镍(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、锌(Ⅱ)-N-(间位取代苯基) 亚氨基二乙酸体系的量热研究

林华宽* 古宗信 陈荣悌

(南开大学化学系,天津 300071)

使用改进的 RD-1 型热导式自动量热计测定了 Ni(II)、Co(II)、Zn(II)-N-(间位取代苯基)亚氨基 二乙酸三个二元体系的表观生成热。当将其与它们的配体的质子化热相关联时,发现在两者之间存在着 良好的直线焓关系。这些金属离子配合物的生成热也符合 Irving-Williams 序列,即有 Co(II) < Ni(II)>Zn(II)的顺序。配体上取代基不同,其生成热的大小有 Cl->CH₃O->H->CH₃-的顺序。从 两级生成热来比较,有一级大于二级的普遍规律。本文详细地讨论了这些规律。

关键词: 直线焓关系 N-(取代苯基)亚氨基二乙酸 多环水化结构 氢键

N-(间位取代苯基)亚氨基二乙酸系列配体(以下简写为 m-RPhIDA: R=CH₃; H; CH₃O; Cl)与钢(Ⅱ)离子生成二元配合物的量热研究已在前文⁽¹⁾中有过报道,而这类配体与 镍(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、锌(Ⅱ)生成二元配合物的量热研究尚未见报道,前曾报道这些配合物的稳定 性⁽²⁾,本文报道对这几个金属离子与配体生成配合物的二元体系所进行的量热研究,并对身 得的结果作了详细的讨论。

实 验

一.仪器与试剂:

改进的 RD-1 型热导式自动量热仪(四川大学科仪厂生产), 仪器常数 K=(3.00±0.01)×10⁻³J·mm⁻²(实验次数 n 为 12 次); Beckman pH 计(Φ71 型, 0.001)配用 Beckman39841 型复合电极, N-(间位取代苯基)亚氨基二乙酸系列配体由本实验室按照文献⁽³⁾的方法合成制得, 所得产品都经元素分析和熔点鉴定认可方才使用.硝酸镍(A.R.天津试剂三厂生产), 硝酸锌(A.R.天津试剂三厂生产), 硝酸钴(A.R.天津试剂三厂生产), 硝酸钴(A.R.天津试剂三厂生产), 以上试剂均经重结晶后使用. 二溶液的配制:

用称量法准确称取一定量的配体用二次蒸馏水溶解,用硝酸钾维持溶液的离子强度为 0.1mol・l⁻¹,将配体溶液准确稀释到测量所需浓度。各金属离子(Ni(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Zn(Ⅱ))溶 液的配制均是先用该金属的硝酸盐配制浓度约为 1mol・l⁻¹ 的储备液,经标准的 EDTA 溶液 标定其准确浓度后,以硝酸钾控制溶液的离子强度为 0.1mol・l⁻¹,用二次蒸馏水准确稀释到 测量所需浓度。量热实验操作及实验数据的处理同前文⁽⁴⁾(测量温度为 25.0±0.2℃).

本文于1992年10月15日收到.

国家自然科学基金资助项目.

^{*} 通讯联系人.

结果与讨论

将实验测量结果与计算结果分别列于表1至表3中.

表 1 Ni(Ⅱ)-、Co(Ⅱ)-、Zn(Ⅱ)-m-RPhIDA 配位体系的量热测定

Table 1 Determination of the Heats of the Formation of Ni(II)-, Co(II)-, Zn(II)-m-RPhIDA

Systems at 25.0 ± 0.2 C	$I = 0.1 \text{ mol} \cdot 1^{-1} (\text{K})$	(NO ₃) in Aq	ucous Solution
-----------------------------	---	--------------------------	----------------

