

0614 121

铜(Ⅱ)-1,4,8,11-四氮杂环十四烷-12,14-二酮
- α -氨基酸(5-取代邻菲咯啉)三元配合物的稳定性

林华宽* 朱守荣 Kondiano A. B. 寇福平 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文采用 pH 法, 在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 存在条件下, 测定了铜(Ⅱ)-1,4,8,11-四氮杂环十四烷-12,14-二酮- α -氨基酸(5-取代邻菲咯啉)三元配合物的稳定常数, 探讨了大环多胺配体与金属离子的配位能力、配位方式, 及其在水溶液中铜(Ⅱ)配合物的稳定性, 同时也研究了 5-取代邻菲咯啉与铜(Ⅱ)之间的 $d-p$ 反馈 π 键, 取代基的 Hammett 诱导效应对三元配合物稳定性的影响。

三元配合物

关键词:

配合物的稳定性

大环多胺配体

铜(Ⅱ)

 α -氨基酸

大环配体

5-取代邻菲咯啉

直线自由能关系

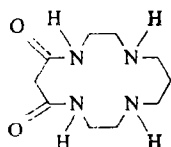
人

大环化学的研究将对生命科学的发展起推动作用。用大环化合物模拟生物界功能, 是当今大环化学发展的方向之一。大环金属配合物具有较高的热力学稳定性和动力学惰性, 可作为药物输送体系、肿瘤诊断、核磁共振成像增强剂等^[1], 二氧四胺大环的铜(Ⅱ)配合物在生物体内具有一定的生物功能, 可作超氧歧化酶的模拟物, 对超氧离子 O_2^- 起催化歧化作用, 前文^[2]合成并探讨了 1,4,7,10-四氮杂环十三烷-11,13-二酮与铜(Ⅱ)、铜(Ⅱ)-5-取代邻菲咯啉以及铜(Ⅱ)- α -氨基酸等配位体系的稳定性, 了解了配体的配位能力、配位方式及其稳定性与配体质子化程度的依赖关系, 本文为了探讨二氧四胺大环配体的环腔大小对配合物的配位能力及配位方式的影响, 合成并研究了 1,4,8,11-四氮杂环十四烷-12,14-二酮与铜(Ⅱ)、铜(Ⅱ)-5-取代邻菲咯啉以及铜(Ⅱ)- α -氨基酸等配位体系的稳定性, 且与相应的十三元体系进行比较。

1 实验

1.1 试剂与仪器

除 1,4,8,11-四氮杂十四烷-12,14-二酮按文献^[3]合成外, 其余试剂均同文献^[2], 经元素分析、红外、核磁、质谱测试证明 1,4,8,11-四氮杂环十四烷-12,14-二酮的结构为:



收稿日期: 1997-01-14。 收修改稿日期: 1997-06-30。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 林华宽, 男, 52 岁, 教授, 研究方向: 配位物理化学。

测定配合物稳定常数所用的配有 39841 型复合电极的美国产 Beckman $\phi 71$ 型 pH 计已经邻苯二甲酸氢钾、四草酸氢钾、酒石酸氢钾、混合磷酸盐、硼砂、氢氧化钙等一系列标准缓冲溶液进行过校正。

1.2 实验方法

实验方法同文献^[2]。所测定稳定常数是三次测定的平均值,其偏差均小于 0.05。

2 结果与讨论

为了便于比较将 1,4,8,11-四氮杂环十四烷-12,14-二酮(以下简称为 TADO-14)与 1,4,7,10-四氮(杂环十三烷-11,13-二酮(以下简称为 TADO-13)的质子化常数一并列于表 1,为了简化略去电荷(全文皆如此)。

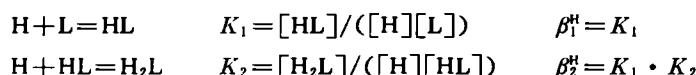


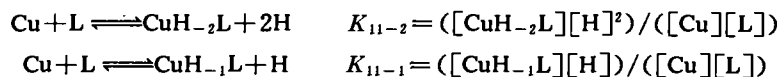
表 1 二氧四胺大环配体的质子化常数

Table 1 Protonation Constants of Dioxotetraamines Ligands

	TADO-14	TADO-13 ^[2]
$\log \beta_1^{\text{H}}$	9.670	8.865
$\log \beta_2^{\text{H}}$	15.570	12.465
$\log K_1$	9.670	8.865
$\log K_2$	5.900	3.600

