

配位化合物中的线性热力学函数关系

II. 离子选择电极研究 α -氨基酸与铜(II) 配合物在混合溶剂中的线性热力学函数

陈梓元* 沈振文 黄似帆 何史芳

(上海师范大学化学系)

用铜离子选择电极测定五种 α -氨基酸(对氨基丙氨酸、丝氨酸、缬氨酸、丙氨酸及 α -氨基异丁酸)的铜(I)配合物在 25.0 ± 0.1 、 35.0 ± 0.1 和 $45.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $\mu = 0.16 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 时于水中及30%(V/V)和50%(V/V)的乙醇-水中的稳定常数。用pH电位法测定了各配体在混合溶剂中的离解常数。实验表明用铜离子选择电极研究上述配合物在混合溶剂中的线性自由能、线性焓和线性熵关系,得到了较好的结果。

用pH电位法和量热法测定配位化合物中的线性热力学函数关系已有较系统的报导^[1,2],用离子选择电极测定配位化合物稳定常数的工作也在不断进展^[3,4],但用离子选择电极研究配位化合物中的线性自由能、线性焓及线性熵等关系则尚未见诸文献。

离子选择电极是一种电化学传感器,其电位值与溶液中给定离子活度的对数值之间呈线性关系并符合Nernst公式。

$$E = E'_{\text{ISE}} + \frac{RT}{nF} \ln a = E'_{\text{ISE}} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma c \quad (1)$$

式中 γ 为活度系数,用 KNO_3 维持恒定离子强度以保持 γ 值不变,故(1)式可简化成

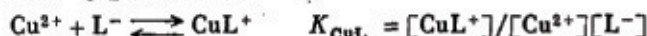
$$E = (E'_{\text{ISE}})' + \frac{RT}{nF} \ln c \quad (2)$$

其中

$$(E'_{\text{ISE}})' = E'_{\text{ISE}} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma$$

上式中 E'_{ISE} 的下标表示 Ion-Selective Electrode,故通过电位的测量即可测定铜离子的浓度。

配合物的稳定常数 K_{CuL} 表示如下:



$\lg K_{\text{CuL}}$ 可按下列公式计算,有关公式的详细推导可参见文献[5]。

$$\lg K_{\text{CuL}} = p[\text{Cu}^{2+}] + \lg \alpha + \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0 - [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{L}^-]_0 - [\text{Cu}^{2+}]_0 + [\text{Cu}^{2+}]} \quad (3)$$

1988年7月5日收到初稿,1989年3月15日收到修改稿,期间增报展出。

本文曾于1987年7月在南京召开的第25届国际配位化学会议

(3)式中 $[Cu^{2+}]_0$ 和 $[L^-]_0$ 分别表示铜离子和氨基酸的起始浓度,其中 $p[Cu^{2+}] = -\lg[Cu^{2+}]$,而 α 为

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \quad (4)$$

(4)式中的 K_1 和 K_2 分别表示氨基酸的羧基和氨基的离解常数。

$$K_1 = K_{COOH} = \frac{[H^+][HL^+]}{[H_2L^+]} \quad (5)$$

$$K_2 = K_{RNH_3^+} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL^+]} \quad (6)$$

将测得的 K_1 、 K_2 、 $p[Cu^{2+}]$ 及相应的pH值代入公式(3)和(4)即可求得 $\lg K_{CuL}$ 值。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂 PXS-215型离子活度计,精度为0.001pX,上海电光器材厂生产pCu-1型离子选择性电极,可测 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, 231型玻璃电极、双液接饱和甘汞电极、501型超级恒温器及恒温隔套烧杯,50 μl 微量进样器、温度计、移液管及容量瓶等均经过校正,硝酸钾为基准试剂,氨基酸按常规法提纯,标准酸及标准碱均系分析纯试剂。铜离子浓度用EDTA法标定,30%及50%(V/V)乙醇-水溶液用去离子水和分析纯无水乙醇配制。

