

研究简报

配合物稳定性和配体酸碱强度 之间的直线自由能关系

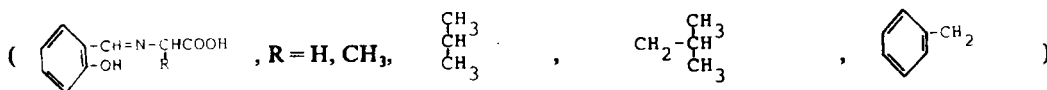
I. 二价过渡金属离子— α -氨基酸水杨醛席夫碱二元体系

李延团* 刘树祥 田君濂

田来进 高恩庆 毕思玮

(曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$ 条件下, 应用 pH 法测定了水杨醛缩 α -氨基酸



的酸离解常数及它们与 Mn(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 生成的二元配合物的稳定常数。结果表明, 对于同一种配体, 配合物的稳定性均符合金属离子的欧文—威廉序; 对于同一种金属离子, 在配合物稳定性与配体的碱性之间均存在良好的直线自由能关系。

关键词: 稳定常数 自由能关系 席夫碱

水杨醛缩氨基酸类配合物由于具有抗菌、抗癌活性并可作为亚吡哆基氨基酸体系的模型化合物而倍受关注^[1~3]。然而有关配合物稳定性的研究却甚少, 为此我们合成了水杨醛与甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸生成的席夫碱配体; 测定了这些配体的酸离解常数; 并研究了它们与 Mn(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 等金属离子生成的二元配合物的稳定性。

实 验 部 分

试剂 除 α -氨基酸为生化试剂外, 其他试剂均为分析纯。金属离子的浓度用 EDTA 标准溶液标定, 溶剂用前按常规方法纯化。

仪器和测试方法 碳、氢、氮含量用 Perkin-Elmer CHA-240C 型元素分析仪测定。体系的

收稿日期: 1995-02-21。

山东省自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者, 李延团, 男, 34 岁, 副教授, 从事配合物稳定性及多核配合物磁性研究。

pH 值用美国产的 Beckman $\Phi 71$ 型 pH 计配以 39845 型复合电极测定, 电极已经校正^[4]。实验在自制的串联于 501 型超级恒温槽上的夹套恒温滴定池内于高纯氮气氛围进行。席夫碱配体 (L) 的质子化常数以及它们与金属离子所形成的二元配合物稳定常数用 Rossetti^[5]法求得, 整个计算用自编程序在 LC 0530H 286 机上完成。

配体的合成 将 750mg 甘氨酸(10mmol) 和 560mg (10mmol)KOH 溶于 100ml 热的 95% 乙醇中(50ml), 在 50~60℃ 下搅拌 30 分钟, 得浅黄色溶液, 过滤后经减压浓缩得黄色晶体。用无水乙醇重结晶获针状黄色晶体。其他四种配体按类似方法制得。水杨醛缩甘氨酸 ($\text{KC}_9\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水杨醛缩丙氨酸 ($\text{KC}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水杨醛缩缬氨酸 ($\text{KC}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3$)、水杨醛缩亮氨酸 ($\text{KC}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3$)、水杨醛缩苯丙氨酸 ($\text{KC}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等席夫碱配体的颜色和元素分析数据列于表 1。

表 1 配体(L)的颜色及元素分析数据

Table 1 Colors and Analytical Data for the Ligands

ligand	colour	% found			% calcd.		
		C	H	N	C	H	N
$\text{KC}_9\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	yellow	59.27	4.58	4.35	59.05	4.95	4.31
$\text{KC}_9\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	yellow	45.45	4.25	6.28	45.94	4.28	5.95
$\text{KC}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	yellow	48.24	4.75	5.35	48.18	4.85	5.62
$\text{KC}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3$	yellow	55.80	5.38	5.08	55.57	5.44	5.40
$\text{KC}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3$	yellow	56.70	6.01	4.83	57.12	5.89	5.13

结 果 和 讨 论

将测得的席夫碱配体(L)的质子化常数以及它们与 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 所形成的二元配合物稳定常数对数值列于表 2 中。从表 2 的数据可以看出,

在水溶液中, 水杨醛缩 α -氨基酸席夫碱配体( , $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$,

 , $\text{CH}_2-\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$)中, 氨基(=N-)的 $\text{p}K_1^{\text{L}}$ 和酚羟基(-OH)的 $\text{p}K_2^{\text{L}}$ 值随取代基 R

的不同而异并与 R 的斥电子能力大小基本一致。比较各二元配合物的逐级稳定常数不难发现, 对于同一种配体, 配合物的稳定性顺序与金属离子的欧文-威廉系列一致^[6]。另外, $\text{Cu}(\text{II})$ 与席夫碱配体生成的二元配合物的稳定常数较大, 这可能是由于姜-泰勒效应的缘故。

如果将表 2 的测定值与文献[7]报道的以取代苯基亚氨基二乙酸根为配体的二元体系的结果进行比较, 不难发现尽管水杨醛缩 α -氨基酸席夫碱和取代苯基亚氨基二乙酸根两者均为三齿配体^[7,8], 且配位原子都是一个氮原子和两个氧原子(O-N-O), 然而前者与 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 生成的二元配合物的稳定性却比后者与上述离子生成的二元配合物稳定得多。这是由于水杨醛缩 α -氨基酸席夫碱与取代苯基亚氨基二乙酸根两类配体的结构不同所

