

钯(II) - 芳香氮碱 - 氨基酸三元配合物中的电子效应和芳环堆积作用

高恩君^{*1} 刘 瑕¹ 刘祁涛²¹ 沈阳化工学院配位化学研究室, 沈阳 110021)² 辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

用 pH- 电位滴定法测定了 Pd(L)(Aa)⁺ 三元配合物及相应的二元配合物, 在 25 ± 0.5°C, 30% 的乙醇水溶液 (体积分数), I = 0.1 (KNO₃) 条件下的稳定常数及表征常数。其中 L = 邻菲罗啉 (phen)、苯并咪唑邻菲罗啉 (PIP)、邻菲罗啉-5, 6-二酮 (dophen)、2, 9-二甲基邻菲罗啉 (dmphen) 和联吡啶-3, 3'-二羧酸 (BDA); Aa 为甘氨酸 (gly)、苯丙氨酸 (phe)、酪氨酸 (tyr)、S-苜蓿基-半胱氨酸 (bcys)、谷氨酰胺 (glu) 和 γ-谷氨酰-α-萘胺 (gnapa)。从配合物配体间的电子效应和芳环堆积等观点对配合物的附加稳定性进行了讨论, 并计算了电子效应和芳环堆积效应各自对三元配合物附加稳定性的贡献。

关键词: 钯(II) 芳香氮碱 氨基酸 三元配合物 电子效应 芳环堆积
分类号: O642

顺铂作为抗癌的广谱药物早已用于临床。但该药物的毒副作用, 特别是对肾脏的损伤较强。为了寻找其它抗肿瘤活性高、毒副作用小的无机药物, 钯三元配合物的药物前期基础性研究工作受到广泛关注。Puthraya 等^[1-2]合成出近 20 个钯(II) - 联吡啶 - 氨基酸三元配合物, 这些化合物对艾氏腹水肿瘤、L1210 白血病、P388 淋巴细胞及 S180 肉瘤等均有较强的抑制作用。其中的钯(II) - 联吡啶 - 赖氨酸 (或精氨酸) 2 个配合物对上述 4 种肿瘤细胞的杀伤活性均优于顺铂。另据报导, 大分子的钯(II) - 联吡啶 - 葡聚糖三元配合物对人大肠腺癌细胞的杀伤活性是顺铂的 100 倍^[3]。在溶液中, 药物分子的存在方式及稳定性直接关系到其活性高低。关于钯(II) - 芳香氮碱 - 氨基酸三元配合物在溶液中的稳定性及配体间作用方式至今尚未见报导。为此, 我们较系统地研究了 30 组钯(II) 的这类配合物在 30% 的乙醇水溶液 (体积分数) 体系中的稳定性, 根据这类配合物中可能存在的 d 电子反馈协同效应和芳环堆积作用^[4]对配合物稳定性的变化规律进行了讨论, 可望对这类配合物的抗肿瘤活性提供一些有价值的信息。

