

## 镍(II)-N-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸配合物 的生成反应动力学及机理研究

林华宽 刘在均 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: N-(对取代苯基)亚氨基二乙酸 镍(II) 断流分光光度法 直线自由能关系

本文选择 N-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸( $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}$ , 简称为  $\text{PRPh}_1\text{DA}$ , 以  $\text{NR}(\text{OH})_2$  或  $\text{H}_2\text{L}$  表示)为配体, 采用断流分光光度计研究了  $\text{Ni}(\text{II})$  与此配体生成配合物的反应动力学。结果发现, 两性离子具有较高的反应活性, 且反应活性随配体碱性增大而降低, 其反应机理与二齿配体的反应<sup>[1]</sup>很相似。

实验方法见[1]。其中配体 N-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸的合成见[2], 用  $\text{KNO}_3$  控制离子强度  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 动力学研究最佳波长  $250\text{nm}$ , 反应温度  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

## 结 果 和 讨 论

公式推导见前文[1]。其中负离子  $\text{L}^-$  和两性离子  $^+\text{HL}^-$  变为与本文所研究配体相对应的负离子  $\text{L}^{2-}$  和两性离子  $^+\text{HL}^{2-}$ , 整理后得(1)、(2)式:

$$\frac{d[\text{NiL}]}{dt} = k_1[\text{L}^{2-}][\text{Ni}^{2+}] + k_{\text{HL}}[^+\text{HL}^{2-}][\text{Ni}^{2+}] \quad (1)$$

$$k_{\text{T}}(1 + K_2^{-1}[\text{H}^+] + K_1^{-1}K_2^{-1}[\text{H}^+]^2) = k_{\text{L}} + k_{\text{HL}}K_2^{-1}[\text{H}^+] \quad (2)$$

表 1  $\text{Ni}(\text{II})$  与  $\text{PRPhIDA}$  反应的表现速率常数

Table 1 Apparent Rate Constants of the Reaction of  $\text{Ni}(\text{II})$  with  $\text{PRPhIDA}$

| $[\text{L}] = 6 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $I = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KNO}_3$ $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ |                                                                  |       |                                  |                       |                                                                  |       |                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------|
| R                                                                                                                                                | $[\text{Ni}^{2+}] \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | pH    | $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$ | R                     | $[\text{Ni}^{2+}] \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | pH    | $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$ |
| Cl                                                                                                                                               | 1.640                                                            | 5.160 | 9.3                              | $\text{CH}_3$         | 3.276                                                            | 5.000 | 9.7                              |
|                                                                                                                                                  | 3.280                                                            | 4.700 | 12.3                             |                       | 6.552                                                            | 4.503 | 9.4                              |
|                                                                                                                                                  | 8.190                                                            | 4.320 | 14.2                             |                       | 8.190                                                            | 4.000 | 4.9                              |
|                                                                                                                                                  | 8.190                                                            | 3.700 | 11.4                             |                       | 19.66                                                            | 3.700 | 8.6                              |
|                                                                                                                                                  | 16.40                                                            | 3.520 | 14.6                             |                       | 22.93                                                            | 3.603 | 8.8                              |
|                                                                                                                                                  | 32.80                                                            | 3.020 | 19.7                             |                       | 24.57                                                            | 3.507 | 8.9                              |
| H                                                                                                                                                | 3.276                                                            | 4.985 | 10.4                             | $\text{CH}_3\text{O}$ | 3.276                                                            | 5.200 | 7.7                              |
|                                                                                                                                                  | 6.552                                                            | 4.506 | 10.5                             |                       | 6.552                                                            | 4.800 | 7.6                              |
|                                                                                                                                                  | 8.190                                                            | 4.498 | 12.5                             |                       | 8.190                                                            | 4.500 | 5.5                              |
|                                                                                                                                                  | 8.190                                                            | 4.000 | 8.4                              |                       | 13.10                                                            | 4.300 | 6.2                              |
|                                                                                                                                                  | 13.10                                                            | 3.800 | 8.8                              |                       | 16.38                                                            | 4.100 | 5.8                              |
|                                                                                                                                                  | 16.38                                                            | 3.600 | 9.2                              |                       |                                                                  |       |                                  |
|                                                                                                                                                  | 24.57                                                            | 3.600 | 12.1                             |                       |                                                                  |       |                                  |

