

用 NMR 法研究铜 (II) - 氨基酸二元 配合物配体交换反应动力学

李跃进* 张启衍 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

采用 Varian XL 200 超导核磁谱仪, 在 200.057MHz 和 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 条件下, 测定了水溶液中 Cu (II) 分别与脯氨酸、缬氨酸、 α -氨基丁酸、苏氨酸、丙氨酸和甘氨酸配合物的配体交换反应速率常数。根据 NMR 原理导出了实验线宽与配体交换反应速率常数之间的关系, 解释了弛豫时间随配体浓度的变化关系。实验表明, 交换反应速率大小顺序与氨基酸配体的空间因素一致, 即随氨基酸的碳原子数增加, 交换反应速率常数减少。根据实验结果提出涉及三角双锥过渡态的反应机理。

关键词: 铜 氨基酸 核磁共振 动力学

最近我们用 T-jump 和 Stopped-flow 对 $\text{Cu}(\text{5-X-phen})^{2+}$ 与 α -氨基酸 ($\alpha\text{-Aa}$) 反应动力学的研究⁽¹⁾表明, 生成反应速率随第二配体 $\alpha\text{-Aa}$ 的变化次序为: 异亮氨酸 < 缬氨酸 < 丙氨酸 < 甘氨酸, 这一次序与 $\alpha\text{-Aa}$ 的碱性强度没有直接的联系。为了对 $\alpha\text{-Aa}$ 影响反应的因素作进一步探讨, 我们采用 NMR 方法研究了 $\text{Cu}(\alpha\text{-Aa})_2$ 配合物在水溶液中的配体交换反应动力学, 选用的 $\alpha\text{-Aa}$ 分别为异亮氨酸 (Ileu)、缬氨酸 (Val)、 α -氨基丁酸 (Abu)、苏氨酸 (Thr)、丙氨酸 (Ala)、甘氨酸 (Gly) 和脯氨酸 (Pro)。

在配体交换反应动力学研究中, NMR 是一种十分有效的方法, 已应用于许多反应体系⁽²⁻⁴⁾。根据动态核磁理论^(5,6), 可通过多种方法得到动态过程的动力学参数, 对于本文反应体系, 通过峰宽处理可以得到满意的结果。

实 验 部 分

采用 NMR 线宽数据研究了 $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ 二元配合物在水溶液中的配体交换反应动力学。NMR 光谱用美国 Varian XL-200 超导核磁谱仪, 在 200.057MHz 和 25°C 条件下测得。溶液 pH 值采用国产 25 型酸度计测定。

生化试剂氨基酸, 在使用之前经乙醇- H_2O 溶剂重结晶纯化。铜离子浓度用标准 EDTA 标定。溶液用二次蒸馏水配制, 实验测得所用水的质子半峰宽为 1.4Hz。

反应液由铜离子和氨基酸配体混合而成, 其中, 铜离子浓度为 $0.002\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 配体浓度随不同的反应而改变。反应液的离子强度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$,

本文于1989年5月17日收到。

中国科学院武汉物理研究所资助项目。

* 天津师范大学化学系。

用 KOH 调节反应液的 pH 值, 使过量氨基酸中负离子物种 L^{-1} 和质子化物种 HL^{+} 的浓度相同。

结 果 和 讨 论

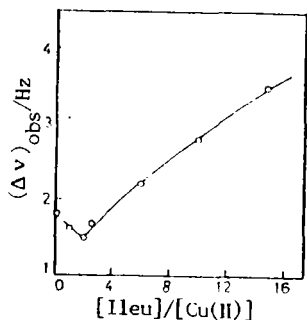


图1 比值 $[Ileu] / [Cu(II)]$ 对 NMR 线宽的影响

Fig.1 Influence of

$[Ileu] / [Cu(II)]$

on line broadening

分清楚地表明水质子 NMR 信号随配体浓度增加而加宽的变化趋势。反应 (1) 可由 (2) 式描述⁽²⁾：

$$\frac{1}{T_{2obs}} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B} + \tau_B} \quad (2)$$

