化 热之间的直线焓关系

WI. Ni(II) -2, 2′ - 联吡啶-N-(间位取代苯基) 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)

关键词: 直线焓关系 直线熵关系 N-(间位取代苯基)氨基乙酸 镍 2,2'-联吡啶

有关Ni(\mathbb{I})-N-(间位取代苯基) 氨基乙酸二元体系的直线焓和直线熵关系,前文已有报道*,本文报告Ni(\mathbb{I})-2,2'-联吡啶-N-(间位取代苯基)氨基乙酸(Ni(\mathbb{I})-biPy-m-RPhG: R=CH₃,H,CH₃O,C1)三元体系的生成热研究,发现在此三元体系中亦存在良好的直线焓和直线熵关系。

表 1 列出了实验测量的数据,应用这些数据,按前文 $^{(1)}$ 的计算方法计算出 三 元配合物的生成热并从已知的 $\Delta G_{\rm M}$ 值 $^{(4)}$ 计算得 $\Delta S_{\rm M}$ 值并一起列于表 2。

以 ΔH_{M} 对 $\Delta H_{L_{1}}$ 作图可以得到一条斜率为负值的直线(见图 1),其线性回归方程为:

与 $Gu(\mathbb{I})$ -biPy-m-RPhG三元体系的直线焓关系⁽⁵⁾相比。者有相似的变化规律,即随着质子化热(负值)的降低,三元配合物的生成热(负值)却反而增大,与前文所报告的Ni(\mathbb{I})-m-RPhG二元体系的直线焓关系正好相反,在二元体系中不存在 π 反 馈 键,静电作用是影响生成配位键的主要因素,故配合热与配体的质子化热受配位原子上电荷密度的影响有相同的趋势,而在三元体系中,由于在Ni(\mathbb{I})与biPy之间存在着 π 反馈键,当第二配体与 \mathbb{I} Ni(\mathbb{I})-biPy)配位时,由于氮原子对 π 反馈键的不利影响⁽⁵⁾,致使三元配位热出现相反的趋势,此外,从表 2 中的 ΔS_M 为负值来看,三元体系的生成是

本文于1987年3月4日收到。

[•] 将在"无机化学学报"上发表。

表 1 Ni(I)-biPy-m-RPhG 三元配合物生成熟的测定

Table 1 Determination of the Heats of Formation of Ni(1)-biPym-RPhG Ternary Coordination Compounds at 25.0 ± 0.2°C, I=0.1 mol.dm⁻³(NaClO₄) in 30%(V/V) Ethanol

R	CH ₃	Н.	CH ₃ O	C1 4	
time	4	6	6		
$T_{\mathbf{M}} = T_{L}$ $(\mathbf{mol} \cdot \mathbf{dm}^{-3})$	0.005261	0.005261	0.005261	0.005261	
MA	2.925	2.94 3.00		2.955	
pH ₁	9.32	8.32 11.03		10.18	
pH _f	3.805	3.94 4.00		4.00	
Q m (J)	-2.151 ± 0.004	-2.075 ± 0.017	-2.13 ± 0.02	-2.06 ± 0.03	
$\Delta H_{\rm L,1}(kJ \cdot mol^{-1})$) -13.44	-10.37	-7.21	-4.15	
$\Delta H_{1.2}(kJ \cdot mol^{-1}$) -14.67	- 12.85	-12.86	- 4. 36	
K _{D1} (4)	1.622×10^{-3}	1.995×10 ⁻³	2.692×10 ⁻³	3.020×10^{-3}	
Kp2 ⁽⁴⁾	1.698×10 ⁻⁵	2.042×10 ⁻⁵	2.884×10 ⁻⁵	3.715×10^{-5}	
KMA (4)	5.375×10 ³	4.571×10 ³	3.388 × 10 ³	2.884×10 ³	

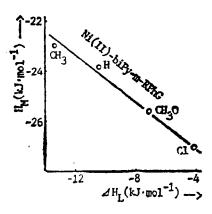
表 2 Ni(I)-biPy-m-RPhG三元配合物生成反应及m-RPhG 质子化反应的表现热力学参数

Table 2 Apparent Thermodynamic Parameters of Formation of Ni(I)-biPy-m-RPhG Ternary Coordination Compounds and of Protonation of the Second Ligand

 $25.0 \pm 0.2 \,^{\circ}$ I = 0.1 mol·dm⁻³ (NaClO₄), $30 \,^{\circ}$ (V/V) ethanol

