

醯胺類金屬錯化合物之熱力研究

趙敏勳

摘 要

利用光譜法及電位滴定法研究銅(II)、鎳(II)與二胺基二醯胺配位劑生成錯化合物之反應，其配位劑之質子化常數，金屬錯化合物之穩定常數，鍵互換常數均已分別被測定，並且進一步探討形成 ML^{2+} 及M—O到M—N鍵互換逐步反應的平衡，金屬錯化合物的吸收光譜亦被測量及討論。

利用卡計方法求出配位劑及形成 ML^{2+} 、M—O到M—N鍵互換之熱焓量及熵之變化並比較其穩定度與熱量變化之關係。

一、緒 論

含有醯胺基之配位子與二價金屬離子進行配位反應之研究，在近數十年中廣泛地引起人們的興趣和注意(1)，尤其在生物體內，某些含有醯胺基之化合物在臨床上有治療的效用(2)，因此對於其在化學反應中的熱力學及動力學之研究須更進一步地探討。

在水溶液中，含有醯胺基之金屬錯化合物形成時，金屬離子與供配位子形成之鍵結受到溶液中pH值之影響而有所變化，當溶液中之pH值由弱酸性逐漸增大至碱性時，溶液的顏色有顯著的變化(3)，其在可見光譜或紅外光譜中的吸收波長位置有明顯的移動(4,5)，由配位場的改變，可探討鍵互換現象。

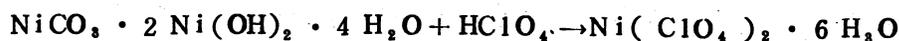
在弱酸水溶液中，配位子與金屬離子進行錯化合反應時，對於動力學之研究，其形成與解離反應常同時發生，通常，鎳(II)錯化合物在水溶液中的解離會影響其反應速率，而銅(II)錯化合物因有較快的形成反應速率則水溶液中的解離對其影響較小(6)。對於含有兩端點醯胺基之線形四牙配位子與鎳(II)或銅(II)錯化合反應之動力學反應機構常因配位子內含有其他具有拉電子或立體張力效應不同之取代基而有不同之反應途徑，須吾人進一步研究。

本專題擬進行配位劑之合成，並對其性質加以分析和鑑定，並在水溶液中測定配位劑之質子化常數，以探討拉電子效應和立體效應對於配位子碱度的影響；測定錯化物 $[\text{Ni}(\text{Me}_2 - \text{BCEN})]^{2+}$ ， $[\text{Cu}(\text{Me}_2 - \text{BCEN})]^{2+}$ ，的熱力學穩定常數和鍵互換常數，以探討電子效應、立體效應、及形成相連接三個螯化環大小對於穩定常數或鍵互換常數的影響。

二、合成及性質

(一) 過氯酸鹽的製備

1. 過氯酸鎳：



實驗步驟：

取 70 g (0.186 mole) 之 $\text{NiCO}_3 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 逐次加入盛有 200 ml 蒸餾水的 1000 ml 燒杯中，使用磁子攪拌至溶解完全後將燒杯置入冰浴中，取 96 ml (1.12 mole) 之 70% 過氯酸置入一滴液漏斗內後逐滴加入

燒杯內，溶液逐漸轉變為深綠色且有氣泡及熱量放出，最後至不再有氣泡放出則將此深綠色溶液濃縮至有少量晶體出現，靜置片刻即有大量綠色針狀晶體生成，快速抽氣過濾後所得到之晶體以水作再結晶，過濾後用無水乙醚沖洗晶體，重覆此再結晶步驟二次後將所得到之綠色晶體置於抽氣乾燥器內抽乾，然後儲存於乾燥器內。

2. 過氯酸銅



實驗步驟：

取 70 g (0.316 mole) 之 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 逐次加入盛有 200 ml 蒸餾水的 1000 ml 燒杯中，使用磁子攪拌至溶解完全後將燒杯置入冰浴中，取 109 ml (1.27 mole) 之 70% 過氯酸置入一滴液漏斗內後逐滴加入燒杯內，溶液逐漸轉變為深藍色且有氣泡及熱量放出，最後至不再有氣泡放出時則將此深藍色溶液濃縮至有少量晶體出現，靜置片刻即有大量藍色針狀晶體生成，快速抽氣過濾後所得到之晶體以水作再結晶，過濾後用無水乙醚沖洗晶體，重覆此再結晶步驟二次後將所得到之藍色晶體置於抽氣乾燥器內抽乾，然後儲存於乾燥器內。

(二) 二胺基二醯胺配位子的合成

取 28.4 g (0.4 mole) 之丙炔醯胺溶於 100 ml 之甲基腈中，將此溶液置入—250 ml 雙頸、圓底燒瓶內，加入一磁攪拌子，於一頸上接一迴流管，另一頸上裝置一滴液漏斗，取 10.2 ml (0.2 mole) 之 N,N' -二甲基乙二胺，將此試液置入滴液漏斗內，逐滴加入瓶內，約 20 分鐘加完，然後加熱至迴流，繼續迴流二小時後冷卻至室溫，置於冰箱中冷卻一星期，生成白色固體沈澱，過濾後用氯仿沖洗，再以氯仿為溶劑作再結晶，抽氣乾燥後即得純化之白色固體，測得熔點為 111 ~ 112 °C，結構為 $\text{N}-\text{Me}_2\text{BCEN}$ 。

三、結果與計算

滴定溶液(1) 20.0 ml 0.005502 M $\text{H}_2\text{N}-\text{Me}_2\text{BCEN}[\text{ClO}_4]_2$ (2) 30 ml 0.00352 M $\text{Cu}[\text{ClO}_4]_2$ 和 0.00704 M $\text{H}_2\text{N}-\text{Me}_2\text{BCEN}$ (3) 20 ml 0.00549 M $\text{Cu}[\text{ClO}_4]_2$ 和 $[\text{H}_2\text{N}-\text{Me}_2\text{BCEN}][\text{ClO}_4]_2$ 滴定劑：0.1058 M NaOH；a 為每莫耳配位子所加入氫氧化鈉莫耳數。

