

辅酶 B₁₂模型化合物研究

X. Costa 型模型化合物的合成、表征及电化学性质研究

刘 君* 罗来斌 向 平 陈慧兰

(南京大学 化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

合成了以 N, N'-双(2, 3-丁二酮-2-亚胺-3-肟) 丙二胺为平面配体的烷基钴 Schiff 碱-肟类(Costa 型)模型化合物[RCo(DO)(DOH)_{pn}(H₂O)]⁺X⁻ (R = n-C₃H₇, n-C₄H₉, i-C₄H₉, n-C₅H₁₁, c-C₆H₁₁, CH₂C₆H₅; X = ClO₄⁻, PF₆⁻)。用元素分析、紫外可见光谱和¹H NMR 进行了表征,并用循环伏安法研究了[RCo(DO)(DOH)_{pn}•H₂O]•ClO₄(R 为上述六种烷基)化合物的电化学性质,表明随烷基 R 推电子能力增强,其氧化还原电位变负。

关键词: 辅酶 B₁₂ 烷基钴配合物 Co-C 键 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,在生物体内可以作为某些酶的辅因子,促进多种分子内重排反应的进行^[1]。由于辅酶 B₁₂的功能主要依赖于 Co-C 键的断裂,产生5'-脱氧腺苷自由基,从而引发底物自由基的重排,因此通过合成烷基钴模型化合物,研究其结构与 Co-C 键性质的关系是认识辅酶 B₁₂中 Co-C 键稳定性的影响因素及辅酶的催化作用机制的有效途径。

烷基钴 Costa 型模型化合物是一类以 N, N'-双(2, 3-丁二酮-2-亚胺-3-肟) 丙二胺[N, N'-propanediylbis(2, 3-butanedione 2-imine-3-oxime)]为平面配体(简称(DO)(DOH)_{pn})的模型化合物(图1)。与 Schiff 碱类烷基钴模型和烷基钴肟模型化合物比较,它是一类介于两者之间的 Schiff 碱-肟(Schiff base-oxime)混合体系模型。研究表明:Costa 型配合物在轴向碱基(L)的交换速率、Co-L 键长、平面配体的柔性和中心钴离子的磁各向异性等方面是一个有价值的辅酶 B₁₂模型^[2]。与其他模型化合物比较,此类模型化合物能较好地反映钴胺素的电化学行为,并且⁵⁹Co NMR 的化学位移与钴胺素也非常接近^[2,3]。

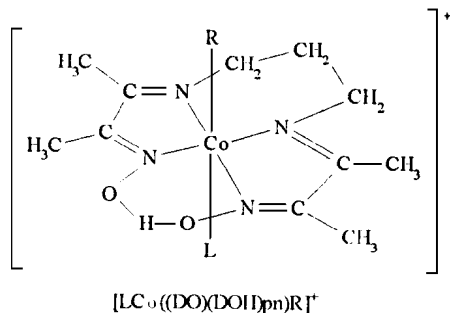
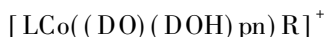


图1 Costa 型模型化合物结构(R= 烷基, L= H₂O)

Fig. 1 Structure of Costa-type model (R= alkyl, L= H₂O)

* 收稿日期: 1995-07-19。



国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 刘 君, 女, 33岁, 讲师, 国内访问学者。现在山东济宁医学院化学教研室工作。

本工作参照文献[3]的实验方法,合成了六个不同烷基(R)的Costa型模型化合物,用元素分析、紫外可见光谱、 ^1H NMR进行了表征,其中 $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 为首次合成。并且用循环伏安法研究了配合物的电化学性质,探讨了不同R基对Co-C键性质的影响。

实 验 部 分

一. 化学试剂

二乙酰一肟(上海试剂三厂)分析纯,合成所用其他试剂为分析纯(AR)或化学纯(CP)。电化学测试中所用的乙腈均经无水处理,高氯酸四乙基铵(TEAP)由溴化四乙基铵(AR)和高氯酸钠(CP)合成。

二. 合成方法与步骤

1. 配合物 $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})_m \cdot \text{Br}_2$ 的合成^[3]

