

$[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$

中配位咪唑的离解

郑丽敏 罗勤慧*

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

本文用紫外可见光谱、pH 滴定等方法研究了配合物 $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ 中 Cu-imH 的配位和离解作用, 得到了它们的稳定常数, 并探索了共存配体的影响。

关键词: 配合物 $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ 离解常数

前言

咪唑是一个重要的生物配体, 它参与许多生命过程, 比如 Cu-Zn 超氧化物歧化酶(SOD) 中, 咪唑作为桥联配体在歧化超氧离子过程中起了重要作用⁽¹⁾。Cu, Zn-SOD 在自然界中广泛存在, 但人工合成出来的咪唑桥联的 Cu(II)、Zn(II) 配合物却很少, 其原因是咪唑有较高的 pKa, 质子不易离解形成桥联配合物。本文合成了 $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ (tren = 2,2',2''-三(氨基乙基)胺, dien = 二乙基三胺, Him = 咪唑)两个单核配合物, 用紫外光谱、pH 滴定等方法研究了咪唑在其他配体共存下的离解和配位作用, 探索了共存配体的影响, 为合成铜(II)、锌(II)配合物提供启示。

实验部分

一. 试剂和仪器

2,2',2''-三(氨基乙基)胺(tren)按文献方法⁽²⁾合成, 二乙基三胺(dien)为 C. P. 级试剂, 咪唑为 A. R. 级试剂, NaNO₃, A. R. 级, 经两次重结晶。

配合物 $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{tren})\text{Cu}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{dien})\text{Cu}](\text{NO}_3)_2$ 根据文献方法⁽³⁾合成, 元素分析合格。

用岛津 UV-240 紫外可见分光光度计测定溶液的吸收强度, pH S-3 型酸度计配以 231 型玻璃电极、甘汞电极测溶液的 pH 值。

pH 滴定时, 使用美国 Corning 公司生产的 pH-130 型 pH 计 (精度 ± 0.001 pH), 以及配套的玻璃-甘汞复合电极, 由校正后的自制进样器进样, 用精度为 $\pm 0.001^\circ\text{C}$ 的 JW-0.001 型恒温水浴控制温度。

二. 实验方法

1. 光谱法: 配制若干份浓度为 $2 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $[(\text{dien})\text{Cu}](\text{NO}_3)_2$ (或

本文于1990年11月27日收到。

国家自然科学基金资助项目, 结构化学国家重点实验室资助项目。

* 联系人。

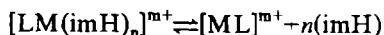
$[(\text{tren})\text{Cu}](\text{ClO}_4)_2$ 溶液, 其中含有一定摩尔比的 Him, 维持其离子强度 $I_{\text{NaNO}_3} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 用相同离子强度的 HNO_3 溶液调节溶液的 pH 值, 在一定波长范围内测定每份溶液的吸收光谱.

2. pH 滴定法: 配制浓度为约 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ 溶液; 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 左右的标准酸在氮气氛下进行滴定, 离子强度均为 $I_{\text{NaNO}_3} = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度 $25 \pm 0.001^\circ\text{C}$. 咪唑离解常数 $\text{p}K_{\text{a}1} = 21.46$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 14.44$.

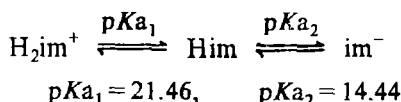
三. 数据处理

1. 光谱法

对咪唑配合物 $[\text{LM}(\text{imH})_n]^{m+}$, 由于 L-M 稳定性远大于 M-imH, 所以在一定 pH 范围内可以假定 L-M 不离解, 溶液中存在下列平衡:



咪唑在水溶液中也有下列离解平衡:



当 $\text{pH} < 7$ 时, im^- 含量很少, 因此讨论中忽略 $\text{p}K_{\text{a}2}$, 从而得到 Him 的有效浓度:

$$[\text{Him}] = C_{\text{Him}} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{a}1}) \quad (1)$$