2. 操作方法 配体氨基酸的离解常数 K_1 及 K_2 按pH电位法测定,有关实验细节参见文献[6]。测定配合物的稳定常数 $\lg K_{CuL}$ 用离子选择电极法。用移液管吸取10.00ml 0.01mol L⁻¹的标准铜(II)离子溶液及20.00ml 0.01mol L⁻¹的标准氨基酸溶液(两种标准溶液含KNO₃均为0.16mol L⁻¹)于恒温隔套烧杯中,分别插入铜离子选择性电极、玻璃电极及双液接甘汞电极、电磁搅拌,待温度恒定后用微量进样器取0.1mol L⁻¹的标准碱溶液滴定,同时从pX计和pH计上读得相应的 $p[Cu^{2+}]$ 和pH值。类似的方法可测定乙醇-水混合溶剂中配合物的稳定常数。

结 果 和 讨 论

实验测得氨基酸在水中和混合溶剂中的离解常数 pK_1 和 pK_2 ,氨基酸与铜(II)配合物的稳定常数 $\lg K_{CuL}$ 值以及 $\lg K_{CuL}$ 对配体的离解常数 pK_2 的线性相关系数 r 值均汇总于表1。表2为在水溶液中 α -氨基酸根与第一个质子结合的热力学参数。表3为在水溶液中Cu(II)-氨基酸配合物的热力学参数。

1. 线性自由能关系 图1表示在35°C、 $\mu = 0.16 \text{mol L}^{-1} \text{KNO}_3$ 时五种氨基酸的铜(II)配合物在水中、30%及50%乙醇-水混合溶剂中的稳定常数 $\lg K_{CuL}$ 值与配体的碱性强度 pK_2 值之间均呈线性自由能关系。线性回归分别得下列线性自由能关系式:

$$\lg K_{CuL} = 0.4684pK_2 + 3.654$$

$$\lg K_{CuL} = 0.4308pK_2 + 4.519$$

$$\lg K_{CuL} = 0.4744pK_2 + 4.393$$

其相关系数 r 已分别列于表1。

从图1可见,在不同浓度的乙醇-水混合溶剂中配合物稳定常数的递变规律较明显,即 $\lg K_{CuL}$ (水中) $<$ $\lg K_{CuL}$ (30%乙醇) $<$ $\lg K_{CuL}$ (50%乙醇),这主要是由于溶剂的介电常数随

表1 氨基酸在水中和混合溶剂中的离解常数及其与 Cu(I) 配合物的稳定常数

Table 1 Dissociation constants of aminoacids and stability constants of coordination compounds of aminoacids with Cu(I) in water and mixed solvents ($\mu = 0.16 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$)

T/K	Solvent	Ligand	No.	pK ₁	pK ₂	logK _{CuL}	(logK _{CuL} - pK ₂)
298.2	water	p-Fluorophenylalanine	1	2.441	9.038	7.847	0.9958
		Serine	2	2.410	9.232	7.991	
		Valine	3	2.462	9.721	8.181	
		Alanine	4	2.541	9.930	8.290	
		α -Amino-iso-butyric acid	5	2.550	10.250	8.416	
308.2	water	p-Fluorophenylalanine	1	2.483	8.826	7.760	0.9946
		Serine	2	2.380	9.001	7.903	
		Valine	3	2.501	9.473	8.082	
		Alanine	4	2.522	9.680	8.198	
		α -Amino-iso-butyric acid	5	2.560	9.972	8.316	
318.2	water	p-Fluorophenylalanine	1	2.533	8.552	7.674	0.9984
		Serine	2	2.371	8.803	7.818	
		Valine	3	2.491	9.251	7.987	
		Alanine	4	2.502	9.442	8.103	
		α -Amino-iso-butyric acid	5	2.519	9.731	8.221	
308.2	ethanol ~water	p-Fluorophenylalanine	1	2.808	8.801	8.312	0.9981
		Serine	2	2.811	8.962	8.370	
		Valine	3	2.908	9.440	8.608	
		Alanine	4	2.935	9.628	8.663	
		α -Amino-iso-butyric acid	5	2.973	9.959	8.803	
308.2	ethanol ~water	p-Fluorophenylalanine	1	2.728	8.574	8.434	0.9947
		Serine	2	2.833	8.763	8.566	
		Valine	3	3.083	9.218	8.799	
		Alanine	4	3.040	9.392	8.842	
		α -Amino-iso-butyric acid	5	3.150	9.794	9.024	

