

钴(II)-5-取代邻菲罗啉- α -氨基酸 三元配合物的稳定性研究

夏海涛 林华宽* 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KNO_3 存在下, 采用 pH 法测得了 5-取代邻菲罗啉的质子化常数以及钴(II)与 5-取代邻菲罗啉、 α -氨基酸的二元、三元配合物的稳定常数。结果表明三元配合物的稳定性与 5-取代邻菲罗啉的质子化常数、取代基常数均存在直线自由能关系, 并用三元配合物稳定性的表征值 $\log K_M$ 、 $\Delta \log K$, 讨论了三元配合物的稳定性, 发现钴(II)与配体 5-取代邻菲罗啉之间也存在着 $d-p$ 反馈 π 键, 该 π 键的强度对三元配合物稳定性有着显著影响。

关键词: 稳定常数 $d-p$ 反馈 π 键 钴(II) α -氨基酸 5-取代邻菲罗啉

前文⁽¹⁾曾报道钴(II)-邻菲罗啉-N-(取代苯基)氨基乙酸三元体系的直线自由能关系。在此研究体系中, 由于在 pH2-5 范围内, 钴(II)与邻菲罗啉可形成稳定物种, 而其三元配合物的稳定常数计算可按照二元配合物的方法处理, 使其简单化, 在计算中引进误差较小, 以确保在这类研究体系中存在着明显的直线自由能关系。再则, 在这类研究体系中, 主要研究第二配体 N-(取代苯基)氨基乙酸的碱性对三元配合物稳定性的影响。为了进一步研究第一配体氮杂芳香碱的碱性对三元配合物稳定性的影响, 本文研究并采用 TITFIT 程序计算在 pH2-9 范围内不能将钴(II)邻菲罗啉作为稳定物种处理的钴(II)-5-取代邻菲罗啉- α -氨基酸三元混配体系的稳定常数。以期在更广泛的范围内探索直线自由能关系的普遍存在。

实 验

硝酸钴为 A.R. 试剂(天津化学试剂二厂产品), 钴(II)离子的浓度用 EDTA 容量法标定。甘氨酸(Gly), 缬氨酸(Val), 异亮氨酸(iLe), 5-硝基邻菲罗啉(NO_2phen) (北京化工厂产品), 丝氨酸(Ser), 邻菲罗啉(Phen) (上海化学试剂厂产品), α -氨基异丁酸(Aib) (美国 LOBA FEINCHIMIE 化学公司产品), 脯氨酸(Pro) (美国 Aldrich 化学公司产品), 5-氯邻菲罗啉(Clphen), 5-甲基邻菲罗啉(CH_3phen) (美国 G. Frederick Smith 化学公司产品)。测量仪器为美国 Beckman $\Phi 71$ 型 pH 计, 带有 39841 型复合电极。二元体系: 钴(II)离子与 α -氨基酸和与 5-取代邻菲罗啉的摩尔比均为 1:2; 三元体系: 钴(II)离子与 α -氨基酸、5-取代邻菲罗啉的摩尔比为 1:1:1, 实验温度为 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 用 KNO_3 维持溶液的离子强度为 $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 实验溶液均用重蒸水配制, 配体溶液随配随用。实验

* 本文于1993年11月20日收到。

国家自然科学基金资助项目。

• 通讯联系人。

在高纯氮气氛中进行。数据处理采用 Newton-Gauss-Marquardt 方法编写的 TITFIT 程序进行拟合⁽²⁾。

结 果 与 讨 论

将实验测得的 5-取代邻菲罗啉(L₁)的质子化常数 $\log\beta_1^H$ 以及钴(II)与 L₁ 形成的二元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 列于表 1。从表 1 发现 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值随着其质子化常数增加而增加。这说明当配体的结构十分相似时,配体的碱性愈强,其配合能力也愈强。我们发现在 Cu(II)-Rphen 二元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CuL_1}$ 、 $\log\beta_{Cu(L_1)_2}$ 与 5-Rphen 质子化常数 $\log\beta_1^H$ 之间存在着良好的线性关系,其线性回归方程如下:

$$\log\beta_{CoL_1} = 3.984 + 1.605\log\beta_1^H \quad r = 0.993$$

$$\log\beta_{Co(L_1)_2} = 3.982 + 2.777\log\beta_1^H \quad r = 0.997$$

将实验测得的 Co(II)-Rphen-AA 三元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CoL_1L_2}$ 值列于表 2。计算 $\log\beta_{CoL_1L_2}$ 值需知道 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值,为减少测量误差,特在同一条件下测定了这些值,也一并列于表 2。从表 1 和表 2 数据中可看出,5-Rphen 的质子化常数 $\log\beta_1^H$ 值远远小于 α -氨基酸的质子化常数 $\log\beta_1^H$,但 Co(II)-Rphen 二元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值却远远大于 Co(II)-AA 二元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值。这是因为在 Co(II)-AA 二元体系中,其稳定性主要取决于配体的酸碱强度,而在 Co(II)-Rphen 二元体系中除了配体的酸碱强度对其稳定性有贡献外,Co(II) 与 Rphen 之间存在着 *d-p* 反馈 π 键对其稳定性有着较配体的酸碱强度更为突出的贡献。再则发现本文所测定的 Co(II)-Rphen 二元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值较文献值⁽⁴⁾ $\log\beta_{CoL_1} = 7.25$, $\log\beta_{Co(L_1)_2} = 13.95$ 高。我们认为本文计算方法是先进的、可靠的,测量方法是 pH 法;而文献值则是采用的光谱法,且计算方法也陈旧,故我们认为本文所测定的 $\log\beta_{CoL_1}$ 、 $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值是可靠的。

表 1 配体的质子化常数和钴(II)-5-取代-1,10-邻菲罗啉二元配合物的稳定常数,

25.0 ± 0.1 °C, *I* = 0.1 mol · dm⁻³ KNO₃

Table 1 Equilibrium Constants of Protonation of the Ligands and Stability Constants

of Co(II)-5-Rphen Binary Complexes at 25.0 ± 0.1 °C, *I* = 0.1 mol · dm⁻³ KNO₃

R	CH ₃	H	Cl	NO ₂
$\log\beta_1^H$	5.028	4.748	4.125	3.437
$\log\beta_{CoL_1}$	12.15	11.43	10.71	9.47
$\log\beta_{Co(L_1)_2}$	17.95	17.05	15.64	13.43

表 2 稳定常数 $\log\beta_{CoL_1}$, $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 和 $\log\beta_{Co(L_1)L_2}$, $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KNO}_3$

Table 2 Stability Constants $\log\beta_{CoL_1}$, $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ of Co(II)- α -Aminoacids Binary Complex

Compounds and $\log\beta_{Co(L_1)L_2}$ at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KNO}_3$						
	$\log\beta_2^H(3)$	$\log\beta_{CoL_2}$	$\log\beta_{Co(L_1)L_2}$			
		($\log\beta_{Co(L_1)_2}$)	CH ₃ phen	Phen	Clphen	NO ₂ phen
Aib	10.08	4.45	16.53	15.83	15.14	13.94
	12.52	(7.24)				
Gly	9.56	4.78	16.62	15.96	15.30	14.10
	11.92	(8.53)				
Pro	10.39	4.90	17.00	16.29	15.62	14.47
	12.16	(8.82)				
Ser	9.05	4.53	16.45	15.78	15.12	13.94
	11.34	(7.86)				
Val	9.57	4.36	16.47	15.78	15.11	13.92
	11.91	(7.68)				
iLe	9.60	4.34	16.45	15.75	15.08	13.92
	11.90	(7.55)				

将三元配合物稳定常数 $\log\beta_{Co(L_1)L_2}$ 值与配体 Rphen 的质子化常数 $\log\beta_1^H$ 值进行线性回归可得如下关联方程:

Co(II)-Rphen-Aib: $\log\beta_{Co(L_1)L_2} = 8.644 + 1.549\log\beta_1^H$ $r = 0.993$

Co(II)-Rphen-Gly: $\log\beta_{Co(L_1)L_2} = 8.955 + 1.509\log\beta_1^H$ $r = 0.992$

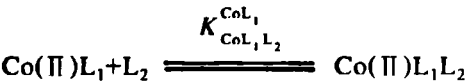
Co(II)-Rphen-Pro: $\log\beta_{Co(L_1)L_2} = 9.302 + 1.509\log\beta_1^H$ $r = 0.993$