表 1 列出了相应的不同镍离子浓度和不同 pH 值的表观速率常数。从 (2) 式中可看出,  $k_T(1+K_2^{-1}[H]+K_1^{-1}K_2^{-1}[H]^2)$  与  $[H^+]$  呈直线关系, 实验结果亦如此, 用线性回归分析求得反应速率常数  $k_L$  和  $k_{HL}$ 。因为两性离子与 Ni(II) 离子生成配位离子的稳定常数  $K_{NiL}^{HL} = K_{NiL}^L \cdot K_2$ ,  $K_{NiL}^{HL} = [NiL][H] / [Ni][HL] = K_{NiL}^L \cdot K_2$ , 故可求得逆向反应速率常数  $k_{-L}$  和  $k_{-HL}$ , 列入表 2。

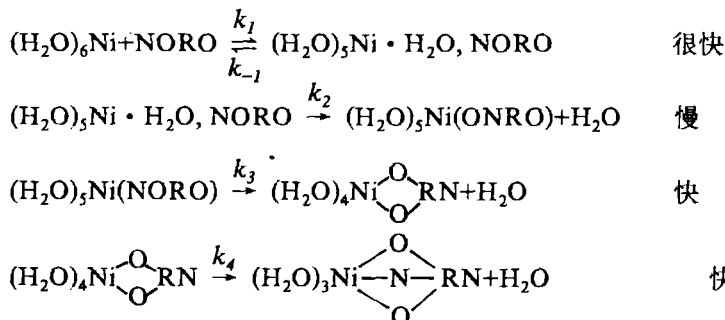
表 2 Ni(II)-PRPhIDA 二元体系的热力学和动力学结果

Table 2 Thermodynamics and Kinetics Results of Binary Complex Compounds Ni(II)-PRPhIDA

| R                 | $pK_2^{(3)}$ | $pK_1^{(3)}$ | 25.0 ± 0.1 °C    |                     | 0.1 mol · dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> |               |               |                |
|-------------------|--------------|--------------|------------------|---------------------|---------------------------------------------|---------------|---------------|----------------|
|                   |              |              | $\log K_{NiL}^L$ | $\log K_{NiL}^{HL}$ | $\log k_L$                                  | $\log k_{HL}$ | $\log k_{-L}$ | $\log k_{-HL}$ |
| Cl                | 4.92         | 2.58         | 3.29             | -1.63               | 4.01                                        | 2.90          | 0.72          | -4.53          |
| H                 | 5.10         | 2.53         | 3.55             | -1.55               | 3.93                                        | 2.61          | 0.38          | -4.16          |
| CH <sub>3</sub>   | 5.28         | 2.65         | 3.72             | -1.56               | 3.99                                        | 2.47          | 0.27          | -4.03          |
| CH <sub>3</sub> O | 5.62         | 3.25         | 4.38             | -1.24               | 3.99                                        | 2.30          | -0.39         | -3.54          |

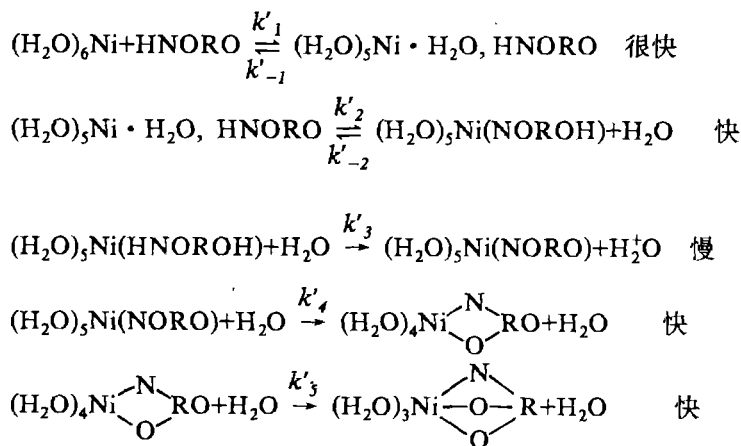
本文所研究的配体 H<sub>2</sub>L 为三齿配体, 从表 2 数据可见, 不同取代基的配体与 Ni<sup>2+</sup> 反应的速率常数相差不大, 而速率常数  $k_{HL}$  却随取代基不同有下列次序: Cl > H > CH<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>O。根据上述结果, 参照 Eigen-Tamm 机理<sup>[4]</sup> 和文献[1], 对所研究反应提出双途径反应机理如下:

(1) L<sup>2-</sup> (或 NO<sup>-</sup>RO<sup>-</sup>) 途径 (略去电荷):



其中  $K_{os} = k_1 / k_{-1}$ , NORO 代表亚氨基二乙酸。此途径按 Eigen-Tamm 机理进行, 速率  $r_1 = k_2 K_{os} [Ni^{2+}][L^{2-}] = k_L [Ni^{2+}][L^{2-}]$ 。

(2) <sup>+</sup>HL<sup>2-</sup> (或 H<sup>+</sup>NO<sup>-</sup>RO<sup>-</sup>) 途径:



