

铜()-4-(喹啉-8'-甲基)-1, 4, 7, 10-四氮杂环十三烷-11, 13-二酮- α -氨基酸或5-取代邻菲罗啉两类三元配合物的稳定性研究

于丽** 卜显和 林华宽* 安道利 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

用 pH 法在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 条件下, 测定 Cu()-4-(喹啉-8'-甲基)-1, 4, 7, 10-四氮杂环十三烷-11, 13-二酮- α -氨基酸或5-取代邻菲罗啉两类三元配合物的稳定常数; 研究了带甲基喹啉侧基大环多胺配体与 Cu()离子的配位能力、配位方式; 发现这两类三元体系配合物有特殊的稳定性; 而且它们的稳定性与配体 α -氨基酸及5-取代邻菲罗啉酸碱强度之间的直线自由能关系的变化趋势相反; 探讨了 Cu()和5-取代邻菲罗啉之间的 $d\pi$ 反馈 π 键及其取代基 Hammett 诱导效应的关系。

关键词: α -氨基酸 甲基喹啉侧基二氧四胺大环配体 5-取代邻菲罗啉

二氧四胺大环具有饱和大环多胺及三肽的双重结构特点和功能, 是某些过渡金属离子如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pt^{2+} 等的良好螯合剂。它们的某些金属配合物具有重要的生物功能^[1]。本文研究了在二氧四胺大环骨架上引入甲基喹啉侧基, 配位环境发生改变后的配位情况。研究结果表明, 这种带有功能性甲基喹啉侧基的大环配体的配位能力比未带侧基的大环配体有了很大提高。它能与 Cu()形成非常稳定的二元配合物, 使这类大环配体的衍生物具有了更为广阔的研究前景。

鉴于在生物体内所进行的反应大都涉及的是两种配体竞争性的配位过程, 形成较多的是竞争性三元混配型配合物。所以, 本文关于 Cu()-4-(喹啉-8'-甲基)-1, 4, 7, 10-四氮杂环十三烷-11, 13-二酮二元配合物与 α -氨基酸或5-取代邻菲罗啉所形成的三元配合物稳定性的研究对进一步认识生物体内的生化反应有重要意义。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

4-(喹啉-8'-甲基)-1, 4, 7, 10-四氮杂环十三烷-11, 13-二酮(QDT)配体按文献[2]合成,

* 收稿日期: 1995-06-19。

国家自然科学基金资助项目。

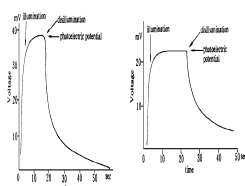
* 通讯联系人。

** 天津医科大学药理学访问学者。

第一作者: 于 丽, 女, 35 岁, 讲师; 研究方向: 无机化学。

经元素分析、红外、NMR、MS 测定,证实与文献相符,其结构式为:

硝酸铜(A. R.) L-脯氨酸(PR)、 α -氨基异丁酸(BU)、L-缬氨酸(VA)、L-异亮氨酸(IS)、L-丝氨酸(SE)、甘氨酸(GL)均为生化试剂(纯度优于 99.5%)。邻菲罗啉(phen)、5-硝基邻菲罗啉(NO_2phen)、5-氯邻菲罗啉(Clphen)、5-甲基邻菲罗啉(CH_3phen)为美国 G Frederick Smith 化学公司试剂。



$\text{L}_1(\text{QDT})$

以上各试剂其溶液配制除 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 用 EDTA 溶液标定外皆用称量法。

pH 值用美国 Beckman $\Phi 71$ 型 pH 计及配套的 Beckman 39841 型复合电极测定。

二. 实验方法

实验温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 用 KNO_3 维持体系的离子强度 $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 实验所用溶液均为二次蒸馏水配制。实验数据采用 TITFIT 程序^[3]处理。

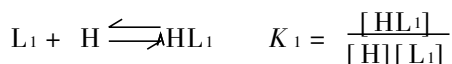
二元体系中, $\text{Cu}(\quad)$ 与 QDT(以 L_1 表示)的摩尔比为 1:1, 溶液浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

三元体系中, $\text{Cu}(\quad)$ 、 L_1 和 α -氨基酸以 L_2 表示(5-取代邻菲罗啉以 L_2 表示)的摩尔比为 1:1:1, 溶液浓度均为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