所得數據輸入計算機計算質子化常數、穩定常數及鍵互換常數。

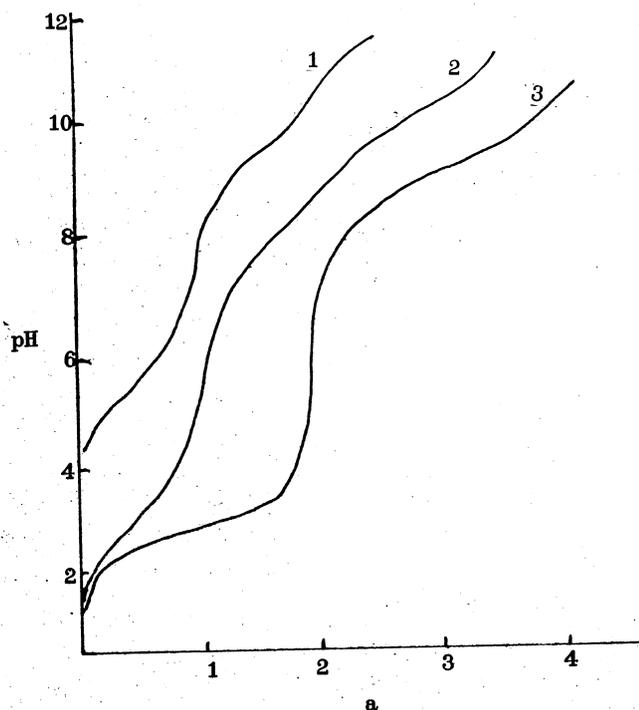


圖1 25.0 ° ± 0.1 °C 和 $\mu = 0.10 \text{ M}$ (NaClO_4) 時, $\text{N-Me}_2 \text{ BCEN}$ 及其銅(II)化合物在水溶液中的滴定曲線

質子化常數之計算：

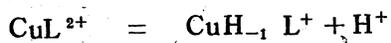
$$\log K_1^{\text{H}} = \log \frac{(1-a) C_{\text{HnL}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{(a-1) C_{\text{HnL}} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} - \log [\text{H}^+]$$

$$\log K_2^{\text{H}} = \log \frac{(1-a) C_{\text{HnL}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{a C_{\text{HnL}} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} - \log [\text{H}^+]$$

C_{HnL} : total Conc. of the ligand

$$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{HL}^+]}{[\text{L}][\text{H}^+]} \quad \text{and} \quad K_2^{\text{H}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}^{2+}]}{[\text{H}^+][\text{HL}^+]}$$

錯化合物的穩定常數及鍵互換常數之計算



$$K_A = \frac{[\text{CuH}_{-1}\text{L}^+][\text{H}^+]}{[\text{CuL}^{2+}]}$$



$$K_B = \frac{[CuH_{-2}L][H^+]}{[CuH_{-1}L^+]}$$

$$\log K_f = \log \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} - \log [L] \quad \bar{n} = (C_{HnL} - [L]) / C_M$$

$$[L] = [2C_{HnL} - aCu + [OH^-] - [H^+]] / \alpha'$$

$$\alpha' = 2K_1^H \cdot K_2^H \cdot [H^+]^2 + K_1^H \cdot [H^+]$$

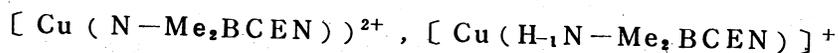
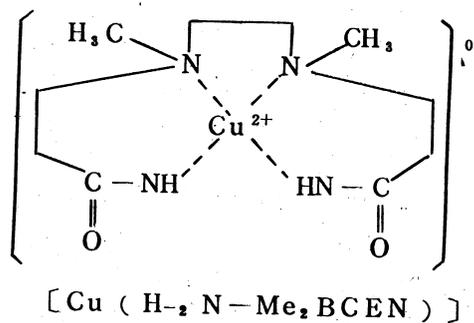
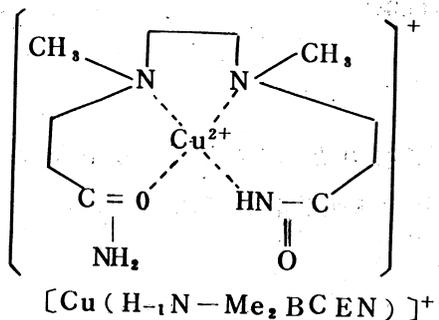
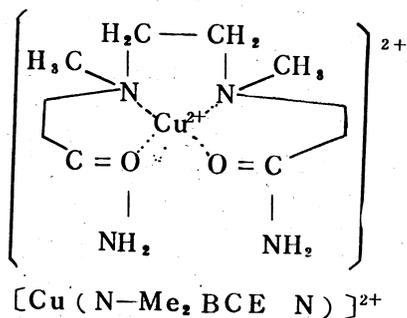
$$\alpha = K_1^H \cdot K_2^H \cdot [H^+]^2 + K_1^H \cdot [H^+] + 1$$

$$\frac{1}{K_A} = A \cdot K_B - B$$

$$A = \frac{(2-a)C_M + 2C_{HnL} - [H^+] + [OH^-] - \alpha'[L]}{[H^+]^2 (aC_M - 2C_{HnL} + [H^+] - [OH^-] + \alpha'[L])}$$

$$B = \frac{(a-1)C_M - 2C_{HnL} + [H^+] - [OH^-] + \alpha'[L]}{[H^+][(2-a)C_M + 2C_{HnL} - [H^+] + [OH^-] - \alpha'[L]]}$$

$$[L] = (C_{HnL} - C_M) \cdot \alpha$$



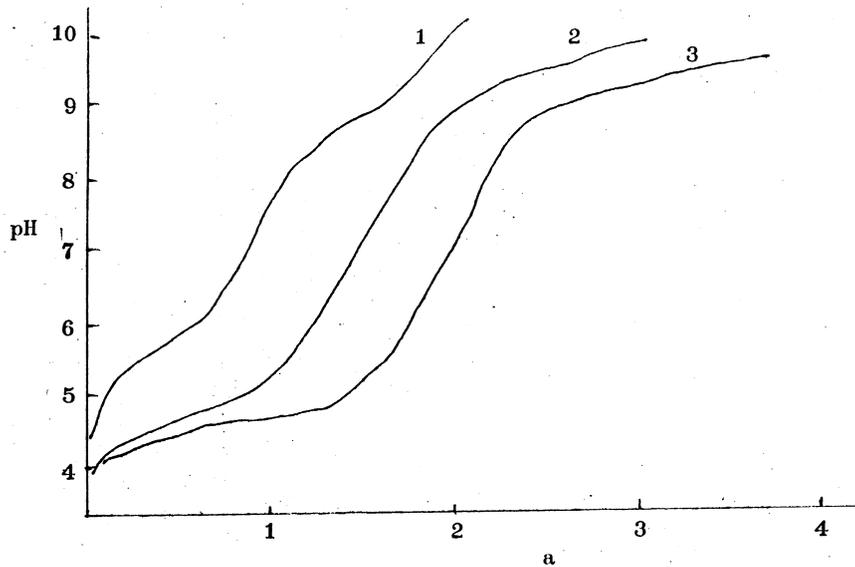
和 $[Cu(H_{-2}N-Me_2 BCEN)]$ 的構造圖

在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\mu = 0.10\text{M}$ (NaClO_4)，二胺基二醯胺基配位子的質子化常數 (7,8)。

