

双核钴卟啉 /DMF 体系的吸氧热力学研究*

周晓海 张绍辉 黄素秋 屈松生
(武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词: 双核钴卟啉, 双氧配合物, 吸氧热力学, DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)

关于单核金属卟啉体系的吸氧热力学已有广泛的研究^[1,2]. 七十年代末至八十年代初, 报导了一类面对面双卟啉双核钴的双氧配合物^[3,4], 根据 ESR 谱, 认为存在 $\text{Co-O}_2^--\text{Co}$ 的超氧桥式结构. 关于 $\text{Co}:\text{O}_2=1:1$ 的双核钴双卟啉配合物的吸氧热力学, 迄今未见报导. 本工作用电子光谱法研究了一种由十个碳原子的脂肪二酰胺链连接两个四苯基卟啉的双核钴(II)配合物在 DMF 溶液中与双氧的可逆结合作用, 测定了吸氧热力学数据. 用 ESR 谱法研究了钴离子与双氧的结合方式.

1 实验部分

1.1 样品和试剂

双核钴(II)双环卟啉, Co_2diTPP (diAMC_8) 的合成见文献^[5], 其化学结构式见图 1. 溶剂 DMF 为分析纯, 在 Ar 气保护下重蒸, 取沸程为 150-152 °C 的馏分.

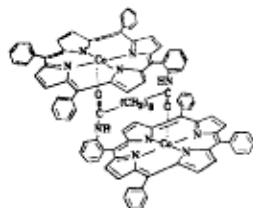


图 1 Co_2diTPP (diAMC_8) 配合物的化学结构

Fig.1 The chemical structure of Co_2diTPP (diAMC_8) complex

达到平衡时(标志为吸光度不再随时间而变)的吸收光谱, 根据吸氧反应前和吸氧平衡后在特征波长 416nm 和 434nm 下的吸光值, 研究吸氧热力学. ESR 谱的测定采用 JEOL Model JES- FE1XG 电子顺磁共振谱仪.

2 结果与讨论

2.1 吸氧热力学

1.2 仪器和主要实验条件

吸氧实验装置参考文献^[6], 电子光谱的测定采用 Shimadzu UV-240 紫外-可见光谱仪, 用高纯 O_2 气和高纯 Ar 气调节反应体系的 O_2 分压, Co_2diTPP (diAMC_8) 配合物在 DMF 中的浓度 $\sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在 255-298K 范围内选定 6 个恒定温度, 每个温度下又采用一系列不同的氧分压进行吸氧实验, 观察反应体系的吸收光谱随时间的变化情况, 记录

1994-01-24 收到初稿, 1994-03-23 收到修改稿. 联系人: 屈松生. * 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

图 2a 和图 2b 分别给出 Co_2diTPP (diAMC_8) 的 DMF 溶液在 255K 和 298K 的吸收光谱. 从图 2a 可以看出, 在 Ar 气氛的条件下, 该双核钴(II)卟啉的 Soret 带的 λ_{max} (ϵ)=416nm (2.94×10^5), Q 带的 λ_{max} (ϵ)=530nm (2.0×10^4); 随着反应体系中 O_2 分压 (p_{O_2}) 的增大, 吸氧平衡时 416nm 和 530nm 下的吸光度逐渐下降, 434nm 和 548nm 下的吸光度逐渐上升, 在 424nm 和 540nm 处出现良好的等吸收点; 升高 p_{O_2} 至 91kPa 以后, 吸收光谱不再随 p_{O_2} 的上升而发生明显的变化, 此时 Soret 带的峰形比较对称, 接近于高斯分布 (见图 2a 中的曲线 7), 因此, 可以认为钴卟啉已完全转化为双氧配合物. 降低反应体系的 p_{O_2} 或提高反应温度 (<313K), 吸收光谱可向逆方向变化, 即 434nm 和 548nm 下的吸光度下降, 416nm 和 530nm 下的吸光度上升, 说明吸氧反应是可逆的.