配体 $(\text{DO})(\text{DOH})_m$ 参照文献[4]合成。

在 $(\text{DO})(\text{DOH})_m$ 的热丙酮溶液中加入 $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的1:1丙酮水溶液,通 O_2 下反应一昼夜制得。

2. $[\text{RCo}(\text{DO})(\text{DOH})_m \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{ClO}_4$ 的合成^[3]

将 $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})_m \cdot \text{Br}_2$ 的甲醇溶液在避光通 N_2 下加 NaBH_4 还原后,加入卤代烃(RBr)反应30-60分钟,加入 AgNO_3 除 Br^- ,过滤,滤液加 NaClO_4 得枣红色结晶。产率: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, 54%; $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, 50%; $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$, 37%; $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, 42%; $\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, 33%。

对于 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 的配合物按文献[3]合成时,加入卤代烃后体系有大量沉淀产生,将沉淀分离可得 $\text{BrCo}(\text{DO})(\text{DOH})_m \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,产率:60%。然后按文献[5]的方法即得产物。产率:21%。

3. $[\text{RCo}(\text{DO})(\text{DOH})_m \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{PF}_6$ 的合成

在 $[\text{RCo}(\text{DO})(\text{DOH})_m \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{ClO}_4$ 的饱和溶液中滴加3倍过量的(摩尔数之比) NaPF_6 水溶液至有沉淀产生。

三. 实验仪器和方法

元素分析使用240C元素分析仪。配合物水溶液的电子吸收光谱系用Schimadzu UV-3100近红外—紫外可见分光光度计测得的, ^1H NMR在Bruker AM-500 MHz核磁共振仪上测定,用TMS作内标。循环伏安法测试用370型电化学系统(E & G),以三电极系统进行,参比电极为外接盐桥的饱和甘汞电极,铂片电极($S = 2 \text{ cm}^2$)为对电极,玻碳电极($QV = 2 \text{ mm}$)为工作电极。采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEAP的乙腈溶液,试样浓度为 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测定前通 N_2 除氧10分钟以上。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的表征

部分配合物实测的C、H、N含量与按分子式计算的数值列于表1。

表1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elementary Analysis of Complexes

compounds	found(%)			caled. (%)		
	C	H	N	C	H	N
[<i>n</i> -C ₃ H ₇ Co(DO) (DOH) _{pn} • H ₂ O] PF ₆	33. 75	5. 70	10. 82	33. 34	5. 60	11. 10
[<i>n</i> -C ₄ H ₉ Co(DO) (DOH) _{pn} • H ₂ O] PF ₆	35. 02	5. 99	10. 08	34. 92	6. 22	10. 18
[<i>i</i> -C ₄ H ₉ Co(DO) (DOH) _{pn} • H ₂ O] PF ₆	34. 93	5. 90	9. 99	34. 92	6. 22	10. 18
[<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ Co(DO) (DOH) _{pn} • H ₂ O] PF ₆	36. 89	6. 06	9. 73	36. 17	6. 42	9. 92

表2 [RCo(DO)(DOH)_{pn}•H₂O]ClO₄水溶液的紫外可见光谱数据

Table 2 UV-Visible Spectra Data of [RCo(DO)(DOH)_{pn}•H₂O] ClO₄ at Aqueous Solution

R	λ _{max} (nm) (lgε)			
<i>n</i> -C ₃ H ₇	474(3. 43)	407(3. 22)	321* (3. 47)	275(3. 71)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	475(3. 40)	406(3. 21)	321* (3. 46)	276(3. 68)
<i>i</i> -C ₄ H ₉	477(3. 38)	406(3. 23)	331* (3. 47)	276(3. 69)
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	475(3. 40)	406(3. 20)	321* (3. 46)	276(3. 68)
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	490(3. 30)	354(3. 47)		
C ₆ H ₅ CH ₂ -	482(3. 19)	382(3. 68)		