定义:

$$K = [\text{LM}(\text{imH})_n] / [\text{LM}][\text{imH}]^n$$

由关系式⁽⁴⁾:

$$\lg \frac{A_0 - A}{A - A_\infty} = \lg K + n \lg [L]$$

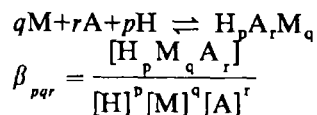
$$\lg [L] = \lg [\text{Him}] + \lg \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \quad (2)$$

其中 A_0 、 A_∞ 分别是配合物 0%、100% 形成时的吸收强度. 将 $\lg \frac{A_0 - A}{A - A_\infty} \sim \lg [L]$ 作图, 得

到一条直线, 从斜率可以得到咪唑与金属的配位数, 从截距得到 $\lg K$ 值.

2. pH 滴定

假定在溶液中存在下列平衡:



式中 A 为咪唑阴离子, M 为配位多胺金属离子, H 为氢离子 ($p > 0$) 或羟基 ($p < 0$), p 、 q 、 r 均为整数.

对每个实验点应满足下列质量平衡方程:

$$C_{\text{Hi}} = [\text{H}]_i + \sum_{j=1}^{NK} p_j \beta_{p_j q_j r_j} [\text{H}]_i^{p_j} [\text{M}]_i^{q_j} [\text{A}]_i^{r_j} \quad (3)$$

$$C_{Mi} = [M]_i + \sum_{j=1}^{NK} q_j \beta_{pqij} [H]_i^{p_j} [M]_i^{q_j} [A]_i^{r_j} \quad (4)$$

$$C_{Ai} = [A]_i + \sum_{j=1}^{NK} r_j \beta_{pqij} [H]_i^{p_j} [M]_i^{q_j} [A]_i^{r_j} \quad (5)$$

其中 j 为配合物序号 ($j=1, 2, \dots, NK$), C_{Hi} , C_{Mi} , C_{Ai} 分别是第 i 个实验点时溶液中 H^+ , M^{m+} , A^{n-} 的总浓度, $[H]_i$, $[M]_i$, $[A]_i$ 为上述离子的平衡浓度, $[H]_i$ 可由测得的 pH 值得得。

本文调用 LEMIT 程序, 设定 β_{pqj} (β_k) 值, 用 Newton-Raphson 法对 (4)、(5) 式进行循环迭代求解, 得到各实验点下各质点平衡浓度的最佳值, 代入 (3) 式中, 得计算值 C_H^{cal} , 进一步得到 β_k 下的误差平方和 $U(\beta_k)$:

$$U(\beta_k) = \sum_{i=1}^n (C_H^{cal} - C_H^{exp})^2$$

通过 Gauss-Newton 法对 β_k 进行最优化, 使 U 值最小, 最终就得到所需的累积稳定常数。

结 果 与 讨 论

图 1 是 [(dien)Cu]²⁺-Him 体系在不同 pH 下的光谱图。由此可见, 随着 pH 降低, 体系的吸收强度降低, 峰值向长波方向移动, 并且在波长为 628nm 处出现等色点, 说明有新的粒子形成, 且反应是单一的, 无其他副反应发生。

当 Him 与 [(dien)Cu](NO₃)₂ 摩尔比大于 4:1 时, 光谱不发生改变, 此时可认为配合物 100% 形成, 从而可以求出 $A_{\infty}(\lambda_{max} = 578nm)$, 在该 λ_{max} 波长下测定各份溶液的吸光, 结果列于表 1。