1 实验部分

收稿日期: 2001-08-16。收修改稿日期: 2001-11-06。

辽宁省教育厅基金资助 (No. 20011001)。

* 通讯联系人。

第一作者: 高恩君, 男, 39 岁, 教授, 博士研究生; 研究方向: 配位化学与生物无机化学。

1.1 仪器与试剂

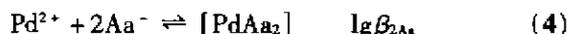
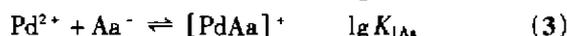
用 PXJ-1C 数字显示离子计及丹麦 2401B 型玻璃复合电极测定溶液中的 pH 值 (精度: 0.001pH 单位)。氯化钯、邻菲罗啉 (phen) 和 2, 9-二甲基邻菲罗啉 (dmphen) 为 A. R. 级试剂。甘氨酸 (gly)、苯丙氨酸 (phe)、酪氨酸 (tyr) 和谷氨酰胺 (glu) 为生化试剂。联吡啶-3, 3'-二羧酸 (BDA)、邻菲罗啉-5, 6-二酮 (dophen)、苯并咪唑邻菲罗啉 (PIP)、S-苜蓿基半胱氨酸 (bcys) 为自行合成^[5-7]。各合成配体的元素分析值 % (理论计算值 %) 为: BDA: C 58.83 (58.97), H 3.02 (3.28), N 11.17 (11.47); dophen · H₂O: C 63.55 (63.15), H 3.58 (3.53), N 12.50 (12.28); PIP · H₂O: C 72.41 (72.59), H 4.20 (4.49), N 17.89 (17.83); bcys: C 56.83 (56.85), H 6.11 (6.20), N 6.40 (6.63), S 15.13 (15.17) (硫的分析采用氧燃烧重量法标定)。γ-谷氨酰-α-萘胺 (gnapa) 按文献^[8]的方法合成, 元素分析值 % (理论计算值 %) 为: C 66.09 (66.16), H 6.08 (5.93), N 10.02 (10.29), m. p.: 185 ~ 187°C (文献^[8]值: 184 ~ 188°C)。为防止 Pd²⁺ 水解, 用近似 0.01 mol · L⁻¹ 的 HCl 溶液将计量的 PdCl₂ 溶解, Pd²⁺ 离子浓度用丁二酮肟重量法标定。

1.2 各常数的测定及计算

离子计经 pH 值为 6.864 和 4.003 的两组标准物由大到小顺序进行定位校正。氢离子活度系数通过滴定实验条件下已知准确浓度的 HNO₃ 溶液, 计算得值为 $Y_H = 0.68 \pm 0.01$ 。水的离子积常数根据文献^[9]中乙醇-水重量比换算成体积比得值为 $pK_w = 14.48$ 。各配体及金属离子浓度均按化学计量配成准确浓度 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级) 的溶液。溶液中金属离子与配体的浓度比, 在测定二元配合物稳定常数时, $[\text{Pd}^{2+}] : [\text{L}]$ (或 Aa^-) = 1:2, 测定三元配合物时, $[\text{Pd}^{2+}] : [\text{L}] : [\text{Aa}^-] = 1:1:1$ 。各常数测定均在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 和离子强度 0.1 (KNO₃) 条件下, 在高纯 N₂ 气保护下, 用已除去二氧化碳的氢氧化钠溶液进行滴定, 实验细节见前工作^[10]。配体的酸解离常数及二元配合物稳定常数使用 TITFIT 程序^[11,12]。三元配合物稳定常数的计算使用 MAB 程序^[13,14]。对于每组测量体系均进行 3 次平行重复滴定, 每组数据的计算不少于 20 个滴定值。

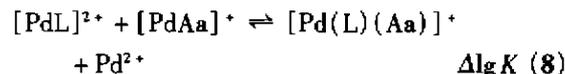
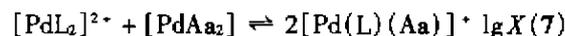
2 结果和讨论

对于 Pd²⁺ 离子, 配位数通常为 4, 其中心原子轨道采取 d_{sp^2} 杂化方式, 以形成平面正方形配合物为特征。在溶液中, 当具有双齿配位的配体 (L 或 Aa⁻) 与 Pd²⁺ 形成配合物时, 配位反应及平衡常数的对数值由方程 (1) ~ (4) 表述:



则逐级配位平衡常数对数之差 $\Delta \lg K^* = \lg K_2 - \lg K_1$

$= \lg \beta_2 - 2 \lg K_1$ 。当两配体 L 和 Aa⁻ 同时存在, 在形成配合物的 pH 范围内, 除有 (1) ~ (4) 式 4 个二元配合物物种外, 还可能生成三元配合物 $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Aa})]^+$, 其形成反应可按 (5) ~ (8) 式描述:



$\lg X$ 和 $\Delta \lg K$ 即为常用的两种三元配合物相对于二元配合物稳定性的表征常数^[4]。计算式分别为 $\lg X = 2 \lg \beta - (\lg \beta_{2L} + \lg \beta_{2Aa})$; $\Delta \lg K = \lg \beta - (\lg K_{1L} + \lg K_{1Aa})$ 。

2.1 配体酸解离常数与二元配合物稳定性

表 1 列出了各配体酸解离常数 pK_{a1} 、 pK_{a2} 及其钯(II)二元配合物的稳定常数 $\lg K_1$ 和 $\lg \beta_2$ 测定值。表 1 数据表明, 对于 5 个芳香氮碱和 6 个氨基酸两类配体, 配体的碱性 (pK_{a2}) 对其与 Pd(II) 形成二元配合物的稳定性起决定作用, 基本符合于配合物的稳定性与配体碱性强度之间的直线自由能关系^[15], 如图 1(a) 和 (b) 所示。

由线性回得到其线性方程分别为: $\lg K_{1L} = 0.8366pK_{a2} + 1.2713$ ($R = 0.9991$, L 配体) 和 $\lg K_{1Aa} = 1.5120pK_{a2} - 4.3176$ ($R = 0.9326$, Aa⁻ 配体)。

2.2 三元配合物的稳定性与配体间的相互作用

表 2 列出了 Pd(II) 离子与上述两类共 11 个配体组合形成 30 个三元配合物的稳定常数 $\lg \beta$ 的测定值和按 (7)、(8) 式计算的三元配合物相对稳定性的表征常数 $\Delta \lg K$ 和 $\lg X$ 及相应的统计期望值 $\Delta \lg K$ (s) 和 $\lg X$ (s)^[16]。表 2 还列出了 $\Delta \lg K$ 的实测值与统

表 1 配体电离常数及二元配合物稳定常数

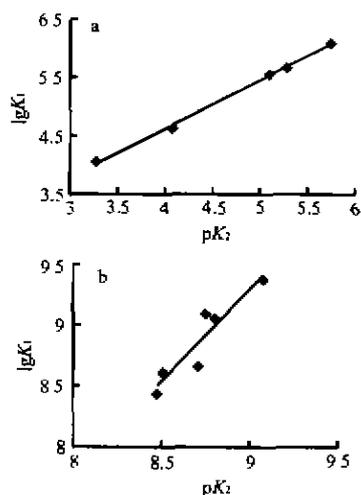
Table 1 Ionization Constants of Ligands and Stability Constants of Binary Complexes [25 ± 0.5°C, 30% EtOH/H₂O (V/V), 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃]

ligand	pK_{a1}	pK_{a2}	$\lg K_1$	$\lg \beta_2$	$\Delta \lg K_1^*$ (or $\Delta \lg K_{1L}$)
phen	—	5.10 ± 0.03	5.56 ± 0.01	10.10 ± 0.01	-1.02
dmphen	—	5.74 ± 0.04	6.09 ± 0.05	10.86 ± 0.06	-1.32
PIP	—	5.28 ± 0.04	5.67 ± 0.01	10.22 ± 0.02	-1.12
dophen	—	3.28 ± 0.03	4.05 ± 0.05	7.18 ± 0.06	-0.92
BDA	—	4.08 ± 0.04	4.63 ± 0.01	8.03 ± 0.01	-1.23
gly-	2.83 ± 0.03	9.08 ± 0.03	9.37 ± 0.01	17.3 ± 0.01	(-1.42)
phe-	2.76 ± 0.02	8.80 ± 0.06	9.05 ± 0.01	16.7 ± 0.01	(-1.38)
tyr-	2.58 ± 0.03	8.51 ± 0.05	8.61 ± 0.04	15.87 ± 0.06	(-1.35)
beys-	2.62 ± 0.04	8.71 ± 0.04	8.66 ± 0.06	16.03 ± 0.04	(-1.29)
glu-	2.43 ± 0.04	8.75 ± 0.04	9.09 ± 0.01	16.93 ± 0.01	(-1.25)
gnapa-	2.39 ± 0.03	8.48 ± 0.03	8.44 ± 0.01	15.66 ± 0.01	(-1.22)