从表 1 发现二者的质子化过程是一致的,同样存在着二级质子化,但其质子化程度都不一样,二氧四胺大环配体的二级质子化当是大环上两个胺基接受质子,而大环上两个酰胺基由于酰基的强烈的拉电子作用,其氮原子上的电子云密度急剧下降,致使其氮原子在实验测定的 pH 范围内不能发生质子化。TADO-14 的两级质子化常数均大于 TADO-13 的两级质子化常数。前文^[4]曾指出大环四胺的质子化常数的前两级较链状四胺的质子化常数的前两级大,因为在环状空腔中的电子云密度较链状的密集。据此理由我们可认为十四元环(TADO-14)的构型较十三元环(TADO-13)的构型更有利于环空腔中电子云的密集,再则我们从表 1 还可看出 $\log K_1$ 值明显大于 $\log K_2$ 值,这可能是当在大环的两个胺基上加质子时,第一个质子是桥联在两个氮原子上的,当加第二个质子时由于已经联有质子的胺基降低了另一个胺基氮原子上的电子云密度,而使得 $\log K_2$ 值大大地小于 $\log K_1$ 值。

铜(Ⅰ)与 TADO-14 二元配合物的生成反应为:



为了便于比较铜(Ⅰ)-TADO-14 与铜(Ⅰ)-TADO-13 稳定性的差异,特将其稳定常数一并列于表 2。与铜(Ⅰ)-TADO-13 二元体系仅存在 $\log K_{11-2}$ 不一样,铜(Ⅰ)-TADO-14 二元体系除 $\log K_{11-2}$ 外还存在 $\log K_{11-1}$,式中 H_{-2} 、 H_{-1} 分别表示解离出二个、一个质子。当用 TITFIT 程序在计算机上进行非线性拟合时,只有同时考虑 $\log K_{11-2}$ 、 $\log K_{11-1}$ 二个常数,其计算才收敛,且残差平方和 Q_c 为最小,同时十四元二氧四胺大环配体与铜(Ⅰ)生成的 CuH_{-1}L 物种的单晶已经制

得^[5]。这是因为当铜(Ⅱ)与二氧四胺大环配体配位时,同时从酰胺上挤出质子,当二氧四胺大环是十三元环(TADO-13)时,其环空腔较小,与铜(Ⅱ)离子不太匹配,当仅有一个酰胺脱质子时,其配合物极不稳定,其二元配合物以同时挤出二个质子的形式为主,因此仅存在 CuH_{-2}L 一个物种,当二氧四胺大环是十四元环(TADO-14)时,其环空腔较大,与铜(Ⅱ)离子很匹配,当仅有一个酰胺脱质子时,其配合物就比较稳定,其二元配合物则以挤出二个质子和一个质子等形式并存^[5]。因此存在着 CuH_{-2}L 、 CuH_{-1}L 二个物种。从表 2 中的数据可看出铜(Ⅱ)与 TADO-14 的稳定常数较铜(Ⅱ)与 TADO-13 的稳定常数为大。这时因为十四元环配体的空腔大小与结构较十三元环配体更适合与铜(Ⅱ)配位,当然这也与配体配位原子的碱性强度有关。

表 2 铜(Ⅱ)-TADO-14 和铜(Ⅱ)-TADO-13 二元体系的稳定常数

Table 2 Stability Constants of Binary Systems Cu(Ⅱ)-TADO-14 and Cu(Ⅱ)-TADO-13

	TADO-14	TADO-13 ^[2]
$\log \beta_{11-2}$	0.480	-2.370
$\log \beta_{11-1}$	4.570	—

为了便于进行比较,将铜(Ⅱ)-5-取代邻菲咯啉与 TADO-14 配位的稳定常数和其与 TADO-13 配位的稳定常数一并列于表 3。

因为铜(Ⅱ)与 5-取代邻菲咯啉的配位能力极强,在溶液 pH 值为 2 时就已经完全配位,

因此很难用 pH 法测定出铜(Ⅱ)-5-取代邻菲咯啉二元配合物的稳定常数 $\log K_{110}$ 。由于 pH 值为 2~7 时铜(Ⅱ)-5-取代邻菲咯啉(1:1)二元配合物是不解离的,在铜(Ⅱ)、 $\text{L}^{\prime}$ (5-取代邻菲咯啉 $\text{R}'\text{phen}$)、 L (TADO-14 或 TADO-13)的摩尔比为 1:1:1 的条件下,三元配合物的生成反应为:

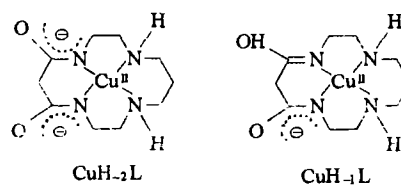


此 $\log K_{110}$ 是物种 $\text{CuL}^{\prime}$ 和大环配体的两个氨基上的氮原子配位(此时 $\text{CuL}^{\prime}$ 不与两个酰胺的氮原子配位)的稳定常数。从表 3 的数据可看出 $\text{Cu(Ⅱ)-R}'\text{phen-TADO-14}$ 三元配合物的稳定常数 $\log K_{110}$ 较相应的 $\text{Cu(Ⅱ)-R}'\text{phen-TADO-13}$ 三元配合物的稳定常数 $\log K_{110}$ 大,这可能是因为 TADO-14 的空腔较相应的 TADO-13 的大,使得 $\text{Cu(Ⅱ)-R}'\text{phen}$ 离子更易进入环空腔与二氧四胺大环的两个氨基上的氮原子配位,即使得形成配位键的轨道有更大程度的重叠,而获得较大的稳定性。

表 3 铜(Ⅱ)-5- $\text{R}'\text{phen-TADO-14}$ 和铜(Ⅱ)-5- $\text{R}'\text{phen-TADO-13}$ 三元配合物的稳定常数 $\log K_{11-2}$ 和 $\log K_{11-1}$ Table 3 Stability Constants $\log K_{11-2}$ and $\log K_{11-1}$ of the Ternary Complex Compounds $\text{Cu(Ⅱ)-5-R}'\text{phen-TADO-14}$ and $\text{Cu(Ⅱ)-5-R}'\text{phen-TADO-13}$

R'		CH_3	H	Cl	NO_2
$\log K_{110}$	TADO-14	7.930	7.990	8.070	8.155
	TADO-13 ^[2]	6.204	6.223	6.252	6.282
$\log \beta_{\text{HL}}^{\prime}$ ^[6]		5.028	4.748	4.125	3.437

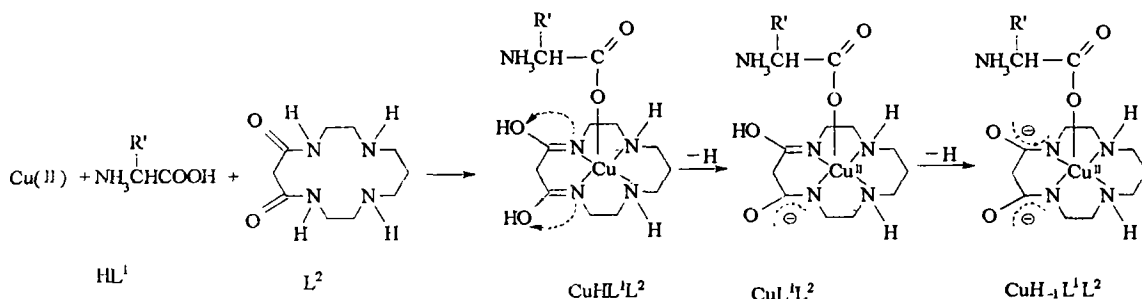
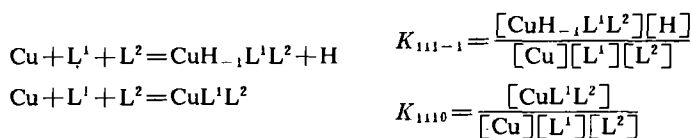
当以铜(Ⅱ)- $\text{R}'\text{phen-TADO-14}$ 三元配合物的稳定常数 $\log K_{110}$ 对第一配体 $\text{R}'\text{phen}$ 的质子化常数 $\log \beta_{\text{HL}}^{\prime}$ 作图可得到斜率为负值的直线(见图 1),即三元配合物的稳定常数 $\log K_{110}$ 随着