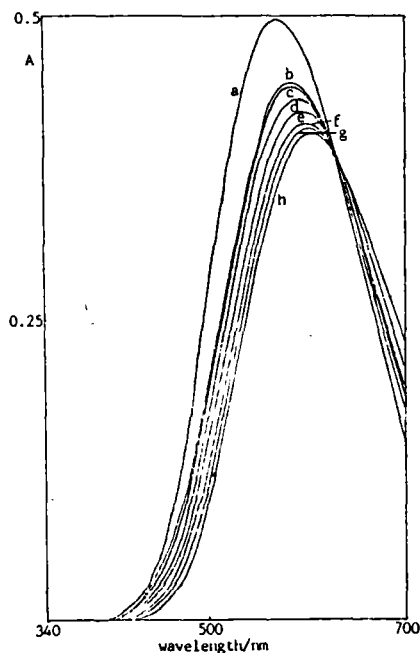


图 1 [(dien)Cu]²⁺-Him 体系
在不同 pH 下的可见光谱

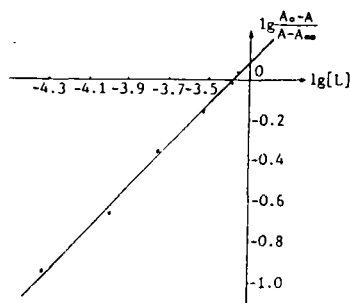
Fig.1 Visible spectra of
[(dien)Cu]²⁺-Him system

- (a) pH = 8.95(1:4);
- (b) 6.37(1:1);
- (c) 6.31(1:1);
- (d) 6.07(1:1);
- (e) 5.75(1:1);
- (f) 5.43(1:1);
- (g) 5.05(1:1);
- (h) 5.93(1:0).

表 1 不同 pH 时[(dien)Cu]²⁺-Him 体系在 578nm 波长下的吸收Table 1 Visible Spectra Absorption of [(dien)Cu]²⁺-Him System at 578nm

$C[(\text{dien})\text{Cu}](\text{NO}_3)_2$ (mol · dm ⁻³)	C_{Him} (mol · dm ⁻³)	pH	A
0.005	0.020	8.95	0.495
0.005	0.005	6.37	0.433
0.005	0.005	6.31	0.430
0.005	0.005	6.07	0.419
0.005	0.005	5.75	0.404
0.005	0.005	5.43	0.389
0.005	0.005	5.05	0.379
0.005	0.000	5.93	0.366

当 Him 与[(dien)Cu](NO₃)₂ 摩尔比为 0:1 时, 咪唑配合物不形成, 由此得到 A_0 。根据公式 (1)和(2)求出 $\lg[L]$, 以 $\lg \frac{A_0 - A}{A - A_\infty}$ 对 $\lg[L]$ 作图, 得到一条直线, 如图 2 所示, 其斜率为 1.01, 证实[(dien)Cu](NO₃)₂ 与 Him 形成 1:1 配合物, 截距 $\lg K = 3.41$, 所以配合物的形成常数 $\lg \beta = \lg K + \lg K_{\text{Him}} = 17.85$ 。同样获得[(tren)Cu(imH)](ClO₄)₂ 的 $\lg K = 3.65$, 转换成 $\lg \beta = 18.09$ (见表 2)。

图 2 [(dien)Cu]²⁺-Him 体系的 $\lg \frac{A_0 - A}{A - A_\infty} \sim \lg[L]$ 图Fig.2 $\lg \frac{A_0 - A}{A - A_\infty} \sim \lg[L]$ figure of [(dien)Cu]²⁺-Him system

对[(dien)Cu(imH)](ClO₄)₂、[(tren)Cu(imH)](ClO₄)₂ 进行 pH 滴定, 得到它们的滴定曲线, 设定溶液中可能存在的主要质点, 对实验曲线进行计算机拟合, 得到结果如表 2 所示, 图 3 为各质点浓度随 pH 变化的分布图。

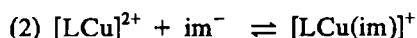
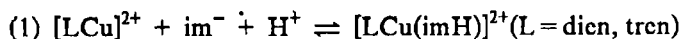
表2 Cu(II)配合物的平衡常数

(I/NaNO₃ = 0.16 mol · dm⁻³, 25℃)

Table 2 Equilibrium Constants of Cu(II) Complexes

complex	range of pH	lgβ _{CuimH} (1)	lgβ _{Cuim} (2)	lgβ _{Cu₂OH} (3)	lgβ _{CuOH} (4)	method
[(dien)Cu(imH)] (ClO ₄) ₂	11.025~6.577	17.39 ± 0.02		-6.18 ± 0.03	-11.10 ± 0.20	pH
		17.85				visible spectra
[(tren)Cu(imH)] (ClO ₄) ₂	10.994~4.663	17.95 ± 0.05	7.62 ± 0.09	-4.62 ± 0.08		pH
		18.09				visible spectra

