

研究简报

配合物稳定性与酸碱强度之间的直线自由能关系

XIV. N-(取代苯基)亚氨基二乙酸与铜(II)、镍(II)、锌(II)

钴(II)二元配合物的稳定性研究

刘树祥* 林华宽 刘在均 王光 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 离解常数 稳定常数 直线自由能关系 空间效应

直线自由能关系是化学中的一个普遍规律, 为了进一步揭示直线自由能关系在配位化合物中的普遍性, 我们合成了 N-(对位(和邻位)取代苯基)亚氨基二乙酸 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ $p\text{-RPhIDA}$ 和 $o\text{-RPhIDA}$, $R=\text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$, 并在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KNO_3 存在下应用 pH 法测定了它们的离解常数 pK_1 , pK_2 , 研究了其与铜(II)及 $p\text{-RPhIDA}$ 与镍(II)、钴(II)、锌(II)等生成二元配合物的稳定性。

试剂、实验方法、数据处理同前文^(1, 2, 3)。

结果和讨论

在我们的实验条件下($\text{pH} > 2$), 仅测得 $p\text{-RPhIDA}$, $o\text{-RPhIDA}$ 的二级离解常数。将其 pK_1 和 pK_2 值以及这些配体与 Cu(II) 离子生成的二元配合物的稳定常数列于表 1。为了比较,

表 1 N-(取代苯基)亚氨基二乙酸的离解常数以及其与铜(II)的二元配合物的稳定常数

Table 1 Dissociation Constant of N-(Substituted Phenyl) Iminodiacetic
Acid and Stability Constant of $\text{Cu(II)}-\text{RPhIDA}$ Binary Complexes
($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KNO_3)

$\begin{matrix} pK \\ \log\beta \\ \text{ligand} \end{matrix} \backslash R$	Cl			H			CH_3			CH_3O		
	pK_1	pK_2	$\log\beta$	pK_1	pK_2	$\log\beta$	pK_1	pK_2	$\log\beta$	pK_1	pK_2	$\log\beta$
$o\text{-RPhIDA}$	3.11	4.63	5.44	2.53	5.10	5.89	2.54	5.51	5.83	2.33	5.58	6.37
$p\text{-RPhIDA}$	2.58	4.92	5.40	2.53	5.10	5.89	2.65	5.28	6.43	3.25	5.62	7.41
$m\text{-RPhIDA}$	2.33 ⁽³⁾	4.88 ⁽³⁾	5.13 ⁽³⁾	2.42 ⁽³⁾	5.11 ⁽³⁾	5.81 ⁽³⁾	2.53 ⁽³⁾	5.33 ⁽³⁾	6.37 ⁽³⁾	2.35 ⁽³⁾	5.05 ⁽³⁾	5.63 ⁽³⁾

本文于1989年10月13日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 东南师范大学化学系。

将 m -RPhIDA 的 pK_1 、 pK_2 及 $Cu(II)$ - m -RPhIDA 二元配合物的 $\log\beta_1$ 值也一并列出。 p -RPhIDA 与 $Ni(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Zn(II)$ 离子生成的二元配合物的稳定常数 $\log\beta_n$ 列于表 2。将这些二元配合物的稳定常数 $\log\beta_n$ 值对配体 p -RPhIDA、 o -RPhIDA 的 pK_2 作图, 得

表 2 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Zn(II)$ - p -RPhIDA 二元配合物的稳定常数

Table 2 Stability Constant of Binary Complexes of $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ - p -RPhIDA
($25.0 \pm 0.1^\circ C$, $0.1 mol \cdot dm^{-3} KNO_3$)

metal ion	p -ClPhida	PhIDA	p -CH ₃ PhIDA	p -CH ₃ OPhIDA
$Co(II) \log\beta_1$	3.04	3.25	3.50	4.28
$\log\beta_2$	5.57	6.03	6.44	7.18
$Ni(II) \log\beta_1$	3.29	3.55	3.72	4.38
$\log\beta_2$	5.77	6.14	6.86	8.14
$Zn(II) \log\beta_1$	2.99	3.41	3.64	4.22
$\log\beta_2$	5.19	5.74	6.54	7.87

