

研究简报

辅酶 B₁₂模型化合物的研究

· RCo(salen) L (R= *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉; L= H₂O, py, γ -pic)

的电化学性质

陈 瑛 朱世民 陈慧兰*

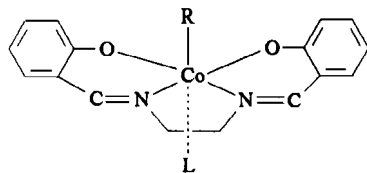
(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

用循环伏安法研究了辅酶 B₁₂模型化合物 RCo(salen) L (R= *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉; L= H₂O, py, γ -pic) 的电化学行为, 讨论了轴向碱基 L 对氧化还原电位的影响。结果表明: 随着碱基 L 给电子能力的增强, 其氧化还原电位均发生负移。

关键词: 辅酶 B₁₂ 烷基钴配合物 循环伏安法

辅酶 B₁₂, 即 5'-脱氧腺苷钴胺素, 是具有生物活性的有机金属化合物, 在生物体内它作为某些酶的辅因子, 促进许多分子内重排反应的进行^[1]。这些重排反应中常涉及到 Co-C 键的断裂及 Co 价态的变化。双水杨醛合乙二胺烷基钴配合物[RCo(salen) L] 是一类重要的辅酶 B₁₂ 模型化合物, 研究它们的 Co-C 键性质及电化学行为, 对于阐明辅酶 B₁₂ 的结构功能关系及反应机理具有一定意义。轴向配体为 H₂O 的 RCo(salen) H₂O 系列化合物的电化学和光谱电化学性质已进行了研究^[2], 发现 R 对电化学性质有影响, 即随着 R 给电子能力增强, 氧化反应和还原反应的电位均负移。但是轴向配体为其他碱基的双水杨醛合乙二胺烷基钴配合物的电化学性质未见报道。本文研究了 RCo(salen) L (其中 R 为正丙基和异丁基, L 为水、吡啶(py) 和 4-甲基吡啶(γ -pic) 在玻璃碳电极上的电化学行为, 讨论了不同 L 对氧化还原电位的影响。

实 验 部 分



一. 试剂和仪器

RCo(salen) L 根据文献^[3]方法合成, 其元素分析结果符合计算值, 采用了红外、紫外、NMR 等多种方法表征^[4]。结构式如图 1。DMF(N, N'-二甲基甲酰胺) AR 级, 实验前经 4A 分子筛浸泡一周后, 再减压蒸馏纯化, TEAP(高氯酸四乙基

图 1 RCo(salen) L 结构图
Fig. 1 Structure of RCo(salen) L
R: *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉
L: H₂O, py, γ -pic

* 收稿日期 1995-03-13。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈 瑛, 女, 22 岁, 硕士研究生, 从事生物无机化学方面的研究。

铵)按文献^[5]方法合成和纯化。MF-1 型多功能伏安仪(江苏电分析仪器厂),3086 型 XY 记录仪(四川电机四厂)和 CQ-50 型超声波清洗器。

二. 实验方法

循环伏安(CV)实验采用三电极系统:工作电极为玻璃碳电极(GCE),对电极为铂丝,参比电极为 AgCl/Ag 电极。每次实验前 GCE 经抛光处理。处理办法是将 GCE 在滴有 γ -Al₂O₃ (粒度 $\varphi \approx 10 \mu\text{m}$) 乳浊液的微绒布上研磨呈镜面,经蒸馏水淋洗和超声波清洗后,用吸水纸除去电极表面的水份立即使用。CV 实验是在选定的电位区间和电位扫描速度及避光情况下进行的。试液是称取一定量的 RCo(salen) L,以 DMF 为溶剂,0.1 mol/L 的 TEAP 为支持电解质避光配制的。

结 果 和 讨 论

一. Co(salen) 的电化学性质

Co(salen) 的 CV 曲线如图 2。图中有峰电位分别为: -1.46 V , -1.05 V 和 -0.12 V , $+0.26 \text{ V}$, 峰电流比 $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ 的两对峰。当扫速为 10 mV/s 时,其 ΔE_p 接近于 60 mV , 所以其电极过程为一单电子的可逆过程^[6], 表示为:

还原: $\text{Co(salen)} + e \rightleftharpoons [\text{Co(salen)}]^- (1)$

氧化: $\text{Co(salen)} - e \rightleftharpoons [\text{Co(salen)}]^+ (2)$

二. RCo(salen) L 的电化学性质

以 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic}$ 为例, 它在不同扫描方向上的 CV 曲线如图 3(a, b) 所示。当开始先向负电位方向扫描时, 只在 -1.90 V 出现一个还原峰, 返回正方向时, 出现了 -1.30 、 -0.06 、 $+0.57 \text{ V}$ 三个氧化峰, 再往负方向扫描时, 出现 -0.34 、 -1.40 、 -1.90 V 三个还原峰。如果开始先向正方向扫描, 只在 $+0.57 \text{ V}$ 出现一个氧化峰, 返回时在 -0.34 、 -1.40 、 -1.90 V 出现三个还原峰。结合 Co(salen) 的 CV 曲线分析此图, 可以认为 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic}$ 图上中间的两对峰是 Co(salen) 的氧化还原峰, -1.90 V 处的峰是 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic}$ 自身的还原峰: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic} + e \rightarrow [n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic}]^-$, 但其对应的氧化峰在图上未出现, 可能是由于还原生成的 $[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic}]^-$ 不稳定, 发生了 Co-C 键断裂, 这与 Costa 等^[7]报道的 $[\text{MeCo(salen)}]$ 还原产物 $[\text{MeCo(salen)}]^-$ 不稳定, 发生 Co-C 键断裂, 产生 $\text{Me}\cdot$ 和 $[\text{Co(salen)}]^-$ 的结论是一致的。 $+0.57 \text{ V}$ 处的峰是 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co(salen)}\gamma\text{-pic}$ 自身的氧化峰, 对应的还原峰也未出现, 说明氧化产物也不稳定, 会发生分解, 文献^[8]报道过类似的烷基钴 salen 配合物在室温、较慢的扫速下, 伴随着电化学氧化出现 Co-C 键断裂, 只有在增大扫速的情况下会出现对应的还原峰, 并且随扫速的增大其 i_{pa}/i_{pc} 越来越接

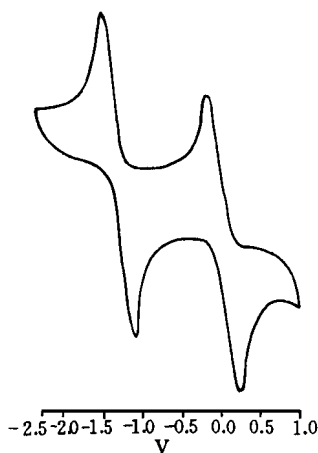


图 2 Co(salen) 的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of Co(salen) on GCE
solution: Co(salen) $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
TEAP 0.1 mol/L in DMF, 100 mV/s

近于 1。因为只有在很快的扫速下, $[\text{RCo}(\text{salen})\text{L}]^+$ 来不及发生分解, 才会检测到还原峰的存在。

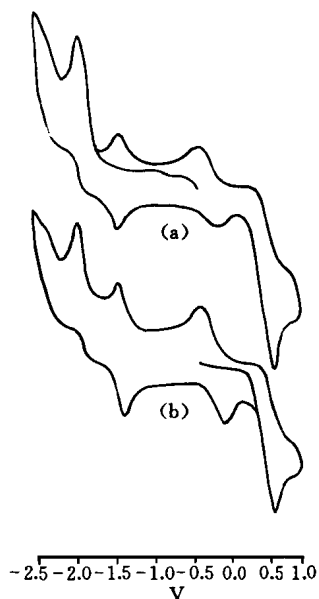
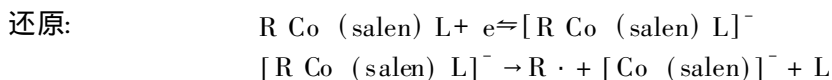
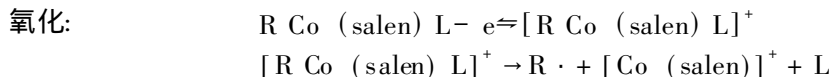