	R	[M]10 ³ [L]10 ³		n <i>K</i> .	n <i>K</i> .	lgK.	$lgK_{2}^{(2)}$	pH.	pH,	$\frac{\Delta H_{NI}}{\Delta H_{N2}} = \frac{\Delta H_{N2}}{\Delta H_{N2}}$	Q.	
141			(mol	(mol • 1 ⁻¹)		P7		-81		F 1	(kJ • mol ^{-'})	(J)
	Cl	5	4.501	4.407	2.33	4.88	3.34	2.33	6.40	6.07	$7.55_{\pm 05} - 1.84_{\pm .01}$	$1.13_{\pm.01}$
		5	4.501	8.781					6.46	6.20		1.53 _{±.01}
	сн,о	6	4.501	4.191	2.35	5.05	3.45	2.67	5.64	4.83	$6.88_{\pm,05}$ -1.49 $_{\pm,02}$	0.96 _{±.01}
		6	4.501	8.140					5.80	5.19		1.64 _{±.01}
NI(∐)	н	5	4.501	4.546	2.42	5.11	3.51	2.81	5.53	4.59	6.60 ± .05 -0.81 ± .01	0.93 _{±.01}
		7	4.501	9.105					6.16	5.65		1.88 _{±.01}
	СН3	7	4.501	4.953	2.53	5.33	3.66	3.29	6.15	5.20	5.32 ± .05-0.38 ± .01	1.16 _{±.01}
		8	4.501	9.574					6.62	6.13		1.97 _{±.01}
	Cl	6	4.414	4.904	2.33	4.88	2.75	2.43	5.88	5.55	$7.55 \pm 05 - 1.84 \pm .01$	1.06 _{±.01}
		6	4.414	9.812					5.86	5.56		1.78 _{±.01}
	сн,о	5	4.414	4.191	2.35	5.05	2.96	2.58	5.64	5.03	$6.88_{\pm.05}$ -1.49 $_{\pm.01}$	0.89 _{±.01}
	-	6	4.414	8.140					5.80	5.26		1.69 _{±.01}
Co([])	н	8	4.414	4.546	2.42	5.11	3.09	2.69	5.61	4.96	6.60 ± .05-0.81 ± .01	0.97 _{±.01}
		8	4.414	9.105					6.11	5.83		2.07 _{±.01}
	СН,	8	4.414	4.953	2.53	5.33	3.40	2.88	6.51	5.43	5.32 ± .05 - 0.38 ± .01	1.25 _{±.01}
		8	4.414	9.574					6. 6 2	6.16		2.21 _{±.01}
	Cl	9	3.870	4.372	2.33	4.88	3.13	2.12	6.62	6.36	$7.55_{\pm.05}$ - 1.84 $_{\pm.01}$	1.05 _{±.01}
Zn(]])		8	3.870	8.781		•			6.46	6.25		1.44 _{±.01}
	СН 3О	6	3.870	4.191	2.35	5.05	3.43	2.32	5.64	5.01	$6.88_{\pm.05}$ - 1.49 $_{\pm.01}$	1.00 _{±.01}
	_	5	3.870	8.140					5.80	5.36		1.65 _{±.01}
	н	7	3.870	4.546	2.42	5.11	3.57	2.42	5.53	4.82	6.60 ± .05 - 0.81 ± .01	1.01 _{±.01}
		8	3.870	9.105					6.16	5.81		1.86 _{±.01}
	СН,	8	3.870	4.953	2.53	5.33	3.99	2.66	6.15	5.49	5.32 _{±.01} -0.38 _{±.01}	$1.31_{\pm.01}$
	•	8	3.870	9.574					6.62	6.28		1.95 _{±.01}

表 2 氟三乙酸质子化热的测定

Table 2 Measurement of the Heats of Stepwise Protonation of NTA at 25.0 ± 0.2 °C,

n	C _H 10 ⁻³	CA10-3	рН _f	рНı	Qc	pK ₁	pK ₂	p <i>K</i> ₃ ⁽⁴⁾	ΔH_{p}
	(mol	• dm ⁻³)			(L)				$(kJ \cdot mol^{-1})$
5	8.732	9.610	10.53	7.82	-4.14	1.80			$-20.5_{\pm.1}(1)$
6	8.732	6.407	10.42	3.02	-2.89.		2.48		-3.25 ± .23(2)
5	8.732	3.203	10.25	2.43	-1.53			9.65	$-2.62_{\pm.05}(3)$