配 位 子	$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$
BCEN	8.78 ± 0.04	5.82 ± 0.03
BCTN	9.22 ± 0.06	6.98 ± 0.04
BCMEN	8.84 ± 0.05	5.54 ± 0.04
BCHTN	8.53 ± 0.06	6.60 ± 0.06
N-Me ₂ BCEN	8.21 ± 0.02	4.59 ± 0.05

在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\mu = 0.10\text{M}$ 時 (NaClO_4)，二胺基二醯胺銅 (II) 錯化合物的穩定常數及鍵互換常數 (7,8)。

配 位 子	$\log K_f$	$\log K_A$	$\log K_B$
BCEN	12.58 ± 0.07	-8.08	-9.33
BCTN	12.07 ± 0.08	-8.62	-10.10
BCMEN	12.62 ± 0.08	-8.21	-9.45
BCHTN	10.07 ± 0.08	-8.38	-9.84
N-Me ₂ BCEN	9.15 ± 0.06	-7.54	-8.97



圖二 在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\mu = 0.10\text{M NaClO}_4$ 時， $\text{N-Me}_2\text{BCEN}$ 其鎳 (II) 錯化物在水溶液中的滴定曲線。

滴定溶液：(1) 20.0 毫升， $0.005502\text{M} [\text{H}_2\text{N-Me}_2\text{BCEN}] [\text{ClO}_4]_2$ ，

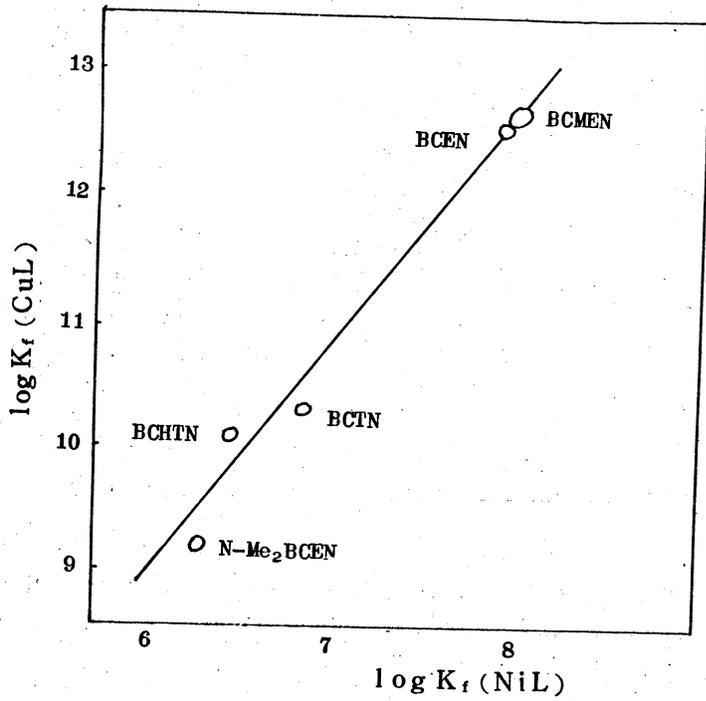
(2) 30.0 毫升， $0.00332\text{M Ni} (\text{ClO}_4)_2$ 和 $0.00664\text{M} [\text{H}_2\text{BCEN}] (\text{ClO}_4)_2$ ，

(3) 20.0 毫升， $0.00549\text{M Ni} (\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{H}_2\text{BCEN}] (\text{ClO}_4)_2$ 。

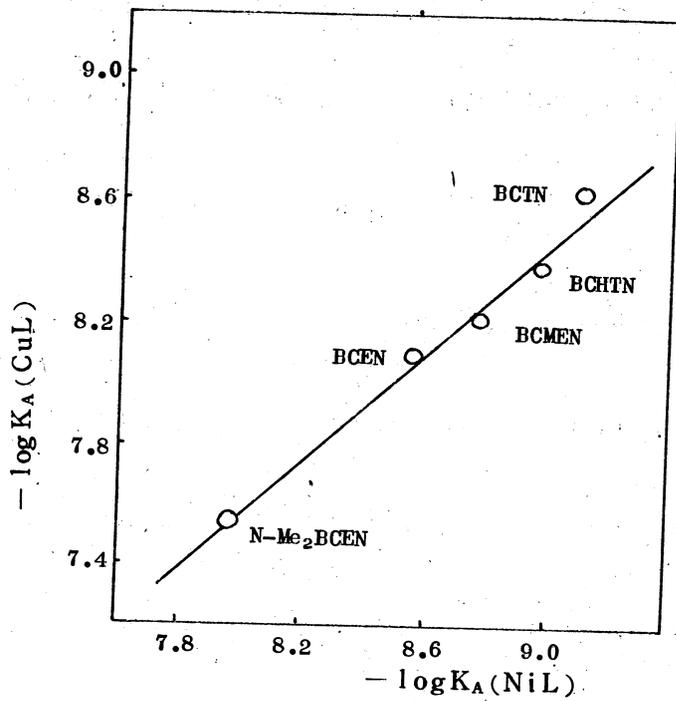
滴定劑： 0.1058M 氫氧化鈉；a 為每莫耳配位子所加入之氫氧化鈉莫耳數

在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\mu = 0.10\text{M NaClO}_4$ 時，二胺基二醯胺鎳 (II) 錯化物的穩定常數及鍵互換常數 (7,8)。