* shoulder

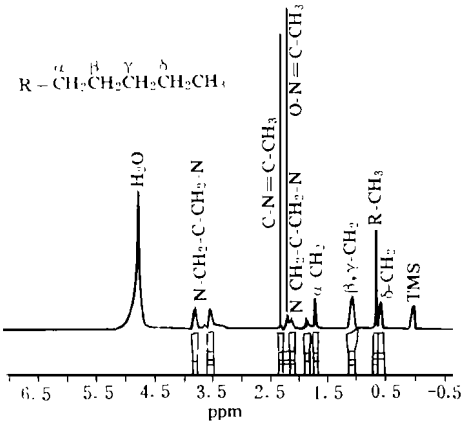


图2 配合物[*n*-C₅H₁₁Co(DO) (DOH)_{pn}• H₂O] PF₆ H NMR 谱

Fig. 2 H NMR spectrum for [*n*-C₅H₁₁Co(DO) (DOH)_{pn}• H₂O] PF₆

表2列出了配合物在室温下水溶液的紫外可见光谱的吸收峰的波长(λ_{max})及相应的摩尔消光系数(lgε)。在350 nm~500 nm 之间的吸收峰可以指认为 Co-C 之间的电荷迁移峰^[6]。321 nm 处的肩峰可能是由于以 Co(III) 为中心的八面体配合物的对称性降低,能级进一步分裂所致。在276 nm 附近的吸收峰为配体 π-π* 电子跃迁吸收,但 R= *c*-C₆H₁₁, C₆H₅CH₂配合物在此范围没有出现吸收峰,可能是被强度较大的电荷迁移峰所掩盖了。

我们对配合物进行了¹H NMR 测定,其中 [*n*-C₅H₁₁Co(DO) (DOH)_{pn}• H₂O] PF₆的结果如图2所示,总结各种不同 R 基的配合物以及 Co(DO) (DOH)_{pn}Br₂的质子化学位移^[7]于表3。

表3 配合物的质子化学位移(ppm、TMS 内标、D₂O 溶剂)

Table 3 Chemical Shifts(ppm) of H NMR Signals for Complexes in D₂O^a(TMS Internal)

com pound [*]	N- CH ₂ - C	C- N=	O- N=	N- C- CH ₂	R				
	- CH ₂ - N	C- CH ₃	C- CH ₃	- C- N	α-CH ₂	β-CH ₂ (OH)	γ-CH ₂	δ-CH ₂	CH ₃
Co L Br ₂	3. 30	1. 88	1. 75	1. 66	-	-	-	-	-
[<i>n</i> -C ₃ H ₇ CoL• H ₂ O] PF ₆	3. 80	2. 30	2. 20	2. 12	1. 67	1. 07	-	-	0. 60
	3. 53			1. 84					
[<i>n</i> -C ₄ H ₉ CoL• H ₂ O] PF ₆	3. 82	2. 31	2. 21	2. 14	1. 73	1. 06	0. 57	-	0. 67
	3. 57			1. 85					
[<i>i</i> -C ₄ H ₉ CoL• H ₂ O] PF ₆	3. 87	2. 33	2. 23	2. 17	1. 69	-	-	-	0. 56
	3. 56			1. 84					
[<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ CoL• H ₂ O] PF ₆	3. 80	2. 31	2. 21	2. 14	1. 72	1. 09	1. 09	0. 63	0. 68
	3. 55			1. 87					