方程 (2) 中, $1/T_{2obs}$ 是实验线宽; T_{2A} 和 T_{2B} 分别代表在反磁环境中和在顺磁环境中质子的弛豫时间; τ_B 是顺磁环境中质子的平均寿命, 代表交换速率常数; P_B 为顺磁环境中磁活性核的分数。方程 (2) 是包括化学交换的 Block 方程的解。在稀溶液中, 顺磁环境和反磁环境中质子的平均寿命与质子浓度成正比, 因而对于 $Cu(II) - Aa / H_2O$ 溶液体系, 可得下式,

$$P_B = \frac{\tau_B}{\tau_A} = \frac{\alpha [CuL_2]}{55.5} \quad (3)$$

式中 τ_A 表示质子在反磁环境中的平均寿命。弛豫时间的倒数为,

$$\frac{1}{T_2} = \pi \cdot \Delta v \quad (4)$$

将 (3)、(4) 两式代入 (2) 式, 可得:

$$\frac{1}{T_{2B} + \tau_B} = 27.7 \frac{\pi(\Delta v - \Delta v^0)}{[CuL_2]} \quad (5)$$

式中, Δv 为实验中直接测量的半峰宽; Δv^0 等于纯水的半峰宽。在不同配体浓度下测得的半峰宽 Δv 列于表 1。

通过方程 (5) 计算的 $Cu(Aa)_2$ 配体交换反应的 $1/(T_{2B} + \tau_B)$ 值对自由氨基酸配体浓度 $[L]$ 作图得图 2 和图 3。

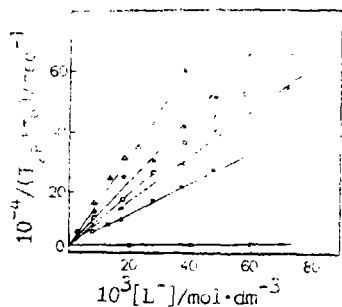
表 1 $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ 二元配合物在水溶液中的 NMR 线宽数据

Table 1 Line Broadening Data for the Copper(II)

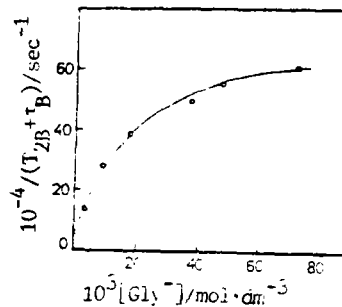
Amino Acid Binary Complexes in Aqueous Medium

at 25°C and $I=0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KNO}_3$

	$(\text{L})_{\text{T}}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\Delta\nu/\text{Hz}$		$(\text{L})_{\text{T}}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\Delta\nu/\text{Hz}$		$(\text{L})_{\text{T}}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\Delta\nu/\text{Hz}$
Ileu	0.02	2.8	Val	0.02	3.6	Abu	0.02	3.9
	0.03	3.5		0.04	4.8		0.04	5.3
	0.04	3.8		0.06	6.9		0.06	7.4
	0.06	5.1		0.08	7.9		0.08	9.9
	0.08	6.1		0.1	10.8		0.1	11.6
	0.1	7.5		0.15	14.0		0.12	13.5
Thr	0.01	2.0	Ala	0.01	2.7	Gly	0.005	2.1
	0.02	4.2		0.02	5.0		0.01	4.6
	0.04	7.0		0.03	7.1		0.02	8.4
	0.06	8.1		0.04	8.6		0.04	10.2
	0.08	10.7		0.05	9.2		0.06	11.4
	0.1	13.1		0.06	11.0		0.08	12.5
Pro				0.08	15.4		0.1	14.3
	0.02	2.1					0.15	15.6
	0.04	2.2					0.18	16.2
	0.06	2.0						
	0.08	2.3						
	0.1	2.1						

图 2 $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ 体系Fig.2 $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ system; Aa = Ala(Δ), Thr(o),

