

钴(Ⅲ)配合物取代反应的动力学研究*

叶保辉 曾添贤 韩萍** 计亮年

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 用分光光度法研究了在 pH 为 8.57 的 30% (v/v) 乙醇溶液中, 甘氨酸与二羟基二邻菲罗啉钴(Ⅲ)配合物取代反应的动力学. 提出其反应机理为交换离解机理, 根据静态平衡, 推导其反应速度公式, 并求得其反应的 $\Delta H^\ddagger = 82.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 79.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

关键词 甘氨酸, 邻菲罗啉, 钴(Ⅲ)络合物, 反应动力学

分类号 O643.11

钴(Ⅲ)配合物的取代反应动力学, 大多认为是交换离解(I_d)或交换缔合(I_a)机制, 且两者存在竞争过程. 文献曾报道 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 与甘氨酸^[1]、丙氨酸^[2]、乙二胺^[3]、邻菲罗啉^[4]、 α -皮可林酸^[5]和苯甲酸^[6]等的取代反应, 并提出反应速度表达式. Barton^[7]曾报道 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ 可作为 DNA 结构的探针, 且具有一定的抗肿瘤作用. 然而 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ 很易水解, 不便于研究. 本文在研究 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]$ 和 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_2\text{gly}]^{2+}$ 合成表征及晶体结构^[8]的基础上, 进一步研究甘氨酸与 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ 取代反应的动力学, 阐明 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ 作为抗癌药在生命体中作用机制提供一定的依据.

1 实验部分

1.1 仪器

Shimadzu MPS-2000型紫外可见分光光度计; 意大利1106型元素分析仪;

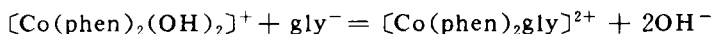
收稿日期: 1992-04-20

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在河南省中原制药厂工作

$$\frac{[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]}{[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^{2+}]} = 53.8$$

此时溶液中 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 几乎全部转变为 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$,因此 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ 的起始浓度就是溶液中 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 的浓度.在pH为2.4~8.5时,溶液中络离子均以混合态存在.实验发现pH \leq 2.4时, gly 与 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 的取代反应进行很慢,而pH $>$ 8.6时,反应进行很快,用常规方法难以取得满意的结果,综合各种因素,本文研究pH=8.57,离子强度 $\mu=0.1(\text{NaNO}_3)$,30%乙醇水溶液中 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ 与 gly $^-$ 取代反应,其反应方程式可表达如下:



2.2 不同浓度对速度常数的影响

在 $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下, $[\text{gly}^-]=0.075\text{mol/L}$,pH=8.57, $\mu=0.1(\text{NaNO}_3)$, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ 在不同浓度(c)下分别测其光密度值,用最小二乘法计算,求得表观速度常数,见表1.

表1 不同 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ 浓度(c)的表观速度常数

Tab. 1 The K_{obs} in different $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ concentration (c)

| $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $K_{\text{obs}} \times 10^4/\text{s}^{-1}$ | r |
|----------------------------------|--|-------|
| 0.0025 | 11.52 | 0.999 |
| 0.0050 | 11.55 | 0.998 |
| 0.0075 | 11.63 | 0.998 |

从表1中,相关系数 r 为0.998和0.999,可见 $\lg[(D_\infty - D_0)/(D_\infty - D_t)]$ 对时间 t 有较好的线性关系,因此该反应对于 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ 是假一级反应.

$$\text{即: } \frac{d[\text{Co}(\text{phen})_2\text{gly}^{2+}]}{dt} = K_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]$$

2.3 不同温度下,不同配体浓度对反应速度常数影响

分别测定 35°C , 40°C , 45°C 和 50°C 下,pH=8.57, $\mu=0.1(\text{NaNO}_3)$, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]=0.005\text{mol/L}$, gly $^-$ 在不同浓度时光密度值,用最小二乘法计算 K_{obs} ,结果如表2.