表 2 三元配合物稳定常数及相对表征常数

Table 2 Stability Constants and two Scale Values of Relative Stability of Ternary Complexes
[25 ± 0.5°C, 30% EtOH/H₂O (V/V), 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃]

complexes	Aa ⁻	lgβ	ΔlgK	ΔlgK(s)	lgX	δ _t
[Pd(phen)(Aa)] ⁺	gly-	14.22 ± 0.02	-0.71	-0.92	1.02	0.21
	phe-	13.97 ± 0.01	-0.64	-0.90	0.84	0.26
	tyr-	13.61 ± 0.01	-0.56	-0.88	0.97	0.32
	bcys-	13.80 ± 0.01	-0.42	-0.85	1.17	0.43
	glu-	13.89 ± 0.01	-0.76	-0.83	0.75	0.07
	gnapa-	13.80 ± 0.01	-0.20	-0.82	1.20	0.62
[Pd(dmphe)(Aa)] ⁺	gly-	14.45 ± 0.01	-1.01	-1.07	0.72	0.06
	phe-	14.24 ± 0.01	-0.90	-1.05	0.62	0.15
	tyr-	13.84 ± 0.01	-0.86	-1.03	0.67	0.17
	bcys-	13.99 ± 0.01	-0.76	-1.00	0.79	0.24
	glu-	14.20 ± 0.01	-0.98	-0.98	0.61	0.00
	gnapa-	13.88 ± 0.01	-0.65	-0.97	0.60	0.32
[Pd(PIP)(Aa)] ⁺	gly-	14.27 ± 0.02	-0.77	-0.97	0.92	0.20
	phe-	14.02 ± 0.01	-0.70	-0.95	0.74	0.25
	tyr-	13.74 ± 0.01	-0.59	-0.93	1.03	0.34
	bcys-	13.83 ± 0.01	-0.50	-0.90	1.03	0.40
	glu-	13.96 ± 0.01	-0.80	-0.88	0.69	0.08
	gnapa-	13.76 ± 0.01	-0.21	-0.87	0.92	0.66
[Pd(dophe)(Aa)] ⁺	gly-	12.83 ± 0.02	-0.59	-0.87	1.16	0.28
	phe-	12.53 ± 0.03	-0.47	-0.85	0.88	0.38
	tyr-	12.18 ± 0.03	-0.48	-0.83	1.03	0.35
	bcys-	12.33 ± 0.04	-0.38	-0.80	1.15	0.42
	glu-	12.48 ± 0.01	-0.66	-0.78	0.85	0.12
	gnapa-	12.13 ± 0.03	-0.36	-0.77	0.78	0.41
[Pd(BDA)(Aa)] ⁺	gly-	13.12 ± 0.02	-0.88	-1.02	0.89	0.14
	phe-	12.87 ± 0.02	-0.81	-1.00	0.71	0.19
	tyr-	12.50 ± 0.02	-0.74	-0.99	0.82	0.25
	bcys-	12.67 ± 0.02	-0.62	-0.96	0.98	0.34
	glu-	12.81 ± 0.01	-0.91	-0.94	0.66	0.03
	gnapa-	12.51 ± 0.01	-0.56	-0.92	0.69	0.36

