

轴向配体的碱性对 Co(SBMe)双氧 加合物和 Cu(SBPh)结构影响的 ESR 研究

徐皓 徐正* 李明星 李宝龙 钱钺 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

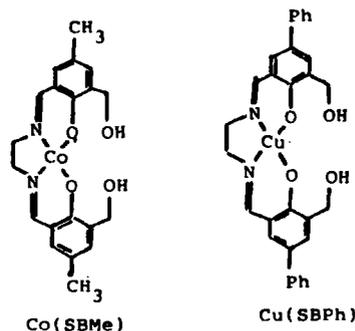
朱多林 俞运鹏

(镇江师范专科学校, 镇江 212003)

用希夫碱钴(II)和铜(II)配合物作为模型化合物, 系统地研究了轴向配体的碱性对模型化合物 ESR 参数的影响。实验发现, 钴(II)配合物的 $|A|$ 张量随轴向配体碱性的增加而减小, 而铜(II)配合物的 $|A|$ 张量正好相反。用 π 反馈作用解释了这一现象。

关键词: 双氧加合物 钴配合物 ESR

血红蛋白的输氧功能是基于与氧气生成了双氧加合物。已经发现赤道配体的 π 共轭性和轴向配体的碱性, 对双氧加合物的形成及其稳定性有着重大影响。Basolo 等用 ESR 研究了某些希夫碱钴双氧加合物的电子结构, 发现钴(II)核上 90% 的未成对电子自旋密度转移到了双氧分子上, 加合物可以表示为 $\text{Co(III)} \cdot \text{O}_2^{(1)}$, 并进一步发现轴向配体的碱性与 $\text{CoL} \cdot \text{B} \cdot \text{O}_2$ (式中 L 为赤道平面配体, B 为含氮有机碱) 的氧化还原电位之间存在线性关系⁽²⁾, Sakata 等发现轴向配体的碱性与双氧加合物的 ESR 参数间也存在线性关系⁽³⁾。为了进一步阐明轴向配体对生成血红蛋白双氧加合物的影响, 本文用 Co(SBMe) 和 Cu(SBPh) 配合物作为模型化合物, 系统地研究了轴向配体的碱性对配合物 ESR 参数的影响, 以期进一步了解双氧加合物的成键性能。



实 验

一. 配合物的合成

1. Co(SBMe)的合成: 按文献⁽⁴⁾的方法合成 2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯甲醛。取产物 0.1g 溶于 300ml 无水乙醇中, 将 0.18g 无水乙二胺溶于少量乙醇中并加到上述溶液中, 回流 10min, 溶液呈黄色。将 0.75g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于少量蒸馏水中, 缓慢地滴加到上述回流的希夫碱溶液中, 溶液呈酒红色并析出大量针状微晶, 继续回流 1h, 冷却至室温, 过

本文于1992年6月12日收到。
国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥备用。

2. Cu(SBPh)的合成: 按文献⁽⁴⁾的方法合成 2-羟基-3-羟甲基-5-苯基苯甲醛。取产物 0.80g 溶于 100ml 无水乙醇中, 再加入 0.11g 无水乙二胺, 加热回流 10min, 将 0.35g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 250ml 无水乙醇中, 并加到已回流的上述溶液中, 溶液呈暗红色, 继续加热回流 1h, 有固体析出, 冷却至室温, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 得红棕色片状晶体, 真空干燥备用。

二. ESR 测定

将配合物溶于 DMF 中并制成饱和溶液, 加入适量的轴向配体, 在 JEOL 公司的 JES-FE1XG 顺磁共振谱仪上在 77K 下测定各样品的 ESR 谱。用扩散在 MgO 中的 Mn(II) 作为参考标准。实验所用的 DMF 用 4A 分子筛干燥并经减压蒸馏提纯。4,4'-联吡啶、吡啶、4-氨基吡啶分别经重结晶提纯。吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、吗啉和六氢吡啶经 KOH 干燥并经减压蒸馏提纯。

结果与讨论

Co(SBMc)和 Cu(SBPh)的 DMF 溶液在有氯化吡啶和氧气存在下的低温(77K)ESR 谱分别示于图 1 和图 2。从图 1 中可以看到由于 Co 核($I=7/2$)的超精细相互作用在 g 张量的平行区和垂直区分别出现了一组 8 条超精细分裂线。对一系列不同轴向配体的双氧加合物 $\text{Co}(\text{SBMc}) \cdot \text{B} \cdot \text{O}_2$ 测量得到的 Hamiltonian 参数与 $\text{Co}(\text{II})\text{Salen} \cdot \text{py} \cdot \text{O}_2$ ⁽⁵⁾, $\text{Co}(\text{II})\text{Salccn} \cdot \text{B} \cdot \text{O}_2$ ⁽³⁾ 和 $\text{Co}(\text{II})\text{acaccn} \cdot \text{py} \cdot \text{O}_2$ ⁽¹⁾ 的相应值十分接近, 对于所有的轴向配体 g_{\parallel} 均大于 g_{\perp} , 并且 g 值接近于 2.0, 这是与摩尔比率为 1:1 的双氧加合物的 ESR 谱一致的。在 ESR 谱中没有观察到氮核($I=1$)引起的超精细分裂, 这表明未成对电子通过 π 反馈键以相当大的几率进入双氧分子, 在氮核上出现的几率较小。当轴向配体不存在时, Co(II) 配合物的 ESR 谱在通氧前后几乎没有变化, 这表明轴向含氮有机碱的存在是生成双氧加合物的必要条件。

