

桥基取代的四氮杂大环配合物热力学稳定性的研究

鲁传华*

(安徽中医学院, 合肥 230038)

徐济德 倪诗圣

(安徽大学化学系, 合肥 230039)

用电位 pH 法测得了 5, 5, 7, 12, 12, 14-六甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷与 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 生成配合物的稳定常数。探讨了它们在水溶液中的可能结构, 并对大环碳上甲基取代的取代数与稳定常数间的关系作了研究。发现它们在水溶液中结构为五配位的四方锥体。大环碳原子上的氢被烷基取代后, 配合物稳定性下降, 下降的主要原因是空间效应并非电子效应之故。

关键词: 四氮杂大环 配合物 稳定性 水溶液中结构

四氮杂大环的配合物作为一类新型催化剂及酶的模拟物^[1]是值得广泛研究的领域之一。日前对它们的热力学常数的系统测定工作做的尚不很多。本文用电位-pH 法测定了 *meso*-5, 5, 7, 12, 12, 14-六甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷 (*ms*- $\text{Me}_6[14]\text{ancN}_4$) 与 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 生成配合物的稳定常数。讨论了取代的甲基数与稳定性间的关系及它们在水溶液中的结构。

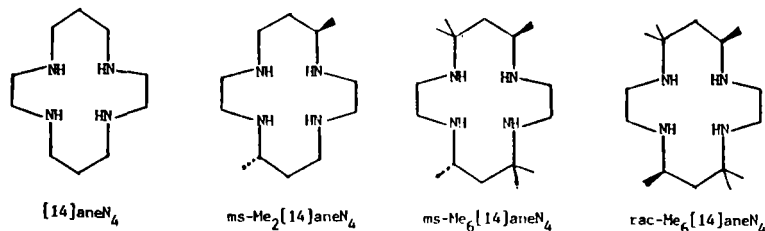


图1 在本文所用的四胺配体

Fig.1 Tetramine ligands used in this study

实 验

配体 *ms*- $\text{Me}_6[14]\text{ancN}_4$ 按文献方法合成^[10]。滴定是在带夹套的恒温滴定池中进行。滴定条件为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 以 KNO_3 作离子强度支持剂, 氮气保护, $0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KOH}$ 滴定。反应体积 100 毫升。所用 KNO_3 、 KOH 均为 G.R. 级, 金属盐为 A.R. 级。所用主要仪器有美国 ORION 公司生产的 SA720 型数字式三位 pH 计及瑞士 Metrohm 公司生产的 665 Dosimat 自动滴定台, 其最小分度为 0.001 毫升。电极为 91-02 复合 pH 玻璃电极。滴定过程中发现电极

本文于1991年12月12日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

明显漂移时,说明此时滴定体系有难溶的碱式金属盐或氢氧化物产生,滴定终止。滴定的细节条件见表 1。滴定数据由移植的 TITFIT 程序计算。本文测定的 $ms-Mc_6[14]ancN_4$ 与第一系列过渡金属 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 形成配合物的稳定常数及类似结构四胺配体与 Ni^{2+} 的配合物稳定常数列于表 2。

表 1 测定本文配合物 K_M 的起始条件

Table 1 Experimental Details of the c.m.f. Measurements				
metal ion	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$C_M(mol \cdot dm^{-3})$	4.9×10^{-3}	2.3×10^{-2}	2.1×10^{-2}	2.0×10^{-2}
$C_L(mol \cdot dm^{-3})$	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
data points	48	46	37	38
pH range	2.609–7.778	2.061–7.530	2.067–4.349	2.064–4.816

表 2 $ms-Mc_6[14]ancN_4$ 及类似四胺 ML 型配合物稳定常数

Table 2 Stability Constants($\log K$) of Metal Complex of the Tetramine Ligands Used in this Study					
metal ion	$ms-Mc_6[14]ancN_4$	$rac-Mc_6[14]ancN_4$	$ms-Mc_2[14]ancN_4$	$[14]ancN_4$	$\Delta G^\circ(kcal \cdot mol^{-1})$
Co^{2+}	21.5(0.0)				29.3
Ni^{2+}	20.6(0.1)	18.2 ^a	21.9 ^a	22.2 ^a	28.1
Cu^{2+}	20.7(0.1)				39.1 ^c
Zn^{2+}	20.7(0.0)				28.2

a: taken from ref. [2]; b: the ΔG° for the complexes in this paper; c: the calculating value for the red complex