* statistic: $\Delta \lg K(s) = 1/2(\Delta \lg K_1 + \Delta \lg K_2) + \lg 2$; $\lg X = +0.60^{[16]}$ 图 1 配合物稳定常数 (lgK₁) 与配体碱强 (pK₂) 之间的直线自由能图 (a: L 配体, b: Aa⁻ 配体)Fig. 1 Graphs of the constants (lgK₁) and the base intensity (pK₂) of the complexes计值之差: $\delta_t = \Delta \lg K - \Delta \lg K(s)$ 。2.2.1 π 电子反馈效应与三元配合物稳定性

由表 2 数据可见, 全部 30 个 Pd(L)(Aa)⁺ 三元配合物的实测表征常数 $\Delta \lg K$ 和 $\lg X$ 均大于相应的统计期望值, 说明存在三元配合物的附加稳定性和使三元配合物稳定化的特殊作用。对于芳香氮碱类 (L) 和氨基酸类配体 (Aa⁻) 与具有 d^8 电子组态的 Pd²⁺ 离子形成的三元配合物 Pd(L)(Aa)⁺, π 电子反馈协同效应是使三元配合物稳定化的一个重要因素^[4, 10]。由于 6 个氨基酸配体的供电子能力 (即碱性) 大致相同 (见表 2 的 pK₂ 值), 故 π 电子反馈效应的强弱应基本上取决于芳香氮碱配体接受 Pd(II) 反馈电子的能力。从 5 个芳香氮碱配体的结构可以认为, 配体 PIP 与 phen 应具有大体相同的受电子能力, 故其相应的三元配合物的 $\Delta \lg K$ (或 δ_t) 应具有大致相同的值; 配体 dophe 由于两个羧基的吸电子

作用, 其接受反馈电子能力加强, 故其 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 比 phen 配体系列配合物有所增加; 配体 dmphen 由于两个甲基的斥电子作用, 接受反馈电子能力下降, 故其 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值会有所降低; 对于配体 BDA, 虽然两个羧基有一定的吸电子作用, 但联吡啶环显然比邻菲罗啉环接受反馈电子的能力弱, 故其三元配合物的 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 也应比相应的 phen 系列有所下降。这些分析的结论与表 2 中所列的 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值变化情况基本相符。

2.2.2 芳环堆积效应与三元配合物的稳定性

进一步分析表 2 数据可以看出, 对每个芳香氮碱配体所形成的 6 个三元配合物, 其 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值呈有规律的变化。随氨基酸配体不同, 基本按以下规律变化: $gnapa > bcys > tyr \geq phe > gly > glu$ 。这可由氨基酸配体的非配位侧基与芳香氮碱配体间的芳环堆积作用得到说明。gnapa 配体由于具有相对最大的芳环侧基 (萘环), 可与芳香氮碱配体发生最强的芳环堆积作用, 获得最大的附加稳定性, 故有最大的 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值。bcys、tyr 和 phe 三个配体均具有带苯环的侧基, 亦可与芳香氮碱配体发生芳环堆积作用, 故其 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值亦较大, 其中 blys 可能

由于配位基团与非配位芳香侧基间碳链较长, 有利于其芳基的自由转动达到与芳香氮碱的最有效堆积, 故其 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值又较其它二者为高。tyr 与 phe 的非配位侧基 $HO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ 从芳环堆积角度看差别很小, 故其 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值相差不大, 并互有高低。至于 glu 与 gly 则均不具有芳香侧基, 不能发生芳环堆积作用, 故 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值更低, 并且可能由于较大的立体阻碍作用, glu 配体比 gly 配体的 $\Delta \lg K$ (或 δ_k) 值要低。

总之, 在配体间通过金属离子的 π 电子反馈协同作用和配体间的芳环堆积作用的基础上, 本文所研究的 30 个三元配合物的稳定性变化规律可以得到较好的说明。

2.2.3 π 电子反馈效应与芳环堆积效应的相对贡献^[17]

为了计算 π 电子反馈效应 (用 E 表示) 与芳环堆积效应 (用 A 表示) 各自对三元配合物附加稳定性的贡献 ($E\%$ 和 $A\%$), 可以假定不含芳香侧基、结构简单的氨基酸配体 gly 形成的三元配合物的附加稳定性全部来自 π 电子反馈效应。其它含有芳香侧

