

VO(II) - 脯氨酸 - 邻菲咯啉三元体系的溶液结构及其波谱

陈德余* 史卫良 张仕勇

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

本文测定了 VOSO_4 与脯氨酸(Pro)、邻菲咯啉(Phen)在不同酸度($\text{pH} = 1 \sim 14$)的乙二醇/水(1:1)溶液中的低温(173K)EPR波谱, 根据不同 pH 下的 EPR 谱变化, 利用 Johnson 的加合规则, 并结合配合物的红外光谱推测了它们的可能结构。利用波谱参数计算了配合物的键参数, 利用电子光谱数据计算了配合物的晶体场参数, 讨论了它们的成配特性。结果表明, 随着取代水分子的配体(Phen 或 Pro)数目增加, 键参数减小, 配合物共价性增强, 同时得出 Phen 与 VO(II)配位能力比 Pro 强得多。

关键词: 脯氨酸 - 邻菲咯啉 VO(II)配合物 结构 波谱
分类号: O614.12

VO(II)离子具有良好的顺磁性, 可作为研究蛋白结构的顺磁探针, 钒的生物功能和治疗学上的意义也日益受到人们重视^[1], VO(II)二元配合物的 EPR 研究报道较多^[2,3], 而 VO(II) - 氨基酸 - π 受体三元体系配合物的结构及 EPR 研究甚少, 这类配合物在生物医学中有重要意义。本文研究了 VOSO_4 与 Pro 及 Phen 在不同酸度的乙二醇/水(1:1)溶液中, 在低温的 EPR 波谱, 获得了不同 pH 条件下配合物的不同组成和结构的详细信息。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯, 其它试剂或溶剂均为分析纯。

Perkin Elmer 577 红外光谱仪 (KBr 压片); Beckman Du-50 电子光谱仪; JES-FEIXG 谱仪, X-波段, 磁场调制 100kHz, 微波功率为 4mW, 时间常数 0.3s, 调制幅度为 5G, 173K 下录谱。

1.2 样品制备

配制浓度为 $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 VOSO_4 乙二醇/水 (1:1) 溶液及浓度分别为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 KOH 乙二醇/水 (1:1) 溶液; 将适量的 Pro 和 Phen 溶入 VOSO_4 溶液中配制成摩尔比为 VO(II): Pro: Phen = 1: 1: 1 的三元体系, 分别用 KOH 和 H_2SO_4 调制溶液 $\text{pH} = 1 \sim 14$, 在不同 pH 值取样, 测其 EPR 波谱; 将 $\text{pH} = 7.2$ 的 VO(II) - Pro-Phen 溶液样品倾入二氧六圜, 再倾入甲醇, 有黄色粉末析出, 抽滤, 用甲醇洗涤, 真空干燥, 测其红外光谱。

2 结果和讨论

VO(II) - Pro-Phen 三元体系在乙二醇/水溶液中低温(173K)EPR波谱显示典型的各向异性轴对称特征, 如图 1 所示, 图 1(a)为实验谱, 图 1(b)为其模拟谱, 可以看出, 模拟谱与其实验谱

收稿日期: 1999-08-17。收修改稿日期: 1999-11-24。

浙江省分析测试基金资助课题(No. 99057)。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈德余, 男, 61 岁, 教授, 博士生导师; 研究方向: 物理无机化学, 生物配位化学。

