

镍、锌、钴(II)-*N*-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸的量热

林华宽 卢祥生* 古宗信 李卫红 陈荣悌
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 使用改进的 RD-1 型热导式量热计测定了镍(II)-、钴(II)-、锌(II)-*N*-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸等三个二元配位体系的生成热. 这些配合物的生成热不仅与配体的质子化热之间存在着线性关系, 而且它们的大小按金属离子来说是完全符合 Irving-Williams 序列的, 并利用配体的多环水化结构解释了 *N*-(取代苯基)亚氨基二乙酸根质子化热呈正值(吸热)的实验事实.

关键词: 直线焓关系, 多环水化结构, 氢键

N-(对位取代苯基)亚氨基二乙酸(以下简称为 *p*-RPhIDA, 其中 R=CH₃O、CH₃、H、Cl)与 Cu(II) 离子配位的量热研究已有报导^[1], 但对于 Ni(II)、Co(II)、Zn(II) 等过渡金属离子来说还未见到有类似的量热研究. 然而有关这类体系的直线自由能关系的研究已有报导^[2]. 本文借助文献^[2]所发表的配合物的表现稳定常数, 利用在相同条件下所测定的量热数据计算得到的结果进行了理论方面的探讨.

1 实验

1.1 仪器及试剂

改进的 RD-1 型热导式自动量热计经电能标定, 其仪器常数 $K=(3.00\pm 0.01)\times 10^{-3}\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($n=12$); 利用 Beckman $\Phi 71$ 型 pH 计测定反应前后配体溶液的 pH 值. *p*-RPhIDA 配体按文献^[3]的方法制备, 经元素分析和熔点测定合格后使用, 反应用配体水溶液是准确称量配体, 以硝酸钾 (AR 北京红星化工厂生产) 控制离子强度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 用二次蒸馏水来配制的. 金属离子溶液是用经 EDTA 标定浓度后的浓储备液, 以硝酸钾控制离子强度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 并用二次蒸馏水准确稀释来配制的. 所用硝酸镍、硝酸锌、硝酸钴均为天津试剂三厂生产的分析纯试剂并经重结晶后使用.

1.2 操作与计算

由文献知此类配体与 Ni(II)、Co(II)、Zn(II) 都能二级配合, 为此设计两组金属离子与配体不同摩尔比 (1:1 和 2:1) 的量热测定作平行实验, 用文献^[4]的计算方法, 由自编程序用 CASIO 702P 计算器来完成所有各配合物的逐级生成热的计算.

2 结果与讨论

1992-08-12 收到初稿, 1993-1-5 收到修改稿. 联系人: 林华宽. * 徐州师范学院访问学者

表 1 Ni(II)-, Co(II)-, Zn(II)-*p*-RPhIDA 二元配合物的量热测定
 Table 1 Determination of the heats of formation for Ni(II)-, Co(II)-, Zn(II)-*p*-RPhIDA binary systems at 25.0±0.2 °C, *I*=0.1mol·L⁻¹ (KNO₃) in aqueous solution