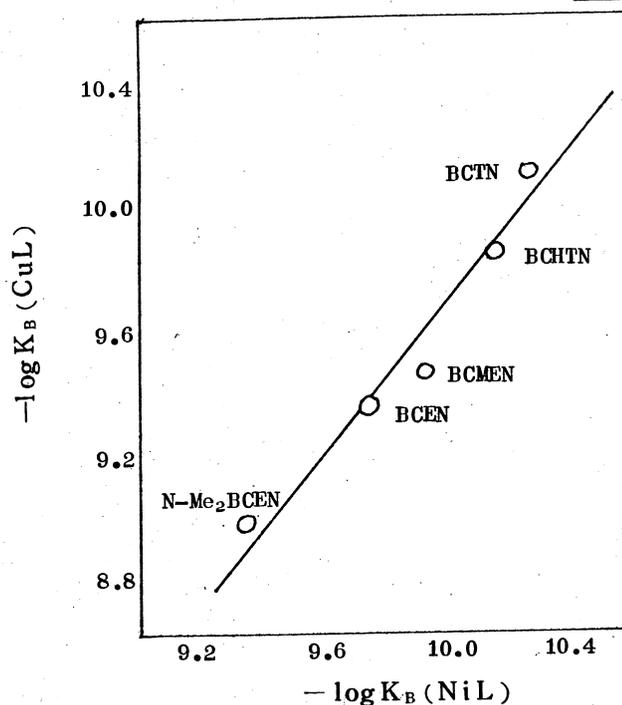
配 位 子	$\log K_f$	$\log K_A$	$\log K_B$
BCEN	7.90 ± 0.06	-8.56	-9.75
BCTN	6.82 ± 0.08	-9.10	-10.27
BCMEN	7.95 ± 0.06	-8.77	-9.94
BCHTN	6.43 ± 0.07	-8.96	-10.16
$\text{N-Me}_2\text{BCEN}$	6.27 ± 0.07	-7.97	-9.34