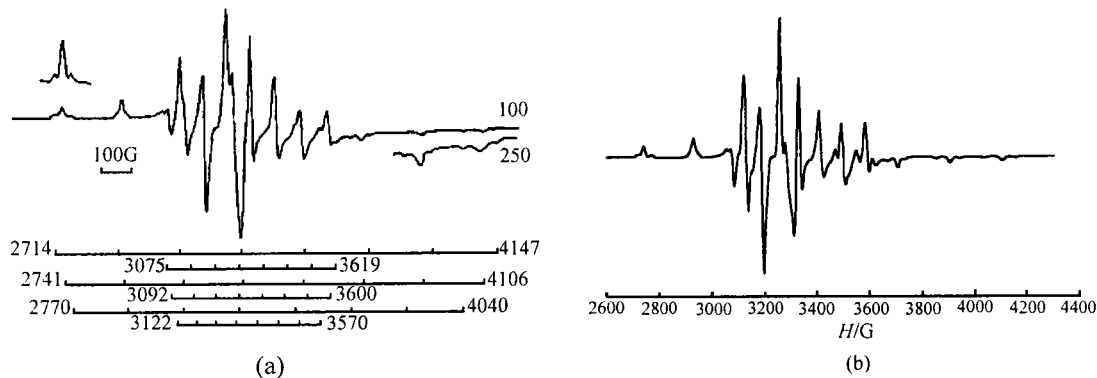


图1 VO(II)-Pro-Phen体系在173K下pH=4.3溶液中EPR波谱

Fig. 1 EPR spectra of VO(II)-Pro-Phen system in pH=4.3 solution at 173K

(a) Experimental spectrum (b) Simulated spectrum

是相当接近的。

在不同pH值条件下,EPR谱图上测得的各配合物的波谱参数 g 和 A 值列于表1中。超精细分裂常数 $\bar{A}$ 随pH值变化示于图2。

表1 VO(II)-Pro-Phen在不同酸度下生成配合物的波谱参数和键参数

Table 1 EPR Spectral and Bonding Parameters of Complexes

compo nents	spectral parameters						bonding parameters					
	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{g}$	$A_{\perp}/G$	$A_{\parallel}/G$	$\bar{A}/G$	δ^2	κ/cm^{-1}	κ_0	$\Delta E_{\perp}/10^4 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E_{\parallel}/10^4 \text{ cm}^{-1}$	
1	1.970	1.920	1.953	78	205	120	0.98	0.0103	0.83	1.00	1.56	
2	1.973	1.928	1.958	72	195	113	0.94	0.0098	0.79	1.08	1.70	
3	1.977	1.938	1.964	64	181	103	0.92	0.0090	0.73	1.20	1.90	
4	1.976	1.939	1.964	61	175	99	0.90	0.0087	0.70	1.12	1.88	
5	1.970	1.949	1.963	50	169	90	0.98	0.0078	0.63	1.00	2.43	

从图2看到,当pH>11.0时,仅有组分5,其 $\bar{A}=90G$,与 $[VO(OCH_2CH_2O)_2]^{2-}$ 的波谱一致^[4],表明此为溶剂中乙二醇分子与VO(II)离子配位,而Pro和Phen均不与VO(II)配位。pH<2.0为组分1和2的共存区,从pH=2.0开始出现组分3,2.0<pH<6.0溶液中同时存在组分1,2和3,此时测得的EPR谱很明显为三组分的重迭谱(见图1)。pH<6.0范围内各组分相对含量可用计算机模拟法求得,并绘于图3。在6.0<pH<9.0只有组分3,其余均为二组分共存区。

根据Johnson加合规则^[5],($H_2O:30G$; $COO^-:26.5G$; 脂肪N:22.5G; 芳香N:23G)可以推算得溶液中各组分的可能结构列于表2中。由表中数据看出,计算值与实测值相当接近。

表2 各组分配合物的可能结构

Table 2 Possible Structures of the Complexes with Various Components

components	1	2	3	4	5
A_{meas}/G	120	113	103	99	90
possible structure					
$\bar{A}_{calc}/G$	$30 \times 4 = 120$	$30 \times 3 + 23 = 113$	$30 + 23 \times 2 + 26.5 = 102.5$	$30 + 23 \times 3 = 99$	—
composition	$[VO(H_2O)_5]^{2+}$	$[VO(H_2O)_3(Phen)]^{2+}$	$[VO(H_2O)_2(Phen)(Pro)]^+$	$[VO(H_2O)(Phen)_2]^+$	$[VO(OCH_2CH_2O)_2]^{2-}$

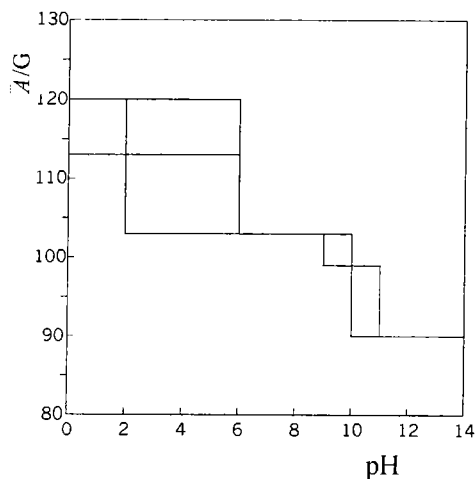


图 2 各组分配合物超精细分裂常数 $\bar{A}$ 与 pH 值的变化

Fig. 2 Relationship of hyperfine splitting constants $\bar{A}$ with pH of the solution