R	$\begin{array}{c} \Delta G_{\mathbf{M}} \\ (k \mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1}) \end{array}$	ΔH_{M} (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_{\mathbf{M}}$ $(\mathbf{J} \cdot \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{L}_1}^{(2)}$ $(k\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	$\frac{\Delta H_{\text{L}_1}(^2)}{(\text{kJ-mol}^{-1})}$	$\Delta S_{L_1}^{(2)}$ $(\mathbf{J} \cdot \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$
CH ₃	-21.35	-22.99 ±0.36	-5.67 ± 1.27	-27.24	-13.4 ± 0.13	46.3 ± 0.04
Н	-20.90	-23.86 ± 0.38	-9.93 ± 1.27	-26.78	-10.4 ± 0.04	55.0 ± 0.13
CH ₃ O	-20.16	-25.66 ±0.21	-18.46 ±0.70	-25.92	-7.21 ± 0.04	62.8 ± 0.13
C1	-19.76	-27.09 ±0.33	- 24.59 ±1.11	-25.30	-4.15 ± 0.21	70.9 ± 0.70

熵减少的过程。这和Gu(Ⅱ)-biPy-m-RPhG三元⁽³⁾是不相同的,可能是由于二者的空间结构不同所致,前者为平面构型,第二配体上的苯环仍有很大的转动自由度,而后者由



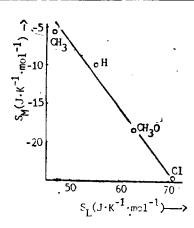


图1 直线焓关系

Fig. 1 Linear enthalpy relationship

图 2 直线熵关系

Fig. 2 Linear entropy relationship

于是立体结构, 苯环与第一配体上的芳香环有较大的相互作用, 从而限制了 其 自 由 转 动, 故熵减少。

以 ΔS_{M} 对 ΔS_{L1} 作图,可得一条直线(见图2)其线性回归方程为:

和直线焓关系一样,随着第二配体质子化熵的增大,配位熵是减少的。我们认为这主要是因为随着氦原子电荷密度的降低, π反馈键得以增强, 金属离子与配体之间的振动自由度变小的缘故。

金金金金

- [1] 陈荣悌、林华宽、古宗信, 无机化学, 1, 13(1985).
- [2] 陈荣悌、林华宽、古宗信,物理化学学报,1,87(1985).
- [3] 陈荣悌、林华宽、古宗信, 物理化学学报, 2, 452(1986).
- [4] 陈荣悌、林华宽, 化学学报, 41, 817(1983).
- (5) Walker, F.A., Jigel, H., McCormick, D.B., Inorg. Chem., 11, 2756 (1972).

TION COMPOUNDS AND THE HEAT OF PROTONATION OF LIGANDS

VII. NICKEL (1)-2,2'-BIPYRIDYL-N-(META-SUBSTITUTED PHENYL)-GLYCINES TERNARY SYSTEM

Chen Rongti (Y.T.Chen) Lin Huakuang Gu Zongxin (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

The heats of formation of the ternary coordination compounds Ni (1)-bipy-mRPhG (mRPhG = m-RC₆H₄NHCH₂COOH, R = CH₃, H, CH₃O, Cl) and the heats of protonation of the second ligand, mRPhG, have been determined by calorimetric method at 25° C in 30% (V/V) ethanol solution in the presence of 0.10 M NaClO₄. Both linear enthalpy and entropy relationships have been found to exist in these ternary systems as expressed by the following correlation equations

$$\Delta H_{M} = -28.9 - 0.455 \Delta H_{L_{1}}$$

 $\Delta S_{M} = 32.2 - 0.797 \Delta S_{L_{1}}$

where $\Delta H_{\rm M}$ is the heat of formation of the ternary coordination compounds (kJ·mol⁻¹), $\Delta S_{\rm M}$ is the corresponding entropy term (J·K⁻¹·mol⁻¹); $\Delta H_{\rm L1}$ is the heat of protonation of the second ligand (kJ·mol⁻¹) and $\Delta S_{\rm L1}$ is the corresponding entropy term. The significance of these relationships has been discussed in terms of bonding characteristics and the configuration of the coordination compounds.

Keywords linear enthalpy relationship linear entropy relationship N-(meta-substituted phenyl)glycine nickel 2,2'-bipyridyl