其中  $K_{os}' = k_1' / k_{-1}'$ ,  $K_2' = k_2' / k_{-2}'$ .  ${}^+HL^{2-}$  途径以  $H^+$  转移作为速控步, 反应速率  $r_2 = k_3' k_2' k_{os}' [Ni^{2+}] [{}^+HL^{2-}] = k_{HL} [Ni^{2+}] [{}^+HL^{2-}]$  由此可得总反应速率  $r = r_1 + r_2 = k_L [Ni^{2+}] [L^{2-}] + k_{HL} [Ni^{2+}] [{}^+HL^{2-}]$ , 此式与实验结果得速率方程 (1) 相符。

大量研究工作表明<sup>[5,6]</sup>, 在金属离子与氨基酸配体之间的反应中, 氨基酸的阴离子是主要反应活性物种, 而两性离子反应速率常数很小。前曾报道<sup>[1]</sup>,  $Ni^{2+}$  与 N- (对取代苯基) 氨基乙酸的反应中, 两性离子活性很高, 本文在  $Ni^{2+}$  与 N- (对取代苯基) 亚氨基二乙酸反应中, 两性离子活性也很高, 原因可认为 N 上孤对电子与苯环共轭使电子云密度降低, 其碱性 ( $pK_2$  值见表 2) 比甘氨酸 ( $pK_2 = 9.60$ ) 小得多, 碱性愈小与  $H^+$  结合愈弱,  $H^+$  愈容易转移给溶剂分子, 而此步是两性离子与  $Ni^{2+}$  反应的速控步, 此步愈容易反应,  ${}^+HL^{2-}$  与  $Ni^{2+}$  反应速率常数愈大。

在本文所研究的体系中, 两性离子的反应活性与配体的碱性强度之间存在着类似 Bronsted 型直线自由能关系:  $\log k_{HL} = -0.814pK_2 + 6.83 \quad r = 0.957$

在  $L^{2-}$  的反应途径中, 速控步为  $Ni^{2+}$  内层配位水离解过程, 故配体碱性大小对速率常数  $k_L$  影响不大, 而 N- (对取代苯基) 亚氨基二乙酸的镍 (II) 配合物稳定性与配体碱性强度间存在直线自由能关系<sup>[3]</sup>, 表明该反应逆向速率常数对数值与  $pK_2$  有直线关系:  $\log k_{-L} = -1.54pK_2 + 8.28 \quad r = -0.988$  而  ${}^+HL^{2-}$  的逆向反应速率常数的对数值  $\log k_{-HL}$  与  $pK_2$  值间也存在直线关系:  $\log k_{-HL} = 1.36pK_2 - 11.16 \quad r = 0.990$  由此可把配体的动力学性质与热力学性质通过配体的碱性强度相关联, 将  $\log k_{-L}$  对稳定常数的对数值  $\log K_{NiL}^L$  线性回归可得:  $\log k_{-L} = -0.977 \log K_{NiL}^L + 3.97 \quad r = -0.997$

本文所研究的双途径反应机理, 不仅对二齿配体适用, 同时又可很好地解释三齿配体的反应结果。

### 参 考 文 献

- [1] 陈荣梯、张启衍、李跃进, 化学学报, **46**, 751(1988).
- [2] 田中龟雄等, 有机合成化学协志, **34**(6), 425-6(1976).
- [3] 刘树祥、林华宽、刘在均、王 光、陈荣梯, 无机化学学报, **8**, 78(1992).
- [4] Eigen, M., Tamm, K., *Z. Electrochem.*, **60**(93), 107(1962).
- [5] Martell, A.E.(Ed). *Coordination Chemistry*, Vol.2, American Chemical Society, Washington, D.C., (1978).
- [6] Kustin, K., Swinchart, J. *Prog. Inorg. Chem.*, **13**, 107(1970).

## KINETICS AND MECHANISM OF BINARY COMPLEX OF N-(*p*-SUBSTITUTED PHENYL)IMINO-DIACETIC ACID WITH NICKEL(II)

Lin Huakuan      Liu Zaijun      Chen Rongti

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

The kinetics of the complexation reaction of N-(*p*-substituted phenyl) imino-diacetic acid with nickel(II) was determined by stopped-flow method at  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  and  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KNO}_3$ . The experimental results showed that not only the ligand anion but also the zwitterion is an attacking species in the complexation reaction. The reaction takes place by way of two competing paths. It was found that linear free energy relationships exist not only between the reactivity of the zwitterion and base strength of the ligands, but also exist between the dissociation rate constants and the base strength of ligands and the stability constants of the binary complexes.

**Keywords:** N-(*p*-substituted phenyl) imino-diacetic acid    nickel(II)    stopped-flow spectrophotometer  
linear free energy relationship