着乙醇浓度的增大而减小，使 Cu²⁺ 离子的溶剂化能力逐渐减弱，从而有利于 Cu²⁺ 离子和氨基酸形成配合物。

在乙醇-水混合溶剂中测定的 pH 值应予修正，其有关方法可参阅文献 [7] 和 [8]，这里仅表示其结果

$$30\% \text{ 乙醇-水中: } \text{pH}(\text{修正}) = \text{pH}(\text{实测}) - 0.06$$

$$50\% \text{ 乙醇-水中: } \text{pH}(\text{修正}) = \text{pH}(\text{实测}) - 0.20$$

图 2 表示在 25°C、35°C 及 45°C 和 $\mu = 0.16 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液中五种氨基酸的铜(II)配合物的 $\lg K_{\text{CuL}}$ 与配体的 pK₂ 之间均呈线性自由能关系。其线性关系式为：

$$25^\circ\text{C} \quad \lg K_{\text{CuL}} = 0.4564\text{pK}_2 + 3.748$$

$$35^\circ\text{C} \quad \lg K_{\text{CuL}} = 0.4684\text{pK}_2 + 3.654$$

表2 氨基酸在水溶液中加质子反应的热力学参数

Table 2 Thermodynamical parameters of protonation of aminoacids
($\mu = 0.16 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$)

T/K	Ligand	pK_1	pK_2	$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
298.2	<i>p</i> -Fluorophenylalanine	2.441	9.038	-51.60	-44.08	25.22
	Serine	2.410	9.232	-52.70	-39.06	45.74
	Valine	2.462	9.721	-55.50	-42.70	42.92
	Alanine	2.541	9.930	-56.70	-44.50	40.91
	α -Amino- <i>iso</i> -butyric acid	2.550	10.250	-58.52	-47.26	37.76
308.2	<i>p</i> -Fluorophenylalanine	2.483	8.826	-52.08	-44.08	25.96
	Serine	2.380	9.001	-53.11	-39.06	45.59
	Valine	2.501	9.473	-55.88	-42.70	42.76
	Alanine	2.522	9.680	-57.12	-44.50	40.95
	α -Amino- <i>iso</i> -butyric acid	2.560	9.972	-58.83	-47.26	37.54
318.2	<i>p</i> -Fluorophenylalanine	2.533	8.552	-52.10	-44.08	25.20
	Serine	2.371	8.803	-53.62	-39.06	45.76
	Valine	2.491	9.251	-56.36	-42.70	42.90
	Alanine	2.502	9.442	-57.51	-44.50	40.89
	α -Amino- <i>iso</i> -butyric acid	2.510	9.731	-59.28	-47.26	37.77

表3 Cu(I)氨基酸配合物的热力学参数

Table 3 Thermodynamical parameters of Cu(I)-aminoacid coordination compounds ($\mu = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$)

T/K	Ligand	No.	$\log K_{\text{CuL}}$	$\Delta G_{\text{ML}}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{ML}}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{ML}}^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
298.2	<i>p</i> -Fluorophenylalanine	1	7.847	-44.80	-15.71	97.55
	Serine	2	7.991	-45.63	-15.72	100.30
	Valine	3	8.181	-46.71	-16.72	100.57
	Alanine	4	8.290	-47.33	-17.07	101.48
	α -Amino- <i>iso</i> -butyric acid	5	8.416	-48.05	-17.72	101.71
308.2	<i>p</i> -Fluorophenylalanine	1	7.760	-45.79	-15.71	97.60
	Serine	2	7.903	-46.64	-15.72	100.32
	Valine	3	8.082	-47.69	-16.72	100.49
	Alanine	4	8.198	-48.38	-17.07	101.59
	α -Amino- <i>iso</i> -butyric acid	5	8.316	-49.07	-17.72	101.72
318.2	<i>p</i> -Fluorophenylalanine	1	7.674	-46.75	-15.71	97.55
	Serine	2	7.818	-47.63	-15.72	100.28
	Valine	3	7.997	-48.72	-16.72	100.56
	Alanine	4	8.102	-49.36	-17.07	101.48
	α -Amino- <i>iso</i> -butyric acid	5	8.221	-50.09	-17.72	101.73