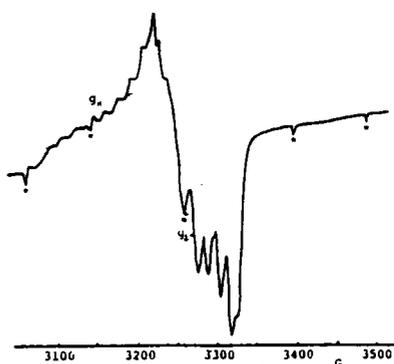


图1 Co(SBMc)在含有六氢吡啶和 O_2 的DMF溶液中低温(77K)ESR 谱。*号为 Mn(II)标样。

Fig.1 ESR spectrum of Co(SBMc) in solution of DMF containing piperidine and O_2 at 77K

* indicates signal of Mn(II) standard

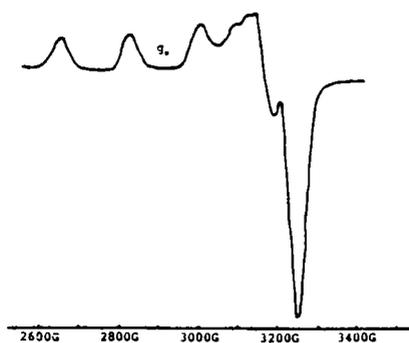


图2 Cu(SBPh)在含有六氢吡啶的DMF溶液中的低温(77K)ESR 谱

Fig.2 ESR spectrum of Cu(SBPh) in solution of DMF containing piperidine at 77K

为了系统地研究轴向配体的碱性 with ESR 的 $|A|$ 张量的关系, 利用 pK_a 值不同的含氮有机碱如吡嗪、4,4'-联吡啶、吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、吗啉、4-氨基吡啶和六氢吡啶等作为轴向配体, 测量它们的双氧加合物的 ESR 参数, 其结果列于表 1。

表 1 Co(SBMe) · B · O₂ 的 ESR 参数(77K)

Table 1 Spin Hamiltonian Parameters for the Monomeric Oxygen Adducts of Cobalt(II) Complexes

ligand	g_{11}	g_{\perp}	$ A_{11} (10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$ A_{\perp} (10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$ A (10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$pK_a^{(6)}$
pyrazine	2.08	2.00	17.1	14.1	15.2	0.65
4,4'-bipyridine	2.08	2.00	16.5	13.5	14.5	4.82
pyridine(py)	2.08	2.00	16.5	13.4	14.4	5.17
3-Me-py	2.08	2.00	16.9	14.0	14.9	5.68
4-Me-py	2.08	2.00	16.4	13.4	14.4	6.02
morpholine	2.08	2.00	16.1	12.9	13.9	8.30
4-NH ₂ -py	2.08	2.00	15.8	12.6	13.7	9.11
piperidine	2.08	2.00	15.7	12.5	13.6	11.28

从表 1 中数据可以看到, 尽管含氮有机碱的 pK_a 在 0.65~11.28 范围内变化, 但所有的 g_{11} 和 g_{\perp} 值几乎不变, 与此相反, A 张量对含氮有机碱的 pK_a 比较敏感, 从图 3 中可以看到 Co(SBMe) · B · O₂ 的 $|A|$ 张量是随着含氮有机碱 pK_a 的增加而线性下降, 这是由于含氮有机碱的碱性增大, 加强了双氧加合物的 π 反馈键, 使 Co 核上未成对电子密度降低所致。3-甲基吡啶的 $|A|$ 反常地大, 可以认为是 3 位甲基的空间位阻效应削弱了 π 反馈键, 导致 Co 核上未成对电子密度增高, 以致 $|A|$ 值出现反常。

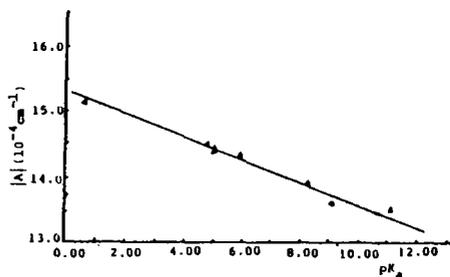


图3 Co超精细分裂常数 $|A|$ 与轴向配体碱性的关系(77K)