图 1。从图 1 可看出, 这些配合物的稳定性与配体的 pK_2 之间存在良好的线性关系。应用线性回归分析, 得线性回归方程如下 (r 为相关系数):

$$Cu(II)-p-RPhIDA \quad \log\beta_1 = 2.88pK_2 - 8.80 \quad r = 1.000$$

$$Cu(II)-o-RPhIDA \quad \log\beta_1 = 0.979pK_2 + 0.904 \quad r = 1.000$$

(不包括 o -CH₃PhIDA)

$$Co(II)-p-RPhIDA \quad \log\beta_1 = 1.79pK_2 - 5.85 \quad r = 0.987$$

$$\log\beta_2 = 2.28pK_2 - 5.65 \quad r = 0.9993$$

$$Ni(II)-p-RPhIDA \quad \log\beta_1 = 1.54pK_2 - 4.33 \quad r = 0.991$$

$$\log\beta_2 = 3.48pK_2 - 11.5 \quad r = 0.994$$

$$Zn(II)-p-RPhIDA \quad \log\beta_1 = 1.71pK_2 - 5.38 \quad r = 0.996$$

$$\log\beta_2 = 3.89pK_2 - 14.0 \quad r = 0.998$$

实验发现, $Cu(II)$ 和 RPhIDA 只生成 1:1 型的二元配合物。我们所做的 $Cu(II)$ -RPhIDA 二元配合物的单晶测定(尚未发表), 也表明是 1:1 的配合物。由于 John-Teller 效应, $Cu(II)$ 的配位场属变形八面体场, 即四配位平面构型, 而 PhIDA 是三齿配体, 在已有一分子配体的 $Cu(II)$ 离子周围再配上一分子配体, 将产生很大的空间位阻, 因此不易形成 1:2 型的二元配合物。从表 1、表 2 可看出, 同一种配体和四种金属离子生成的二元配合物的稳定性, 均符合 Irving-Williams 顺序: $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$ 。

在 $Cu(II)$ - o -RPhIDA 二元体系中, 从图 1 可看出, $Cu(II)$ - o -CH₃PhIDA 配合物的生成常数的对数值明显低于预期值, 偏离了直线, 这可能是由于空间位阻效应的结果。邻位取代基的空间位阻比间, 对位取代基团大, 而 o -CH₃PhIDA 的空间位阻更大些⁽⁴⁾, 因此偏离直线是可能的。

从表 1 数据可看出, 邻位和对位取代基团有大致相同的取代基效应或电子效应, 对于同一种取代基而言, 对位取代基效应大于间位取代基效应, 这与 M.Stock 等的发现一致⁽⁵⁾。实验发现, RPhIDA 的 pK_2 与这些取代基的 Hammett 常数 σ 值不是直线关系。这可能是由于在这些配体中存在双羧基之故。在本实验条件下 ($pH > 2$), 配体在溶液中以两性离子存在。当

进行第二级电离时,分子内有两个带有负电荷的羧酸根,这些电荷既能削弱吸电子基团的作用,又能增大给电子基团的作用,因此使 RPhIDA 的 pK_2 和只反映以苯甲酸为基础的取代基效应的 σ ⁽⁶⁾ 不是线性关系。若用 $\sigma' (= pK_2^\circ - pK_2)$ 来表示 RPhIDA 上取代基效应常数的实验值(pK_2° 为 $R=H$ 配体的离解常数的负对数),那么二元配合物稳定常数的对数值 $\log\beta_n$ 就与 σ' 呈良好的线性关系。应用线性回归分析,得回归方程如下:

$$\text{Cu(II)}-p\text{-RPhIDA } \log\beta_1 = -2.88\sigma' + 5.91 \quad r = -1.000$$

$$\text{Cu(II)}-o\text{-RPhIDA } \log\beta_1 = -0.979\sigma' + 5.90 \quad r = -1.000$$