图 3 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{salen})\text{Y-pic}$ 的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{salen})\text{Y-pic}$ on GCE

solution: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{salen})\text{Y-pic}$ 2.6×10^{-3} mol/L, TEAP 0.1 mol/L in DMF, scan rate: 100 mV/s

其他 $\text{RCo}(\text{salen})\text{L}$ 的 CV 图和电化学行为与 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{salen})\text{Y-pic}$ 类似, 对它们的分析均可以得出在氧化或还原过程中发生 Co-C 键断裂的结论。综上所述, $\text{RCo}(\text{salen})\text{L}$ 的氧化还原过程可以用下列方程表明:



不同的碱基正丙基及异丁基系列配合物的峰电位列于表 1。

表 1 $\text{RCo}(\text{salen})\text{L}$ 的 E_{pa} 、 E_{pc} 值 (vs AgCl/Ag)

Table 1 Oxidative and Reductive Peak Potentials of $\text{RCo}(\text{salen})\text{L}$

($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{py}, \text{Y-pic}$)

$\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$

L	H_2O	py	Y-pic
$E_{\text{pa}}(\text{V})$	+ 0.64	+ 0.54	+ 0.57
$E_{\text{pc}}(\text{V})$	- 1.83	- 1.87	- 1.90

$\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$

L	H_2O	py	Y-pic
$E_{\text{pa}}(\text{V})$	+ 0.65	+ 0.61	+ 0.61
$E_{\text{pc}}(\text{V})$	- 1.86	- 1.91	- 1.92

由表 1 可见, 以 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{salen})\text{L}$ 系列配合物为例, 当轴向配体为 py 或 Y-pic 取代后, 其 E_{pa} 及 E_{pc} 比轴向配体为 H_2O 的 E_{pa} 及 E_{pc} 值发生了负移, 这是由于从 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{py}$ 或 Y-pic , 随着烷基反位碱基给电子能力的增强, 使中心 Co 上的电子云密度增大, 从而使得发生还原所需的电活化自由能升高 (即较难得到电子), 发生氧化反应的电活化自由能降低 (易失电子), 所以还

原峰电位及氧化峰电位均负移。而 γ -pic 和 py 的碱性相近, 因而它们的烷基钴(salen)配合物的氧化还原电位更为接近, 其中 *i*-C₄H₉ Co(salen) L 系列尤为明显。

参 考 文 献

- [1] 陈慧兰, 化学通报, **6**, 1(1989).
- [2] 朱世民、张天谊等, 高等学校化学学报, **15**(7), 977(1994).
- [3] (a) Schrauzer, G. N. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6681(1968).
(b) Costa, G. et al, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 493(1967).
- [4] 韩德艳、陈慧兰等, 高等学校化学学报, **15**(5), 637(1994).
- [5] Kolthoff, I. M. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870(1957).
- [6] Heineman, W. R., *Anal. Chem.*, **50**(3), 390A(1978).
- [7] Costa, G. et al, *J. C. S. Dalton*, **14**, 1519(1972).
- [8] Helena, L. C. et al, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 283(1979).

STUDIES ON COENZYME B₁₂ MODEL COMPLEXES

. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF RCo(SALEN) L

(R= *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉; L= H₂O, py, γ -pic)

Chen Ying Zhu Shimin Chen Huilan

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The influence of the axial organic base on the electrochemical oxidation and reduction of the coenzyme B₁₂ model compounds [R Co(salen) L], where R= *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉; L= H₂O, py, γ -pic was studied by means of cyclic voltammetry. It showed that the oxidation-reduction potentials decreased with increasing electron-donating ability of the axial base L.

Keywords: coenzyme B₁₂ alkylcobalt complex cyclic voltammetry