٠

表 3 Ni(Π)-、Co(Π)-、Zn(Π)-m-RPhIDA 二元配合物的表观热力学函数

Table 3 Apparent Thermodynamic Functions of Ni(II)-, Co(II)-, Zn(II)-m-RPhIDA

		ΔG _{MI}	ΔG_{M2}	ΔH _{MI}	ΔH_{M2}	ΔS_{MI}	ΔS_{M2}	
M(∏)R		(kJ • 1	mol ⁻¹)	(kJ・ı	mol ⁻¹)	(kJ • mol ⁻¹)		
	C1	-19.05	-13.29	17.0 _{±.2}	0.4 _{±.2}	121	46.0	
NĽ	CH ₃ O	-19.68	-15.23	16.4 _{±.2}	7.8 _{±.2}	121	77.3	
INI	Н	-20.02	-16.03	16.2 _{±.2}	8.3 _{±.2}	122	81.6	
	СН,	-22.13	-18.76	15.1 _{±.2}	7.7 _{±.2}	125	88.8	
	C1	-15.68	-13.86	17.5 _{±.2}	12.0 _{±.2}	111	86.8	
0	CH3O	-16.88	-14.71	16.9 _{±.2}	15.0 _{±.2}	113	99.7	
Lo	н	-17.62	-15.34	16.7 _{±.2}	15.4 _{±.2}	115	103	
	СН3	-19.39	-16.42	15.7 _{±.2}	13.6 _{±.2}	118	101	
	Cl	-17.85	-12.09	17.8 _{±.2}	4.0 ± .2	120	54.0	
Zn	CH ₃ O	-19.56	-13.23	17.3 _{±.2}	14.8 _{±.2}	124	94.0	
	н	-20.36	-13.80	17.1 _{±.2}	14.0 ± .2	126	93.3	
	СН,	-22.76	-15.17	16.0 ± .2	12.7 _{±.2}	130	93.5	

以表 3 中的二元配合物的生成热 ΔH_{M1} 对表 1 中的配体的质子化热 ΔH_{N1} 作图可以得到三 条近于平行的直线(见图 1),其线性回归方程分别为:

Ni(]])-m-RPhIDA:

$\Delta H_{\rm M1} = 10.6 \pm 0.849 \Delta H_{\rm N1}$	(r = 1.000)
Co(]])-m-RPhIDA:	
$\Delta H_{\rm M1} = 11.4 \pm 0.800 \Delta H_{\rm N1}$	(r=0.999)
$Zn(\Pi)-m-RPhIDA$:	

 $\Delta H_{\rm M1} = 11.7 \pm 0.812 \Delta H_{\rm N1}$

(r=0.999)

实验表明,在这三个二元配位体系中都存在着良好的直线焓关系,对于同种金属离子来 说,随着配体中苯环上的取代基不同,配合物的生成热有 Cl-> CH₃O-> H-> CH₃-的顺 序,与前文⁽⁴⁾报告的 N-(间位取代苯基)氨基乙酸的顺序正好相反。这是因为前文所报告的 体系,它们的质子化热和配合物的生成热都是放热的(即 ΔH 为负值),而放热越大(负值越大), 表示成键键能越强, 因为 CH₃-是排电子基团, 所以在 N 原子上的电子云密度应该是相对 于其他几个基团为高, 成键键强也应该是最大, 即 ΔH 的负值是最大, 反之, 对于吸电子基 $Cl-来说, 其 \Delta H$ 的负值则应该是最小. 然而, 对于本文所报告的 *m*-RPhIDA 体系来说, 它 们的质子化热和配合物的生成热都是吸热的(即 ΔH 为正值)。我们认为,造成吸热的根本原因 是在于配体生成了双环的水化结构(见图 2)。因为在质子化或与金属离子配位反应之始,必须 要打破已经存在于配体的 N 和 O 原子之间的水化环,从而需要耗费一定的能量。当这个所需 能量大于质子化或与金属配位时所释放出的能量时,反应就成了吸热的(ΔΗ 为正值)。在这种 情况下,显然相对放热最多的 CH,-,抵消吸热的也最多,故 ΔH 的正值最小。反之,相对放 热最小的 Cl-,其 ΔH 的正值应该是最大,这正是我们在本文所报告的规律。