Fig.3 Correlation between hyperfine splitting constant $|A|$ of cobalt and pK_a of axial bases

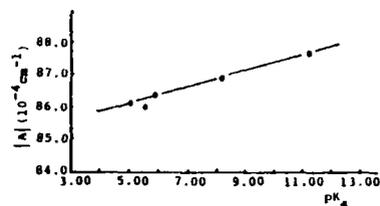


图4 Cu(II)的超精细分裂常数 $|A|$ 与轴向配体碱性的关系(77K)

Fig.4 Correlation between hyperfine splitting constant $|A|$ of Cu(II) and pK_a of axial bases

表 2 Cu(SBPh)·B 的 ESR 参数(77K)

Table 2 Spin Hamiltonian Parameters for the Cu(SBPh)·B

ligand	$ A_{\perp} (\times 10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$ A_{\parallel} (\times 10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$ \bar{A} (\times 10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$\text{p}K_{\text{a}}^{(6)}$
pyrazine	171.8	56.7	95.0	0.65
pyridine(py)	166.1	46.2	86.2	5.17
3-Me-py	165.3	46.3	85.9	5.70
4-Me-py	165.6	46.7	86.3	6.02
morpholine	165.6	47.6	86.9	8.30
piperidine	163.5	49.8	87.6	11.2

* calculated from $A_{\perp} = \frac{1}{3}$ (width of perpendicular direction signal)

为进一步证实轴向含氮有机碱对双氧加合物的影响,我们又系统地研究了各种含氮有机碱对 Cu(SBPh)·B 的 ESR 参数的影响,其结果列于表 2。由于 Cu(SBPh)·B 没有吸氧能力,不可能生成双氧加合物,因此不存在像在 Co(SBMe)·B·O₂ 配合物中的 π 反馈键,可以预期轴向含氮有机碱的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值对 $|\bar{A}|$ 张量的影响应与 Co(SBMe)·B·O₂ 的结果相反,即氮碱的碱性增大,给电子能力增强,Cu 核上电子密度增大,加强了未成对电子与 Cu 核的相互作用,导致 $|A|$ 张量增大,从图 4 可以看到 $|\bar{A}|$ 是随着 $\text{p}K_{\text{a}}$ 的增大而呈直线增加,这与理论推断相一致。这个结果更证明了轴向氮碱的存在,加强了双氧加合物的 π 反馈键,从而增大了双氧加合物的稳定性。从表 2 中可以看到吡啶的 $|\bar{A}|$ 反常地高,这可能是由于吡啶的二个 N 原子起了桥联作用与 Cu(SBPh)形成了畸变的六配位八面体结构,即 Cu(II) 中心上有二个 N 原子配位,使 Cu 核上的电子密度大大高于其他氮碱所形成的五配位配合物(Cu(II) 中心上只有一个 N 原子配位)所致。

从上述讨论中可以看出:在血红蛋白轴向位置上的含氮有机碱配体促进了双氧加合物中的 π 反馈键,从而加强了双氧分子与 Co(II) 的相互作用,形成了稳定的双氧加合物,使血红蛋白具有载氧能力。

参 考 文 献

- [1] Hoffman, B.M., Diemente, D.L., Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 61(1970).
- [2] Carter, M.J., Rillema, D.P., Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 392(1974).
- [3] Kazunori Sakata, Ichiro Murse, *Inorg. Chim. Acta*, **64**, L239(1982).
- [4] 徐正、陆军农、游效曾, *无机化学*, **3**, 113(1987).
- [5] Ochiai, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1727(1973).
- [6] Perrin, D. D., *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, London, Butterworths, (1965).

**STUDY ON BASICITY OF AXIAL LIGANDS EFFECTS
ON MONOMERIC DIOXYGEN ADDUCT OF COBALT(II)
SCHIFF BASE COMPLEX BY ESR METHOD**

Xu Hao Xu Zheng Li Mingxing Li Baolong Qian Yue You Xiaozeng

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008)

Zhu Duolin Yu Yunpeng

(Department of chemistry, Zhenjiang Teacher's College, Zhenjiang 212003)

Complex of cobalt and copper with Schiff base are prepared as model compound. And systematic study has been done on the influence of axial ligands' basicities on the ESR parameters of model compounds. Linear relationships between A tensors and basicities of ligands have been found in both compounds, but with different trend. With the increase of basicities, the values of $|A|$ tensor decrease in the complex of cobalt while in the compound of copper, the values increase. The former was attributed to the strengthening of π -back donation, which does not exist in the latter.

Keywords: dioxygen adduct cobalt(II) complex ESR