讨 论

一. 稳定常数与大环碳上取代基数目间的关系

1. 关系式 根据表 2 中稳定常数的数值可以看出,随着四氮杂十四大环配体桥基上取代甲基数的增加,即从 $[14]ancN_4$ 到 $ms-Mc_6[14]ancN_4$, 它们的镍(II)配合物稳定性有持续下降趋势。这与 D.H.Busch 根据 $Fe(II)$ 大环配合物分析得出的结论相一致^[3]。这种下降趋势满足如下经验关系式:

$$\log K_{Ni-mac} = 22.30 - 0.27n \quad (1)$$

其中 K_{Ni-mac} 表示大环镍(II)配合物的稳定常数。 n 表示在大环 α -碳上取代甲基的数目。该方程计算值与表 2 中常数相吻合,误差在 ± 0.15 范围内。由上式可推算出 $ms-Mc_4[14]ancN_4$ 配体与镍(II)配合物的稳定常数为: $\log K = 21.2 \pm 0.15$

W.Taft 认为,配合物的形成常数不但与取代基的电子效应还与取代基的空间效应有关。这些效应可用如下方程式来表述^[4]:

$$\log(K/K_0) = \rho\sigma + \delta E_s \quad (2)$$

式中 ρ 、 σ 是与 Hammett 常数相类似的电子效应因子。 δ 为取代位置对空间阻碍敏感性的量度。 E_s 为空间效应因子,与取代基半径有关。

一般来说,配体碱性与它的配合物稳定性成正的线性相关。即配体碱性增强,配合物稳定性增加。这显然是电子效应之故。但对大环配体来说,从 $[14]ancN_4$, $ms-Mc_2[14]ancN_4$ 到 $ms-Mc_6[14]ancN_4$, 它们的第一级加质子常数 $\log K^H$ 分别为 11.585^[5], 11.69^[5], 11.88^[5]。配体碱性略有增加,但它们镍(II)配合物的稳定性反而明显下降。因而我们认为,对于本文讨论的大环配体来说,电子效应不是主要因素。反过来说,如果电子效应不是主要

因素, 则根据 Taft 方程式(2), 以 $\log(K/K_0)$ 对 E_s 作图, 应得到一条直线。否则是一条曲线。在此 E_s 是与取代甲基数 n 呈正相关的一个物理量。即对 α -碳取代烷基的四氮杂大环配体来说, Taft 方程中只存在一个主要变量 E_s 。据此式(2)中 $\rho\sigma$ 项可忽略, 转变为下式: $\log(K/K_0) \approx \delta E_s$,

$$\text{即 } \log K = \log K_0 + \delta E_s \quad (3)$$

直线方程式(3)与经验式(1)十分相符。它表明空间因素对 α -碳取代的四氮杂大环配合物的稳定性起着决定性的作用, 而电子效应因素可忽略不予考虑。

2. 理论探讨 对于水溶液中的配位平衡可以由如下反应式来表示:



对同一金属离子, m 值相同。随着甲基取代数的增加, 配体空间体积增大。水合度 n 下降, 反应的熵变减小。根据 $-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 。在等温条件下, 上述反应的平衡常数取决于 ΔH° , ΔS° 数值的大小。在表 2 中所示的 $Ni(rac-Me_6[14]ancN_4)^{2+}$ 与 $Ni(ms-Me_6[14]ancN_4)^{2+}$ 的 K_{eq} 值, 两者相比, 约相差两个数量级。但 $rac-Me_6[14]ancN_4$ 与 $ms-Me_6[14]ancN_4$ 的空间结构相近, 水合度也大约相同。即在配位过程中熵变值: $\Delta S^\circ_{Ni(rac-Me_6[14]ancN_4)} \approx \Delta S^\circ_{Ni(ms-Me_6[14]ancN_4)}$ 。因此, 我们可以说导致 $Ni(rac-Me_6[14]ancN_4)^{2+}$ 稳定性大幅度下降的主要因素是焓变 ΔH , 而并非 ΔS 项。这说明空间因素导致四氮杂大环配合物稳定性下降的主要原因是配位过程中 ΔH 的绝对值减小。有人测出下列配合物的 ΔH° 和 ΔS° ^[2]:

complexes	ΔH° (kcal · mol ⁻¹)	ΔS° (kcal · mol ⁻¹ · deg ⁻¹)
$Ni([14]ancN_4)^{2+}$	-31	-2×10^{-3}
$Ni(ms-Me_2[14]ancN_4)^{2+}$	-28	8×10^{-3}

可见 ΔH° 值远大于 ΔS° , 并且随着 α 位甲基的取代, ΔH° 的绝对值减小。

所以, 在四氮杂大环中, 环碳上氢被烷基取代后, 配合物在生成过程中的焓变值下降减少, 体系焓升高, 配合物的热力学稳定性下降。烷基取代后导致配合物内能升高的原因可能有如下两方面主要因素所致。

