

Pd(II)与 α -氨基肟配体 PnAO 配位反应的动力学研究

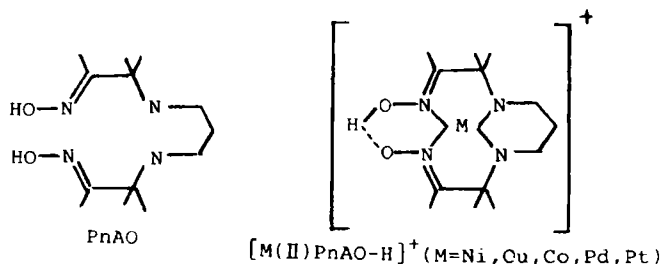
张渊明* 林华宽** 梁树森 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文用紫外可见分光光度法研究了 Pd(II)与 PnAO 生成配合物的反应动力学, 测得了几个温度下的反应表观速率常数, 提出了一个由螯合作用促进的多步反应机理, 计算求得了速率控制步骤的反应速率常数和该步的活化参数, $\Delta H^\ddagger = 57.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -34.24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 讨论了介质酸度和离子强度对反应速率的影响。

关键词: 配位反应 速率常数 动力学 螯合效应

α -氨基肟配体 PnAO, 即 2, 2'-(1, 3-丙二胺)-双-(2-甲基-3-丁酮肟), 是一个含有氮氧配位原子的多齿配体, PnAO 与二价过渡金属离子生成的配合物由若干个环组成, 肟端羟基在形成配合物后相互靠近, 很容易形成一个分子内氢键^[1-3], PnAO 及其配合物可表示如下:



生成的配合物在强碱条件下可氧化成类芳香金属配合物, 其中含有一个由 $[MN_2C_3]$ 构成的类芳香杂环。处于金属对位的 C 原子具有电负性, 很容易与亲电试剂发生反应, 从而生成一系列功能配合物^[4], 因而研究这类配合物的生成有一定的学术意义, 前文^[5]已报道了 Co(II)、Ni(II)、Cu(II)与 PnAO 生成配合物的反应。本文将考察 Pd(II)与 PnAO 反应的动力学, 提出配位反应的机理并讨论一些因素对所研究反应的影响。

实 验 部 分

试剂 PnAO 按文献^[1]的方法合成。PdCl₂、NaCl、NaAc、HAc 等均为国产分析纯试剂, NaCl、NaAc 在使用前经重结晶提纯。实验用水为二次蒸馏水。

仪器 所研究的反应很快, 但仍不适用于 Stopped-Flow 装置测定。反应过程的吸光度变化由日本岛津 UV-240 紫外可见分光光度计测得, 用配套的岛津-TB85 恒温槽控制反应在较低温度下进行以便于测定。溶液的 pH 值由 Beckman $\Phi 71$ 型 pH 计测定。数据处理在 AST-286 计算机上完成。

本文于1993年8月7日收到。

* 现在暨南大学化学系(广州 510632)。

** 通讯联系人。

动力学研究 实验用 NaCl 和 NaAc 控制离子强度, $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 用 NaAc-HAc 缓冲溶液保持反应体系的 pH 值, $[\text{NaAc}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 滴加醋酸调节溶液的 pH 到需要的值。准确称量 PdCl_2 及 PnAO, 分别溶于上述 NaAc-HAc 缓冲溶液 $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中, 配成标准溶液。由于 PdCl_2 溶于含有 NaCl 的缓冲溶液中, 故 Pd(II) 实际上是以 PdCl_4^{2-} 的形式存在^[6]。在选定的实验条件下, 配体 PnAO 只在 200nm 附近有一个很锐的吸收峰。实验时控制 $[\text{PnAO}] \gg [\text{PdCl}_4^{2-}]$, 混合两种反应物后在 245–345nm 之间