M	R	<i>n</i>	$\frac{10^5[M]}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{10^5[L]}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	pK ₁	pK ₂	logK ₁	logK ₂	pH _i	pH _f	$\frac{\Delta H_{N1}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{N1}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{Q_c}{J}$
	Cl	4	4.501	4.553	2.58	4.92	3.29	2.48	5.82	5.18	7.01±.04	-2.63±.09	1.15±.01
	Cl	4	4.501	9.110					5.75	5.30			1.73±.01
	H	4	4.501	4.604	2.53	5.10	3.55	2.59	5.93	5.05	5.79±.05	-0.34±.10	1.08±.01
	H	4	4.501	9.370					5.80	5.22			1.59±.01
Ni(II)	CH ₃	4	4.501	4.477	2.65	5.28	3.72	3.14	6.30	5.21	4.09±.10	-2.40±.10	0.98±.01
	CH ₃	4	4.501	8.961					6.33	5.67			1.56±.01
	CH ₃ O	4	4.501	4.611	3.25	5.62	4.38	3.76	6.43	5.99	1.49±.12	-2.46±.23	0.73±.01
	CH ₃ O	4	4.501	9.293					7.10	6.92			1.06±.01
	Cl	4	3.711	4.553	2.58	4.92	3.04	2.53	5.81	5.35	7.10±.04	-2.63±.09	1.11±.01
	Cl	4	3.711	9.110					5.75	5.35			1.81±.01
	H	4	3.711	4.604	2.53	5.10	3.25	2.78	5.93	5.38	5.79±.05	-0.34±.10	1.09±.01
	H	4	3.711	9.370					5.80	5.37			1.73±.01
Co(II)	CH ₃	5	3.711	4.483	2.65	5.28	3.50	2.94	6.43	5.78	4.09±.10	-2.40±.10	0.99±.01
	CH ₃	5	3.711	8.951					6.47	6.05			1.49±.01
	CH ₃ O	6	3.711	4.487	3.25	5.62	4.28	2.90	7.75	7.32	1.49±.2	-2.46±.23	0.88±.02
	CH ₃ O	6	3.711	8.975					8.43	7.91			1.22±.02
	Cl	4	3.870	4.553	2.58	4.92	2.99	2.20	5.81	5.32	7.10±.04	-2.63±.09	1.05±.01
	Cl	4	3.870	9.110					5.75	5.39			1.63±.01
	H	4	3.870	4.604	2.53	5.10	3.41	2.33	5.94	5.30	5.79±.05	-0.34±.10	1.12±.01
	H	4	3.870	9.370					5.80	5.41			1.62±.01
Zn(II)	CH ₃	5	3.870	4.483	2.65	5.28	3.64	2.90	6.43	5.77	4.09±.10	-2.40±.10	1.08±.01
	CH ₃	6	3.870	8.951					6.47	6.10			1.62±.01
	CH ₃ O	6	3.870	4.611	3.25	5.62	4.22	3.65	6.44	6.07	1.49±.12	-2.46±.23	0.90±.01
	CH ₃ O	4	3.870	9.293					7.01	6.93			1.38±.01

全部实验数据列于表 1. 所得到的表现生成热以及相应的生成焓、自由能列于表 2, 如果以表 2 的二元配合物的表现生成热 ΔH_{M1} 对表 1 中相应的 *p*-RPhIDA 的表现质子化热 ΔH_{N1} 作图, 可得到三条近于平行的直线 (见图 1). M(II)RPhIDA 的表现生成热呈现 Ni(II)>Co(II)>Zn(II) 的趋势, 与 Irving-Williams 列相一致. 它们的线性回归方程可表示为

$$\begin{aligned} & \text{Ni(II)-}p\text{-RPhIDA 二元体系} \\ & \Delta H_{M1} = 7.60 + 1.43\Delta H_{N1} \quad r = 0.999 \\ & \text{Co(II)-}p\text{-RPhIDA 二元体系} \\ & \Delta H_{M1} = 8.38 + 1.37\Delta H_{N1} \quad r = 0.999 \\ & \text{Zn(II)-}p\text{-RPhIDA 二元体系} \\ & \Delta H_{M1} = 8.91 + 1.42\Delta H_{N1} \quad r = 1.000 \end{aligned}$$

表 2 Ni(II)-、Co(II)-、Zn(II)-*p*-RPhIDA 二元配合物的表现热力学函数Table 2 The apparent thermodynamic function of Ni(II)-、Co(II)-、Zn(II)-*p*-RPhIDA binary systems at 25.0±0.2 °C, $I=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{KNO}_3)$ in aqueous solution