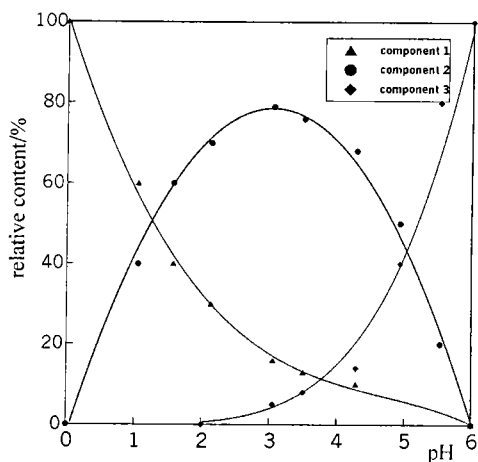


图 3 各组分相对含量与溶液 pH 值关系

Fig. 3 Relationship of the relative content of the various components and pH of the solution

从组分 3 粉末样品的 IR 光谱来看,配合物中 $V=O$ 键伸缩振动频率为 975cm^{-1} ,表明 $V=O$ 键的对位是 H_2O 分子, 1700cm^{-1} 处 Pro 的自由羰基 $\nu_{C=O}$ 吸收带消失,说明羧基氧参与成键,同时 1620cm^{-1} 和 1400cm^{-1} 处出现 COO^- 反对称和对称伸缩吸收带,表明羧基以单齿配位^[6], 620cm^{-1} 观察到由于配位水的面外摇摆振动所引起的强吸收带, 3440cm^{-1} 处游离 NH_2 伸缩振动吸收带依然存在,也说明 Pro 中 N 未参与配位,进一步证实由 Johnson 规则推测得到的组分 3 结构合理。

表 3 中各组分配合物均具有 C_{4v} 对称性,在 C_{4v} 下配合物键参数与波谱参数间有如下关系^[7]:

$$A_{\parallel} = -\kappa + p \left[-\frac{4}{7}\delta^2 + (g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e) \right] \quad (1)$$

$$A_{\perp} = -\kappa + p \left[\frac{2}{7}\delta^2 + \frac{11}{14}(g_{\perp} - g_e) \right] \quad (2)$$

式中 δ^2 表示基态时 V(IV) 的一个未偶电子占据 d_{xy} 轨道的几率, $\kappa = \kappa_0 p$, κ_0 是各向同性的 Fermi 接触项

$$P = g_e \beta_e g_N \beta_N \langle d_{xy} | r^{-3} | d_{xy} \rangle \quad (3)$$

常数 P 取为 0.0124cm^{-1} ,

$$\Delta E_{\parallel} = \frac{-8\lambda\delta^2}{(g_{\parallel} - g_e)} \quad (4)$$

$$\Delta E_{\perp} = \frac{-2\lambda\delta^2}{(g_{\perp} - g_e)} \quad (5)$$

λ 是 V(IV) 自由离子旋轨耦合常数,其值为 165cm^{-1} 。由 (1) ~ (5) 式求得各组分配合物键参数 δ^2 , κ , κ_0 和相对不可约分子轨道能量差 $\Delta E_{\parallel}$ ($\Delta E_{\parallel} = E_{(B1)} - E_{(B2)}$) 和 $\Delta E_{\perp}$ ($\Delta E_{\perp} = E_{(E)} - E_{(B2)}$) 一并汇列于表 1 中。由表 1 中 δ^2 值可见,配合物中 V(IV) 同一平面上全为 O 原子时 δ^2 最大,中心离子与配合物原子间化学键接近纯离子键,组分 2 ~ 4 随平面内 N 原子数增多,配位原子电