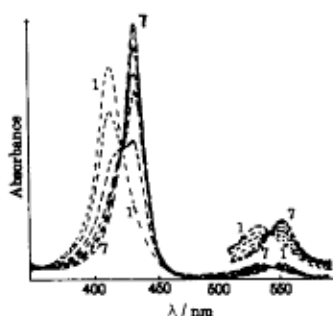


图 2a Co_2diTPP (diAMC_8)/DMF 溶液在 255K 和不同氧分压下的紫外 - 可见光谱

Fig.2a UV-VIS spectra of Co_2diTPP (diAMC_8) in DMF at 255K under different partial pressure of oxygen. Spectra 1-7 are: < 0.001 (Ar atmosphere), 10.1, 20.3, 30.4, 40.5, 81.1, 91-101.3 kPa, respectively

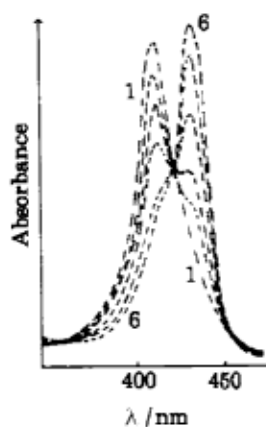
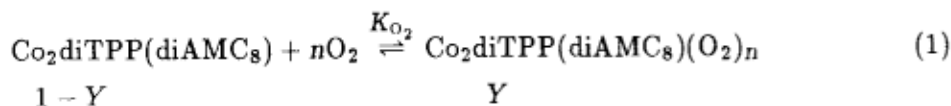


图 2b Co_2diTPP (diAMC_8)/DMF 溶液在 298K 和不同氧分压下的紫外 - 可见光谱 (Soret 带)

Fig.2b UV-VIS spectra (Soret region) of Co_2diTPP (diAMC_8) in DMF at 298K under different partial pressure of oxygen. Spectra 1-6 are: < 0.001, 20.3, 30.4, 60.8, 81.1, 101.3 kPa, respectively

图 3 给出在恒定氧分压 ($p_{\text{O}_2}=20\text{kPa}$) 的条件下, 通过改变反应温度进行可逆吸氧实验的结果. 该双核钴配合物在 CH_2Cl_2 介质中, 室温下在纯氧或空气气氛下也观察到类似的可逆吸氧现象, 其去氧型配合物的吸收光谱 λ_{max} 为 410nm、528nm, 而氧合型配合物的 λ_{max} 为 434nm、548nm.

我们假定可逆吸氧反应按式 (1) 进行, 有



则吸氧反应平衡常数 K_{O_2} 为:

$$K_{\text{O}_2} = \frac{Y}{(1 - Y)(p_{\text{O}_2})^n} = (P_{1/2})^{-n} \quad (2)$$

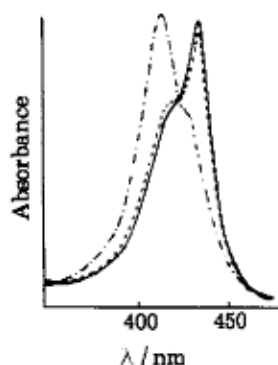


图3 紫外-可见光谱(Soret带)随着温度的往复变化而可逆变化

Fig.3 The reversible changes of UV-VIS spectrum (Soret region) upon the recycling change of temperature. $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Co_2diTPP (diAMC_8) in DMF under 20 kPa of oxygen
 a — at 255K for 20h;
 b --- raising up the temperature of sample a to 298K and retained for 12h;
 c....lowing down the temperature of sample b to 255K and retained for 20h

$p_{1/2}$ 代表吸氧饱和度 $Y=0.5$ 时所需的平衡氧分压. 各个氧分压下的吸氧饱和度 Y 可按式 (3) [1] 计算:

$$Y = \frac{A_T - A}{c(\epsilon_o - \epsilon)} \quad (3)$$

A 为未加 O_2 时, Co_2diTPP (diAMC_8) 配合物溶液在特定波长下的吸光度; A_T 为达到吸氧平衡时, 在特定波长下的总吸光度; c 为未加 O_2 时, Co_2diTPP (diAMC_8) 配合物的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); ϵ 为未氧合的配合物在特定波长下的摩尔消光系数; ϵ_o 为氧合型配合物在特定波长下的摩尔消光系数.

在进行吸氧实验的某些操作过程 (例如, 对溶液进行抽真空处理) 中, 配合物的总浓度可能有变化. 为了免去精确标定配合物浓度的手续, 我们提出了采用双波长吸光度求算 Y 值的公式. 设在波长 λ_1 和 λ_2 之下的总吸光度分别为 A'_T 和 A''_T , 则

$$\frac{A'_T}{A''_T} = \frac{c[\epsilon'(1-Y) + \epsilon'_o Y]}{c[\epsilon''(1-Y) + \epsilon''_o Y]} \quad (4)$$

ϵ', ϵ'' 分别为 λ_1 和 λ_2 下, 未氧合型配合物的摩尔消光系数; $\epsilon'_o, \epsilon''_o$ 分别为 λ_1 和 λ_2 下, 氧合型配合物的摩尔消光系数.