M	R	$\frac{\Delta G_{M1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{M2}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{M1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{M2}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{M1}}{\text{JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{M2}}{\text{JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Ni(II)	Cl	-18.8	-14.2	17.7±2	6.1±2	122	68
	H	-20.3	-14.8	15.8±2	4.8±2	121	67
	CH ₃	-21.2	-17.9	13.6±2	4.9±1	117	77
	CH ₃ O	-25.0	-21.5	9.65±2	1.5±1	116	77
Co(II)	Cl	-17.3	-14.4	18.0±2	15.8±2	118	101
	H	-18.5	-15.9	16.3±2	12.7±2	117	96
	CH ₃	-20.0	-16.8	14.2±2	7.4±1	115	81
	CH ₃ O	-24.4	-16.5	10.3±3	4.4±1	116	70
Zn(II)	Cl	-17.1	-12.5	18.9±3	12.0±3	121	82
	H	-19.5	-13.3	17.2±2	10.2±2	123	79
	CH ₃	-20.8	-16.5	14.7±2	8.0±1	119	82
	CH ₃ O	-24.1	-20.8	11.0±2	6.0±2	118	90

实验结果验证了直线焓关系的存在, 此外, 这一类配体与 *N* (取代苯基氨) 基乙酸 (RPhGly) 配体有很大的不同, RPhGly 无论是质子化热还是与 Cu(II)-、Ni(II)- 的配合热都是放热的, 是负值^[4,6], 而 *p*-RPhIDA 的第一级质子化热及其与 Cu(II)-、Ni(II)-、Co(II)-、Zn(II)- 等的配合热却都是吸热的, 是正值. 为解此现象首先看一下 NH₃、NH₂CH₂COOH、NH(CH₂COOH)₂、N(CH₂COOH)₃ 等四种配体的情况. 其氮原子上的质子化常数对数值分别是 9.24^[7]、9.56^[8]、9.34^[7] 和 9.65^[7], 差别并不大, 但其质子化热却分别是 -52.1^[7]、-47.7^[8]、-34.3^[7] 和 -20.5^[9] kJ·mol⁻¹. 而相应于羧基上氧原子的质子化常数对数值是 2.36^[8]、2.61^[7]、2.48^[7]. 其质子化热是 -3.81^[8]、-5.02^[7]、-3.25^[9] kJ·mol⁻¹. 由上可见随着氮原子上羧基数目增加, 其质子化常数对数值变化不大, 而质子化热却相应地减少了 4.4、13.4、13.8 kJ·mol⁻¹. 而羧基上氧的质子化常数对数值和质子化热则变化不大.

从能量的观点来看, 任何化学键的形成 (包括配位键在内) 都应该有与键能相当的能量放出. 反之, 要破坏一个键就必须消耗相当的能量, 由此可知, 在我们的溶液反应量热体系中, 必然存在一个相当大的耗能过程, 虽有生成配位键放热, 但仍不足抵消这一耗能的需要, 所以得到的该系列配合物的表现焓变是正值. 假定这个相当大的耗能过程是破水化环的过程. 由于溶剂化作用, 溶剂水分子与配体酸根通过氢键结合起来成为一种环状结构 (见图 2). 当质子化时首先要破坏这个七元环. 这就需要吸收热量大约 13-14 kJ·mol⁻¹. NH₃ 分子是不能形成环状结构的, 然而它却能与 H₂O 分子形成氢键. 因此 NH₃ 分子质子化时去溶剂化效应要比甘氨酸质子化时去溶剂化所消耗的能量要小, 大约为 10 kJ·mol⁻¹. 当由 NH₃ 变为 NH₂CH₂COOH、NH(CH₂COOH)、N(CH₂COOH)₃ 时, 其溶剂化效应所生成的七元环的数目则由 0 变为 1、2、3, 当它们质子化时, 即 H⁺ 加到氮原子上, 所要破坏的七元环数分别为 0、1、2、3, 其所消耗的能量分别为 10、14、28、42 kJ·mol⁻¹, 而 H⁺ 与氮原子结合的焓变本身其估计值大约为 -62 kJ·mol⁻¹. 所以考虑放置