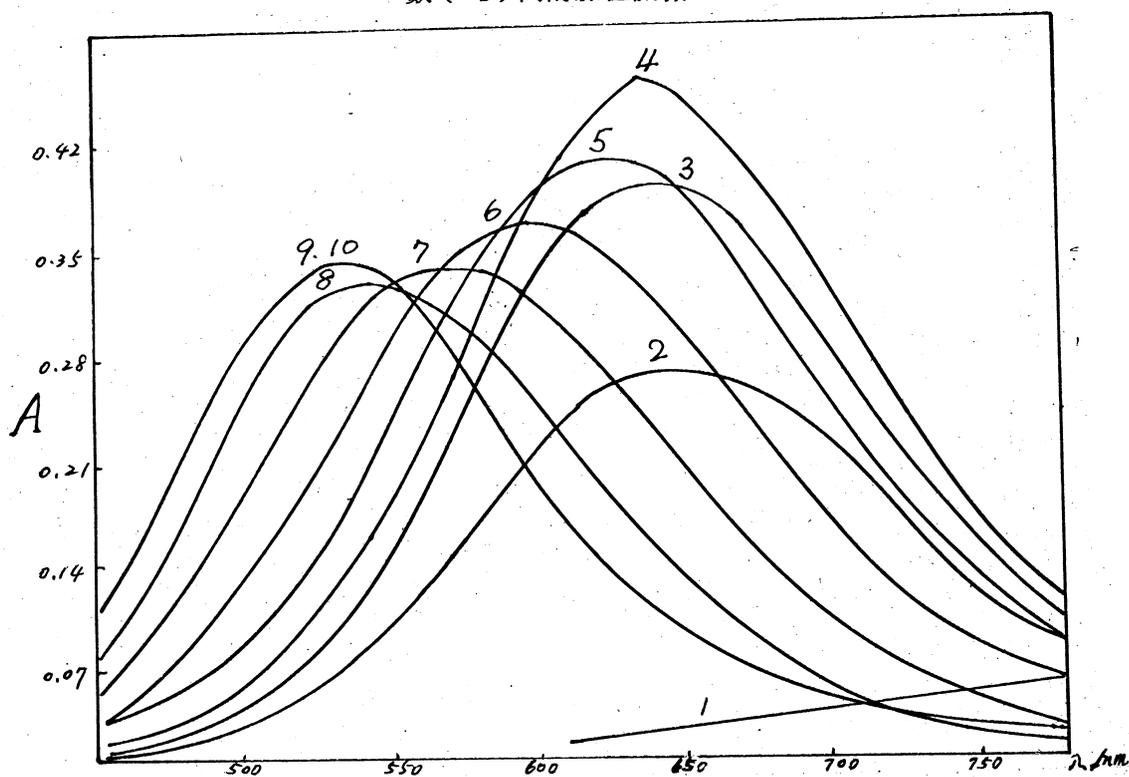
圖三 銅(II)與鎳(II)錯化合物穩定常數間的線性關係



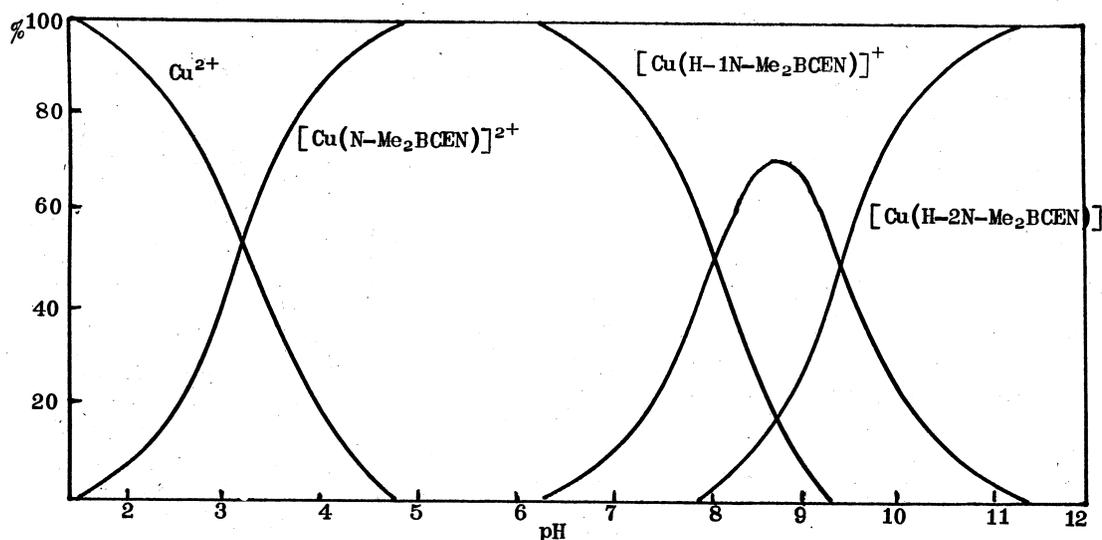
圖四 銅(II)與鎳(II)錯化合物鍵互換常數(K_A)間的線性關係



圖五 銅(II)與鎳(II)錯化合物鍵互換常數(K_B)間的線性關係



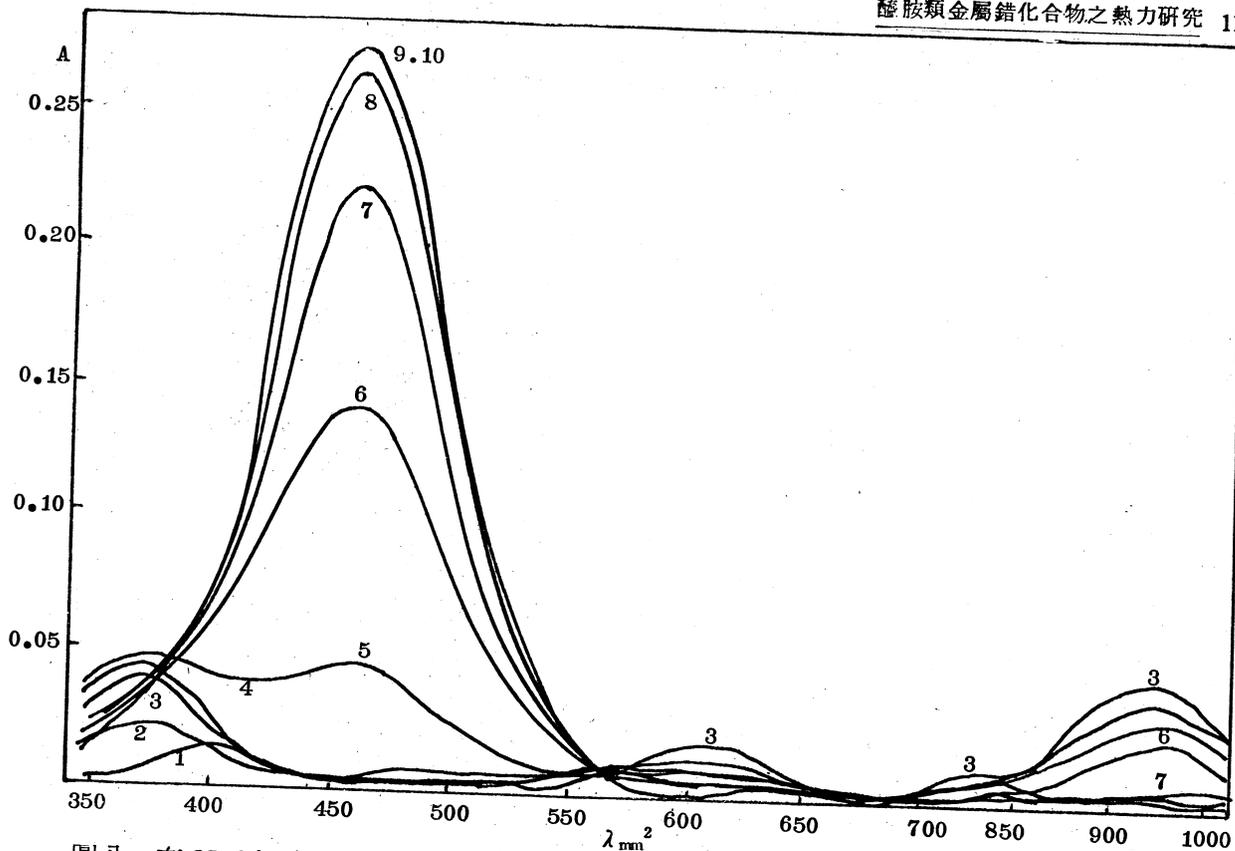
圖六 在 25.0 °C 和 $\mu = 0.1\text{M}$ 時銅(II) -N-Me₂BCEN 溶液的可見吸收光譜。各溶液含 $2.75 \times 10^{-3} \text{MCu}[\text{ClO}_4]_2$ 和 $[\text{H}_2\text{Me-BCEN}][\text{ClO}_4]_2$ 。各溶液的 pH 值為：
 (1) 1.30 (2) 3.31 (3) 4.35 (4) 5.90 (5) 7.36 (6) 8.86 (7) 9.46 (8) 10.25 (9) 11.53 (10) 11.97



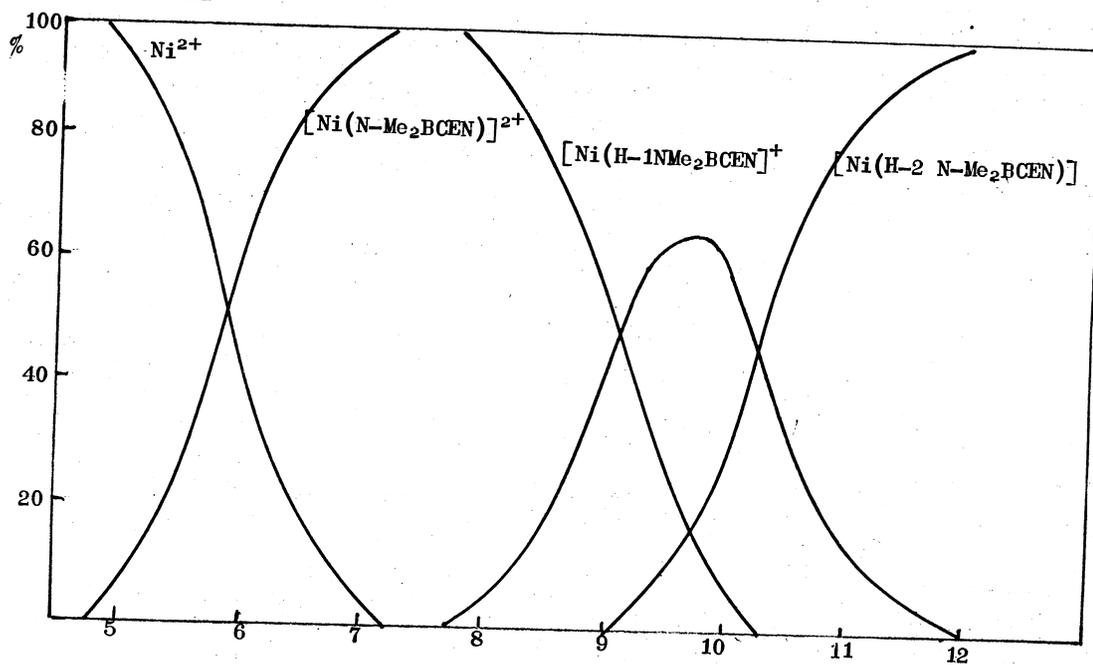
圖七 在金屬與配位子為 1 : 1 的水溶液中，銅 (II) - N - Me₂BCEN 形成的相對百分率