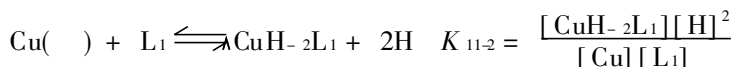
在 $\text{Cu}(\quad)-\text{L}_2-\text{L}_1$ 三元体系中, 我们认为铜($\quad$)与 5-取代邻菲罗啉在该实验条件下所形成的 1:1 二元配合物是不解离的^[4,5], 因为 $\text{Cu}(\quad)$ 与 5-取代邻菲罗啉的配位能力很强, 在 $\text{pH} > 2$ 时, 就已完全配位, 只有当 $\text{pH} > 7$ 时, 铜($\quad$)与邻菲罗啉的二元配合物才开始产生水解, 出现蓝色沉淀。故在 $2 < \text{pH} < 7$ 时, 计算此三元配合物和稳定常数可按二元体系的方法来处理。

结 果 与 讨 论

配体 L_1 在溶液中存在如下平衡(略去电荷)



$\text{Cu}(\quad)$ 与配体 L_1 形成的二元体系, 当摩尔比为: $\text{Cu}(\quad) : \text{L}_1 = 1:1$ 时, 反应按下式进行:



用 pH 计测得的数据, 经 TITFIT 程序处理和参数优选, 得到配体 L_1 的三级质子化常数和它与 $\text{Cu}(\quad)$ 的二元配合物稳定常数, 数据列于表 1。为了便于比较, 将 1, 4, 7, 10-四氮杂环十三烷-11, 13-二酮(DT) 以 L_0 表示(未带甲基喹啉侧基二氧四胺大环)的质子化常数及其与 $\text{Cu}(\quad)$ 的二元配合物稳定常数数据一并列于表 1。配体 $\text{L}_1 \cdot 3\text{HNO}_3$ 和 $\text{L}_1-\text{Cu}(\quad)$ 二

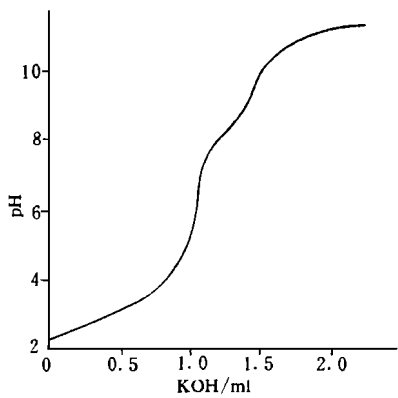


图 1 配体 L₁ 质子化常数滴定曲线

Fig. 1 Titration curve of L₁ · 3HNO₃

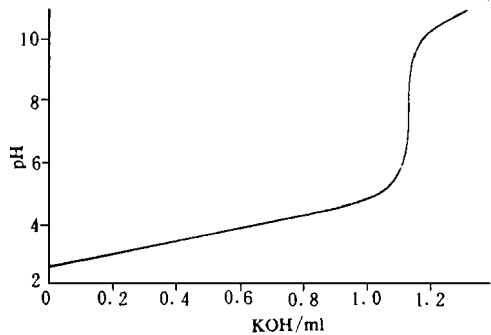


图 2 L₁-Cu() 配合物的滴定曲线

Fig. 2 Titration curve of L₁-Cu() binary complex

元配合物的 pH 滴定曲线分别示于图 1 和图 2。表 1 中 K_1 、 K_2 、 K_3 分别为配体 L_0 (DT)、 L_1 (QDT) 的一级、二级、三级质子化常数, K_{11-2} 分别为 L_0 或 L_1 与 $Cu()$ 的二元配合物的稳定常数。

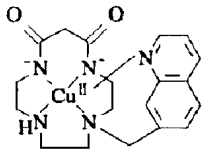
表 1 L_0 、 L_1 的质子化常数和 $Cu()$ - L_0 、 $Cu()$ - L_1 配合物的稳定常数

Table 1 Protonation Constants of L_0 , L_1 and Stability Constants of Their Copper() Complexes

	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_{11-2}$
$L_0^{[6]}$	8. 87	3. 60	—	- 2. 37
L_1	11. 50	8. 51	3. 98	7. 61