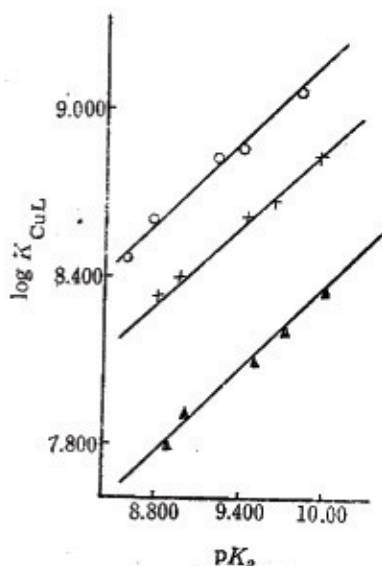


图1 混合溶剂中的线性自由能关系
Fig.1 Linear free energy relationships
in mixed solvents
▲—water
×—30% ethanol solution
○—50% ethanol solution

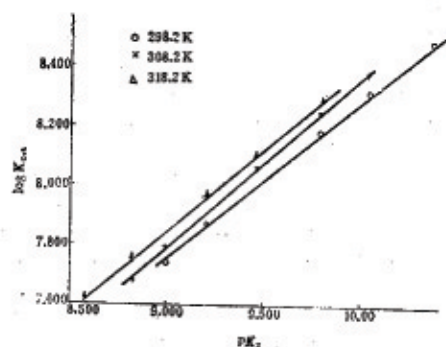


图2 水溶液中的线性自由能关系
Fig.2 Linear free energy relationships
in water
○—238.2 K
×—308.2 K
▲—318.2 K

$$45^{\circ}\text{C} \quad \lg K_{\text{CuL}} = 0.4579pK_2 + 3.770$$

其相关系数 r 也列于表 1。

由于上述氨基酸和 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位时具有相似的螯合效应, 当改变配体时其焓效应和熵效应的改变成比例, 因而符合线性自由能关系。表 3 表明配合物的 $\Delta G_{\text{ML}}^{\circ}$ 值均小于 -44kJ mol^{-1} , 即其负值较大, 表示配合反应可以自发进行; ΔH° 值为负, 说明配合反应是放热的, $\Delta S_{\text{ML}}^{\circ}$ 值为正, 表明熵变项有利于配合反应的进行。

2. 线性焓关系 从表 2 和表 3 的实验数据可得 $\text{Cu}(\text{II})$ -氨基酸配合物的生成焓 $\Delta H_{\text{ML}}^{\circ}$ 与配体的加质子焓 $\Delta H_{\text{L}}^{\circ}$ 之间存在着线性焓关系^[9]:

$$\Delta H_{\text{ML}}^{\circ} = 0.2246\Delta H_{\text{L}}^{\circ} - 6.217 \quad r = 0.9986$$

即结构相似的配体与它所生成的配合物之间存在着线性焓关系。上述线性焓的斜率为正, 这是由于配体氨基酸中 α 碳原子上取代基的变化所引起的电子效应, 使配合物的生成焓 $\Delta H_{\text{ML}}^{\circ}$ 的大小和配体的加质子焓 $\Delta H_{\text{L}}^{\circ}$ 的变化顺序一致, 且两者成线性关系, 故呈现斜率为正的线性焓关系式。即本文所研究的体系中, 配合物的生成焓主要是静电作用的贡献。