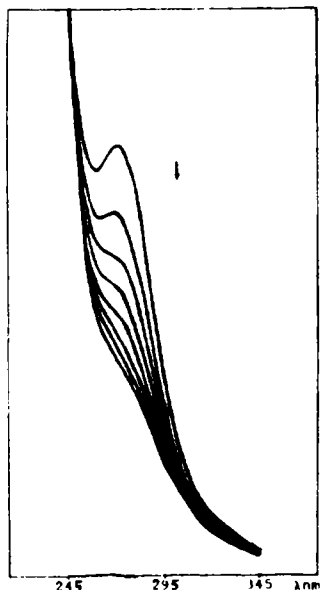


图1 Pd(II)与 PnAO 反应的紫外光谱随时间的变化

Fig.1 Variety of UV spectrum of reaction
of Pd(II) and PnAO with time

作定时扫描, 得到了反应光谱随时间变化的谱图。混合初始, 在 273nm 处有一 PdCl_4^{2-} 的特征吸收峰。随着反应的进行, 吸收峰减小, 最后完全消失。所研究的反应在 10min 内完成。由于反应较快, 用紫外光谱跟踪测定反应速率比较困难, 要经过多次重复实验, 才能得到满意的结果。

结 果 与 讨 论

我们采用光谱法来确定反应的速率常数, 随着反应进行, 273nm 处的吸光度逐渐减小, 由于实验控制配体 PnAO 浓度大大过量, 设反应对 PdCl_4^{2-} 的反应级数为 1, 则可以导出:

$$-k_{\text{obs}}t = \ln \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}]_t}{[\text{PdCl}_4^{2-}]_0} = \ln \frac{A_t - A_{\infty}}{(A_0 - A_{\infty})}$$

即: $\ln(A_t - A_{\infty}) = -k_{\text{obs}}t + \ln(A_0 - A_{\infty})$

其中 A_0 、 A_{∞} 、 A_t 分别为反应起始、终了及反应中任一时刻 t 体系的吸光度。根据上式, 在配体大大过量下测定 A_t 随时间的变化, 以 $\ln(A_t - A_{\infty})$ 对 t 作图。若得到一条直线, 说明前面的假设是合理的, 由直线的斜率可求得反应的表现速率常数。利用上式进行数据处理, 要求得反应进行完全时的吸光度 A_{∞} 值, 这在通常情况下不易求得。因此常用的是 Guggenheim 法, 可导出下式:

$$\ln(A'_t - A_t) = -k_{\text{obs}}t + \text{constant}$$

实验结果表明本文所研究的反应对 PdCl_4^{2-} 确为一级。

表观速率常数随配体浓度的变化 改变配体初始浓度 $[\text{PnAO}]_0$, 求出其相应的表观速率常数 k_{obs} , 将 k_{obs} 与 $[\text{PnAO}]_0$ 进行线性回归分析, 发现其相关系数均大于 0.999。说明本文所研究的反应对 PnAO 为一级。表 1 列出了反应的表观速率常数 k_{obs} 。

表 1 PdCl_4^{2-} 与 PnAO 反应的表观速率常数 k_{obs}

Table 1 k_{obs} of the Reaction between PdCl_4^{2-} and PnAO

$10^3[\text{PnAO}]$	1.33	1.86	2.39	3.19	3.99	4.78
$10^2 k_{\text{obs}1}$	0.57	0.78	0.97	1.22	1.51	1.75
$10^3[\text{PnAO}]$	1.42	2.14	2.70	3.42	4.13	4.78
$10^2 k_{\text{obs}2}$	1.13	1.47	1.76	2.15	2.43	2.76
$10^3[\text{PnAO}]$	1.33	1.86	2.39	3.19	3.72	4.25
$10^2 k_{\text{obs}3}$	1.36	1.79	2.25	2.89	3.39	3.85
$10^3[\text{PnAO}]$	1.06	1.59	2.13	2.66	3.19	3.72
$10^2 k_{\text{obs}4}$	1.71	2.40	3.01	3.61	4.22	4.78

note 1: pH values of all systems of reaction are 4.698

note 2: $k_{\text{obs}1}$, $k_{\text{obs}2}$, $k_{\text{obs}3}$, $k_{\text{obs}4}$ were determined at 13.9℃, 19.8℃, 24.9℃ and 29.1℃, respectively.