Co(II)-Rphen-Ser: $\log\beta_{Co(L_1)L_2} = 8.814 + 1.502\log\beta_1^H$ $r = 0.993$

Co(II)-Rphen-Val: $\log\beta_{Co(L_1)L_2} = 8.714 + 1.524\log\beta_1^H$ $r = 0.993$

Co(II)-Rphen-iLe: $\log\beta_{Co(L_1)L_2} = 8.715 + 1.511\log\beta_1^H$ $r = 0.993$

从上述的回归方程可看出 Co(II)-Rphen-AA 三元配合物的稳定常数 $\log\beta_{Co(L_1)L_2}$ 值与第一配体 Rphen 的质子化常数 $\log\beta_1^H$ 值之间存在着良好的线性关系, 并且这六种三元配位体系具有着几乎一致的斜率, 同时其截距大小与 Co(II)-AA 二元配合物的稳定常数 $\log\beta_{CoL_1}$, $\log\beta_{Co(L_1)_2}$ 值有着相同的变化趋势。这分别体现了第一配体 Rphen 和第二配体 AA 在这些三元配合物稳定性中所起的作用。用 $\log\beta_{Co(L_1)L_2}$ 值减去 $\log\beta_{CoL_1}$ 值可得到 $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1}$ 值, 这相当于下列平衡的平衡常数的对数值。



将求得的三元配合物的稳定常数 $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1}$ 值列于表 3。从表 3 中的数据可看出, 三元配合物的稳定常数 $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1}$ 值随着第一配体 Rphen 的质子化常数 $\log\beta_1^H$ 值增大而减小, 将 $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1}$ 值对 $\log\beta_1^H$ 值进行线性回归, 可得到如下的相关方程:

Co(II)-Rphen-Aib: $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.660 - 0.0553\log\beta_1^H$ $r = -0.999$

Co(II)-Rphen-Gly: $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.971 - 0.0959\log\beta_1^H$ $r = -0.969$

Co(II)-Rphen-Pro: $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 5.318 - 0.0953\log\beta_1^H$ $r = -0.983$

$$\text{Co(II)} - \text{Rphen} - \text{Ser}: \log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1} = 4.830 - 0.103 \log \beta_1^{\text{H}} \quad r = -0.991$$

$$\text{Co(II)} - \text{Rphen} - \text{Val}: \log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1} = 4.729 - 0.0806 \log \beta_1^{\text{H}} \quad r = -0.998$$

$$\text{Co(II)} - \text{Rphen} - \text{iLe}: \log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1} = 4.767 - 0.0939 \log \beta_1^{\text{H}} \quad r = -0.994$$

将 $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ 值对 $\log \beta_1^{\text{H}}$ 值作图 1。从图 1 和上述相关方程可看到三元配合物的稳定常数 $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ 与配体 Rphen 的酸碱强度的关系与它的二元配合物及通常的三元配合物不同, 即其斜率、相关系数为负值, 这是由于配合物的稳定常数的大小不仅与配体的质子化常数有关, 而且还与配体的结构有关, 5-取代邻菲罗啉存在着大 π 共轭体系, Co(II) 离子的 d 电子可以与大 π 共轭体系形成较强的 $d-p$ 反馈 π 键, 并且 $d-p$ 反馈 π 键的强弱取决于 Rphen 上取代基的 Hammett 诱导效应, Rphen 取代基的吸电子能力愈强, 其接受 Co(II) d 电子的能力愈强, 则钴(II) 上电子云密度愈小, 从而愈减弱钴(II) 电子云与 α -氨基酸配位原子上孤对电子间的斥力, 故愈有利于 α -氨基酸与钴(II) 配位, 因此当第二配体 AA 相同时, 第一配体 Rphen 取代基由 CH_3 逐渐变到 NO_2 时, 其三元配合物的稳定性 $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ 值逐渐变大, 但第一配体 Rphen 的质子化常数 $\log \beta_1^{\text{H}}$ 值却随着取代基由 CH_3 逐渐变到 NO_2 而变小, 因此图 1 和上述回归方程的斜率、相关系数为负值。

