第11期 2002年11月 Vol. 18, No. 11 Nov., 2002

研究简报

hanne

分子内桥连有机钴配合物的合成及热稳定性研究

姚开安 蒋玉萍 周志萍 陈慧兰* (南京大学化学系,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

关键词: 辅酶 B₁₂ 分子内桥连有机钴配合物 紫外可见光谱 固体热重分析 分类号: 0614.81*2

在生物体内、辅酶 B₁₂ 可以作为酶的辅因子催 化多种分子内 1.2 重排反应,其 Co-C 键均裂产生 5' - 脱氧腺苷自由基和 B12r(脱 R 基的 Co(II)咕啉醇酰 胺) 被认为是催化反应的关键步骤。过去的研究表 明、在全酶中 Co-C 键的断裂速度比在孤立辅酶 B₁₂ 中快 10^{11~13} 倍^[1,2]。近来, 对酶的晶体结构的进一步 研究给出了底物自由基中心距钴离子的距离: 甲基 丙二酰辅酶 A 变位酶中为 0.62~0.65nm^[3].谷氨酸 变位酶中为 0.66nm^[4], 二醇脱水酶中为 0.84~0.90 nm^[5]。这些数据表明底物自由基重排时, Co (II)离子 在其附近并可能对其重排有帮助。为了阐明酶反应 机理中钴和底物的相互作用,人们研究并合成了一 类新的分子内桥连有机钴配合物,这类配合物的烷 基链一端与 Co (11)键合, 另一端与平面配体相连, 使 得 Co-C 键均裂后产生的碳自由基被留在了钴中心 附近。因此比较非桥连配合物的自由基和这类桥连 配合物自由基的性质有助于了解 Co (II)在重排中的 作用。但是,由于合成和分离的困难,已被报道的分 子内桥连烷基钴配合物很少 [6~8]。本工作通过紫外 可见光谱对水合溴丙基钴肟转变为桥连烷基钴配合 物的条件进行了研究。在此基础上通过较简便的方 法合成了新的分子内桥连钴肟配合物 —— 溴・(0-三亚甲基-丁二酮肟)・(丁二酮肟根)合钴()。并对 其进行了表征及固体热分解研究。

1 实验部分

1.1 药品

水合溴丙基钴肟的制备按文献进行^[9];环糊精 (CD)由南京食品发酵所提供,用水重结晶两次后 80℃真空干燥 10h;甲醇(上海试剂厂 A. R.)。

1.2 仪器

Shimadzu UV-240 型紫外可见光谱仪; Setaram 的 Labsys[™] TG-DSC16 热分析仪;

阳离子 ESI-MS 以 Finnigan ICQ 质谱仪测定, 流 动相为甲醇: 水溶液(1:1)。

1.3 实验方法

1.3.1 紫外光谱测定

配置水合溴丙基钴肟(浓度为 6×10^{-4} mol· L⁻¹)的溶液并装入带支管的比色皿中,通 N₂ 0.5h 后密闭。测定不同温度(51°C,66°C,82°C,水溶液); 不同溶剂(甲醇/水1:1,4:1,82°C);以及 β -CD存 在时(82°C,水溶液)紫外可见光谱的变化。计算水合 溴丙基钴肟加热转变的表观速率常数用公式 ln $\frac{A_0 - A_*}{A_1 - A_*} = kt$ (1),在紫外光谱图上,选取某一波长 的吸光度(A)值用公式(1)进行速率常数计算。而该 波长应是从水合溴丙基钴肟转变为溴·(O-三亚甲 基-丁二酮肟)·(丁二酮肟根)合钴(二)时和 值变化 最大处。 A_0 取脱水反应结束后该波长的光谱值,并 把这一时间作为反应开始的时间。 A_* 即取最后一条 通过等吸收点的光谱值。 A_1 为某一时刻该波长处的