(1) 空间张力增加, 引起体系内能升高

G.A.Webb 等研究了 $Ni([14]ancN_4)^{2+}$ 的结构 ^[6], 其稳定构象见图 2。其中的六元环为椅式构象。烷基取代的 $[14]ancN_4$ 配合物的构象与图 2 相同。可看作是在 $Ni([14]ancN_4)^{2+}$ 中的六

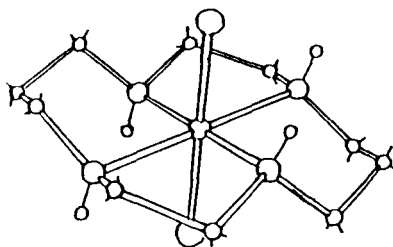


图 2 $Ni([14]ancN_4)^{2+}$ 的结构

Fig.2 Structure of $Ni([14]ancN_4)^{2+}$

元环上引入甲基所得。在环的椅式构象中引入甲基后, $-\text{CH}_3$ 与邻近 H 之间斥力增加, 并随着烷基数增加而增加。当烷基处于直立键上时产生的张力要比在平伏键上更大。所以当配合物中有外消旋体时, $K_{\text{稳}}$ 值下降较大。取代基为平伏键的内消旋体 $K_{\text{稳}}$ 下降就较小。

(2) Ni-N 键强度减弱, 引起体系内能升高

在 $\text{Ni}([\text{14}] \text{ancN}_4)^{2+}$ 中 Ni^{2+} 与四个配位氮原子基本上处于同一平面内。烷基的引入可引起四个氮的四面体扭曲。对六甲基取代来说, 这种现象相对的更加明显。Curtis 和 Maxwell 等业已发现 $[\text{Ni}(\text{rac}-\text{Me}_6[\text{14}]-4,11\text{-二烯 N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ 的四面体扭曲。这种四面体扭曲使配体场强度减弱^[3]。Ni-N 键键能减小, 体系内能升高。

二. 水溶液中配合物的空间结构

1. $[\text{Cu}(\text{ms}-\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4)]^{2+}$ 的稳定常数: D.K.Cabbiness 等曾报道了 $\text{ms}-\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4$ 与 Cu^{2+} 能形成两种配合物^[7]。一种为红色, 其 $\log K_{\text{稳}} = 28$; 另一种为蓝色, $\log K_{\text{稳}} = 20$ 。两种配合物的 $K_{\text{稳}}$ 值相差八个数量级。本文在测定过程中只生成蓝色配合物, 没有发现红色物的生成。并且本文的测定值也与 Cabbiness 报道的蓝色物接近。为了便于系列比较, 我们取在热力学上稳定的红色的 $\text{Cu}(\text{ms}-\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4)]^{2+}$ 作比较物, 它的 $\log K_{\text{稳}}$ 应为 28.7。

2. 水溶液状态下的构型: 在固体状态, 配合物的空间结构可由 X-衍射等手段而得知。但在水相中其结构常与固态结构不尽相同。

对系列金属离子, 如第一过渡系列中的 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 在形成配合物的过程中, 其稳定性与电子数有着一定的关系。因为

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

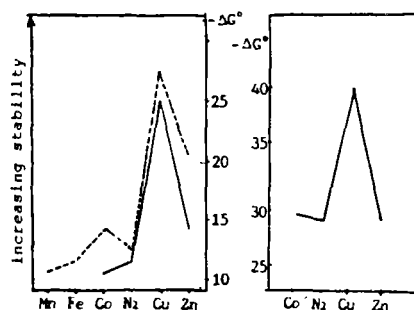
对系列金属离子, 其半径相近, 水合物也大约相同。当配体相同时, $T\Delta S^\circ$ 项接近常量。故由实验测定值 ΔH° 或 $\log K$ 对系列金属离子作图可获得一条曲线, 这条曲线形状会因配合物的空间结构不同而不同。图 3I 绘制了四方锥结构的 ΔG° 和 ΔH° 对第一过渡系列金属离子的曲线图。从这些曲线图可以获得有关水溶液中配合物的空间结构信息。

