

10

53-57

铜(II)-氨基酸水杨醛席夫碱- $\alpha$ -氨基酸

## 三元配合物的稳定性研究

刘树祥\* 田君谦<sup>✓</sup> 田来进 毕思玮 潘锋 曹沛森

0614.121

(曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

在  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$  条件下, 应用 pH 法测定了氨基酸水杨醛席夫碱(Sal: A, A 配体)- $\alpha$ -氨基酸(Aa, B 配体)三元配合物的稳定常数, 实验发现在三元配合物的稳定性与 B 配体的碱性之间存在良好的线性自由能关系。同时, 以稳定性数据为探针, 研究了三元配合物分子内存在的配体间疏水缔合作用。

铜配合物

关键词: 铜(II) 直线自由能关系 席夫碱  $\alpha$ -氨基酸 氨基酸水杨醛  
疏水缔合作用

氨基酸水杨醛席夫碱配合物是研究磷酸吡哆醛催化氨基酸酶反应的极好的模型体系, 而且它们又具有抗菌、抗癌活性, 因此, 近年来得到了人们的普遍重视<sup>[1,2]</sup>。我们已合成表征了氨基酸水杨醛席夫碱配体(缩写为 Sal: A, A=P, 苯丙氨酸; =L, 亮氨酸; =An, 丙氨酸; =G, 甘氨酸)及它们分别与 Cu(I)、Ni(II)、Zn(II)、Co(II) 和 Mn(II) 的配合物, 并测试了这些化合物对常见几种菌株的杀菌活性<sup>[3]</sup>。为了探讨这些配合物杀菌活性与稳定性的关系, 应用 pH 法测定了这些配体的酸离解常数和铜(II)-氨基酸水杨醛席夫碱二元配合物的稳定常数<sup>[4]</sup>。在此, 我们应用 pH 法进一步测定了铜(II)-氨基酸水杨醛席夫碱(Sal: A, A 配体)- $\alpha$ -氨基酸(Aa, B 配体)三元配合物的稳定常数, 用  $\lg K_3$  表征三元配合物对二元配合物的相对稳定性, 进而研究了三元配合物分子内配体间的疏水缔合作用, 计算了三元配合物闭式异构体在溶液中存在的百分率。在过去的文献中, 大多报道以氮杂芳香碱为第一配体, 以  $\alpha$ -氨基酸为第二配体的三元配合物分子内的疏水缔合作用, 我们研究的体系尚未见有报道。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂和仪器

硝酸铜为分析试剂(上海分析试剂厂产品), 铜离子浓度用 EDTA 标定, 氨基酸水杨醛席夫碱的合成及元素分析见文献[4], 使用的 B 配体有 L-丝氨酸(Ser)、甘氨酸(Gly)、L-缬氨酸(Val)、L-亮氨酸(Leu)、L-异亮氨酸(Iso)和脯氨酸(Pro), 它们均为生化试剂。无碳酸根离子的氢氧化钠溶液用常规方法制得, 所有溶液均用二次蒸馏水配制。用美国产的 Beckman q-71 型酸度计(精度为  $\pm 0.001$  pH 单位)配从 39845 型复合电极测定体系的 pH 值, 实验方法同

- \* 收稿日期: 1996-01-15。 收修改稿日期: 1996-07-10。  
山东省自然科学基金资助课题。
- \* 通讯联系人。  
第一作者: 刘树祥, 男, 56 岁, 教授。从事配位反应热力学函数关系的研究。

前<sup>[4]</sup>。

## 1.2 数据处理

考虑到 Cu(II)-Sal : A-Aa 三元体系中存在(略去电荷)H、OH、HA、H<sub>2</sub>A、HB、H<sub>2</sub>B、Cu、A、B、CuA、CuA<sub>2</sub>、CuB、CuB<sub>2</sub> 和 CuAB 等物种及可能存在的平衡,用文献[5]方法求得三元配合物的稳定常数,计算中所用的 α-氨基酸离解常数和铜(II)的二元配合物稳定常数来自文献<sup>[4,6]</sup>,其中亮氨酸离解常数及其与铜(I)的二元配合物稳定常数取之文献[7],整个计算用自编程序在 486 微机上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物稳定性与配体碱性之间直线自由能关系