3. 线性熵关系 由表 2 和表 3 的数据还可得 25°C 时配合物的生成熵 $\Delta S_{\text{ML}}^{\circ}$ 与配体的加质子熵 $\Delta S_{\text{L}}^{\circ}$ 之间也存在着线性关系

$$\Delta S_{\text{ML}}^{\circ} = -0.1929\Delta S_{\text{L}}^{\circ} + 109.1 \quad r = -0.9461$$

配合物的线性熵关系主要由配合物的结构熵和溶剂化熵所决定。上述 r 值仅为 -0.95 , 这可能是由于 ΔS 值来自热力学公式 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$, 即 ΔS 的绝对误差是由 ΔG 和 ΔH 的误差之和所决定; 其中 ΔH 项是由温度系数法算得, 误差较大, 起主要因素。对表 3 中配合物的 ΔH 值只占 ΔG 的一小部份, 但在表 2 中配体的 ΔH 值却占 ΔG 的大部份, 故配体

容 $\Delta G - \Delta H$ 就相对较小, 所以氨基酸配体的加质子焓 ΔS_L° 的百分误差就更大些, 这导致线性焓关系式中相关系数 r 的值偏小。

用铜离子选择性电极研究配合物的线性热力学函数尽管其精确度不如 pH 电位法和量热法, 但却具有简便, 快速且能直接测定金属离子浓度等的优越性。

参 考 文 献

- [1] Chen, Y.T., Gu, Z.X., Lin, H.K., *Scientia Sinica*, 1985, 11, 1151.
- [2] 陈梓元、王少华, 高等学校化学学报, 1987, 9, 842.
- [3] Avdeef, A., Zabronsky, J. and Stuting, H.H., *Anal. Chem.*, 1983, 55, 298.
- [4] 王 雄、殷晋尧, 化学传感器, 1988, 1, 13.
- [5] Hansen, E.H., Ruzicka, J., *Talanta*, 1973, 20, 1105.
- [6] 陈梓元、毛振民, 上海师范大学学报, 1983, 1, 80.
- [7] Chavdhury, A.K., Ghose, S.P., *J. India. Chem. Soc.*, 1981, 243.
- [8] Van Uitert, L.G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 451.
- [9] Marsicano, F., Hancock, R.D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 228.

STUDY ON THE LINEAR FREE ENERGY RELATIONSHIPS, LINEAR ENTHALPY RELATIONSHIPS AND LINEAR ENTROPY RELATIONSHIPS OF $\text{Cu}(\text{II})$ - α -AMINOACID COORDINATION COMPOUNDS IN THE MIXED SOLVENT USING COPPER ION-SELECTIVE ELECTRODE

Chen Ziyuan* Shen Zhenwen Huang Sifan He Shifang

(Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai)

ABSTRACT

The stability constants of coordination compounds formed from some α -amino acids (αA) DL-P-Fluoro phenylalanine, DL-Serine, DL-Valine, DL-Alanine and α -amino-isobutyric acid with $\text{Cu}(\text{II})$ were measured by Ion-Selective Electrode at 25 ± 0.1 , 35 ± 0.1 and $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in water, 30% ethanol and 50% ethanol solution in the presence of $0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$. The order of stability of the $\text{Cu}(\text{II})$ - αA coordination compounds is in 50% ethanol solution > in 30% ethanol solution > in water at $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Linear relationships not only existed between the stability of $\text{Cu}(\text{II})$ - αA coordination compounds and the base strength of ligands but also existed between the formation enthalpy of coordination compounds and the protonation enthalpy of the ligands, and between the formation entropy of coordination compounds and the protonation entropy of the ligands as well.

$$25-45^\circ\text{C} \quad \Delta H_{\text{ML}}^\circ = 0.2246\Delta H_L^\circ - 6.217 \quad r = 0.9986$$

$$25^\circ\text{C} \quad \Delta S_{\text{ML}}^\circ = -0.1929\Delta S_L^\circ + 109.1 \quad r = -0.9461$$