(不包括 CH_3PhIDA)

$$\text{Ni(II)}-p\text{-RPhIDA } \log\beta_2 = -3.48\sigma' + 6.28 \quad r = -0.994$$

$$\text{Co(II)}-p\text{-RPhIDA } \log\beta_2 = -2.28\sigma' + 6.01 \quad r = -0.999$$

$$\text{Zn(II)}-p\text{-RPhIDA } \log\beta_2 = -3.89\sigma' + 5.83 \quad r = -0.998$$

图1 二元配合物生成常数 $\log\beta_n$
与 pK_2 关系图

Fig.1 Plot of $\log\beta_n$ vs pK_2

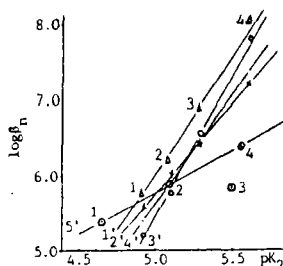
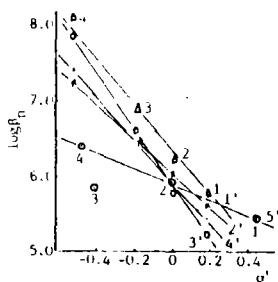


图2 $\log\beta_n$ 与 σ' 关系图

Fig.2 Plot of $\log\beta_n$ vs σ'



1' $\text{Ni(II)}-p\text{-RPhIDA}(\log\beta_2)$

2' $\text{Co(II)}-p\text{-RPhIDA}(\log\beta_2)$

3' $\text{Zn(II)}-p\text{-RPhIDA}(\log\beta_2)$

4' $\text{Cu(II)}-p\text{-RPhIDA}(\log\beta_1)$

5' $\text{Cu(II)}-o\text{-RPhIDA}(\log\beta_1)$

1. $R=Cl$ 2. $R=H$ 3. $R=CH_3$ 4. $R=CH_3O$

($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $0.1\text{mol dm}^{-3}\text{KNO}_3$)

参 考 文 献

- (1) 陈荣梯、林华宽, 化学学报, 41, 817 (1983).
- (2) 陈荣梯、马藏允、张启衍, 化学学报, 42, 1044 (1984).
- (3) 金承镛、戎谊梅、林华宽、陈荣梯, 化学研究与应用, 3(2), 57-64 (1991).
- (4) 邢其毅、徐瑞秋、周政编, 基础有机化学, 高等教育出版社, 上册, 64页, (1980).
- (5) Baker, F.W., Parish, R.C., Stock, L.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 5677 (1967).
- (6) Mcdaniel, D.N., Brown, H.C., *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).

LINEAR FREE ENERGY RELATIONSHIPS BETWEEN STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS AND BASICITY OF LIGAND

XIV. M(II)-N-SUBSTITUTED PHENYL IMINODIACETIC ACID BINARY SYSTEM

Liu Shuxiang Lin Huakuan Liu ZaiJun, Wang Guang Chen Rongti

(Department of chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The dissociation constants of N-(para-substituted phenyl) iminodiacetic acid (*p*-RPhIDA, R = Cl, H, CH₃, CH₃O) and N-(ortho-substituted phenyl) iminodiacetic acid (*o*-RPhIDA) and the formation constants of binary complex compounds of Cu(II)-*o*-RPhIDA, Cu(II)-*p*-RPhIDA, Co(II)-*p*-RPhIDA, Ni(II)-*p*-RPhIDA and Zn(II)-*p*-RPhIDA were determined by pH method in the presence 0.1 mol · dm⁻³ KNO₃ at 25°C. It has been found that linear free energy relationships not only exist between stability of these binary complex compounds and base strength of ligand, but also exist between logβ and σ' (= pK₂[°] - pK₂).

The deviation of Cu(II)-*o*-CH₃PhIDA from linearity may be ascribed to steric effect of methyl group at ortho position.

Keywords: dissociation constant stability constant
linear free energy relationship steric effect