

配位化学中的直线自由能关系 (XIX)

贤景春* 朱守荣 林华宽 陈荣悌
(南开大学化学系, 天津 300071)

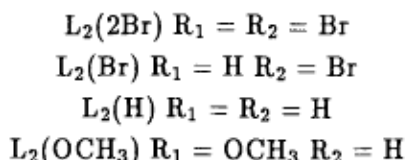
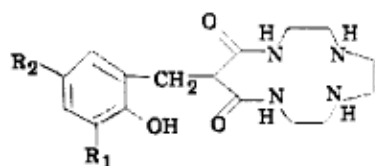
关键词: 配合物稳定性, 线性自由能关系, 二氧四胺大环, 邻菲罗啉

前文^[1]曾报导了侧基二氧四胺大环配体的合成及表征. 与普通配合物相比, 大环多胺配合物具有较高的稳定性及惰性和奇特的空间构型, 其过渡金属配合物具有特殊的性质和用途, 如作酶的模型、氧的载体等. 铜(II)配合物可作超氧歧化酶(SOD)的模型. 超氧离子是人体内的氧代谢产物, 它在体内过量积累会引起多种疾病, 超氧歧化酶对超氧离子起催化歧化作用, 以维持机体的正常运行^[2], 故这种大环多胺 Cu(II)配合物具有重要的生物功能及广阔的应用前景. 本文研究了四种带侧基二氧四胺大环配体-5-取代邻菲罗啉(5-Xphen, L₁)-铜(II)三元配合物的稳定性, 证明了该二氧四胺配体存在着三级质子化, 与铜(II)形成的二元配合物具有较高的稳定性, 为其生物功能的模拟与应用打下了良好的基础.

1 实验

1.1 试剂及仪器

硝酸铜为分析纯试剂, 其水溶液中铜(II)离子的浓度用 EDTA 容量法标定. 邻菲罗啉、5-硝基邻菲罗啉、5-氯邻菲罗啉、5-甲基邻菲罗啉为美国 G Frederik Smith 化学公司试剂. 5-取代邻菲罗啉溶液的配制采用称量法. 侧基二氧四胺大环配体按前文方法合成, 元素分析仪、红外、NMR、MS 测试与结构一致^[1]. 其溶液的配制是采用称量法. 侧基二氧四胺大环配体的结构为



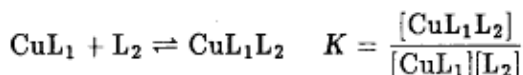
配合物稳定常数用 pH 法测定, 测量仪器为美国产 BeckmanΦ71 型 pH 计 (配有复合电极).

1.2 实验方法

在 pH 滴定中, 三元体系的金属离子、配体 L_1 、 L_2 的摩尔比为 1:1:1, 其浓度均为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 实验温度为 $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 用 KNO_3 维持离子强度 $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 所用配体溶液均为新鲜配制的, 实验在高纯氮气气氛中进行, 数据处理采用 TITFIT 程序用计算机进行线性拟合^[3], 氢离子活度系数 γ_{H^+} 为 0.8318^[4]. 在研究铜 (II)-5-取代邻菲罗啉-大环多胺三元配合物时, 我们认为铜 (II) 与 5-取代邻菲罗啉在该实验条件下所形成的 1:1 二元配合物是不解离的. 因为在 $\text{pH} > 2$ 时, 铜 (II) 与邻菲罗啉就已经完全络合, 只有当 $\text{pH} > 7$ 时, 铜 (II) 与邻菲罗啉的二元配合物才开始出现水解, 文献^[4]的 pH 滴定曲线已经证明了这一点. Sehai^[5]等人的研究也表明, 在 $\text{pH}=7$ 时 Cuphen 的浓度可视为溶液中金属离子的总浓度. 故在 $\text{pH} < 7$ 时, 计算三元配合物的稳定常数, 只考虑物种 CuL_1 、 CuL_1L_2 、 L_2 、 HL_2 、 H_2L_2 、 H_3L_2 .