表观速率常数随酸度的变化 保持其他条件不变, 测定了介质的酸度对反应速率的影响。测定条件为: $[\text{PnAO}] = 2.07 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{PdCl}_4^{2-}] = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 19.8$, 结果如下。

表 2 不同 pH 值下反应的表观速率常数

Table 2 Observed Rate Constants at Different pH Values

pH	2.850	3.725	4.161	4.698	5.425	6.050	6.530
$10^2 k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$	0.58	1.13	1.34	1.47	2.39	2.56	2.86

由表中数据可见, 随着反应体系中 pH 值的增加, 表观速率常数随之增大。

离子强度的影响 反应介质中 $[\text{NaAc}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。这两种电解质对体系的离子强度均有贡献, 本文在研究离子强度对反应的影响时, 只是改变氯化钠的浓度作了一系列实验, 结果如下。

表 3 不同离子强度下测得的表观速率常数(19.8℃)

Table 3 Observed Rate Constants at Different Ionic Strength

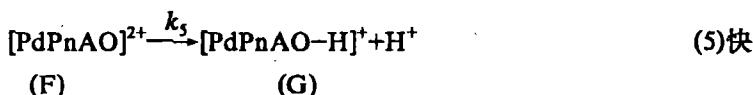
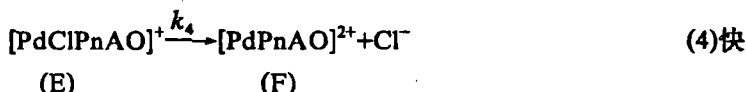
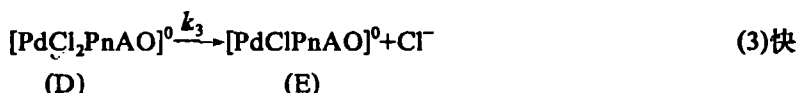
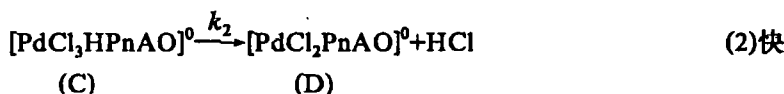
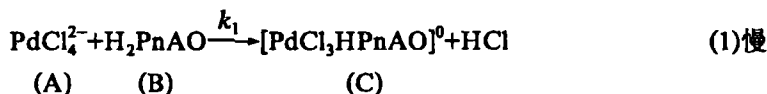
$[\text{NaCl}](\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.10	0.19	0.29	0.38
$10^2 k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$	1.47	0.707	0.438	0.340

可见, 随着离子强度的增大, 反应的表观速率常数反而减小, 这说明配合物生成的速率控制步骤包含了异性电荷的反应物种。

反应机理及讨论 配体与中心离子形成的配合物, 当其中有螯合环存在时, 配合物的稳定性明显增加, 这是一种与配体性质有关的稳定性增加的效应。是一种熵控制效应, 称为螯合效应^[7]。即对于螯合物的形成来说, 第一个金属-配体键的形成通常是速率决定步骤。当螯合物的一端接触到金属时, 所有随后的配位步骤都是快的。对于螯合物的生成, 可作稳态处理。

在我们研究的酸度范围($\text{pH} = 3.8 \sim 5.3$)内, 配体以 $\text{H}_2\text{PnAO}^{2+}$ 的形式存在。因经 pH 法测定, 在 25°C , $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$ 条件下, PnAO 的三级质子化常数分别为

$\log K_H^1 = 11.27$, $\log K_H^2 = 9.05$, $\log K_H^3 = 7.12$. 根据反应物与产物的结构特点及上述实验结果, 提出如下反应机理:



配位反应的速率控制步骤为第一步, 即 PdCl_4^{2-} 上的第一个 Cl^- 被 PnAO 的 N 取代的步骤。以后的四步均为快步骤。这是因为每一步均有一个成环过程, 螯合作用加速了以后的各步反应, 反应速率大大加快。生成的配合物具有下面的结构:

其中的 2, 3, 4, 5 分别为对应于上面机理的反应步骤, 即“2”表示由第二步反应所成的环。根据上述机理, 有

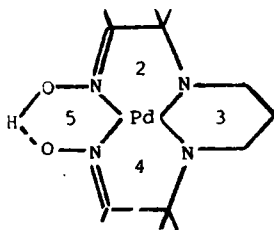
$$d[C] / dt = k_1[A][B] - k_2[C]$$

$$d[D] / dt = k_2[C] - k_3[D]$$

$$d[E] / dt = k_3[D] - k_4[E]$$

$$d[F] / dt = k_4[E] - k_5[F]$$

$$d[G] / dt = k_5[F]$$



反应(2)–(5)步均为螯合促进的快步骤, 可对 C、D、E、F 采用稳态处理, 得到下列关系式:

$$k_1[A][B] - k_2[C] = 0$$

$$k_2[C] - k_3[D] = 0$$

$$k_3[D] - k_4[E] = 0$$

$$k_4[E] - k_5[F] = 0$$

由此可以导出:

$$d[G] / dt = k_5[F] = k_1[A][B]$$

实验时 B 物种大大过量, 故按假一级反应动力学处理, 得到下式:

$$\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = k_{\text{obs}} t$$

其中, $k_{\text{obs}} = k_1[B]_0$, 由前述的 Guggenheim 方法求得。以 k_{obs} 对配体的不同初始浓度作图, 得到速率控制步骤的速率常数 k_1 如下:

表 4 几个温度下的 k_1 值 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)Table 4 k_1 Values at Several Temperatures ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

temp.(°C)	13.9	19.8	24.9	29.1
k_1	3.41	4.86	8.53	11.6
γ	0.9995	0.9995	0.9998	0.9995

显然, 反应的速率控制步骤对配体浓度也是一级, 由表 4 的数据, 以 $\ln(k_1/T)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 求得了该步反应的活化参数。

$$\Delta H^\ddagger = 57.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -34.24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad r = 0.992$$

从上面提出的机理还可知, 速率控制步骤包含了 H^+ 的解离, 故反应介质 pH 值的增高, 有利于反应进行; 至于 NaCl, 一方面是离子强度对速率控制步骤的异性电荷影响, 另一方面是 Cl^- 的同离子效应, 都使反应速率降低。速率控制步骤的活化熵为负值, 表明过渡态的结构紧密, 这些结果都与上面提出的机理相一致。

参 考 文 献

- [1] Vassian, E. G., Murmann, R. K., *Inorg. Chem.*, **6**, 2043(1967).
- [2] Hussain, M. S., Schlemper, E. O., *Inorg. Chem.*, **18**, 2275(1979).
- [3] Ghiron, A. F., Murmann, R. K., Schlemper, E. O., *Inorg. Chem.*, **24**, 3271(1985).
- [4] 张渊明, 博士论文, 南开大学, 天津, (1993).
- [5] Song, Bin, Zhang, Qiyan, Chen, Yunti, *Chinese Chemical Letters*, **2** (7), 569(1991).
- [6] Elding, L. I., *Inorg. Chimica Acta*, **6**, 647(1972).
- [7] Basolo, F., Pearson, R. G. 著, 陈荣梯、姚允斌译, 无机反应机理, 科学出版社, 北京, 141页 (1987).

KINETIC STUDY OF THE COORDINATION REACTION BETWEEN Pd(II) AND α -AMINOXIME LIGAND PnAO

Zhang Yuanming Lin Huakuan Liang Shusen Chen Yunti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The kinetic study of the complex formation between Pd(II) and PnAO was studied spectrophotometrically. A five-steps mechanism of chelation acceleration was proposed. The first step is r. c. s.. The activation parameters of this step were obtained, $\Delta H^\ddagger = 57.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -34.24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The influence of pH and ionic strength upon the reaction was discussed.

Keywords: coordination reaction rate constant kinetics chelation effect