表 1 数据说明, 配体 L_1 存在三级质子化常数, 并且 L_1 的质子化常数大于 L_0 。这表明 L_1 质子化程度比 L_0 强。所以, L_1 与 $Cu()$ 形成的 $CuH_{-2}L_1$ 配合物的稳定常数的对数值(7. 61) 就比 L_0 与 $Cu()$ 形成的 $CuH_{-2}L_0$ 配合物的稳定常数的对数值(- 2. 37) 大, 即 L_1 与 $Cu()$ 的配位能力较 L_0 为强。另外由于大环侧基喹啉上的氮与 $Cu()$ 配位, 形成一个稳定的六圆环, 使 $Cu()$ 采取五配位, 生成共含三个五圆环和二一个六圆环的十分稳定的配位分子, 由于疏水缔合作用, 使 QDT 上的喹啉环与大环产生了叠加效应, 从而大大增强了该配合物的稳定性。

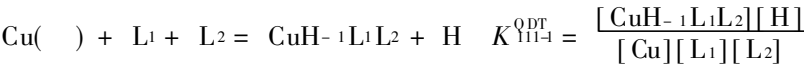
根据 $Cu()$ -4-(喹啉-8 -甲基)-1, 4, 7, 10-四氮杂环十三烷-11, 13-二酮配合物的晶体结构分析^[2], $CuH_{-2}L_1$ 型配合物的结构如下:



$CuH_{-2}L_1$

$CuH_{-2}L_1$

在 $Cu()$ - L_2 (α -氨基酸)- L_1 的三元体系中, 当摩尔比为: $Cu()$: L_1 : $L_2 = 1 : 1 : 1$ 时, 反应按下式进行:



用同上的实验方法和程序处理, 得到 $Cu()$ - $H_{-1}L_2L_1$ 的稳定常数, 将数据列于表 2, 为了比较说明问题, 将 $Cu()$ - $H_{-1}L_2L_0$ 的稳定常数也列于表 2 中。

表 2 中 K_1 为配体 L_2 (L_2 代表 SE、GL、VA、IS、BU、PR) 的第一级质子化常数, K_{111-1}^{DT} 为 $Cu()$ - $H_{-1}L_0L_2$ 三元配合物的稳定常数, K_{111-1}^{QDT} 为 $Cu()$ - $H_{-1}L_1L_2$ 三元配合物稳定常数。

表 2 L_2 的质子化常数和 $Cu(II)-L_2L_1$ 三元配合物的稳定常数Table 2 Protonation Constants for L_2 and Stability Constants of the Ternary Complexes $Cu(II)-L_2L_1$

	SE	GL	VA	IS	BU	PR
$\lg K_{11}^{[6]}$	9.05	9.56	9.57	9.60	10.08	10.39
$\lg K_{111-1}^{DT[6]}$	9.98	10.06	10.15	10.27	10.67	10.13
$\lg K_{111-1}^{ODT}$	20.52	20.93	20.95	20.99	21.28	21.80

比较表 2 中数据可知, $Cu(II)-L_2L_1$ 三元配合物的稳定常数比 $Cu(II)-L_2L_0$ 三元配合物的稳定常数大, 即稳定性强。这也与带喹啉侧基的氧四胺大环配体的结构有关, 侧基喹啉上的氮与 $Cu(II)$ 离子配位, 形成六圆环的稳定结构, 增强了该配合物的稳定性。同时, 和 $Cu(II)-L_1$ 二元体系一样, 由于疏水缔合作用, 喹啉环与大环的相互堆积(重叠), 也增强了该三元配合物的稳定性。另外, 我们还发现 $Cu(II)-L_2L_1$ 三元配合物的稳定性, 与六种不同的 α -氨基酸配体的酸碱强度有关。质子化常数愈大, 即 $\lg K_1$ 愈大者, 相应的配合物的稳定常数愈大, 所形成的三元配合物愈稳定, 用 $\lg K_{111-1}^{ODT}$ 对 $\lg K_1$ 作图, 得图 3。