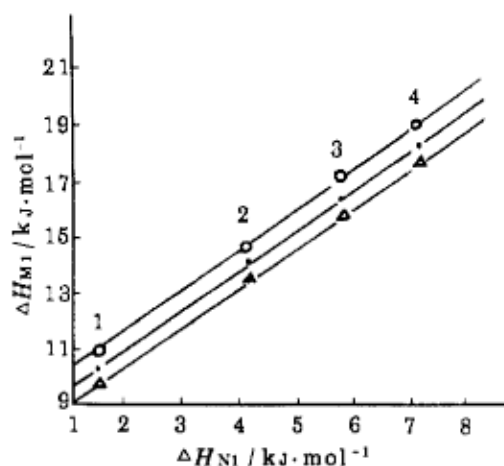


图 1 Ni(II), Co(II), Zn(II)-*p*-RPhIDA 二元配合物的表现生成热 ΔH_{M1} 对 *p*-RPhIDA 表现质子化热 ΔH_{N1} 作图

Fig.1 Plot of the heats of formation of binary complex compounds Ni(II), Co(II), Zn(II)-*p*-RPhIDA vs. the heats of protonation of *p*-RPhIDA

○-Zn(II)-*p*-RPhIDA
●-Co(II)-*p*-RPhIDA
△-Ni(II)-*p*-RPhIDA
1-CH₃O; 2-CH₃; 3-H; 4-Cl

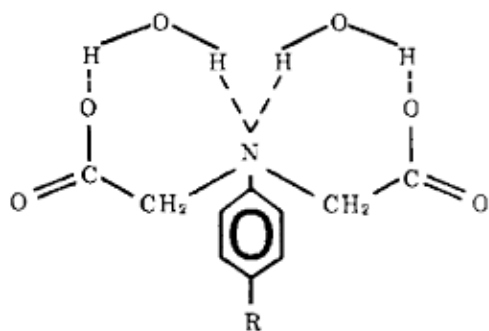


图 2 *N*-(对位取代苯基) 亚氨基二乙酸根水化结构示意图

Fig.2 Schematic structure of hydrated *N*-(*para*-substituted phenyl) iminodiacetate

到去溶剂化效应的净结果则分别为 -52.1、-47.7、-34.3、-20.5, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但当七元环被打开后再在 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 上加 H^+ 时, 无论氮原子上有几个 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$, 其情况就基本上一样了, 氮原子为何能与三个羧酸根通过 H_2O 分子形成三个七元环? (即甘氨酸的氮原子与羧基上氧原子通过与溶剂 H_2O 分子形成七元环后, 在氮原子上再连结一个 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 时为何又能形成一个七元环? 这可认为是由于

$-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 与氮、氧这些原子结合时会使氮、氧原子上电子云密度变大, 碱性增强, 这种电子云密度增大趋势就使得氮、氧原子有可能与 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 再通过氢键与溶剂 H_2O 分子形成一个七元环. $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 与氮、氧这些原子结合会使氮、氧原子上电子云密度增大是基于下列事实: (1) 苯胺的质子化常数对数值为 4.65^[7] 苯甲酸的为 4.21^[10] 而邻氨基苯甲酸的氮原子上的质子化常数对数值为 4.95^[10], 氧的质子化常数对数值则为 2.05^[10]; (2) 苯酚的质子化常数对数值为 9.99^[10], 而水杨酸苯环上氧的质子化常数对数值为 12.38^[10], 羧基上氧的质子化常数对数值为 3.0^[10]; (3) NH_3 的质子化常数对数值为 9.24^[7], 乙酸 CH_3COOH 的质子化常数对数值为 4.76^[10], 而氨基乙酸 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 上氮的质子化常数对数值为 9.56^[8], 氧的质子化常数对数值为 2.36^[8]. 从上述三个例子可看出氮、氧原子每结合一个 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 时, 其原子的电子云密度就会增大, 而 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 上氧的电子云密度要变小, 似乎有着一种电子云从 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 上的氧原子流动到氮原子上的作用. 这种作用就有可能使氮原子再与一个 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 上的氧通过氢键与 H_2O 分子形成一个七元环. 但当质子化时七元环被打破后, H_2O 分子有序性大大降低, 导致很大的熵变, 这种熵变抵消了破坏七元