收稿日期:2002-07-25。收修改稿日期:2002-09-02。

国家自然科学基金资助项目(No. 20071017)和博士点基金资助(No. 2000028401)。

^{*}通讯联系人。E-mail: hlchen@ nju. edu. cn

第一作者:姚开安,女,26岁,硕士;研究方向:生物无机化学。

· 1166 ·

第18卷

光谱值。

1.3.2 热分析

配合物的 TG-DSC 测定在 0~500℃ 温度范围内 进行, 样品重 4.0mg, 通 № 速率为 30mL・min⁻¹, 升 温速率为 10℃・min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱研究

在我们以前的工作中,通过加热水合溴丙基钴 肟和环糊精混合物的水溶液,首次发现了在产物中 含有桥连配合物的环糊精包结物^[10]。该包结物在脱 去环糊精后可得到一种新型桥连钴配合物:溴·(O-三亚甲基-丁二酮肟)·(丁二酮肟根)合钴(III)。但这 种制备方法过程较繁琐,产率较低而且纯度不高。 为了进一步了解影响桥连配合物生成的主要因素, 本工通过紫外可见光谱对水合溴丙基钴肟水溶液转 变为桥连配合物的条件进行了研究,在此基础上对 其动力学数据进行了测定。

从 82℃水合溴丙基钴肟水溶液的紫外可见光 谱的变化(图 1)可以看到在反应开始时整个光谱的 吸光度有一下降过程,可能发生的是轴向配位水脱 去反应^[11]。在此后 1.5h 内 382nm 处的吸收峰逐渐 消失,而在 410nm 处生成新的吸收峰。并且这段时 间内所有光谱线交于一点(等吸收点)。与桥连配合





Fig. 1 Change of UV-Vis spectra of aqua-(3-bromopropyl) cobaloximes in water at 82°C

物的紫外光谱图比较,可以认为这段时间内生成的 是桥连配合物。在1.5h后,光谱线吸光度逐渐增大, 不再交于这点说明体系内又有新的物质生成。这可 能是桥连配合物加热后进一步发生了反应。

根据紫外可见光谱数据的变化,我们计算了不同条件下桥连配合物生成的表观速率常数,结果列于表 1,2 和 3。

表 1 不同温度下桥连配合物生成的表观速率常数的变化

 Table 1
 Changes of Observed Rate Constants of Formed

 Bridged Complex at Different Temperature
 (solvent: water)

observed rate 2.58×10^{-3} 8.		
constant/min ⁻	$.23 \times 10^{-3}$ 4.	16 × 10 ⁻²
$T_{1/2}/\min$ 269 84.	. 2 16.	7

表 2 不同溶剂下桥连配合物生成的表观速率常数的变化

 Table 2
 Changes of Apparent Rate Constants of Formed

 Bridged Complex in Different Solvents

(temperature: 82°C)

solvent	water	methanol/water (1:1)	methanol/water (4:1)
observed rate constant/min ⁻¹	4. 16×10^{-2}	1. 78 × 10 ⁻²	1.02×10^{-2}
<i>T</i> 1/2/min	16. 7	38.9	68.0

表 3 有无 CD 时桥连配合物生成的表观速率常数的变化 Table 3 Changes of Observed Rate Constants of Formed

Bridged Complex in the Presence or Absence of CD (temperature: 82°C, solvent: water)

	presence of CD	absence of CD
observed rate constant/min ⁻¹	2. 90 × 10 ⁻²	4. 16×10^{-2}
$T_{1/2} / \min$	23. 9	16. 7

比较不同温度的反应速率常数,可以看出水合 溴丙基钴肟转变为溴 · (0-三亚甲基-丁二酮肟) ·(丁二酮肟根)合钴(皿的反应中,温度的影响是显 著的。即温度升高反应速率常数增加。溶剂的极性对 反应也有影响。在极性大的水中,反应明显要比在极 性略小的甲醇中来得快。这可能是由于极性溶剂有 利于溶解 HBr,从而使反应加快。环糊精对反应速率 常数的影响不显著,但对反应的产物有影响。在桥连 配合物的环糊精包结物中与桥连配合物配位的碱基 是水而非溴,这可能是由于环糊精将脱去的 HBr 包 合未放出的缘故。