表 3 芳环堆积、闭式异构体及电子效应对配合物稳定性增强的贡献

Table 3 Contribution of Aromatic Ring Stacking ($A\%$) and π -Electron Back Donation ($E\%$) to Enhanced Stability of the Ternary Complexes [$25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 30% EtOH/H₂O (V/V), 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃]

complexes	Aa ⁻	δ_k'	$A/\%$	$E/\%$	K_1^a	close/ $\%^b$
[Pd(phen)(Aa)] ⁺	gly	0	0	100	—	0
	phe	0.05	19.23	80.76	0.12	10.71
	tyr	0.11	34.38	65.62	0.29	22.48
	bcys	0.22	51.16	48.84	0.66	39.76
	gnapa	0.41	66.13	33.87	1.57	61.09
[Pd(dmphen)(Aa)] ⁺	phe	0.09	60.00	40.00	0.23	18.70
	tyr	0.11	64.71	35.29	0.29	22.48
	bcys	0.18	75.00	25.00	0.51	33.77
	gnapa	0.26	81.25	18.75	0.82	45.05
PI[Pd(PIP)(Aa)] ⁺	phe	0.05	20.00	80.00	0.12	10.71
	tyr	0.14	41.18	58.82	0.38	27.54
	bcys	0.20	50.00	50.00	0.58	36.71
	gnapa	0.46	69.70	30.30	1.88	65.28
[Pd(dophen)(Aa)] ⁺	phe	0.10	26.32	73.68	0.26	20.63
	tyr	0.07	20.00	80.00	0.17	14.53
	bcys	0.14	33.33	66.67	0.38	27.54
	gnapa	0.13	31.70	68.30	0.35	25.93
[Pd(BDA)(Aa)] ⁺	phe	0.05	26.32	73.68	0.12	10.71
	tyr	0.11	44.00	56.00	0.29	22.48
	bcys	0.20	58.82	41.18	0.58	36.71
	gnapa	0.22	61.11	38.89	0.66	39.76

a: $K_1 = 10^{\delta_k} - 1$; b: close% = $K_1 / (K_1 + 1)$

基的氨基酸配体所形成的三元配合物的附加稳定性则应由两部分组成。其中芳环堆积效应的贡献: $A\% = (\delta_k' / \delta_k) \times 100\%$ [17], (其中 $\delta_k' = \delta_k - \delta_{k(\text{aryl})}$)。 π 电子反馈效应的贡献则为 $(100 - A)\%$, 计算结果列于表 3。我们还按文献 [4] 提出的方法计算了由于芳环堆积作用导致的溶液中开式 - 闭式异构平衡常数 K_i 和闭式异构体所占百分数 $\text{close}\%$, 结果一并列入表 3。值得注意的是, 尽管上述配合物可发生较强的芳环堆积作用, 但实测值 $\Delta \lg K$ 仍为负值, 这与我们研究过的 $\text{Cd}(\text{phen})(\text{phe})^+$ ($\Delta \lg K = +0.16$, $\text{close}\% = 74$) 有所不同 [16]。这一差别可能主要在于 Cd^{2+} 配合物通常为四面体结构, 而 Pd^{2+} 配合物为平面正方形, 在空间上, 显然后一结构对芳环堆积不利。关于 Pd^{2+} 的这类固体三元配合物的结构及其存在的电子效应、芳环堆积以及抗肿瘤方面的研究工作正在进之中。