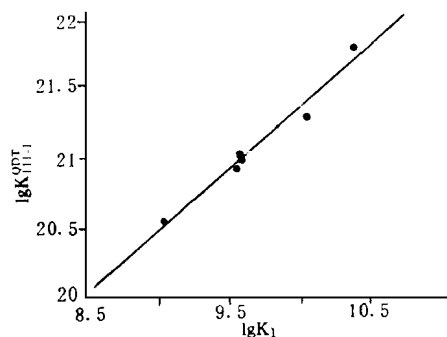


图 3 $Cu(II)-L_2L_1$ 三元配合物稳定常数 $\lg K_{111-1}^{ODT}$ 对 α -氨基酸的质子化常数 $\lg K_1$ 作图

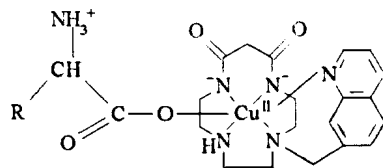
Fig. 3 Plots of $\lg K_{111-1}^{ODT}$ of the ternary complexes vs $\lg K_1$ of α -aminoacids

由图 3 看出, 该体系三元配合物的稳定常数与 α -氨基酸的酸碱强度具有良好的直线自由能关系。用线性回归求得该三元配合物的稳定常数与配体 L_2 的酸碱强度之间的关系式为:

$$\lg K_{111-1}^{ODT} = 12.309 + 0.9033 \lg K_1$$

$$\text{相关系数 } r = 0.9831$$

从 TIT 程序处理的结果看, 只有用 $\lg K_{111-1}^{ODT}$ 的模型来模拟, 计算结果才收敛, 即 $MAR = 0$, 故此三元体系中有 $[CuH_{-1}L_1L_2]$



(111-1)

物种, 该三元配合物的结构式应为: $Cu(II)-L_2(5\text{-取代邻菲罗啉})-L_1$ 的三元体系中, 当摩尔比为: $Cu(II):L_2:L_1 = 1:1:1$ 时, 根据前面分析, 此三元体系可按二元体系处理为:



pH 计测得的数据, 经 TITFIT 程序拟合计算得到此三元配合物的稳定常数, 数据列于表 3。

表 3 Cu()-L₂ (5-Rphen)-L₁ 三元配合物的稳定常数

Table 3 Stability Constants of the Ternary Complexes Cu()-L₂ (5-Rphen)-L₁

L ₂ ‘	NO ₂ phen	Clphen	phen	CH ₃ phen
lgβ _{HL₂} [7]	3. 437	4. 125	4. 748	5. 028
lgK ₁₁₀ ^{DT} [6]	6. 282	6. 252	6. 223	6. 204
lgK ₁₁₀ ^{QDT}	13. 882	13. 693	13. 560	13. 455

表 3 中 lgβ_{HL₂} 为 5-取代邻菲罗啉的质子化常数,lgK₁₁₀^{QDT} 为 Cu()-L₂ ‘L₁ 三元配合物的稳定常数。

根据表 3 数据,以 Cu()-L₂ ‘L₁ 三元配合物的稳定常数 lgK₁₁₀^{QDT} 对 5-取代邻菲罗啉的质子化常数 lgβ_{HL₂} 作图,得一直线,斜率为负,见图 4。
用线性回归求得如下关系式:

回归方程:

$$\lg K_{110}^{QDT} = 14.77 - 0.260 \lg \beta_{HL_2}$$

相关系数 $r = - 0.996$

分析表 3 数据和图 4,我们发现此三元配合物稳定常数 lgK₁₁₀^{QDT} 是随 5-取代邻菲罗啉质子化常数 lgβ_{HL₂} 的增大而减小的(直线斜率为负),这正好与 α-氨基酸所形成的三元配合物相反。出现这种与普通配合物不同的现象,是因为 5-取代邻菲罗啉与 Cu() 之间能形成 d-p 反馈 π 键。从结构上看,邻菲罗啉相对低的 π 空轨道,允许铜() 离子的 3d 电子有相当程度的反馈,使 Cu() 离子上的电子云密度降低^[8],这样就减小了 Cu() 上的电子云与配位的电子