Fig.1 Linear enthalpy relationships



图2 N-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸根水化结构示 意图

Fig.2 Proble (schematic) structure of hydrated N-(para-substituted phenyl) iminodiacetate

对于有相同配体的体系来说,不同的金属离子的配位热也不相同。从图 1 上看到,在最上面的是 $Zn(\Pi)$ -,而最下面的是 $Ni(\Pi)$ -, $Co(\Pi)$ -则在中间,按照过渡金属离子配位能力大小的排列顺序(Irving-Williams 序列),应该是 $Co(\Pi) < Ni(\Pi) > Zn(\Pi)$.按上面所讨论的理由,由于本文所研究的 $M(\Pi)$ -*m*-RPhIDA 二元体系是一个吸热的过程,所以, ΔH (正值)的顺序为 $Co(\Pi) > Ni(\Pi) < Zn(\Pi)$ 是符合 Irving-Williams 序列的.

为了解释 m-RPhIDA 体系质子化反应(或与金属离子配位反应)的吸热现象,我们假定在 m-RPhIDA 体系水溶液中,配体分子是以双环水化物的形式存在的.依此推论,在 NH₃、 NH₂CH₂COOH、NH(CH₂COOH)₂和 N(CH₂COOH)₃等四种氨及氨羧乙基取代衍生物的水 溶液中,除 NH₃不能成环以外,其余都可能生成水化环,而且羧乙基越多所生成的水化环也 越多.为了验证这一推论是否正确,我们查找了文献上的有关这四个化合物的热力学数据. 现分列于下:氨原子上的质子化常数 logK 值分别为 9.24⁽⁵⁾、 9.56⁽⁶⁾、 9.34⁽⁵⁾和 9.65⁽⁵⁾, 可以看出,它们的碱性差别不算太大,再看它们相应的质子化热分别为-52.1⁽⁵⁾、 -47.7⁽⁶⁾、-34.3⁽⁵⁾和-20.5kJ·mol⁻¹差别就比较大而且很有规律性.NH₃和 NH₂(CH₂COOH)的热数据相比,没有水化环的 NH₃比有一个水化环的 NH₂(CH₂COOH)要 多放出 4.4kJ·mol⁻¹.表明成环的水化热要比无水化环生成的生成热大 4.4kJ·mol⁻¹。如果以 有-CH₂COOH 取代的三个化合物的热数据相比较,相邻两者之差近于相等(约 13.6kJ·mol⁻¹) 表明多一个羧乙基就要多消耗近 14kJ·mol⁻¹的能量.按我们的假定来说,多一个羧乙基就多 一个水化环、而多一个水化环就要多消耗近 14kJ·mol⁻¹的能量.所以,后三个质子化热的负 值成等差递减的趋势.氨的水化热则约为-10kJ·mol⁻¹.比成环水化热约小 4kJ·mol⁻¹左 右.

比较氨基乙酸和 N-(苯基)氨基乙酸的第一级质子化热的大小时,我们不难看出,由于苯 环大 π 键的共轭效应,使氮原子上的电子云密度大大降低,从而使氮上的质子化热由 -47.7⁽⁶⁾ kJ·mol⁻¹降低到-10.37⁽⁷⁾ kJ·mol⁻¹。约降低了 40kJ·mol⁻¹。所以当在亚氨基二 乙酸(ΔH_{N1} =-34.3kJ·mol^{-1 (5)})引入苯环以后,它们的第一级质子化热就应该呈现正值(即吸 热反应)。这样,我们就能相当完满地解释我们所测定的热数据(N-(苯基)亚氨基二乙酸的 ΔH_{N1} =6.60kJ·mol^{-1 (1)}).