从相关系数可知 $\lg[(D_\infty - D_0)/(D_\infty - D_t)]$ 对时间 t 有较好的线性关系.因此该反应对 gly $^-$ 是假一级反应,且随着 gly $^-$ 增大, K_{obs} 值也增大,但当 gly $^-$ 继续增大达到极限速度时,增大 gly $^-$ 对反应速度影响不大,这是由于已完全形成离子对的缘故.因此,反应可能按下历程进行

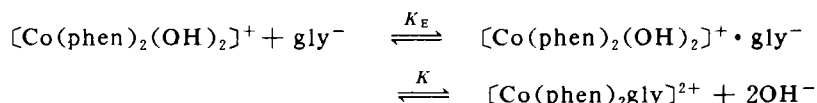


表2 不同甘氨酸浓度不同温度的表现速度常数

Tab. 2 The K_{obs} in different glycine concentration and different temperature

| $[\text{gly}^-]/$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $35\pm 0.1^\circ\text{C}$ | | $40\pm 0.1^\circ\text{C}$ | | $45\pm 0.1^\circ\text{C}$ | | $50\pm 0.1^\circ\text{C}$ | |
|---|---|-------|---|-------|---|-------|---|-------|
| | $K_{\text{obs}} \times 10^4 /$ s^{-1} | r | $K_{\text{obs}} \times 10^4 /$ s^{-1} | r | $K_{\text{obs}} \times 10^4 /$ s^{-1} | r | $K_{\text{obs}} \times 10^4 /$ s^{-1} | r |
| 0.050 | 1.832 | 0.997 | 4.062 | 0.998 | 7.135 | 0.998 | 11.57 | 0.997 |
| 0.075 | 2.498 | 0.998 | 4.543 | 0.998 | 11.55 | 0.998 | 18.10 | 0.997 |
| 0.100 | 3.468 | 0.998 | 7.187 | 0.999 | 14.04 | 0.998 | 20.17 | 0.999 |
| 0.125 | 4.778 | 0.998 | 11.32 | 0.999 | 18.92 | 0.999 | 21.50 | 0.998 |
| 0.150 | 6.375 | 0.997 | 11.35 | 0.999 | 18.95 | 0.998 | 21.69 | 0.997 |

第一步形成离子对,第二步内界配体与外界配体交换反应,其中 K_E 为离子对平衡常数, K 为外界配合物互换为内界配合物的速度常数. 依静态平衡法,可推导出速度表达式如下.

根据离子缔合平衡得:

$$K_E = \frac{[\{\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+\} \cdot \text{gly}^-]}{[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+][\text{gly}^-]} \quad (1)$$

由物料平衡得:

$$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+] = \frac{[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]_T}{1 + K_E[\text{gly}^-]} \quad (2)$$

其中 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]_T$ 为未反应时的总浓度.

反应速度方程:

$$\frac{d[\text{Co}(\text{phen})_2\text{gly}^{2+}]}{dt} = K \{[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+] \cdot \text{gly}^-\} \quad (3)$$

由(1),(2)和(3)式得:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Co}(\text{phen})_2\text{gly}^{2+}]}{dt} &= K K_E [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+][\text{gly}^-] \\ &= \frac{K K_E [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]_T [\text{gly}^-]}{1 + K K_E [\text{gly}^-]} \\ &= K_{\text{obs}} [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OH})_2^+]_T \end{aligned}$$

$$\text{令 } K_{\text{obs}} = \frac{K K_E [\text{gly}^-]}{1 + K K_E [\text{gly}^-]}$$

取 K_{obs} 的倒数得: $1/K_{\text{obs}} = 1/k + 1/\{K K_E [\text{gly}^-]\}$, 将 $1/K_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{gly}^-]$ 作图得图1.

用最小二乘法计算 K, K_E 结果如表3. 从相关系数及图1可知 $1/K_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{gly}^-]$ 有很好的直线关系, 这进一步支持所提出的反应历程.

2.4 活化焓与活化熵的计算及反应历程

根据爱林(Eyring)公式: $\ln(K/T) = -\Delta H^\ddagger/RT + \ln(K/H) + \Delta S^\ddagger/R$, 以 $\ln K \sim \frac{1}{T}$ 作图可求得: $\Delta H^\ddagger = 82.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 79.42\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 活化熵的大小, 可作为推断反应历程的判据, 一般离解机制的 $\Delta S^\ddagger > 42\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 本文测得 $\Delta S^\ddagger = 79.42\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 可推断该反应离解机制优先, 即形成过渡态时, 键的断裂程度超过成键程度.