反应:



从表2可见, 两种方法获得的 $[\text{LCu(imH)}]^{2+}$ 的lgβ值十分吻合, 证明方法的可靠性, 并且表明在近中性范围内它是主要质点。另外, 由于光谱法的结果较为近似, 只能获得主要质点的平衡常数, 而pH法数据通过计算机拟合能获得多种质点的平衡常数值, 因而更为精确。

表2还显示, $[(\text{tren})\text{Cu(imH)}]^{2+}$ 中咪唑配位后, 其离解常数pK_{a2}约为10.3, 较游离咪唑小, 说明配位后增加了咪唑的桥联作用。比较 $[(\text{tren})\text{Cu(imH)}]^{2+}$ 和 $[(\text{dien})\text{Cu(imH)}]^{2+}$ 的计算结果可知, 在相同pH值下, 前者Cu-imH键的稳定性高于后者, 表明 $[(\text{tren})\text{Cu(imH)}]^{2+}$ 更容易发生去质子化而形成桥联配合物。

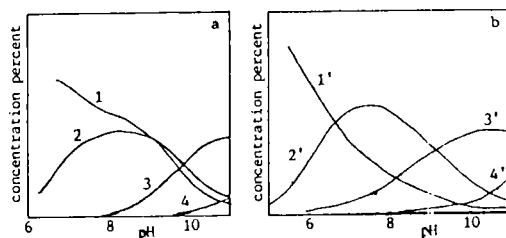


图3 组分分布图

Fig.3 Distribution of components

(a) $[(\text{dien})\text{Cu(imH)}](\text{ClO}_4)_2$ (b) $[(\text{tren})\text{Cu(imH)}](\text{ClO}_4)_2$ 1- $[(\text{dien})\text{Cu}]^{2+}$;1'- $[(\text{tren})\text{Cu}]^{2+}$;2- $[(\text{dien})\text{Cu(imH)}]^{2+}$;2'- $[(\text{tren})\text{Cu(imH)}]^{2+}$;3- $[(\text{dienCu})_2\text{OH}]^{3+}$;3'- $[(\text{trenCu})_2\text{OH}]^{3+}$;4- $[(\text{dien})\text{CuOH}]^+$;4'- $[(\text{tren})\text{Cu(im)}]^+$

在天然 Cu, Zn-SOD 中, 金属离子位于蛋白链中, 抑制了其水解作用, 其他配体很可能增加了咪唑的去质子化能力, 故能得到稳定的 Cu(II)、Zn(II)咪唑配合物。因而欲从人工合成此类配合物, 必须选择稳定的非咪唑配体以抑制水解, 增加咪唑的去质子化能力, 我们的模拟合成工作也证实了这一点。以上工作为研究铜(II)、锌(II)超氧化物歧化酶提供了启示。

参 考 文 献

- [1] Bannister, J.V., Hill, H.A.O., *Chemical and Biochemical Aspects of Superoxide Dismutase*, Elsevier: New York, 1970.
- [2] Kimura, E., Young, S., Collman, J.P., *Inorg. Chem.*, **9**, 1183(1970).
- [3] 沈孟长、陈晓青、罗勤慧, *生物化学与生物物理进展*, **4**, 39(1987).
- [4] Baldwin, D.A., Mavques, H.M., Pratt, J.M., *J. Inorg. Biochem.*, **27**(4), 245(1986).

DISSOCIATION OF COORDINATED IMIDAZOLE IN

$[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ AND $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$

Zheng Limin

Luo Qinhuai

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

In this paper, Visible spectra and pH titration methods were used to study the coordination and dissociation of Cu-imH bond in $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ and $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$. The equilibrium constants were obtained and the effect of coexisting ligands discussed.

Keywords: complex $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ $[(\text{tren})\text{Cu}(\text{imH})](\text{ClO}_4)_2$ equilibrium constant