Abu(o), Val(x), Ileu(o), Pro(o)

图 3 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 体系Fig.3 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ system按 $1/(T_{2B} + \tau_B)$ 随 $[L^-]$ 的变化关系可分为如下三种情况:

1. 线性变化 (图 2)

这种变化关系表明, 在所用配体浓度范围内, 均满足 $T_{2B} < \tau_B$ 的条件, 因而有

$$\frac{1}{T_{2B} + \tau_B} \approx \frac{1}{\tau_B} = k_1 + k_2[L^-] \quad (6)$$

2. 非线性变化 (图 3)

对于 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Gly}$ 体系, 出现 $1/(T_{2B} + \tau_B)$ 随 $[\text{L}^-]$ 非线性变化的情况, 且随 $[\text{L}^-]$ 增加, 曲线逐渐达到一个平行位置, 这种变化关系可用 T_{2B} 和 τ_B 值的相对大小予以解释。从图中可求出 T_{2B} 和 τ_B , 列于表 2。由 T_{2B} 和 τ_B 数据可见, 在图 3 中, $1/(T_{2B} + \tau_B)$ 随 $[\text{L}^-]$ 非线性变化部分, T_{2B} 与 τ_B 接近, 即此时 T_{2B} 与 τ_B 相比不可忽略。比值 τ_B/T_{2B} 随 $[\text{Gly}^-]$ 降低而逐渐增大, 可以预期, 当 $[\text{Gly}^-]$ 很小时, $1/\tau_B$ 将很小, 使 $\tau_B > T_{2B}$, 从而满足 (6) 式。在这种情况下, 交换反应速率常数即为该曲线初始部分的斜率。

表 2 $\text{Cu}^{2+}-\text{Gly}$ 体系

Table 2 $\text{Cu}^{2+}-\text{Gly}$ System

$10^3 [\text{Gly}^-]$ / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^6 \tau_B / \text{sec}$	$10^6 T_{2B} / \text{sec}$	τ_B / T_{2B}
5	4.8	0.8	6.0
10	2.5	1.1	2.2
15	1.7	1.2	1.4
20	1.3	1.2	1.1

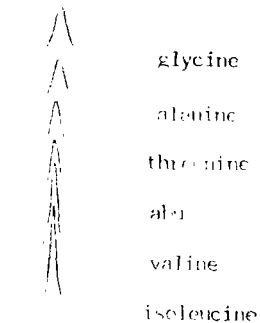


图 4 不同氨基酸配体对 $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ 配体交换反应的质子 NMR 线宽的影响

Fig. 4 Influence of different ligand on proton NMR line broadening for ligand exchange reaction of the complexes of copper (II) with various amino acids

表 3 $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ 体系的配体交换速率常数和 Aa 的碱性

Table 3 Kinetic and Thermodynamic Data for $\text{Cu}(\text{Aa})_2$ System

Aa	pKa(Aa)	$10^{-6} k_2 / \text{mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$
Ileu	9.56	5.0
Val	9.49	7.2
Abu	9.63	8.6
Thr	8.96	10
Ala	9.70	15
Gly	9.56	44

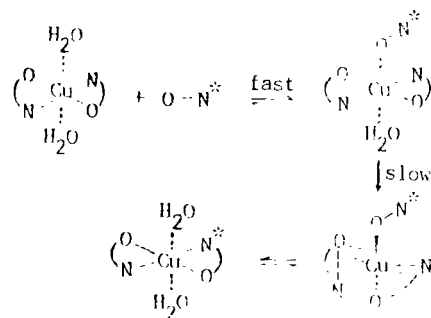


图 5 配体交换反应(I)反应机理

Fig. 5 Reaction mechanism of the ligand exchange reaction (I)

3. 无变化

对于 Cu(II)-Pro 体系, $\Delta\nu$ 与 $[\text{L}^-]$ 无关 (图 2), 表明配体交换速率很慢, 以致不能观察到由于配体交换反应引起的 NMR 谱线加宽现象。