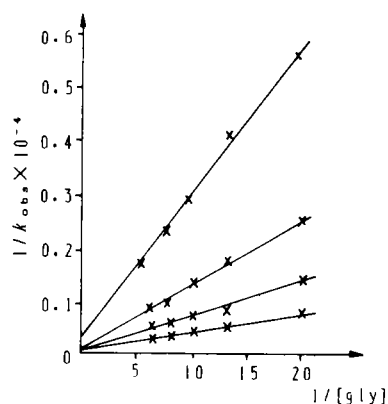
图1 $1/K_{obs}$ 对 $1/[\text{gly}^-]$ 作图Fig. 1 Figure of $1/K_{obs}$ vs. $1/[\text{gly}^-]$

表3 不同温度的速度常数和离子对平衡常数

Tab. 3 The K and K_E of different temperature

| $t/^\circ\text{C}$ | $K \times 10^3/\text{s}^{-1}$ | K_E | r |
|--------------------|-------------------------------|-------|-------|
| 35 | 12.58 | 2.82 | 0.998 |
| 40 | 16.01 | 1.50 | 0.998 |
| 45 | 21.92 | 0.402 | 0.999 |
| 50 | 36.90 | 0.369 | 0.998 |

从表3可知, $K < K_E$, 因此第二步反应为决定步骤. 当 $[\text{gly}^-]$ 未达到极大值之前, 反应的速率随着 $[\text{gly}^-]$ 的增大而增大, 当 $[\text{gly}^-]$ 达到极大值时, $[\text{gly}^-]$ 值增大对反应速度几乎没有影响, 这是由于离子对完全形成的缘故. 反应是交换历程, 即首先金属配合物与进入基团形成外层配合物(离子对), 在过渡态中进入基团与离去基团的均与金属离子键合. 综上所述, 该反应按交换离解 (I_d) 机制进行.

文献曾报道^(1,2) $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 与丙氨酸的取代反应按 I_d 机制进行, 其 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 分别为 $122.89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $69.81\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Kruse 曾报道⁽¹⁰⁾ $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 与 H_2O 的交换反应, $\Delta H^\ddagger = 120.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 62.70\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 本文所得的 H_2O ΔH^\ddagger 较小些, 而 ΔS^\ddagger 较大些, 这与 I_d 机制的预测结果是一致的, I_d 机制决定反应步骤是第二步, 离去基团的难易对反应影响很大, OH^- 基团较 H_2O 易离去, 且邻菲罗啉体积大于乙二胺, 也有利于 OH^- 基团的离去, 因此本文所得 ΔH^\ddagger 和 ΔS^\ddagger 值也是合理的.

参 考 文 献

- 1 De G S *et al.* J Indian Chem soc, 1985, L XII :526
- 2 De G S *et al.* Indian J Chem, 1982, 21A :477
- 3 Sidahante S K *et al.* Indian J Chem, 1981, 20A :40
- 4 De G S *et al.* Indian J Chem, 1979, 17A :36

- 5 Nanda R K. J Indian Chem Soc, 1985, L XII :945
- 6 De G S *et al.* Indian J Chem, 1976, 14A 763
- 7 Barton J K. J Am Chem Soc, 1985, 107; 708
- 8 Ye Baohui, Zeng Tianxian, Ji Liangnian. Chinese Chem Lett, 1991 (2);529
- 9 Abolov A B. Russ J Inorg Chem, 1961, (6);1112
- 10 Kruse W. J Am Chem Soc, 1961, 83;1280

The Studies on Kinetics of Substitution Reaction of Cobalt(Ⅲ) Complex

Ye Baohui Zeng Tianxian Han Ping Ji Liangnian*

Abstract The kinetic of substitution reaction of hydroxy ligands from *cis*-di-hydroxybis(1,10-phenanthroline)cobalt(Ⅲ)ion by glycine in 30% (v/v) water-ethanol medium has been studied by spectrophotometrically at pH = 8.57. The dissociative interchange mechanism (I_d) was suggested. The rate equation of the substitution reaction was established. The activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger of the reaction was 82.83 kJ·mol⁻¹ and 79.42 J·mol⁻¹·K⁻¹, respectively.

Keywords glycine, phenanthroline, cobalt complexes, reaction kinetics

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275