将测得的 Cu(II)-Sal : A-Aa 三元配合物稳定常数对数值列于表 1。并将这些数据对  $pK_2^B$  作图,得四条直线,如图 1 所示,它们的线性回归方程分别为:对于 Cu(I)-Sal : P-Aa 三元体系( $r$  为相关系数,下同)

$$\lg\beta_{111} = 1.93 pK_2^B + 1.62 \quad r = 1.000 \quad (1)$$

对于 Cu(I)-Sal : L-Aa 三元体系

$$\lg\beta_{111} = 0.77 pK_2^B + 12.52 \quad r = 0.997 \quad (2)$$

对于 Cu(I)-Sal : An-Aa 三元体系

$$\lg\beta_{111} = 0.75 pK_2^B + 12.56 \quad r = 0.998 \quad (3)$$

对于 Cu(II)-Sal : G-Aa 三元体系

$$\lg\beta_{111} = 0.69 pK_2^B + 12.96 \quad r = 0.999 \quad (4)$$

由此说明,对于同一类型的一系列配体,线性自由能关系普遍存在。从回归方程也可以看出,Cu(I)-Sal : P-Aa 三元配合物的  $\lg\beta_{111}$  对于 B 配体碱性依赖关系远大于其他配合物,其直线斜率几乎为其余体系的三倍。

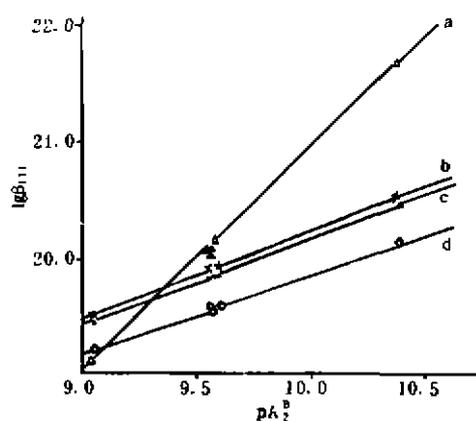


图 1 配合物稳定常数与配体碱性之间的关系图

Fig. 1 Plot of stability complexes vs  $pK_2^B$

- a.  $\lg\beta_{111}$  of Cu(I)-Sal : P-Aa vs  $pK_2^B$ ;
- b.  $\lg\beta_{111}$  of Cu(I)-Sal : L-Aa vs  $pK_2^B$ ;
- c.  $\lg\beta_{111}$  of Cu(I)-Sal : An-Aa vs  $pK_2^B$ ;
- d.  $\lg\beta_{111}$  of Cu(II)-Sal : G-Aa vs  $pK_2^B$

表 1 三元配合物 Cu(II)(Sal : A)(Aa)的稳定常数和闭式异构体的百分率

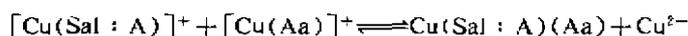
Table 1 Stability Constants of Ternary Complexes of Cu(II)(Sal : A) and Percentage of Close Isomer of Ternary Complexes in the Solution

complexes	$\lg\beta_{111}$	$\lg K_{13}$	$\lg K_{12}^{\circ}$	$\delta K$	$K_1$	$X(\%)$
Cu(II)(Sal : P)(Ser)	19.13	-1.94	-4.33	2.39	—	—
Cu(II)(Sal : P)(Gly)	20.12	-1.16	-4.32	3.16	0	0
Cu(II)(Sal : P)(Val)	20.10	-1.17	-4.13	3.14	0	0
Cu(II)(Sal : P)(Leu)	20.14	-1.09	-4.30	3.21	0.17	15
Cu(II)(Sal : P)(Iso)	20.20	-1.08	-4.29	3.21	0.20	17
Cu(II)(Sal : P)(Pro)	21.72	-0.20	-4.29	4.09	8.12	89
Cu(II)(Sal : L)(Ser)	19.52	-2.67	-3.48	0.90	—	—
Cu(II)(Sal : L)(Gly)	19.88	-2.52	-3.47	0.95	0	0
Cu(II)(Sal : L)(Val)	19.86	-2.53	-3.45	1.01	0	0
Cu(II)(Sal : L)(Leu)	19.86	-2.49	-3.45	1.07	0.07	6
Cu(II)(Sal : L)(Iso)	19.91	-2.49	-3.44	1.05	0.07	6
Cu(II)(Sal : L)(Pro)	20.54	-2.50	-3.44	0.94	0.05	4
Cu(II)(Sal : An)(Ser)	19.47	-2.34	-3.55	1.28	—	—
Cu(II)(Sal : An)(Gly)	19.83	-2.19	-3.53	1.34	0	0
Cu(II)(Sal : An)(Val)	19.82	-2.19	-3.52	1.33	0	0
Cu(II)(Sal : An)(Leu)	19.81	-2.16	-3.52	1.36	0.07	6
Cu(II)(Sal : An)(Iso)	19.86	-2.16	-3.51	1.36	0.07	6
Cu(II)(Sal : An)(Pro)	20.48	-2.18	-3.51	1.33	0.02	2
Cu(II)(Sal : G)(Ser)	19.20	-2.23	-4.25	2.02	—	—
Cu(II)(Sal : G)(Gly)	19.56	-2.08	-4.24	2.16	0	0
Cu(II)(Sal : G)(Val)	19.54	-2.09	-4.23	2.14	0	0
Cu(II)(Sal : G)(Leu)	19.53	-2.06	-4.22	2.15	0.05	4
Cu(II)(Sal : G)(Iso)	19.57	-2.07	-4.21	2.14	0.02	2
Cu(II)(Sal : G)(Pro)	20.12	-2.16	-4.21	2.05	—	—