P.Paoletti^[8] 曾将 1, 4, 8, 11-四甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂十四环烷 (TMC) 与 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 配位的热力学量对金属离子作图, 图形如图 3I 中实线所示。可见与四方锥结构的曲线相同。只是在 Co^{2+} 点不同。他解释为可能是不完全的四方锥结构所致。 $\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4$ 与 TMC 结构相近。可能有类似的结构。为此将 $\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4$ 的金属配合物的 ΔG° 对金属离子作图得图 3II。与 I 相比, 两者曲线形状完全相同。在 Co^{2+} 点上比 $\text{Co}(\text{TMC})^{2+}$ 更吻合。据此, 我们推测认为: 在水溶液中, $\text{ms}-\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4$ 与第一系列过渡金属离子的配合物结构可能为五配位的四方锥结构。其轴向位置可能是 H_2O 或配阴离子。

图 3 五配位配合物的稳定性

Fig.3 Stability profile of five coordination complexes

- I: (---) for $\text{MMe}_3\text{dienBr}_2$,
 (—) for $[\text{MTMC}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
 II: $[\text{M}(\text{ms}-\text{Me}_6[\text{14}]\text{ancN}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$



这种结构与我们在第一个问题中第2小点中分析指出的配合物中四个氮原子有向四面体扭曲的现象相吻合。因在扭曲结构中,金属离子不会处在四个N所决定的曲面上,而只能处在这个曲面的某一方。在该方向上 H_2O 等配位体易于进攻配位。而从其反面配位,则受阻力相对较大。即使配位也相对较弱。所以在水相中配合物主要表现出五配位的四方锥结构行为。

总 结

我们系列测定了 $m\text{s-Me}_6[14]\text{aneN}_4$ 与第一过渡系列二价金属离子配合物的稳定常数。分析了它们在水溶液中的可能结构为五配位的四方锥体。这一结构与以TMC作配体的结果相同。这提示了四氮杂十四环的第一过渡系列金属离子配合物在水溶液中可能具有相同的结构。但是这种结构以及该结构是否与烷基在环上的取代数及取代位置无关还有待于作更多的研究,方可获得具有更一般性的、普遍意义的结论。文中通过对内消旋体的 $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$, $\text{Me}_4[14]\text{aneN}_4$, $\text{Me}_2[14]\text{aneN}_4$, $[14]\text{aneN}_4$ 镍(II)配合物稳定性的分析得知,随着大环氮原子 α 位甲基取代数的增加,稳定性下降。这种下降趋势可用一经验方程表示之。这一结果与开链胺中氮原子的 α 位取代基越复杂,生成的配合物越稳定的趋势相反^[9]。前者是空间效应所致,后者则是电子效应之故。这从另一角度再次说明了对饱和的四氮杂大环配合物稳定性产生较大影响的因素不是电子效应而是空间效应。这在生物体内四氮大环的碳上有较多的各种取代基是个值得十分重视的因素,缺少必要的环碳上取代基的简化模型很可能导致其真正生理价值的丧失。

参 考 文 献

- [1] R.N. 海氏著,钟淑琳等译,生物无机化学,四川科技出版社,169,186页(1988).
- [2] Hinz, F.P., Margerum, D.W., *Inorg. Chem.*, **13**, 2941(1974).
- [3] Riley, P., Ston, J., Busch, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 767(1977).
- [4] Taft, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3120(1952).
- [5] 鲁传华等,安徽大学学报,自然科学版, **4**, 72(1991).
- [6] Bosmich, B. et al., *Inorg. Chem.*, **4**, 1102(1965).
- [7] Cabbiness, D.K., Margerum, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6540(1969).
- [8] Bianchi, A., Paoletti, P., *Inorg. Chim. Acta*, **96**, L37(1985).
- [9] Hancock, R.D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 417(1980).
- [10] Curtis, N.F., *J. Chem. Soc.*, 2644(1964).

A STUDY OF THERMODYNAMIC STABILITY ON BRIDGE GROUP SUBSTITUTED TETRAAZAMACROCYCLE COMPLEXES

Lu Chuanhua

(*Anhui Traditional Chinese Medical College, Hefei 230038*)

Xu Jide

Ni Shisheng

(*Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039*)

The stability constants of the complexes between *ms*-Me₆[14]ancN₄ and Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) have been measured by potentiometric method in 0.5mol · dm⁻³ KNO₃ at 25°C. The stability of the complexes formed Ni(II) with [14]ancN₄, *ms*-Me₂[14]ancN₄ and *ms*-Me₆[14]ancN₄ drops as increase of methyl group attached-carbon of N-atom in [14]ancN₄. The reason is mainly due to the steric effect. And electron polar effect may be neglected. These complexes may be regarded as square-pyramid with the axial position occupied by H₂O on the base of the extensive Irving-Williams series.

Keywords: tetraazamacrocycle complex stability structure in aqueous solution