表 3 钴(II)-5-取代-1,10-邻菲罗啉- α -氨基酸三元配合物的稳定常数 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$,

$$I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$$

Table 3 Stability Constants $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ of Ternary Complexes Co(II)-Rphen-AA, at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$,

$$I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$$

$L_2 \backslash L_1$	CH_3phen	Phen	Clphen	NO_2phen
Ser	4.30	4.35	4.41	4.47
Gly	4.47	4.53	4.59	4.63
Val	4.32	4.35	4.40	4.45
iLe	4.30	4.32	4.37	4.45
Aib	4.38	4.40	4.43	4.47
Pro	4.85	4.86	4.91	5.00

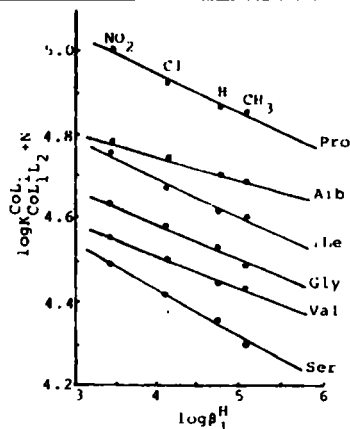
图 1 $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ 对 $\log \beta_1^{\text{H}}$ 作图

Fig.1 Plot of $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ vs. $\log \beta_1^{\text{H}}$

N: Pro = 0; Gly = 0; Ser = 0;

Aib = 0.3; iLe = 0.3; Val = 0.1

note: N values are plussed to their ordinate $\log K_{\text{CoL}_1\text{L}_2}^{\text{CoL}_1}$ having near values in order to separate the figures.



三元配合物的表征值 $\log K_M$ 及 $\Delta \log K$ 定义如下⁽⁵⁾：

$$\log K_M = 2\log \beta_{ML_1L_2}^M - (\log \beta_{ML_1}^M + \log \beta_{ML_2}^M)$$

这相当于 $M(L_1)_2 + M(L_2)_2 \xrightleftharpoons{K_M} 2ML_1L_2$ 反应稳定常数的对数。

$$\Delta \log K = \log \beta_{ML_1L_2}^M - (\log \beta_{ML_1}^M + \log \beta_{ML_2}^M)$$

其中 K_M 为重配常数，三元配合物的重配常数的统计值 $\log K_M = 0.6$ ^(7,8)，如配体 L_1 和 L_2 相容，则所形成的混配型三元配合物比二元配合物稳定。由表 4 数据可知，Co(II)-Rphen-AA 三元配合物的 $\log K_M$ 值远远大于 0.6，所以该三元配合物是相当稳定的。这是由于在该体系中存在 $d-p$ 反馈 π 键的缘故。 $\Delta \log K$ 代表下列反应的平衡常数的对数：



$\Delta \log K$ 愈大，愈有利于混配型配合物的生成，表 3 和表 4 中的数据也说明了这一点，另外表 4

中的 $\Delta \log K_a$ 是 Co(II) 与 α -氨基酸形成二级配位常数 $\log K_{CoL_2}^{CoL_2}$ 与一级配位常数 $\log K_{CoL_2}^{Co}$

的差值，它代表下列反应的平衡常数的对数值：



表 4 中数据 $\Delta \log K > \Delta \log K_a$ 也说明在 Co(II) 与 Rphen 之间存在着 $d-p$ 反馈 π 键，使得反应 (a) 的趋势大于反应 (b) 的趋势。

第一配体 Rphen 对三元配合物稳定性的影响，主要取决于 Hammett 取代常数 σ ， σ 越大三元配合物稳定常数越大，将 Co(II)-Rphen-AA 三元配合物的稳定常数 $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1}$ 与 σ 进行线性回归，得到如下关系式：

$$\text{Co(II)-Rphen-Aib: } \log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.40 + 0.094\sigma \quad r = 0.989$$

$$\text{Co(II)-Rphen-Gly: } \log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.52 + 0.158\sigma \quad r = 0.932$$

$$\text{Co(II)-Rphen-Pro: } \log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.87 + 0.165\sigma \quad r = 0.994$$

$$\text{Co(II)-Rphen-Scr: } \log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.35 + 0.172\sigma \quad r = 0.969$$