第一配体 $R'\text{phen}$ 的质子化常数 $\log\beta_{\text{HL}}^1$ 减小而变大,这时因为第一配体 $R'\text{phen}$ 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 之间形成了 $d-p$ 反馈 π 键,且这种 $d-p$ 反馈键的强弱又受到 $R'\text{phen}$ 的取代基 R' 的诱导效应的影响,配体 $R'\text{phen}$ 取代基 R' 的吸电子能力越强, $\text{Cu}(\text{II})$ 离子上电子云密度降低得越多,则 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子接受电子能力越强,其与二氧四胺大环上氮原子配位能力越强,从而使得三元配合物的稳定性越大,而第一配体 $R'\text{phen}$ 的质子化常数 $\log\beta_{\text{HL}}^1$ 则随着取代基 R' 的吸电子能力变大而变小,将 $\text{Cu}(\text{II})$ - $R'\text{phen}$ -TADO-14 三元配合物的稳定常数 $\log K_{1110}$ 与配体 $R'\text{phen}$ 的质子化常数 $\log\beta_{\text{HL}}^1$ 进行线性回归可得到如下关系式:

$$\log K_{1110} = 8.63 - 0.138 \log \beta_{\text{HL}}^1 \quad r = -0.995$$

在铜(Ⅱ)- α -氨基酸(L^1)-TADO-14(L^2)三元体系中当其摩尔比为 1:1:1 时,在滴定过程中三元体系发生了如下变化:随着溶液的 pH 值不断升高,铜离子与二氧四胺大环配位的情况与二元体系一样,只是 α -氨基酸以羧基上的氧原子在轴向上与铜(Ⅱ)配位,形成了两个物种 $\text{CuH}_{-1}L^1L^2$ 、 CuL^1L^2 。



铜(Ⅱ)离子与十四元大环配体 TADO-14 配位可形成 $\text{CuH}_{-1}L$ 、 $\text{CuH}_{-2}L$ 二个物种已有单晶结构得到证实^[6]。而 α -氨基酸的链长不足以越过二氧四胺大环在轴向上形成螯合环。至于 α -氨基酸为何不以氨基上的氮原子而以羧基上的氧原子参与铜(Ⅱ)配位,是因为在滴定过程中生成三元配合物时,其溶液的 pH 值已在 4 以上,此时 α -氨基酸羧基上的氧原子是不能与质子结合的,此时其氨基上的氮原子都与质子紧紧地结合着。因为 α -氨基酸的酸解常数 $pK_1 = 2 \sim 3$, $pK_2 = 9 \sim 10$ 。即使当滴定到溶液 pH 值大于 6 时,由于 α -氨基酸不能形成螯合环,当质子与铜(Ⅱ)竞争与氨基上的氮原子结合时,其羧基上氧原子则能牢固地结合在铜(Ⅱ)上。根据上述分

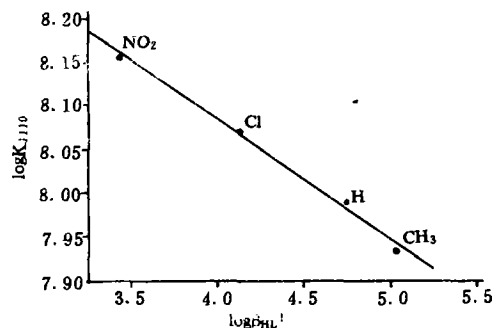


图 1 $\text{Cu}(\text{II})$ - $R'\text{phen}$ -TADO-14 三元配合物稳定常数 $\log K_{1110}$ 对第一配体 $R'\text{phen}$ 质子化常数 $\log\beta_{\text{HL}}^1$ 作图

Fig. 1 Plot of $\log K_{1110}$ of the ternary complexes $\text{Cu}(\text{II})$ - $R'\text{phen}$ -TADO-14 vs $\log\beta_{\text{HL}}^1$ of $R'\text{phen}$

析我们采用 K_{111-1} 、 K_{1110} 两个参数,利用 TITFIT 程序进行滴定曲线拟合时,其计算收敛且误差在 10^{-3} 范围以内,这证明我们所提的三元配合物的模型是合理的,当然该三元配合物模型的最终确定将有待于其单晶结构的证实。