整理 (4) 式后, 得

$$Y = \frac{A''_T \epsilon' - A'_T \epsilon''}{A'_T (\epsilon''_o - \epsilon'') + A''_T (\epsilon' - \epsilon'_o)} \quad (5)$$

对于 Co_2diTPP (diAMC_8) 的 DMF 溶液, 在一个恒定的温度下, 采用一系列不同的 p_{O_2} 进行吸氧实验; 根据平衡时 416nm 和 434nm 下的吸光值, 按 (5) 式分别求算在各个氧分压下的吸氧饱和度 Y 值. 参考有关文献 [7], 取 Y 值在 0.2-0.7 范围内的一组数据, 作 $\log[Y/(1-Y)] \sim \log p_{\text{O}_2}$ 图, 用最小二乘法求得一条直线, 直线的斜率为 Hill 系数 n , 从截距可求出 $p_{1/2}$ 和吸氧平衡常数 K_{O_2} . 图 4 给出 298K 的 $\log[Y/(1-Y)] \sim \log p_{\text{O}_2}$ 图. 在 255-298K 范围内, 测定了不同温度的 6 组数据, 最后求得 $n=2.0 \pm 0.1$, 表明在双核钴卟啉双氧配合物中, $\text{Co}:\text{O}_2=1:1$. 进一步根据不同温度下的 K_{O_2} 数据, 作 $\ln K_{\text{O}_2} \sim 1/T$ 图 (van't Hoff plots), 得到一条最小二乘直线, 见图 5 所示, 直线斜率为 $-\Delta H^\circ/R$, 由此求得吸氧反应过程的摩尔焓变 ΔH° . 应用热力学函数关系式 (6) 和 (7), 便可求算出在标准状

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{O}_2} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

态(氧分压为 101325Pa)下吸氧反应过程的摩尔熵变 ΔS° , 所得到的结果列于表 1. 为了便于比较, 表 1 中还列出 T 型钴取代人血红蛋白 (CoHb) 的吸氧热力学数据. 由表 1 的数据可见, 在不添加其它轴向配体的情况下, Co_2diTPP (diAMC₈) 在 DMF 溶液中吸氧反应的 $p_{1/2}$ 接近于 T 型钴取代人血红蛋白的相应值. 因此, 这类双核钴卟啉可作为血红蛋白的模型化合物.

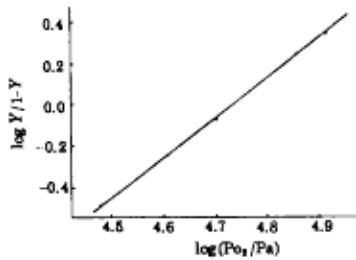


图 4 在 298K 的 $\log[Y/(1-Y)] \sim \log p_{\text{O}_2}$
图

fig.4 $\log[y/(1-y)] \sim \log p_{\text{O}_2}$, at 298K

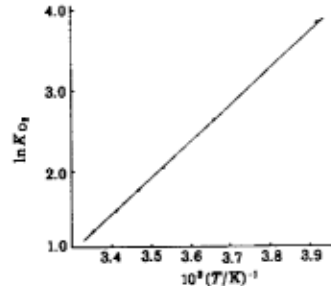


图 5 van't Hoff 图
Fig.5 van't Hoff diagram

表 1 钴(II)卟啉的吸氧热力学数据

Table 1 Thermodynamic values for the binding of dioxygen to cobalt(II) porphyrins