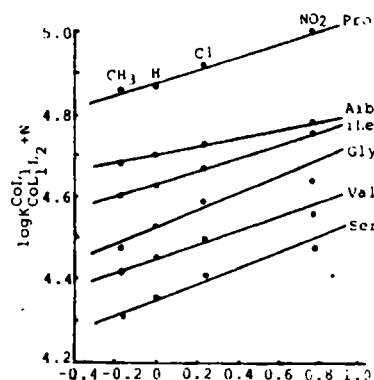
$$\text{Co(II)-Rphen-Val: } \log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.35 + 0.135\sigma \quad r = 0.978$$

$$\text{Co(II)-Rphen-iLe: } \log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1} = 4.33 + 0.161\sigma \quad r = 0.997$$

以 $\log K_{CoL_1L_2}^{CoL_1}$ 值对 Hammett 取代常数 σ 作图 2，从图 2 中可看出 σ 越大，三元配合物越稳定，并且二者之间也存在着良好的线性关系。

表 4 三元配合物的 $\Delta\log K$, $\log K_M$, $\Delta\log K_s$ 和 Hammett 常数(σ)Table 4 $\Delta\log K$, $\log K_M$, $\Delta\log K_s$ of Ternary Complexes and Hammett Parameters(σ)

R		CH ₃	H	Cl	NO ₂	$\Delta\log K_s$
	σ (6)	-0.17	0	0.23	0.78	
Aib	$\Delta\log K$	-0.07	-0.05	-0.02	0.02	-1.66
	$\log K_M$	7.77	7.37	7.40	7.21	
Gly	$\Delta\log K$	-0.1	-0.25	-0.19	-0.15	-1.03
	$\log K_M$	6.76	6.34	6.43	6.24	
Pro	$\Delta\log K$	-0.05	-0.04	-0.01	0.10	-0.98
	$\log K_M$	7.02	6.71	6.78	6.69	
Ser	$\Delta\log K$	-0.23	-0.18	-0.12	-0.06	-1.20
	$\log K_M$	7.09	6.65	6.74	6.59	
Val	$\Delta\log K$	-0.04	-0.01	0.04	0.09	-1.04
	$\log K_M$	7.31	6.83	6.90	6.73	
iLc	$\Delta\log K$	-0.04	-0.02	0.03	0.11	-1.13
	$\log K_M$	7.40	6.90	6.97	6.86	

图2 $\log K_{Col_1 L_2}^{Col_1}$ 对 σ 作图Fig.2 Plot of $\log K_{Col_1 L_2}^{Col_1}$ vs. σ

N: Pro = 0; Gly = 0; Ser = 0;

Aib = 0.3; iLc = 0.3; Val = 0.1

参 考 文 献

- [1] 陈荣梯、马藏允、张启衍, 化学学报, 42, 1044(1984).
- [2] 吴益和、蔡惠芝、徐鸿祥, 计算机与应用化学, 6, 138(1989).
- [3] 陈荣梯、林华宽, 化学学报, 46, 803(1988).
- [4] 姚允斌、解涛、高英敏, 物理化学手册, 上海科学技术出版社, p828, 1985.
- [5] Sigel, H., Coordination Chemistry-20, Ed. by Banczjin, D., Pergamon, Oxford, p27, 1980.
- [6] McDaniel, D. H., Brown, H. C., J. Org. Chem., 23, 420(1958).
- [7] Dewitt, R., Watters, J. I., J. Am. Chem. Soc., 76, 3810(1954).
- [8] Kida, S., Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 805(1956).

STUDIES ON THE STABILITY OF TERNARY COMPLEXES OF Co(II)-5-SUBSTITUTED PHENANTHROLINES- α -AMINOACIDS

Xia Haitao Lin Huakuan Chen Yunti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The stability constants of binary and ternary complexes of Co(II)-5-Rphen- α -aminoacids were studied by pH titration method at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, in the presense of $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KNO_3 . The protonation constants of ligands Rphen and the stability constants of binary and ternary complexes Co(II)-5-Rphen- α -aminoacids were determined. The results show that linear free energy relationships exist between the stability constants of ternary complexes and the protonation constants of ligands Rphen and the Hammett parameters of substituents of Rphen. The stability of ternary complexes were discussed in terms of $\log K_M$ and $\Delta \log K$. It was found that the $d-p$ back-donation π bonding may exist between Co(II) and 5-Rphen.

Keywords: stability constant $d-p$ back-donation π bonding cobalt(II)
5-substituted phenanthroline α -aminoacid