

$$v = k_{sp}[\text{配合物}][\text{OH}^-]$$

由于  $k_{sp} = k_1 + k_{-1}$ ,  $k_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$  ( $k_{eq}$ : 异构化反应平衡常数), 故可求得  $k_1$  ( $0.62 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和  $k_{-1}$  ( $0.32 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )。有关实验数据列于表 1。

如以  $\Delta(S)\Delta(R)$  异构体为反应物, 则得到相同结果。

比较  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  和  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$  配合物不对称配位氮翻转异构化性质,  $\text{Me}_3\text{en}$  配合物的  $k_1, k_{-1}$  值约为  $\text{Me-en}$  配合物  $k_1$  ( $7.0 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $k_{-1}$  ( $6.0 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 值的 5—9 倍。可见, 在乙二胺的氮原子上引入较多的甲基, 将使其不对称配位氮翻转异构化速率常数增大。

表 1  $\Delta(R)\Delta(S)-[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  异构化反应数据 (34.0°C)

pH	$k_{sp}(\text{obs})$	$k_{sp}$	$k_{eq}$	$k_1$	$k_{-1}$
8.69	$8.89 \times 10^{-6}$	0.93	1.98	0.62	0.31
9.36	$3.82 \times 10^{-5}$	0.93	1.90	0.61	0.32
9.91	$1.49 \times 10^{-4}$	0.94	1.93	0.62	0.32
平均值		0.93	1.94	0.62	0.32

高效液相色谱法对  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  配合物异构化作用的研究具有快速、简便、试样消耗少、重现性好等优点。

### 参 考 文 献

- [1] M. Kojima et al., *Inorg. Chim. Acta.*, 117, 1(1986).
- [2] K. Nakajima et al., *J. Chromatogr.*, 362, 281(1986).
- [3] Y. Ouyang et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2705 (1985).

(收稿日期: 1991年2月24日, 修回日期: 7月6日)

Studies on the Isomerization of  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  by Using High Performance Liquid Chromatography Ma Guilin, Yangzhou Teacher's College, 225002; Song Genping, Yangzhou Medical College, 225002

The rates of the base-catalyzed inversion (epimerization) at chiral nitrogen center of  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  in aqueous solution have been measured at 34.0°C by reversed-phase liquid chromatography. It was found that the isomerizations are all first order to  $[\text{OH}^-]$  and [complex]. The forward and reverse second-order rate constants,  $k_1$  and  $k_{-1}$  were 0.62 and 0.32  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. The rate constants of the  $\text{Me}_3\text{en}$  complexes were ca. 5—9 times of those of  $\text{Me-en}$  complexes.

## 高效液相色谱法测定 $\text{Mg}^{2+}$ 与腺嘌呤核苷三磷酸和腺嘌呤核苷二磷酸的表现稳定常数

陈佩红 都恒华

(南京大学化学系, 210008)

用高效液相色谱法测定配合物的表现稳定常数, Horvath 等<sup>[1]</sup>曾有报道。只要待测物与其配合物的保留时间有差异即可用本法测定。如样品中含有杂质, 可通过色谱柱分离, 不需事先纯化, 这对于腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)和腺嘌呤核苷二磷酸(ADP)这些易降解的生物质表现稳定常数的测定尤为有利。

### 实验部分

#### (一) 仪器与试剂

1. 仪器 岛津 LC-4A 色谱仪; 色谱柱: Nucleosil-ODS,  $4 \times 250 \text{mm}$ ,  $7 \mu\text{m}$  (大连化学物理研究所仪器厂装)。

2. 试剂 ATP, 上海生化试剂商店; ADP, 上海生

化研究所。其余试剂均为分析纯。溶液均用二次重蒸水配制。

#### (二) 色谱条件

流动相:  $0.02 \text{mol/L NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 再分别加入 (1)  $0.010 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (2)  $0.0002 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0098 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (3)  $0.0005 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0095 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (4)  $0.0010 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0090 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (5)  $0.0020 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0080 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (6)  $0.0040 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0060 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ , 各溶液的 pH 值均调至 5.9。流速  $0.8 \text{ml/min}$ , 柱温  $35^\circ\text{C}$ , 检测波长  $254 \text{nm}$ 。

### 结果和讨论

ATP 和 ADP 中磷酸基上容易发生质子的离解。

静电场较强。Mg<sup>2+</sup>的静电场强与氮的配位能力较弱，因而与磷酸基的配位可能性较大<sup>[2]</sup>。在ATP中，与Mg<sup>2+</sup>的配位发生在β、γ磷酸基上，而ADP中则在α、β磷酸基上<sup>[3]</sup>。在本文的实验条件下，ATP和ADP以负离子的形式存在，与Mg<sup>2+</sup>配位后减少了这两种组分的带电量，使得它们在反相柱上的保留增强。

(一) MgATP 和 MgADP 表现稳定常数的测定

假定 Mg<sup>2+</sup>与 ATP 和 ADP 均只形成 1:1 类型的配合物，则根据下式可求配合物的表现稳定常数 K 值：

$$k = \frac{k_0 + k_c K [M]}{1 + K [M]} \quad (1)$$

式中 k 与 k<sub>0</sub> 分别为流动相中存在和不存在 Mg<sup>2+</sup>时组分的容量因子，k<sub>c</sub> 为配合物的容量因子，[M] 为金属离子的浓度。