参 考 文 献

- [1] Puthraya K. H., Adwankar M. K., Chitnis M. P. *J. Inorg. Biochem.*, **1985**, **25**, 207.
- [2] Puthraya K. H., Srivastava T. S., Amonkar A. J. et al *J. Inorg. Biochem.*, **1986**, **26**, 45.
- [3] BI Qiong-Si (毕琼斯), PENG Hua (彭桦), LIN Hui-Xiang (林辉祥) et al *Hunan Daxue Xuebao (J. Chinese Hunan University)*, **1992**, **19**, 77.
- [4] Sigel H. *20th Conf. Proc. Coord. Chem.*, Pergamon Press: New York, **1980**, p27.
- [5] Hiort. C., Lincoln. P., Norden. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 3448.
- [6] WU Jian-Zhong (吴建中), WANG Lei (王雷), YANG Guang (杨光) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **1996**, **17**(7), 1010.
- [7] SUN Yu-Zhen (孙玉珍), GAO En-Jun (高恩君), YANG Hai-Yan (杨海燕) et al *Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao (J. Chinese ShenYang Institute of Chemical Technology)*, **1995**, **12**, 259.
- [8] QIN Yu-Nan (秦玉楠) *Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi (Chinese J. Medical Industry)*, **1991**, **22**, 99.
- [9] Eare M., Wolley, Donald G., Hurkot, Loren G., Hepler J. *Phys. Chem.*, **1970**, **74**, 3908.
- [10] GAO En-Jun (高恩君), WANG Kui (王魁), LIU Qi-Tao (刘祁涛) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica.)*, **1993**, **51**(7), 646.
- [11] Zuberbühler A. D., Kaden T. A. *Talanta*, **1982**, **29**, 201.
- [12] LIU Qi-Tao, LIU Yi, ZHANG Feng *Polyhedron.*, **1989**, **8**(15), 1953.
- [13] LIANG Guo-Gang (梁国刚), ZHANG Qi (章琦), WANG Kui (王夔) *Huaxue Shiji (Chem. Reagent.)*, **1982**, **6**, 321.
- [14] ZHANG Feng (张锋), LIU Qi-Tao (刘祁涛) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica.)*, **1993**, **51**(3), 251.
- [15] CHEN Rong-Ti (陈荣悌), LIN Hua-Kuan (林华宽) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica.)*, **1986**, **44**(5), 449.
- [16] ZHANG Feng (张锋), LIU Qi-Tao (刘祁涛) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **1987**, **8**(4), 306.
- [17] ZHANG Xiang-Dong, GUAN Wei, SUN Jin-Yu, LIU Qi-Tao *J. Solution. Chem.*, **2001**, **30**(8), 751.
- [18] GAO En-Jun (高恩君), ZHANG Xiang-Dong (张向东), LIU Qi-Tao (刘祁涛) *Kexue Tongbao (Chinese Bull. Sci.)*, **1991**, **21**, 1630.

Study on the Electronic Effect and Aromatic Ring Stacking of Pd(II)-Aromatic Diamine-Aminoacid Ternary Complexes

GAO En-Jun^{*1} LIU Xia¹ LIU Qi-Tao²¹Shenyang Institute of Chemical Technology, Research Department of Coordination Chemistry, Shenyang 110021²Chemical Science and Engineering College, Liaoning University, Shenyang 110036

The stability constants of the ternary complexes $\text{Pd}(\text{L})(\text{Aa})^+$ and the relating stability constants of binary complexes have been determined by pH potential titration at $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, $I = 0.1(\text{KNO}_3)$ in 30% ethanol/ H_2O (VolumeRatio), where L = 1, 10-phenanthro-line, 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione, 2, 9-dimethyl-phenanthroline-andbipyridyl-3, 3-dicarboxylic acid; $\text{Aa}^- = \text{Glycocoll}$, henylalanine, Tyrosine, S-Benzyl-Cysteine Glutamine and γ -Glutamyl- α -naphthamine. The variation rule of stability has been discussed based on electronic effect and aromatic ring stacking interaction between the ligands.

Keywords: palladium(II) aromatic diamine aminoacid ternary complexes electronic effect aromatic ring stacking