二胺基二醯胺銅 (II) 錯化合物在水溶液中的電子吸收光譜。

化合物	λ_{nm}	ϵ
$[Cu(BCEN)]^{2+}$	645	126
$[Cu(H-1 BCEN)]^+$	580	102
$[Cu(H-1 BCEN)]$	535	95
$[Cu(N-Me_2BCEN)]^{2+}$	664	156
$[Cu(H-1 N-Me_2BCEN)]^+$	600	144
$[Cu(H-2 N-Me_2BCEN)]$	545	115
$[Cu(BCTN)]^{2+}$	658	85
$[Cu(H-1 BCTN)]^+$	595	100
$[Cu(H-2 BCTN)]$	555	120



圖八 在 25.0°C 和 $\mu = 0.10\text{MNaClO}_4$ ，鎳(II)-N-Me₂BCEN 溶液的可見吸收光譜，各溶液含 $0.00275\text{MNi}[\text{ClO}_4]_2$ 和 $[\text{H}_2\text{Me}_2\text{-BCEN}][\text{ClO}_4]_2$ ，各溶液的 pH 值：(1) 3.37 (2) 4.96 (3) 7.05 (4) 8.42 (5) 9.29 (6) 9.93 (7) 10.67 (8) 11.66 (9) 12.01 (10) 12.12



圖九 在金屬與配位子為 1 : 1 的水溶液中，鎳(II)-N-Me₂BCEN 錯化合物形成的相對百分率

化 合 物

化 合 物			λ_{nm}	ϵ
[Ni(BCEN)] ²⁺	³ A _g	³ T _{2g}	900	21.6
	³ A _{2g}	¹ E _g	741	6.2
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	600	8.0
	³ A _{2g}	³ T _{2g}	363	14.6
[Ni(H-1 BCEN)] ⁺	³ A _{2g}	³ T _{2g}	896	18.5
	³ A _{2g}	¹ E _g	738	5.3
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	597	7.2
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	359	23.2
[Ni(H-2 BCEN)] ⁰	¹ A _{1g}	¹ E _g	440	102
[Ni (N-Me ₂ BCEN)] ²⁺	³ A _g	³ T _{2g}	965	9.7
	³ A _{2g}	¹ E _g	760	2.0
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	624	5.5
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	375	10.9
[Ni (H-1 N-Me ₂ BCEN)] ⁺	³ A _{2g}	³ T _{2g}	960	8.6
	³ A _{2g}	¹ E _g	742	1.8
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	620	5.1
	³ A _{2g}	³ T _{1g}	365	18.8
[Ni (H-2 N-Me ₂ BCEN)] ⁰	¹ A _{1g}	¹ E _g	452	95.3

四、熱含量 (ΔH°) 及熵 (ΔS°)

(一)能是變化計算

$$A = (\Delta T_c)(e)$$

 ΔT_c : 溫度變化

e : 卡計及其內容物之能量當量

熱焓量變化 (ΔH)

$$\Delta H_T = -Q/m$$

m = 試樣重

(二)以 TRIS 作標準化

TRIS: tris (hydroxyl methyl) aminomethane

內槽(ampoule)	外槽(Dewar)
0.5000 ± 0.0001g TRIS	100.00 ± 0.05g 0.100 N HCl
$Q_E = m [58.738 + 0.3433 (25 - T_{.63R})]$	

Q_E : 放出之熱量 (cal)

m : TRIS 的克數

$T_{.63R}$: 在溫度變化圖中 .63_R 位置的溫度

$$e = Q_E / \Delta T_c$$

$$e = 125.11 \text{ cal } / ^\circ\text{C}$$

(三) 在卡計中加 HClO₄ 之前及加入後，所有物種存在的濃度以連續近似法求得

$$T_H = [H^+] - [OH^-] + \sum_{i=1}^2 i h_i [H^+]^i [L]$$

$$T_L = [L] + \sum_{i=1}^2 k_i [H^+]^i [L]$$

$$[OH^-] = k_w / [H^+]$$

$$[H_i L^{i+}] = k_i [H^+]^i [L]$$

[L] : 自由胺的濃度

T_H : 在外槽 (dewar) 之總濃度

T_L : 胺之總濃度

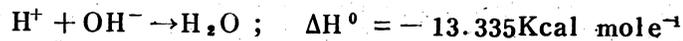
i : 質子化胺之 H⁺ 數目

k_i : 形成常數

k_w : 水之解離常數

$$\log k_w : -13.79$$

對第二反應之熱校正



$$\sum_{i=1}^2 \alpha_{ji} \Delta H_i^0 = -A \text{ corr } j \quad (j = 1, 2, \dots, m)$$

α_{ji} : 在 j 次測量時 H_iLⁱ⁺ 形成之毫莫耳數

BCEN-HClO₄ 在 0.10M NaClO₄ , 25 °C 時卡計測量結果

Run	HClO ₄ in ampoule (m mole)	BCEN in Dewar (m mole)	initial pH in Dewar vessel	final pH in Dewar vessel	Q ^b (cal)	Q ^c corr. (cal)
1	1.548	1.704	10.20	7.98	13.31	13.12
2	1.686	1.704	10.20	7.02	13.96	13.72
3	2.025	1.704	10.20	6.51	18.54	18.27
4	2.567	1.704	10.20	5.98	21.93	21.66
5	3.075	1.704	10.20	5.32	27.27	26.90
6	3.405	1.704	10.20	4.01	30.02	29.75