式(1)的成立前提是金属离子的浓度必须远远大于组分的浓度。本实验能够满足这一条件。

式(1)中的 k 和 k<sub>0</sub> 值可从实验中测得，而 k<sub>c</sub> 不能直接从实验中获得。将式(1)转化为线性形式：

$$\frac{[M]}{k - k_0} = \frac{1}{k_c} \frac{k[M]}{k - k_0} + \frac{1}{k_c K} \quad (2)$$

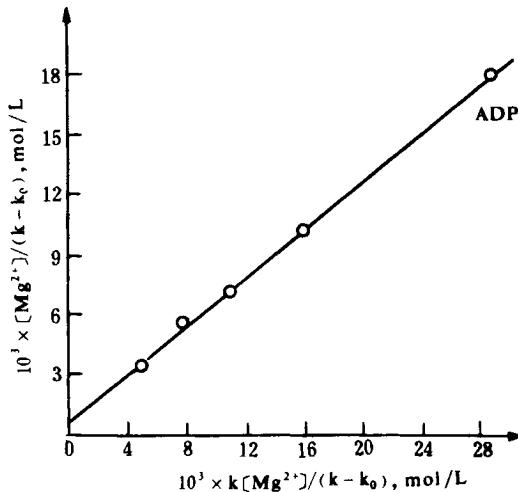
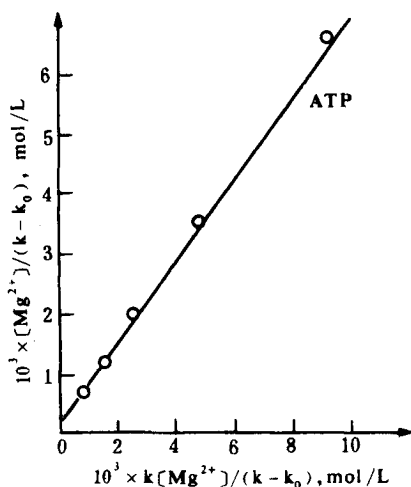


图1 [Mg<sup>2+</sup>]/(k - k<sub>0</sub>) 对 k[Mg<sup>2+</sup>]/(k - k<sub>0</sub>) 的线性关系

表1 表现稳定常数测定结果

	lgK <sub>MgATP</sub>	lgK <sub>MgADP</sub>	测定条件	
			温度	离子强度
本法测定值	3.60 ± 0.04	3.01 ± 0.16	35℃	0.05
文献值	4.06 ± 0.2	3.17 ± 0.1	25℃	0.10

参 考 文 献

[1] C. Horvath et al., *J. Chromatogr.*, 186, 371(1979).  
 [2] R. Phillips, *Chem. Rev.*, 66, 501(1966).  
 [3] H. Pezzano, F. Podo, *Chrm. Rev.*, 80, 365(1980).  
 [4] R. M. Smith, A. E. Martell, "Critical Stability Cons-

改变流动相中的 [M]，将 [M]/(k - k<sub>0</sub>) 对 k[M]/(k - k<sub>0</sub>) 作图，得直线的斜率 m = 1/k<sub>c</sub>，截距 b = 1/k<sub>c</sub>K。根据该直线的斜率和截距，就能求得配合物的表现稳定常数 K = m/b。

(二) 表现稳定常数测定的结果

为了使流动相中的离子强度不因 MgSO<sub>4</sub> 加入量的不同而变化，加入了 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

在不同 [Mg<sup>2+</sup>] 下，将 [Mg<sup>2+</sup>]/(k - k<sub>0</sub>) 对 k · [Mg<sup>2+</sup>]/(k - k<sub>0</sub>) 作图，得图1中的两条直线。两条直线的线性回归方程和线性相关系数为：

$$\text{ATP: } \frac{[Mg^{2+}]}{k - k_0} = 0.665 \frac{k[Mg^{2+}]}{k - k_0} + 1.71 \times 10^{-4},$$

$$R = 0.999;$$

$$\text{ADP: } \frac{[Mg^{2+}]}{k - k_0} = 0.603 \frac{k[Mg^{2+}]}{k - k_0} + 5.18 \times 10^{-4},$$

$$R = 0.999.$$

根据线性回归方程中的斜率和截距，得到 MgATP 和 MgADP 的表现稳定常数，列于表1。一般地说，随着温度的升高，配合物的表现稳定常数将会下降。表1中所列本法的测定值与文献值<sup>[4]</sup>是相符合的。

tants", Plenum Press, New York, P. 281, 1975.

(收稿日期:1991年3月25日,修回日期:8月10日)

Determination of Apparent Stability Constants of Mg Adenosine Triphosphate (ATP) and Mg Adenosine Diphosphate (ADP) by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Chen Peihong and Du Henghua, Department of Chemistry, Nanjing University, 210008

A method is described for the determination of apparent stability constants of MgATP and MgADP by reversed-phase HPLC. The mobile phase is composed of