综上所述,可以认为制备溴 · (O-三亚甲基 -丁二酮肟) · (丁二酮肟根) 合钴(□)的条件应是约 80℃水浴加热水合溴丙基钴肟的水溶液。反应时间 由紫外可见光谱的变化加以控制,以免产物发生进

· 1167 ·

一步得分解。其可能的机理如图 2。

根据紫外可见光谱和所得到的桥连配合的晶体 结构^[12]。我们推断在反应过程中首先发生的是水合 溴丙基钴肟脱去轴向配体水^[8],生成五配位的溴丙 基钴肟。然后平面上的肟氧亲核进攻烷基上的碳、 同时该碳上的溴结合平面上的一个肟氢离去,碳氧 结合形成环。由于溶液中存在 HBr,它可电离成为 H⁺和 Br⁻,故分别加合和配位到肟氧及 Co上,形成 溴 · (O-三亚甲基 - 丁二酮肟) · (丁二酮肟根)合 钴(III)。以上反应可以发生的主要原因在于钴肟平面 配体具有柔性^[13]。这就使平面配体的构型易发生形 变,平面上一个肟氧偏离了平面和轴向配体成 环^[10]。

2.2 桥连配合物的表征

2.2.1 元素分析(括号内为计算值)

 $C_{11}H_{20}BrCoN_4O_4, \ C\% \ 32.\ 22(32.\ 13), \ H\% \ 5.\ 07 \ (4.\ 90), \ N\% \ 13.\ 52(13.\ 62)_{\circ}$

2.2.2 电喷雾质谱

在溴 · (O- 三亚甲基 - 丁二酮肟) · (丁二酮肟 根) 合钴(III)的电喷雾质谱图 (图 3b) 中特征峰的质荷 比为 331.0, 其应为该桥连配合物脱去轴向配体溴 的物种,即[M-Br]⁺。

2.3 热分析

采用了 TG-DSC 的方法对溴 · (0- 三亚甲基 -丁二酮肟) · (丁二酮肟根) 合钴(30)固体的热分解进 行了研究, 其结果如图 4。

从溴 · (O- 三亚甲基 - 丁二酮肟) · (丁二酮肟 根)合钴(Ⅲ的 TG-DSC 图可以看出:在 150℃以前,它 的重量和能量曲线基本无变化。在 150~500℃范围 内,该配合物连续失重,TG 曲线有转折但无平台。而 对应的 DSC 峰均为放热峰,并且主要的三个峰是连 续的。这些说明配合物热解的几个过程是连续的。

该配合物热解还有一个显著的特点:即在 150℃左 右 DSC 曲线中有一个尖锐的放热峰,但在相应的



图 3 桥连配合物结构图(a)及电喷雾质谱图(b)





图 4 桥连配合物的 TG 和 DSC 图

Fig. 4 TG and DSC curves for bridged complex

TG 曲线上失重仅 0.417%。这可能是由于其 Co-C 键断裂后,烷基链另一端仍连在平面配体上没有失 去。这就使 TG 曲线上,仅从自由基失去一个 H 变为 C=C外,无其它质量失去因而基本无变化,但 DSC



图 2 水合溴丙基钴肟加热转化为桥连配合物的可能机理 Fig. 2 Possible mechanism for transforming the aqua(3-bromopropyl)cobaloximes to bridged complex

· 1168 ·

无机化学学报

第18卷

表4 桥连配合物热解过程

Table 4 Thermal Decomposition Process of Bridged Complex

	weigh	it loss	- losing species	DSC peak
temperature range/ C -	calculation.	experiment		
0~150	No weight loss			
150 ~ 500	29.7%	26.5%	Co-C bond cleaved, loss axial Br ligand and some of C_3H_6	exothermic