的电子云引向苯环, 使得氮原子电子云密度大大降低, 从而使其质子化热降低大约为 $-35 \sim -40 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 这样一来原来质子化热为 $-47.7 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的甘氨酸, 当变为 *N*-苯基氨基乙酸时其氮原子的质子化热则由 -47.7 变为 $-10.37 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11], -12.51 [4] $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而原来质子化热为 $-34.4 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的亚氨基二乙酸, 当变为 *N*-苯基亚氨基二乙酸时, 其氮的质子化热则应由 -34.4 变为 6.60 [12] $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 5.79 [11] $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这样. 能较圆满地解释了上述现象.

参 考 文 献

- 1 Lin Huakuan, Liu Shuxiang, Gu Zongxin, Chem Yumti. *Inorganica Chimica Acta*, **1990**, **175**:91
- 2 刘树祥, 林华宽, 陈荣梯等. 无机化学学报, **1992**, **8**(1): 78
- 3 田中龟雄等. 有机合成化学协会志, **1976**, **34**(6): 425
- 4 陈荣梯, 古宗信, 林华宽, 刘恒潜. 中国科学 (B) 辑, **1985** (6): 518
- 5 Kettle S F A. *Coordination Compounds Studies in Modern Chemistry*, Illustrations by Cecil Misstear Associates, 1977. 48
- 6 陈荣梯, 古宗信, 林华宽. 无机化学, **1988**, **4**(1):102
- 7 Martell A E, Smith R M. *Critical Stability Constants*, New York and London: Plenum Press, 1974, Vol.1, 139
- 8 Lin Huakuan, Gu Zongxin, Chen Yunti. *Thermochimica Acta*, **1988**, **123**:201
- 9 Lin Huakuan, Gu Zongxin, Chen Yunti. *Thermochimica Acta*, submitted
- 10 姚允斌, 解 涛, 高英敏. 物理化学手册, 上海科技出版社, 1985 年 12 月, 783, 786, 788, 806
- 11 陈允斌, 林华宽, 古宗信. 物理化学学报, **1986**, **2**(5):452
- 12 Rong Y M, Jin C Y, Lin H K, Chen Y T. *Thermochimica Acta*, **1991**, **183**:47

Calorimetric Study of Ni(II), Co(II), Zn(II)-*N*-(para-substituted Phenyl)

Iminodiacetic Acid

Lin Huakuan Lu Xiangsheng Gu Zongxin Li Weihong Chen Rongti
(Department of Chemistry, Nankai University. Tianjin 300071)

Abstract The formation heats of binary complex compounds formed from *N*-(para-substituted phenyl) iminodiacetic acid (*p*-RPhIDA) with Ni(II), Co(II) and Zn(II) have been determined by means of a model RD-1 conduction automatic calorimeter at 25.0 ± 0.2 °C in the presence of KNO_3 ($0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). It was found that linear enthalpy relationships not only did exist between the formation heats of the binary complex compounds (Ni(II)-, Co(II)-, Zn(II)-*p*-RPhIDA) and the protonation heats of *p*-RPhIDA but the order of magnitude of these formation heats is in agreement with Irving-Williams order for the metal ions. The experimental fact of positive (endothermic) protonation heats of *p*-RPhIDA has been explained by means of polyring hydration structure of *N*-(para-substituted phenyl) iminodiacetate.

Keywords: LER, Polyring structure of hydration, Hydrogen bonding