$$\delta K = \lg K_{13} - \lg K_{12}^{\circ}$$

## 2.2 三元配合物分子的异构化平衡

混配配合物对母体二元配合物的相对稳定性可用  $\lg K_{\Delta}$  来描述,它是反应



的平衡常数的对数值,它可由(5)式求出。

$$\lg K_{13} = \lg \beta_{111} - \lg K_{\text{CuA}}^{\text{CuA}} - \lg K_{\text{CuB}}^{\text{CuB}} \quad (5)$$

根据统计的观点, $\lg K_{13}$  的统计期望值( $\lg K_{13}^{\circ}$ )由(6)式求得

$$\lg K_{13}^{\circ} = 1/2(\Delta \lg K_{\text{A}} + \Delta \lg K_{\text{B}}) + \lg 2 \quad (6)$$

$$\text{式中 } \Delta \lg K_{\text{A}} = \lg K_{\text{CuA}_2}^{\text{CuA}_2} - \lg K_{\text{CuA}}^{\text{CuA}} \quad (7)$$

$$\Delta \lg K_{\text{B}} = \lg K_{\text{CuB}_2}^{\text{CuB}_2} - \lg K_{\text{CuB}}^{\text{CuB}} \quad (8)$$

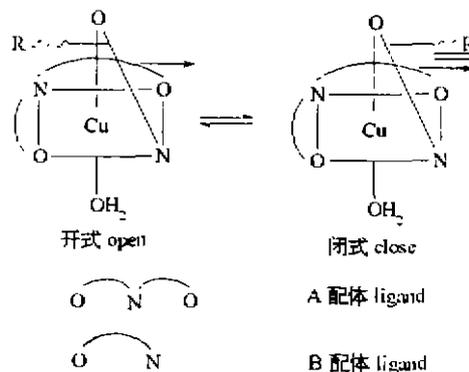
从表 1 中的数据可知, $\lg K_{13}$  值均大于  $\lg K_{13}^{\circ}$ 。这种混配配合物的额外稳定性大概是由于存在以金属离子为桥产生的配体间疏水缔合作用的缘故<sup>[8]</sup>。

在三元配合物的分子内,由于配体间的疏水缔合作用,使其在溶液中可以以两种异构体存在,一种是开式结构,一种是闭式结构,这两种异构体处于平衡状态,如下式所示(式中箭头表示芳环,R 表示  $\alpha$ -氨基酸的非配位侧基):

根据 Sigel 的建议<sup>[9]</sup>,这一异构化平衡常数采用(9)式表示

$$K_1 = [\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Aa})\text{cl}] / [\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Aa})\text{op}] \cdot 10^{10} \text{M}^{-1} \quad (9)$$