负性减小,中心离子与配位原子间共价性增强, δ^2 值下降。

VO(II)的 d 轨道在 O_h 和压缩 C_{4v} 对称的晶体场作用下能级分裂及 $d-d$ 跃迁指派在文献^[7]中已有说明。在 $pH=7.3$ 时,测得配合物 $3[VO(H_2O)_2(Phen)(Pro)]^+$ 溶液电子光谱显示 3 个吸收峰:它们分别是 11905cm^{-1} , 19126cm^{-1} , 22222cm^{-1} , 分别归属于 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 和 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ 跃迁,与表 1 比较可以看到,测得的电子光谱数据与由 EPR 波谱参数算得的配合物 3 的相对不可约分子轨道能量差值非常吻合。据此求得该配合物中 d 轨道在四方场中光谱参数: $D_s = -2143\text{cm}^{-1}$ 和 $D_t = 1095\text{cm}^{-1}$, 其中 D_s 是第二级基函数积分, D_t 则是第四级基函数积分,也可直接得到八面体场中的光谱参数 $D_q = 1913\text{cm}^{-1}$ 。由 Jorgensen^[8]提出的计算八面体配合物 $10D_q$ 的经验公式:

$$10D_q = f_{\text{配体}} \times g_{\text{离子}} \quad (6)$$

式中 $g_{\text{离子}}$: 与金属离子有关的参数 $g_{V(II)} = 16300\text{cm}^{-1}$ ^[3], $f_{\text{配体}}$: 与配体有关的参数, 已知 $f_{\text{Phen}} = 1.34$ ^[8], 由(6)式可求得 $f_{\text{Pro}} = 0.88$ 。

从图 2 可见,强酸性溶液中($pH < 2.0$ 时)仅存在 $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ 和 $[VO(H_2O)_3(Phen)]^{2+}$, Pro 并未配位,这充分说明 Phen 比 Pro 与 VO(II)配位能力强,强碱性情况下($pH > 11.0$),溶液中仅有 $[VO(OCH_2CH_2O)_2]^{2-}$, Pro 与 Phen 均不与 VO(II)配位,在中间 PH 范围 ($2.0 < pH < 10.0$) 才存在 $[VO(H_2O)_2(Phen)(Pro)]^+$ 三元配合物,而且该物种存在的 pH 范围最宽,表明该配合物是所有配合物中最稳定的。从成键特性上看,随 pH 值增大,各组分平面内 π 键是逐渐增强的。

参 考 文 献

- [1] Butler A., Carrano C. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, **109**, 61.
- [2] MENG Qing-Jin (孟庆金), BU Xiu-Ren (步修仁), SUN Shou-Heng (孙守恒) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **1989**, **5**(3), 40.
- [3] CHEN De-Yu (陈德余), XU Yuan-Zhi (徐元植), HUANG Ling-Bo (黄凌波) et al *Huaxue Xue bao* (Acta Chimica Sinica), **1992**, **50**(8), 793.
- [4] XU Yuan-Zhi (徐元植), Li Xiao-Ping (李晓平), YU Lin-Hua (俞琳华) et al *Jiegou Huaxue* (Chinese J. Struct. Chem.), **1982**, **1**(1), 55.
- [5] Johnson C. R., Shepherd R. E. *Bioinorg. Chem.*, **1978**, **8**, 115.
- [6] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, Wiley&Sons: New York, **1986**.
- [7] CHEN De-Yu (陈德余), XU Yuan-Zhi (徐元植), Wang Shu-Yuan (王树源) et al *Bopuxue Zazhi* (Chinese J. Magn. Reson.), **1987**, **4**(2), 121.
- [8] CHEN Hui-Lan (陈慧兰), YU Bao-Yuan (余宝源), *Theoretical Inorganic Chemistry* (理论无机化学), Beijing: Higher Education Publication Co., **1989**, p111.

The Solution Structures and Spectra of VO (II) -Pro-Phen Ternary System

CHEN De-Yu SHI Wei-Liang ZHANG Shi-Yong

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

EPR spectra of VO (II) -Pro-Phen system in glycol and water(1: 1) solution at various acidities have been observed at low temperature (173K) . It was found that in different pH ranges different structural complexes were formed. According to Johnson's rule and IR, their possible structures were suggested. The bonding parameters of complexes were calculated by EPR parameters. It can be seen that the δ^2 values of complexes decrease as the number of ligands bound to vanadium increases. This means that the covalent bonding between vanadium and ligands increase as Phen and Pro ligands replace water ligands. Using electronic spectral data, the crystal field parameters were calculated. The coordination law was discussed. It was obtained that the coordination capacity of Phen is much stronger than one of Pro.

Keywords: Pro-Phen VO (II) complexes structure spectra