由此看来,我们所假定的在多羧乙基胺的水溶液中存在多环水化结构的模型是能够很好

地解释我们所测得的热数据和前人所测定的有关热数据的。

至于为什么一个氨原子能同时与两、三个羧乙基上的氧离子借氢键形成多元水化环结构 的问题,还有待于进一步的研讨。

另外,从表3中,我们还看到在三个二元配合物体系中都存在的第一级配合热大于第二级的配合热这一事实,我们认为无论对于四配位的还是六配位的金属离子来说,首先需要将 金属离子上的三个配位水分子取代下来,才能上去第一个三齿配体,去水化过程就需要消耗 能量。当三齿配体与金属离子形成配位键所放出的能量较配位双方(中心离子和配体)去水化所 需的能量为小时,配位反应就成为吸热的了,而且,第一级配合热的正值应该更大一些.因 为首先要取代出三个配位水分子才能实现第一级的配位,而在第二级配位时,情况就有不 同。对于四配位的金属离子来说,它总共有4个配位水分子,在去掉三个配位水分子之后, 只余下一个配位水分子需要在上第二个配体时离去,所以去水化过程所消耗的能量相对第一 级就小得多。所以ΔH_{M2}的正值也应该小于第一级(ΔH_{M1})。对于六配位的金属离子来说,它 在完成第一级配位之后,还应余下三个配位水分子在金属离子上,似乎与上第一配体时所消 耗在脱金属离子水化上的能量应该是一样多的。然而在我们的量热实验中,它们仍是第二级 小于第一级(正值).我们认为这可能是因为在两个带负电荷的氧原子与金属离子配位后,削弱 了余下三个水分子与金属离子的配位键,故而使去水化所消耗的能量降低了。

参考文献

- [1] Rong Yimci, Jin Chengyong, Lin Huakuan, Chen Yunti, Thermochimica Acta, 183, 47(1991).
- [2] 金承镛、戎谊梅、林华宽、陈荣悌、吴茂英、梅振华,化学研究与应用, 3, 57(1991).
- [3] 田中龟雄, 有机合成化学协会志, 34, 325(1976).
- [4] 陈荣悌、古宗信、林华宽、刘恒潜,中国科学(B 辑), 6, 518(1985).
- [5] Martell, A.E., Smith, R.M., Critical Stability Constants, New York and London Plenum Press, Vol. 1, p.139(1974).
- [6] Lin Huakuan, Gu Zongxin, Chen Yunti, Thermochimica Acta, 123, 201(1988).
- [7] 陈荣悌、林华宽、古宗信,物理化学学报,2(5),452(1986).

CALORIMETRIC STUDY OF N-(meta-SUBSTITUTED PHENYL) IMINODIACETIC ACIDS WITH NICKEL(11), COBALT(11) AND ZINC(11) BINARY SYSTEMS

Lin Huakuan Gu Zongxin Chen Rongti (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The apparent heats of formation of N-(meta-substituted phenyl) iminodiacetic acids with Ni(II), Co(II) and Zn(II) binary systems have been determined in aqueous solution at 25.0 \pm 0.2°C, I=0.1mol $\cdot I^{-1}(KNO_3)$ by means of a model RD-1 automatic conduction calorimeter. Some good linear enthalpy relationships were found to exist between the formation heats of complex compounds and the protonation heats of ligands. To compare the formation heats in metal ions, we found that they obey Irving-Williams order i.e. Co(II) > Ni(II) < Zn(II). However the enthalpies of protonation of these ligands and that of formation of their metal complexes have positive values (i.e. endothermic) and the magnitude is in an order Cl-> CH₃O-> H-> CH₃-. A supposed schematic structure of the hydrated ligand have been offered for the first time to explain the experimental fact. It was also found that the first step heats of formation were less than that of the second and a detail discussion has been given for such phenomenon.

 Keywords:
 linear enthalpy relationship
 N-(meta-substituted phenyl) iminodiacetic acid

 hydrogen bonding
 polycyclic hydrated structure