式中  $[\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Aa})\text{cl}]$ 、 $[\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Aa})\text{op}]$  分别表示三元配合物闭式与开式异构体的浓度。而  $\Delta \lg K$  值取  $\lg K_{\Delta}[\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Aa})]$  与  $\lg K_{\Delta}[\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Gly})]$  的差。在此使用了 A、B 配体间不可能产生配体间疏水缔合作用的  $\text{Cu}(\text{Sal} : \text{A})(\text{Gly})$  三元配合物作为参照标准<sup>[10]</sup>, 进而由  $X = K_1 / (1 + K_1) \times 100\%$  计算出三元配合物闭式异构体在溶液中存在的百分率, 计算结果见表 1。将表 1 中闭式异构体在溶液中存在的百分率  $X$  的数值与  $\lg \beta_{111}$  对  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{H}}$  回归方程中的斜率对照, 发现它们之间有平行关系,  $\lambda$  值越大, 回归方程中直线的斜率也越大, 反之亦然。在  $\text{Cu}(\text{Sal} : \text{P})(\text{Aa})$  三元体系中, 不仅存在有苯丙氨酸的芳环与  $\alpha$ -氨基酸非配位侧基 R 之间的疏水缔合作用, 而且还存在水杨基的芳环与  $\alpha$ -氨基酸非配位侧基 R 之间的疏水缔合作用, 而其他三元体系只存有水杨基芳环与  $\alpha$ -氨基酸非配位侧基 R 之间的疏水缔合作用。也就是说, 前者的配体间的疏水缔合作用大于其他三元体系中的配体间的疏水缔合作用。显然, 前者以闭式异构体存在的百分率应大于其余体系以闭式异构体存在的百分率。实验测得的三元配合物的稳定常数是各种因素的综合结果, 对于具有相同配位原子、结构相似的一系列配合物, 这种稳定性与配体碱性之间存在线性自由能关系是众所周知的。然而, 回归方程中直线斜率不仅与配体的碱性有关, 而且还与配体间的疏水缔合作用有关。可以说配合物分子内配体间的疏水缔合作用对于配合物的稳定性而言是迭加于配体碱性、空间位阻等因素之上的一种额外稳定作用。因此,  $\text{Cu}(\text{Sal} : \text{P})(\text{Aa})$  三元配合物的  $\lg \beta_{111}$  对  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{H}}$  直线斜率大于其余三元配合物的直线斜率是显而易见的。



### 参 考 文 献

- [1] Caselle, L.; Gullotti, M. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1293.
- [2] 黎植昌、李太山, 高等学校化学学报, **1993**, *14*, 301.
- [3] 毕思玮、刘树祥等, 应用化学, **1995**, *12*(6), 89.
- [4] 李延团、刘树祥等, 无机化学学报, **1995**, *11*(4), 434.
- [5] Liu Shuxiang; Lin Huakuan; Wang Guang; Chen Rongti. *Gazz. Chim. Ital.*, **1990**, *120*, 813.
- [6] 陈荣梯、林华宽, 化学学报, **1988**, *46*, 808.
- [7] Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, vol 1, Plenum Press: New York and Londn, 1974.
- [8] 张 峰、刘祁涛, 化学学报, **1993**, *51*, 251.
- [9] Sigel, H.; Fischer, B. E.; Farkas, E. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 925.
- [10] 刘祁涛、田吉坤、张 峰、张向东、佟 健, 化学学报, **1994**, *52*, 1100.

## A STUDY ON STABILITY OF TERNARY MIXED LIGAND COMPLEXES FORMED N-SALICYLIDENEAMINO ACID AND $\alpha$ -AMINO ACID WITH COPPER( II )

Liu Shuxiang Tian Junlian Tian Laijin Bi Siwei Pan Feng Cao Peisen

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

The formation constants of the ternary complexes of type CuAB have been determined by means of pH method at  $25 \pm 0.1$  C in the presence of  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$ , where A = N-salicylidene-phenylalanine(Sal : P), N-salicylidene-leucine(Sal : L), N-salicylidene-alanine(Sal : An) and N-salicylidene-glycine(Sal : G), and B = glycine(Gly), L-serine(Ser), L-valine(Val), L-leucine(Leu), L-isoleucine(Iso) and L-proline(Pro). It was found that the linear free energy relationship(LFER) exist nicely between the stability of ternary complexes and the base strength of the B ligands. The  $\lg K_s$  were used to character the stability of ternary complexes related to the stability of parent binary complexes. The hydrophobic ligand-ligand interaction in the molecules of the CuAB were studied.

**Keywords:** copper( II ) LFER Schiff base  $\alpha$ -amino acid  
hydrophobic ligand-ligand interaction