- a. 測量溶液體積最初與最後個別為 100.0ml 和 103.5ml 。
- b. 經過過氯酸稀釋熱校正 (0.352 Kcal/mole) 。
- c. 經過 side reaction $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$; $\Delta H^0 = -13.335$ Kcal/mole 校正。

不同配位基在 0.10 M NaClO₄, 25°C 時卡計測得結果

	log K ₁ ^H	log K ₂ ^H	$-\Delta H_1^H$	$-\Delta H_2^H$	ΔS_1^H	ΔS_2^H
			(Kcal/mole)		(cal/deg.mole)	
BCEN	8.78 ± 0.04	5.82 ± 0.03	8.95 ± 0.06	8.55 ± 0.05	10.1 ± 0.3	-2.1 ± 0.2
BCTN	9.22 ± 0.06	6.98 ± 0.04	9.93 ± 0.07	9.65 ± 0.08	8.9 ± 0.3	-0.4 ± 0.3
BCMEN	8.84 ± 0.05	5.54 ± 0.04	9.48 ± 0.08	7.59 ± 0.07	8.6 ± 0.3	-0.1 ± 0.3
BCHTN	8.53 ± 0.06	6.60 ± 0.06	9.15 ± 0.08	8.81 ± 0.10	8.3 ± 0.3	0.6 ± 0.4
N-Me ₂ BCEN	8.21 ± 0.02	4.59 ± 0.05	6.55 ± 0.06	5.47 ± 0.08	15.5 ± 0.2	2.6 ± 0.3

BCEN-Cu(ClO₄)₂ 在 0.10 M NaClO₄, 25°C 時卡計測量結果。

Run	In ampoule Cu(ClO ₄) ₂ (m mole)	In Dewar Vessel BCEN (m mole)	NaOH (m mole)	final pH in Dewar Vessel	Q ^b (cal)
1	1.652	1.652	0.506	7.51	23.49
2	1.652	1.652	1.012	8.24	25.89
3	1.652	1.652	1.852	8.49	27.97
4	1.652	1.652	2.024	9.13	30.27
5	1.652	1.652	2.621	9.51	32.29
6	1.652	1.652	3.016	10.11	33.78
7	1.652	1.652	3.152	10.52	34.21
8	1.652	1.652	3.305	11.01	34.44

由實驗結果求 ΔH_f , ΔH_A , ΔH_B 之公式如下：

$$\frac{1000}{C_r \times V} Q_{\text{obs}} - Q_{\text{dil}} = -[a \Delta H_f + b(\Delta H_A + 13.335) + c(\Delta H_B + 13.335)]$$

$$a = [ML^{2+}] + [M_{H-1}L^+] + [M_{H-2}L] = 1$$

$$b = \frac{[M_{H-1}L^+] + [M_{H-2}L]}{C_M} = \frac{\frac{K_A}{[H^+]} + \frac{K_A K_B}{[H^+]^2}}{1 + \frac{K_A}{[H^+]} + \frac{K_A K_B}{[H^+]^2}}$$

$$c = \frac{[M_{H-2}L]}{C_M} = \frac{\frac{K_A K_B}{[H^+]^2}}{1 + \frac{K_A}{[H^+]} + \frac{K_A K_B}{[H^+]^2}}$$

不同配位基與 $Cu(ClO_4)_2$ 在 0.10M $NaClO_4$, 25°C 時卡計測量結果

	$\log K_f$	$-\Delta H_f$ (Kcal/mole)	ΔS_f (e. u)	$\log K_A$	ΔH_A	ΔS_A	$\log K_B$	ΔH_B	ΔS_B
BCEN	12.58 [±] 0.07	13.05 [±] 0.08	13.8 [±] 0.3	-8.08	8.66 [±] 0.10	-7.9 [±] 0.4	-9.33	10.21 [±] 0.08	-8.4 [±] 0.3
BCTN	10.27 [±] 0.08	12.32 [±] 0.10	5.7 [±] 0.4	-8.62	9.55 [±] 0.07	-7.4 [±] 0.3	-10.10	11.15 [±] 0.09	-8.8 [±] 0.4
BCMEN	12.62 [±] 0.08	13.84 [±] 0.07	11.3 [±] 0.3	-8.21	8.57 [±] 0.06	-8.8 [±] 0.2	-9.45	10.56 [±] 0.10	-7.8 [±] 0.4
BCHTN	10.07 [±] 0.08	11.73 [±] 0.12	6.7 [±] 0.5	-8.38	8.87 [±] 0.07	-8.6 [±] 0.3	-9.84	11.13 [±] 0.11	-7.7 [±] 0.5
N-Me ₂ BCEN	9.15 [±] 0.06	7.18 [±] 0.10	17.6 [±] 0.4	-7.54	7.78 [±] 0.05	-8.3 [±] 0.3	-8.97	9.43 [±] 0.04	-9.3 [±] 0.2

不同配位基與 $Ni(ClO_4)_2$ 在 0.10M $NaClO_4$, 25°C 時卡計測量結果

	$\log K_f$	$-\Delta H_f$ (Kcal/mole)	ΔS_f (e. u)	$\log K_A$	ΔH_A	ΔH_B	$\log K_B$	ΔH_B	ΔS_B
BCEN	7.90 [±] 0.06	9.49 [±] 0.09	4.3 [±] 0.3	8.56	9.35 [±] 0.08	-7.8 [±] 0.3	-9.75	11.15 [±] 0.10	-7.2 [±] 0.4
BCTN	6.82 [±] 0.08	8.76 [±] 0.07	1.8 [±] 0.3	9.10	10.24 [±] 0.10	-7.3 [±] 0.4	-10.27	12.05 [±] 0.06	-6.6 [±] 0.3
BCMEN	7.95 [±] 0.06	9.80 [±] 0.10	3.5 [±] 0.4	8.77	9.78 [±] 0.12	-7.2 [±] 0.5	-9.94	11.14 [±] 0.08	-8.1 [±] 0.3
BCHTN	6.42 [±] 0.07	8.08 [±] 0.11	2.3 [±] 0.5	8.96	9.98 [±] 0.08	-7.5 [±] 0.3	-10.16	11.83 [±] 0.09	-6.8 [±] 0.4
N-Me ₂ BCEN	6.27 [±] 0.07	6.97 [±] 0.08	5.2 [±] 0.3	7.97	8.46 [±] 0.09	-8.1 [±] 0.4	-9.34	10.12 [±] 0.10	-8.8 [±] 0.5