利用 $1/(T_{2B} + \tau_B)$ 对 $[\text{L}^-]$ 线性回归方法求得的配体交换反应速率常数列于表 3。

含有不同氨基酸配体的 Cu(II) 配合物的水溶液, 在相同的实验条件下, 水质子 NMR 信号的半峰宽明显不同 (图 4), 它们有不同的配体交换速率, 配体交换反应遵循两项速率公式 (6), k_2 项代表配体交换的贡献。实验结果表明, 即使在不含过量配体的溶液中, 半峰宽也比纯水中的大, 因此 (6) 式的 k_1 项是由于轴向配位水分子的迅速交换的贡献, 因其弛豫时间较长, 对线宽贡献较小。平面型配合物对亲核试剂的反应活性非常敏感, 因而以水作为亲核试剂的一级反应速率很慢, 在本实验中, 不能被检测出来。

表 3 数据表明, 配体交换速率与配体的性质有关, 据此提出可能的反应机理图示于图 5。反应系按 I_a 机理进行。第一步是进攻配体从轴向进攻, 迅速取代轴向弱键合的水分子。第二步是重排成三角双锥过渡态, 然后返回到平面结构生成产物。

对于按 I_a 机理进行的反应, 反应速率不仅与进攻配体的亲核性有关, 而且还与其空间效应有关, 特别是在形成三角双锥过渡态时存在很大张力, 因此反应对配体的体积将十分敏感, 增大配体的体积将有碍交换反应的进行。配体交换速率 k_2 随氨基酸配体的变化次序为 $\text{Gly} > \text{Ala} > \text{Thr} > \text{Abu} > \text{Val} > \text{Ileu}$, 即 Cu(II) 配合物的配体交换速率随氨基酸配体的空间位阻增加而降低。

在对 Cu(5-X-phen)-Aa 三元配合物的动力学研究中发现, Cu(5-X-phen)-Aa 生成反应速率与 Cu(Aa)_2 配体交换速率常数有同样的变化规律。由于这些氨基酸之间存在一定的结构差异, 当反应以三角双锥过渡态的形成成为速率控制步骤时, 速率常数表现为与进攻配体空间因素的对应关系, 但却不能与进攻配体的碱性强度相关联, 即与氨基酸配体的碱性强度相比, 氨基酸的空间因素对配体交换反应和三元配合物生成反应速率常数的影响占主导地位。

参 考 文 献

- (1) 陈荣梯、张启衍、李跃进, 化学学报 (英文版), (4), 42, (1989).
- (2) Pearson, R.G., Lanier, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 765, (1964).
- (3) Fuhr, B.J., Rabenstein, D.L., *Inorg. Chem.*, **12**, 1868 (1973).
- (4) Desai, A.G., Dodgen, H.W., Hunt, J.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5001 (1969).
- (5) Kaplan, J.I., Fraenkel, G., *NMR of Chemically Exchanging System*, Academic Press, New York, (1980).
- (6) Johnson, C.S., Jr., *Advances in Magnetic Resonance*, Vol.1, Academic Press, New York, (1965).

KINETIC STUDY ON THE LIGAND EXCHANGE REACTIONS OF COPPER(II) COMPLEX COMPOUNDS WITH AMINO ACIDS BY NMR METHOD

Li Yuejin Zhang Qiyao Chen Rongti (Y.T.Chen)

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

The rate constants of ligand exchange reactions of the complexes of copper(II) with amino acids in aqueous solution have been determined by proton NMR line broadening studies. The experimental results showed the experimental line width to be linearly proportional to the free-ligand concentration. The relationship between the line width and the ligand exchange rate constant was derived from NMR theory and kinetic considerations. The order of the exchange rate has been found to be glycine > alanine > threonine > α -NH₂-butyric > valine > isoleucine > proline, which is in agreement with the sequence of the dynamic steric effect of these ligands. The mechanism proposed involves a trigonal-bipyramidal transition state.

Keywords: copper amino acid NMR kinetics