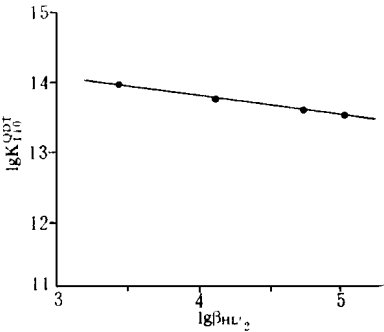


图 4 Cu()-L₂ ‘L₁ 三元配合物稳定常数 lgK₁₁₀^{QDT}对 5-取代邻菲罗啉质子化常数 logβ_{HL₂} 作图

Fig. 4 Plots of lgK₁₁₀^{QDT} of the ternary complexes vs logβ_{HL₂} of 5-Rphen

对间的斥力,使 Cu() 与甲基喹啉侧基二氧四胺大环的配位能力增强,从而增强了此三元配合物的稳定性。Cu()-5-Rphen 间形成的 d-p 反馈 π 键与 5-Rphen 上取代基的 Hammett 诱导效应有关。CH₃、H、Cl、NO₂ 的诱导取代基常数^[9] 分别为 - 0. 05, 0, 0. 47, 0. 63。诱导效应愈强,即 σ_i 值愈大,邻菲罗啉接受电子的能力愈强,Cu() 离子反馈电子愈容易,所形成的 d-p 反馈 π 键愈强,三元配合物愈稳定。所以,三元配合物 CuL₂ L₁ 的稳定常数随着 Hammett 诱导取代基常数 σ_i 的增大而增大,随 5-Rphen 的质子化常数的增大而减小。这体现了 d-p 反馈 π 键对三元配合物稳定性的影响,表明配合物的稳定性除与配体的酸碱强度有关外,还与配体上取代基的诱导效应有关,并且也呈现良好的直线自由能关系。

从表 3 数据中可看出 Cu() L₂ L₁ 的稳定常数 lgK₁₁₀^{QDT} 比 Cu() CuL₂ L₀ 的稳定常数 lgK₁₁₀^{DT} 大,这不仅是因为 QDT 上的喹啉侧基上的 N 原子与 Cu() 进行了配位,而且 QDT 上的喹啉环与 Rphen 环也产生了芳环叠加效应,得到了很大的超稳定性。

参 考 文 献

- [1] Kimura, E., *J. Coord. Chem.*, **15**(1), 26(1986).
- [2] Bu Xianhe, An Daoli, Chen Yunti, Shionya. M., Kimura, E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2289, (1995).
- [3] 吴益和、蔡惠芝、徐鸿祥, 计算机与应用化学, **6**(2), 138(1989).
- [4] 陈荣梯、林华宽、朱俊英, 无机化学学报, **6**(2), 171(1990).
- [5] Sehai, R., Jushwaha, S., *Indian J. Chem.*, **20**(A), 817(1981).
- [6] 贤景春、朱守荣、林华宽、陈荣梯, 无机化学学报, **10**, 191(1994).
- [7] 夏海涛、林华宽、陈荣梯, 无机化学学报, **10**, 363(1994).
- [8] 高忆慈、霍福贵、史启祯、沈风嘉, 中国化学会第四届无机化学讨论会论文摘要集, B-4-026(1992).
- [9] Jr. Taft. R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1045(1957).

STUDIES ON THE STABILITY OF Cu()-4-(QUINOLINE-8'-METHYL)-1, 4, 7, 10-TETRAAZACYCLOTRIDECANE-11, 13-DIONE- α -AMINOACID AND 5-SUBSTITUTED PHENANTHROLINE TERNARY COMPLEXES

Yu Li Bu Xianhe Lin Huakuan An Daoli Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing 300071)

The stability constants of Cu()-4-(quinoline-8'-methyl)-1, 4, 7, 10-tetraazacyclotridecane-11, 13-dione- α -aminoacid (or 5-substituted phenanthroline) ternary complexes were measured by pH titration method at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$. The linear free energy relationships between the stability constants of the ternary complexes and the protonation constants of ligands α -aminoacid (5-substituted phenanthroline) were demonstrated. The coordinating ability and mode of new macrocyclic dioxotetraamine ligands with quinoline-8'-methyl as a functional pendant were studied. The $d-p$ back bonding formed between Cu() and 5-substituted phenanthroline, and Hammett parameters of substituents were discussed.

Keywords: dioxo tetraamine ligand with a methyl quinoline α -aminoacid
5-substituted phenanthroline