上由于 Co-C 键断裂而出现能量的变化。从积分面积 上可以计算得到,所放出的能量为 136.88kJ · mol⁻¹,这和文献中辅酶 B₁₂的 Co-C 键离解能 126 ~ 134.4kJ · mol^{-1[14]} 很接近。我们将桥连配合物可能 的热解过程列于表 4。

3 结 论

本工作探索了溴 · (O- 三亚甲基 - 丁二酮肟) ・(丁二酮肟根)合钴(四)的合成条件,在此基础上用 较为简便的方法得到了该桥连配合物,并对其进行 了表征。

溴 · (O- 三亚甲基 - 丁二酮肟) · (丁二酮肟 根) 合钴()) 的固体热分析表明:在加热过程中,存在 烷基链仍连在平面配体上的中间物种。这就表明该 配合物 Co-C 键均裂后,碳自由基确实被留在了钴中 心附近。

- 参考文献
- [1] Krautler B., Arigoni D., Golding B. T. Vitamin B_{12} and

B₁₂-proteins, Wiley-VCH: Weinheim, 1998, p383.

- [2] Pratt J. M. Chem. Soc. Rev., 1985, 14, 161.
- [3] Krautler B., Arigoni D., Golding B. T. Vitamin B₁₂ and B₁₂-proteins, Wiley-VCH: Weinheim, 1998, p217.
- [4] Reitzer R., Gruber K., Jogl G., Wagner U. G., Bothe H., Buckel W., Kratky C. Structure, 1999, 7, 891.
- [5] Shibata N., Masuda J., Tobimatsu T., Toraya T., Suto K., Morimoto Y., Yasuoka N. Structure, 1999, 7, 997.
- [6] Flohr V. H., Pannhorst W., Retey J. Helv. Chim. Acta, 1978, 61, 1565.
- [7] Robinson J. A., Flohr H., Kempe U. M., Pannhorst W., Retey J. Liebigs. Ann. Chem., 1983, 181.
- [8] Bolster W. G. Inorganica Chimica Acta, 1998, 269, 203;
 J. Chem. Soc. Perkin. Trans, 1993, 1, 3023.
- [9] Schrauzer G. N., Wingassen R. J. J. Am. Chem. Soc., 1976, 89, 143.
- [10] Chen Y., Chen H. L., Lian H. Z., Mei Y. H., Yang Q. C., Mak C. W. Inorg. Chem. Commun., 1999, 2, 70.
- [11] Brown K. L., Lyles D., Encovici M. P., Kallen R. G. J. Am. Chem. Soc., 1975, 10, 7338.
- [12]Song X. Y., Yao K. A., Duan C. Y., Chen H. L. Inorganic Chemistry Coummunications, 2002, 5, 139.
- [13] Geno M. K., Halpern J. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 1238.
- [14] Hay B. P., Finke R. G. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 4820.

Synthesis and Thermostability Study Intramolecularly Bridged Alkyl Cobaloximes Complex

YAO Kai-An JIANG Yu-Ping ZHOU Zhi-Ping CHEN Hui-Lan*

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

The intramolecularly bridged alkyl cobaltic complexes are one of important coenzyme B_{12} model coplexes. In this paper, study on the thermolytic reaction of aqua(3-bromopropyl) cobaloximes in solution revealed that a new intramolecularly bridged alkyl cobaloximes complex was formed and the reaction is influenced by tempertature and solvent. Adding cyclodxtrin has no obvious effect to the rate of the reaction, but various products with different axial bases were obtained. The intramolecularly bridged alkyl cobaloxime complex (bromo(O-trimethylene-dimethylglyoxime) (dimethylglyoximate) cobalt (III) was characterized by EA and ESI-MS. Thermogravimetric analysis of this complex found that a carbon radical that from homolysis of the Co-C bond is retained in the proximity of Co^{II}complex, which is very similar to the behavior of coenzyme B_{12} .

Keywords: coenzyme B₁₂ intramolecularly bridged alkyl cobaloximes complex UV-Vis solid thermogravimetric analysis