致。

将每种金属离子与五种席夫碱配体所形成的二元配合物稳定常数的对数值 $\lg\beta_2$ 对配体的碱性 $\text{p}K_2^L$ 作图得图 1。从图 1 可见 $\lg\beta_2$ 与 $\text{p}K_2^L$ 之间存在良好的线性关系。应用线性回归得到各二元体系的线性回归方程如下 (r 为相关系数):

$$\text{Mn(II)}-\text{L 二元体系: } \lg\beta_2 = 1.99 \text{ p}K_2^L - 8.42 \quad r = 0.984$$

$$\text{Co(II)}-\text{L 二元体系: } \lg\beta_2 = 2.76 \text{ p}K_2^L - 12.19 \quad r = 0.997$$

$$\text{Ni(II)}-\text{L 二元体系: } \lg\beta_2 = 1.90 \text{ p}K_2^L - 2.70 \quad r = 0.983$$

$$\text{Cu(II)}-\text{L 二元体系: } \lg\beta_2 = 5.76 \text{ p}K_2^L - 34.48 \quad r = 0.990$$

$$\text{Zn(II)}-\text{L 二元体系: } \lg\beta_2 = 2.02 \text{ p}K_2^L - 5.08 \quad r = 0.972$$

表 2 配体(L)的离解常数和它们与 Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 生成的二元配合物的稳定常数

Table 2 Dissociation Constants of Ligands and Stability Constants of Binary Complexes of Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) and the Ligands ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$)

ligand	H ⁺		Mn(II)		Co(II)		Ni(II)		Cu(II)		Zn(II)	
	$\text{p}K_1^L$	$\text{p}K_2^L$	$\lg K_{ML}^M$	$\lg K_{ML_2}^M$	$\lg K_{ML}^M$	$\lg K_{ML_2}^M$	$\lg K_{ML}^M$	$\lg K_{ML_2}^M$	$\lg K_{ML}^M$	$\lg K_{ML_2}^M$	$\lg K_{ML}^M$	$\lg K_{ML_2}^M$
$\text{KC}_6\text{H}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.91	9.14	6.01	3.80	7.16	5.98	8.62	6.05	13.12	5.23	8.23	5.12
$\text{KC}_6\text{H}_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.00	9.38	6.26	3.91	7.53	6.12	8.92	6.24	13.48	5.76	8.64	5.26
$\text{KC}_6\text{H}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.07	9.75	6.59	4.30	8.47	6.27	9.23	6.46	13.86	7.55	8.86	5.49
$\text{KC}_6\text{H}_4\text{NO}_3$	8.12	9.79	6.61	4.36	8.59	6.31	9.37	6.50	13.98	7.99	9.17	5.56
$\text{KC}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	8.14	9.82	6.81	4.47	8.64	6.35	9.56	6.56	14.24	8.06	9.28	5.60

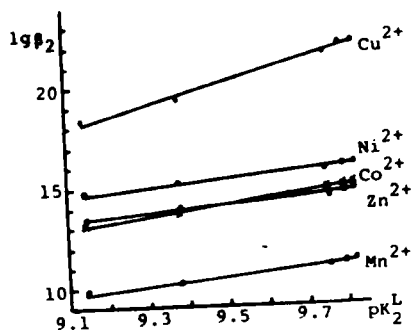


图 1 配合物稳定性与配体碱性的关系图

Fig. 1 Polt of stability of complexes vs basicity of ligand

参 考 文 献

- [1] Casella, L., Gullotti, M., *Inorg. Chem.*, **25**, 1293(1986).
- [2] Wu Zishen, Lu Zhiping, Yen Zhenhuan, *Transition Met. Chem.*, **18**, 291(1993).
- [3] 黎植昌、李太山, 高等学校化学学报, **14**, 301(1993).
- [4] 田君谦、李延团、毕思玮、刘树祥, 无机化学学报, **1**(10), 30(1994).
- [5] Rossotti, F. J. C., Rossotti, S. H., *Acta Chem. Scand.*, **9**(7), 1166(1955).
- [6] Irving, H., Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 3192(1953).
- [7] 刘树祥、林华宽、陈荣梯, 无机化学学报, **8**(1), 68(1992).
- [8] 刘树祥、田君谦、李延团等, 曲阜师范大学学报, **4**(20), 59(1994).

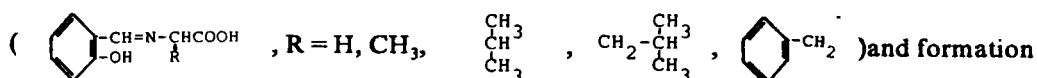
LINEAR FREE ENERGY RELATIONSHIP BETWEEN STABILITY OF COMPLEX AND BASICITY OF LIGAND

I . SOME BIVALENT TRANSITION METAL IONS-SCHIFF BASE DERIVED FROM α -AMINO ACID AND SALICYLALDEHYDE BINARY COMPLEXES SYSTEM

Li Yantuan Liu Shuxiang Tian Junlian
Tian Laijin GaoEnqing Bi Siwei

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

The dissociation constants of Schiff base derived from α -amino acid and salicylaldehyde



constants of their Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) binary complexes were determined by pH method at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in the presence of $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KNO}_3$. The results show that the stability of binary complexes accord with the Irving-Williams order of metal ions for the same ligand and linear free energy relationship (LFER) between stability of complex and basicity of ligand exist nicely for each metal ion.

Keywords: stability constant free energy relationship Schiff base