五、討 論

(一) 質子化常數

由所列的五種胺基之質子化常數相比較時，可發現 BCEN 的 K_1^H 和 K_2^H 均比乙二胺者小，BCMEN 的 K_1^H 和 K_2^H 均比 1, 2-丙二胺者小，BCHTN 的 K_1^H 和 K_2^H 均比 2-基-1, 3-丙二胺者小，BCTN 的 K_1^H 和 K_2^H 均比 1, 3-丙二胺者小，N-Me₂BCEN 的 K_1^H 和 K_2^H 不但比乙二胺者小，且較 BCEN 者小，這五種二胺基二醯胺配位子均比其對應的二胺基配位子多了兩個具有控電子效應的醯胺基，因而使得鄰近的胺基鹼度減弱，致有較小的質子化常數。

對於每一二胺基二醯胺配位子的 K_1^H 均大於 K_2^H ，此可歸因於統計因素和單質子化配位子與氫離子之間的靜電排斥力。至於 N-Me₂BCEN 較 BCEN 之 K_1^H 和 K_2^H 均小，則因 N-Me₂BCEN 為三級胺，BCEN 為二級胺，三級胺受立體效應影響較大，而使其鹼性減弱。

(二) 鎳(II) 或銅(II) 錯化合物的穩定常數及鍵互換常數

二胺基二醯胺鎳(II) 或銅(II) 錯化合物之穩定常數有下列之大小次序： $[Ni(BCMEN)]^{2+}$ ， $[Ni(BCEN)]^{2+} > [Ni(BCTN)]^{2+} > [Ni(BCHTN)]^{2+} > [Ni(N-Me_2BCEN)]^{2+}$ 和 $[Cu(BCMEN)]^{2+}$ ， $[Cu(BCEN)]^{2+} > [Cu(BCEN)]^{2+} > [Cu(BCHTN)]^{2+} > [Cu(N-Me_2BCEN)]^{2+}$ 。由這些關係可得知環的立體張力對於鍵互換常數亦有很大影響，同時可看出三級胺錯合物之立體效應較二級胺為大。

當滴定溶液之 a 值大於 4 (1:1 溶液) 或 $a > 3$ (1:2 溶液) 時，設有進一步之氫氧離子與 $[NiH-2L]$ 或 $[CuH-2L]$ 反應，同一配位子其銅(II) 錯化合物之穩定常數或鍵互換常數均比鎳(II) 錯化合物者為大，且有一線性關係，比和 Irving-Williams 次序同。

(三) 鎳(II) 或銅(II) 錯化合物在水溶液中的電子吸收光譜

銅(II) - N-Me₂BCEN 溶液隨 pH 值改變之吸收變化如圖六，隨著溶液中之 pH 值的增加在曲線 4 時為 $[CuN-Me_2BCEN]^{2+}$ 之最大吸收，繼續增高溶液之 pH 值則吸收移向短波長，至曲線 9 和曲線 10 時，吸收沒有變化，此時為 $[Cu(N-Me_2H-2BCEN)]^{2+}$ 之最大吸收，並且 $[Cu(N-Me_2H-2BCEN)]^{2+}$ 和 OH^- 之間沒有進一步反應。

利用配位子與某銅(II)錯化合物之平衡常數可以得到在各個不同 pH 值之溶液中，銅(II)錯化合物中各成份所佔有之比率於圖七，由這些圖中可得知在溶液中各成份之濃度代入下式可以計算各成份之吸收：

$$A = \ell \cdot (\sum \text{Cu}^{2+} [\text{Cu}^{2+}] + \sum \text{Cu}^{2+} [\text{Cu L}^{2+}] + \sum \text{Cu H-L}^+ [\text{Cu H-1L}^+] + \sum \text{Cu H-2 L} [\text{Cu H-2 L}])$$

鎳(II)-N-Me₂ BCEN 錯化合物在水溶液中的電子吸收光譜如圖八，在各個不同 pH 值之溶液中，鎳(II)錯化合物中各成份所佔有之比率如圖九。

由實驗結果可知銅(II)和鎳(II)錯化合物在水溶液中電子吸收光譜，最大吸收波長隨下列次序遞減，[Cu L]²⁺ > [Cu H-1 L]⁺ > [Cu H-2 L]，波長的改變說明了配位場的改變。

四 熱焓量及熵

由卡計求得之熱焓量(ΔH°)及平衡常數求得之自由能(Δs°)，再利用公式 $\Delta s^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta s^\circ$ ，可求熵值(Δs°)，利用 Δs° 、 ΔH° 熱力學觀點可探討錯化合物的穩定性。

在錯化反應中， ΔH_f° 均為負，乃是錯化後形成 Cu—N，Ni—N 鍵非常強，以致放出很多的熱，雖然金屬離子錯化後失去許多合能，但比較起來整個反應仍是反熱反應。至於 Δs° 皆為正，乃是因螯化效應(Chelate effect)，亦即金屬離子錯化後放出水分子使整個系統的自由度增加。

在鍵互換反應中，因 N—H 鍵結很強，後 H—N 移 H 須很大的熱量，故整個反應均為吸熱反應。至於 Δs° 為負是由於反應後放出的 H⁺ 與許多的溶劑結合，由於水焓熵之因素，故 Δs° 為負。鍵互換逐步反應的 Δs° 均差不多，說明了逐步反應都是 H 從 H—N 上移走。

六、參考資料

1. Sigel, H., Martin, R. B. Chem. Rev. 1982, 82, 385.
2. Creighton, A. M., Hellmann, K., Whitecross, S. Nature, 1969, 222, 384.
3. Mathur, R., Martin, R. B. J. Phys. Chem. 1965, 65, 668.
4. Kim, M. K., Martell, A. E. J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 5138.
5. Kim, M. K., Martell, A. E. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 914.

6. Margerum, D. W., Cayley, G. R., Weather, D. C., pagenkopf, G. K. ACS Mongr. 1978, No. 174, 1-200.
7. Liu, S.-H; Chung, C. -S. Inorg. Chem. 1984, 23, 1803.
8. Liu, S. -H; Chung, C. -S. polyhedron 1984, 3, 559.