System	Physical state	Co:O ₂	$p_{1/2}(298\text{K})$ kPa	$\Delta G^\circ(298\text{K})$ KJ·mol ⁻¹	ΔH° KJ·mol ⁻¹	ΔS° J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Co ₂ diTPP (diAMC ₈)	in DMF	1:1	42.7	-3.1	-37.1	-114
CoHb (human, T state)	0.1mol·L ⁻¹ Phosphate pH 7.4 2mmol·L ⁻¹ INP ^b 0.05mol·L ⁻¹ Bistris ^c pH 7.4		21.3 ^[6,8]			

a Standard state 101325 Pa O₂

b IHP: inositol hexaphosphate

c Bistris: bis(2-hydroxyethyl) aminotris (hydroxymethyl)-methane

表 2 钴卟啉双氧配合物的 ESR 参数值

Table 2 ESR parameters of cobalt-porphyrin-dioxygen complexes

System	Physical state	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\frac{A_{\parallel}^{\text{Co}}}{G}$	$\frac{A_{\perp}^{\text{Co}}}{G}$
Co ₂ diTPP (diAMC ₈)+O ₂	in DMF, 133K	2.046	2.000	22	15
CoT(<i>p</i> -MeO)PP(Py)+O ₂	in toluene, 77K	2.077	2.002	17.1	11.4 ^[2,9]

2.2 ESR 参数和钴与双氧的结合方式

双核钴卟啉双氧配合物 DMF 溶液在 133K 的 ESR 参数见表 2. 根据文献报导^[2], 未氧合的五配位低自旋 (d^7) 卟啉钴(II)配合物的 ESR 参数为 $g_{\perp} > g_{\parallel}$, $g_{\perp} \sim 2.3$, $g_{\parallel} \sim 2.03$, $A_{\parallel}^{\text{Co}} \sim 80$ G, A_{\perp}^{Co} 约为 10 ~ 35 G; 这类配合物与双氧结合形成可逆的双氧配合物

(Co:O₂=1:1) 后, 其 $g_{\perp} < g_{\parallel}$, $g_{\perp} \sim 2$, A_{\parallel}^{Co} 下降至 20 G 左右, 说明未配对电子的自旋密度主要分布在双氧上, 钴与双氧的结合方式可用 Co-O₂⁻ 表示; 由表 2 可见, 本文报导的 ESR 参数 $g_{\perp} < g_{\parallel}$, $g_{\perp}=2.000$, $g_{\parallel}=2.046$, $A_{\parallel}^{Co}=22$ G, 属于可逆 Co-O₂⁻ 双氧配合物类型。

关于这类双核钴双环卟啉配合物的吸氧热力学和吸氧动力学的系统研究, 以及两个卟啉的周边取代基的结构、连接链的长度、轴向配位基团的性质等结构因素对其吸氧性能的影响, 将陆续报导。

参 考 文 献

- 1 Niederhoffer E C, Timmons J H, Martell A E. *Chem. Rev.*, **1984**, **84**:137
- 2 Jones R D, Summerville D A, Basolo F. *Chem. Rev.*, **1979**, **79**: 139
- 3 Chang C K, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1977**, 800
- 4 Mest Y L, L'Her M, Courtot-Coupez J, et al. *J. C. S. Chem. Commun.*, **1983**, 1286
- 5 黄素秋, 刘 军, 汪玉廷, 姜照慈. 高等学校化学学报, **1991**, **12**: 153
- 6 Collman J P, Brauman J I, Doxsee K M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**: 2761
- 7 Carter M J, Rillema D P, Basolo F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, **96**: 392
- 8 Imai K, Yonetani T, Ikeda-Saito M. *J. Mol. Biol.*, **1977**, **109**: 83
- 9 Walker F A, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, **92**: 4235

Thermodynamics of Oxygen Binding to Dicobalt Diporphyrin in *N,N*-Dimethylformamide

Zhou Xiaohai Zhang Shaohui Huang Suqiu Qu Songsheng
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract This paper reports the thermodynamics of reversible oxygen binding to a dicobalt di(meso-tetraphenylporphyrin) linked by a diamido- aliphatic chain in *N,N*-dimethylformamide solution. Thermodynamic values(standard state 101325 Pa O₂): ΔG° (298K)=-3.1kJ·mol⁻¹, ΔH° (298K)=-37.1kJ·mol⁻¹, ΔS° (298K)=-114 J·mol⁻¹K⁻¹, Co:O₂=1:1. The ESR parameters of the dioxygen complex in DMF at 133K are as follows: $g_{\perp}=2.000$, $g_{\parallel}=2.046$, $A_{\perp}^{Co}=15$ G, $A_{\parallel}^{Co}=22$ G, The pressure of dioxygen necessary for half-oxygenation of the system ($p_{1/2}=42.7$ kPa at 288K) is comparable with that for cobalt substituted human hemoglobin at T state.

Keywords: Dicobalt porphyrin, Dioxygen complex, Oxygen up-take thermodynamics, DMF (*N,N*-dimethylformamide)