为了便于讨论,将铜(Ⅱ)、 α -氨基酸分别与 TADO-14、TADO-13 生成的竞争性三元混配合物的稳定常数一并列入表 4。从表 4 的数据可看出 $\text{Cu(Ⅱ)}-\alpha$ -氨基酸-TADO-14 三元配合物的稳定常数 $\log K_{111-1}$ 比相应的 $\text{Cu(Ⅱ)}-\alpha$ -氨基酸-TADO-13 三元配合物的稳定常数 $\log K_{111-1}$ 要大,这是因为十四元大环配体 TADO-14 的环空腔较相应的十三元大环配体 TADO-13 的环空腔大,这使得铜离子更易进入环空腔与四个氮原子配位,即铜(Ⅱ)离子与十四元大环配体的环空腔更匹配^[8],再则十四元大环配体 TADO-14 的质子化常数 $\log \beta_1^H$ 、 $\log \beta_2^H$ 也较相应的十三元大环配体 TADO-13 的大,即 TADO-14 上两个氨基的氮原子的碱性强度较 TADO-13 的大,这也是造成上述结果的重要原因。我们在 $\text{Cu(Ⅱ)}-\alpha$ -氨基酸-TADO-14 三元体系中并未发现配合物的稳定性与配体碱性强度之间存在着直线自由能关系,但是在 $\text{Cu(Ⅱ)}-\alpha$ -氨基酸-TADO-14 三元配合物的稳定常数 $\log K_{1110}$ 与 $\log K_{111-1}$ 之间都存在着较好的线性关系,将二者进行线性回归得到如下关系式: $\log K_{1110} = 8.326 + 0.738 \log K_{111-1} \quad r = 0.976$

表 4 铜(Ⅱ)- α -Aminoacids-TADO-14 和铜(Ⅱ)- α -Aminoacids-TADO-13 三元配合物的稳定常数 $\log K_{111-1}$ 和 $\log K_{1110}$

Table 4 Stability Constants $\log K_{111-1}$ and $\log K_{1110}$ of the Ternary Complex Compounds $\text{Cu(Ⅱ)}-\alpha$ -Aminoacids-TADO-14 and $\text{Cu(Ⅱ)}-\alpha$ -Aminoacids-TADO-13

α -aminoacids		PR	BU	IS	VA	GL	SE
$\log K_{111-1}$	TADO-14	16.500	16.463	16.425	16.092	15.230	14.790
	TADO-13 ^[3]	11.13	10.67	10.27	10.15	10.06	9.98
$\log K_{1110}$	TADO-14	20.660	20.512	20.407	20.030	19.493	19.339
$\log K_1$		10.39	10.08	9.60	9.57	9.56	9.05
$\log K_2$		1.77	2.44	2.30	2.34	2.36	2.29
$\log \beta_1$		8.80	8.34	8.16	8.15	8.16	7.95
$\log \beta_2$		16.30	15.35	15.02	14.97	14.97	14.52

由于 α -氨基酸的结构相互间差异较大,其生成三元配合物的熵效应也差别较大,故在三元体系中不存在直线自由能关系,但 α -氨基酸由结构差异而造成的熵效应的差异在三元配合物 CuL^1L^2 和 $\text{CuH}_{-1}\text{L}^1\text{L}^2$ 中的大小,随着 α -氨基酸的改变其变化趋势是一致的,所以在 $\log K_{1110}$ 和 $\log K_{111-1}$ 之间存在着较好的线性关系。

参 考 文 献

- [1] 罗勤慧,第六届全国大环化合物学术讨论会论文集
- [2] 贤景春、朱守荣、林华宽、寇福平、陈荣梯,无机化学学报,1994,10(2),189.
- [3] Tabushi, L.; Taniguchi, Y.; Kato, H. *Tetrahedron Letter*, 1977,1049.
- [4] Kimura, E. *J. Coord. Chem.*, 1986,15,1.
- [5] Kou, Fuping; Zhu, Shourong; Lin, Huakuan; Chen, Yunti; Wang, Honggen; Yao, Xinkai *J. Chem. Soc. Commun.*, 1996,59.
- [6] 夏海涛、林华宽、陈荣梯,无机化学学报,1994,10(4),363.
- [7] 陈荣梯、林华宽,化学学报,1988,46,808.
- [8] Fabbri, L. *Comments Inorg. Chem.*, 1985,4,33.

STABILITY OF COPPER (Ⅰ)-5-SUBSTITUTED-1,10-PHENANTHROLINES/ α -AMINOACIDS-DIOXOTETRAAMINES MACROCYCLES TERNARY SYSTEMS

Lin Huakuan Zhu shourong Kondiano, A. Kou Fuping Chen Yunti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The stabilities of Cu(Ⅰ)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-12,14-dione (TADO-14) binary complex compound and Cu(Ⅰ)-5-substituted phenanthrolines (R'phen)/ α -aminoacids-TADO-14 ternary complex compounds have been studied by means of pH titration method at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ and $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$. The formation constants of binary and ternary complexes were obtained. The structures of binary and ternary complex compounds and the effects of substituents on ligands R'phen were also discussed.

Keywords: stability of complexes dioxotetraamines α -aminoacids
5-substituted phenanthrolines copper (Ⅰ) linear free energy