* L: (DO) (DOH)_{pn}, a: Co L Br₂ determined in DMSO-d₆

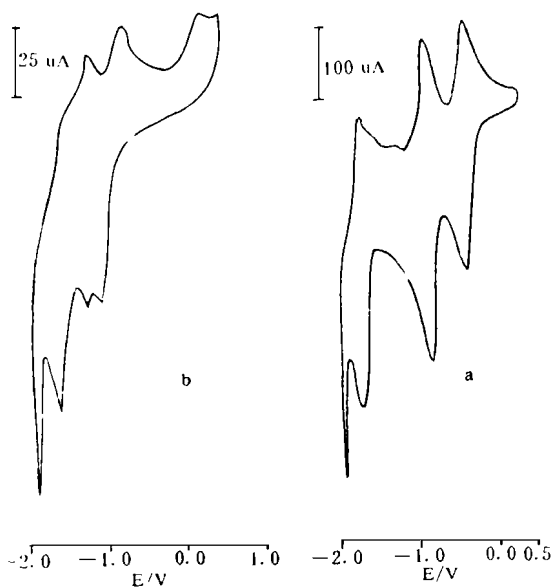


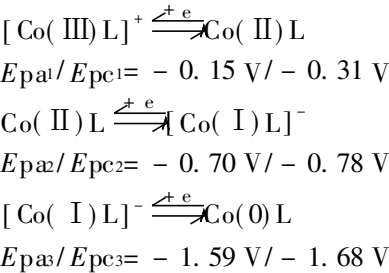
图3 循环伏安图(0.1 mol·L⁻¹ TEAP 的乙腈溶液, 参比电极为 SCE)

Fig. 3 Cyclic voltammetric curves recorded in 0.1 mol·L⁻¹ TEAP, CH₃CN solution, vs SCE
a: 5×10⁻³ mol·L⁻¹ Co(DO)(DOH)_n•Br₂,
v = 200 mV·s⁻¹; b. 3×10⁻³ mol·L⁻¹
[n-C₃H₇Co(DO)(DOH)_n•H₂O] ClO₄, v =
100 mV·s⁻¹

由此可见,由于轴向烷基的加入(即 Co-C 键形成),使平面配体上质子的化学位移向低场移动,而且 N-CH₂-C-CH₂-N 和 N-C-CH₂-C-N 的化学位移进一步分裂,使原来化学等价的质子变为不等价^[7]。

二. 配合物的电化学性质

Co(DO)(DOH)_nBr₂的循环伏安如图3a所示,图中三对氧化还原峰对应的电极反应如下:



上述三对氧化还原峰均为准可逆氧化还原过程。

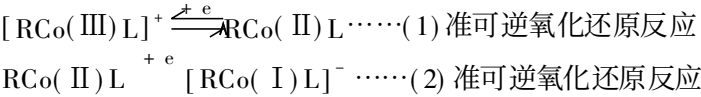
图3b 为 [n-C₃H₇Co(DO)(DOH)_n•H₂O] ClO₄ 的循环伏安图,不同 R 的 CV 图上在负电位上都出现两对氧化还原峰和一个不可逆的还原峰,在正电位处出现一个氧化峰,其峰电势总结于表4中。

表4 [RCo(DO)(DOH)_n•H₂O] ClO₄的氧化还原峰电势(0.1 mol·L⁻¹ TEAP 乙腈溶液, 扫速100 mV·s⁻¹)

Table 4 Oxidative or Reductive Peak Potential of [RCo(DO)(DOH) _n •H ₂ O] ClO ₄							
$\begin{matrix} R \\ E_p(V) \end{matrix}$	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅	
(1)	<i>E</i> _{pa}	- 0.75	- 0.80	- 0.98	- 1.18	- 1.05	- 0.80
	<i>E</i> _{pc}	- 1.00	- 1.05	- 1.09	- 1.25	- 1.15	- 0.95
	<i>E</i> _{1/2}	- 0.88	- 0.92	- 1.04	- 1.22	- 1.10	- 0.88
(2)	<i>E</i> _{pa}	- 1.21	- 1.15	- 1.22	-	-	- 1.78
	<i>E</i> _{pc}	- 1.25	- 1.25	- 1.35	- 1.80	- 1.30	- 1.92
	<i>E</i> _{1/2}	- 1.23	- 1.20	- 1.28	-	-	- 1.85
	<i>E</i> _{pa}	0.25	-	0.25	-	0.15	0.15
	<i>E</i> _{pc}	- 1.70	- 1.70	- 1.75	- 1.70	-	- 1.70

(1)、(2) two quasi-reversible charge transfer processes

各氧化还原峰对应的电极反应如下^[8]:



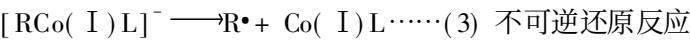
由于 R 基团的推电子效应和空间位阻效应的影响, 这两个电极反应的电位均较原 Co(III) (DO) (DOH)_{pn}• Br₂在乙腈中的电位值负。由表5中不同 R 基 Taft 常数, 可得其推电子效应 (随-σ^{*} 值增大) 的顺序。由电极反应(1) 的 E_{1/2}值可见, 随 R 基推电子效应和位阻的增大, 其负值增大。

表5 Taft 极性取代常数 σ^{*} [9]

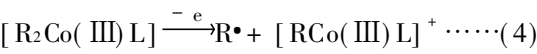
Table 5 Taft Polar Substituted Constants					
R	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅ CH ₂
σ [*]	- 0. 115	- 0. 125	- 0. 135	- 0. 15	0. 22

由表5中数据可见, C₆H₅CH₂ σ^{*} 为正, 其吸电子效应较强, 故其电位变化不属于上述 R= 烷基的系列。

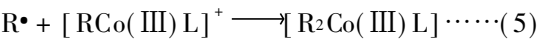
在[RCo(III) L]⁺ 的 CV 图中还出现了一个不可逆的还原峰, 其电位位于- 1. 7 V 附近(见表4), 其中 *c*-C₆H₁₁虽未明显出现还原峰, 但在- 1. 85 V 有一还原平台出现。该峰的出现是由于 Co-C 键断裂所致^[10]:



必须指出, 在低扫速时, 随着扫描次数的增加, 在正电位处出现一氧化峰, 它属于反应:



而[R₂Co(III) L] 的产生是偶联反应(5) 的结果:



参 考 文 献

[1] 陈慧兰, 化学通报, **6**, 1(1989) .
[2] Finke, R. G. , McKenna, W. P. , Schiraldi, D. A. , Smith, B. L. , Pieroint, C. , *J. Am. Chem. Soc.* , **105**, 7592 (1983) .
[3] Parker, W. O. Jr. , Bresciani-Pahor, N. , Zangrando, E. , Randaccio, L. , Marzilli, L. G. , *Inorg. Chem.* , **24**, 3908(1985) .
[4] Uhlig, E. , Friedrich, M. Z. , *A norg. Allg. Chem.* , **343**, 299(1966) .
[5] Zangrando, E. , Parker, W. O. Jr. , Bresciani-Pahor, N. , Thomas, L. B. , Marzilli, L. G. , Randaccio, L. , *Gaz z. Chim. Ital.* , **117**, 307(1987) .
[6] Schrauzer, G. N. , Lee, L. P. , Sibert, J. W. , *J. Am. Chem. Soc.* , **92**, 2997(1970) .
[7] Parker, W. O. Jr. , Zangrando, E. , Bresciani-Pahor, N. , Marzilli, P. A. , Randaccio, L. , Marzilli, L. G. , *Inorg. Chem.* , **27**, 2170-2180(1988) .
[8] Seeber, R. , Marassi, R. , Parker, W. O. Jr. , Kelly, G. , *Inorg. Chim. Acta* , **168**, 127-138(1990) .
[9] Chum. H. L. , Dockal. , E. R. , Rabockai, J. , *J. Electroanal. Chem.* , **63**, 197-205(1975) .
[10] 朱世民、张天谊、陈慧兰、许国荣, 高等学校化学学报, **15**(7) , 977(1994) .

STUDIES ON COENZYME B₁₂ MODEL COMPLEXESX. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
COSTA-TYPE ORGANCOBALT B₁₂ MODELS

Liu Jun Luo Laibin Xiang Ping Chen Huilan

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

Several Costa-type organcobalt complexes ($[\text{RCo}(\text{DO})(\text{DOH})_{\text{pn}}(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$, where $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^-), containing the equatorial ligand N, N-propanediylbis(2, 3-butanedione 2-imine-3-oxime) have been prepared. They were characterized by elementary analysis, UV/vis and ^1H NMR spectroscopy. Their electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry. It is concluded that values of potentials are decreased with the enhancement of electron-donating ability of axial R groups.

Keywords: coenzyme B₁₂ alkylcobalt complex Co-C bond cyclic voltammetry