2 结果与讨论

在 $\text{Cu(II)}:L_1:L_2=1:1:1$ 的条件下, 三元配合物的生成反应为



计算机拟合所得三元配合物的稳定常数列于表 1.

表 1 $\text{Cu(II)}-5\text{-Xphen(bipy)}-12\text{-}(2'\text{-羟基-5-取代苄基})-1, 4, 7, 10\text{-四氮杂环十三烷}$
-11,13-二酮三元配合物的稳定常数

Table 1 Stability constants $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ of the mixed ligand complex compounds of $\text{Cu(II)}-5\text{-Xphen(bipy)}-12\text{-}(2'\text{-hydroxy-3', 5'-disubstituted benzyl})-1, 4, 7, 10\text{-tetraazacyclotridecane-11, 13-dione ternary systems complexes}$

	L_2	$L_2(2\text{Br})$	$L_2(\text{Br})$	$L_2(\text{H})$	$L_2(\text{OCH}_3)$
	$\log \beta_{\text{HL}_2}$	9.38	9.78	10.01	10.26
	$\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$	16.70	18.59	19.07	19.30
	$\log \beta_{\text{H}_3\text{L}_2}$	22.20	22.26	22.73	22.88
L_1	$\log \beta_{\text{HL}_1}$				
$\text{CH}_3\text{-phen}$	5.028	8.08	9.93	10.24	10.48
phen	4.748	8.14	9.97	10.30	10.56
Cl-phen	4.125	8.24	10.05	10.42	10.66
$\text{NO}_2\text{-phen}$	3.437	8.34	10.12	10.51	10.76
Bipy	4.314	8.08	9.67	9.87	10.01

其中 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 为三元配合物的平衡常数, $\log \beta_{\text{HL}_1}$ 为第一配体 L_1 的质子化常数, β_{HL_2} 、 $\beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 、 $\beta_{\text{H}_3\text{L}_2}$ 分别为第二配体 L_2 的一级、二级、三级质子化积累常数. 由表 1 中数据可看出, 大环配体有三级质子化, 质子化能力与苄基所引入的取代基有关. $L_1(\text{H})$ 是邻位、对位没有取代基, 当在邻位上引入 $-\text{OCH}_3$ 基团后, 由于 $-\text{OCH}_3$ 为给电子基团,

使苯环上的电子密度增强,从而增加了配体与质子、及金属离子的配位能力,使配合物的稳定性增强.当在对位、邻位上引入 -Br 基团时,由于 -Br 的吸电子效应,造成苯环上电子云密度降低,减弱了配体与质子、金属离子的配位能力,其稳定性减小.以 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 对 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 作图得图 1,以 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 对 $\log \beta_{\text{HL}_1}$ 作图得图 2.

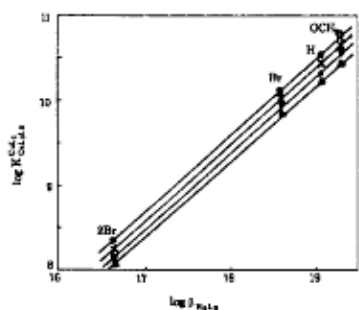


图 1 三元配合物稳定常数 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 对第二配体的二级积累常数 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 作图

Fig.1 Plot of stability constants

$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ vs $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$

● CH₃-phen; × phen; ■ Cl-phen;

▲ NO₂-phen

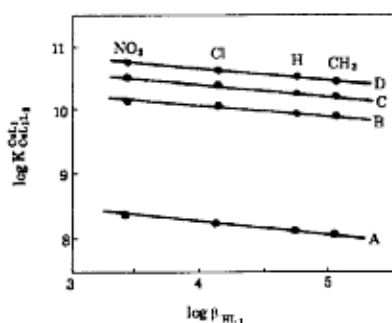


图 2 三元配合物稳定常数 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 对第一配体质子化常数 $\log \beta_{\text{HL}_1}$ 作图

Fig.2 Plot of stability constants

$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ vs $\log \beta_{\text{HL}_1}$

A) L₂(2Br); B) L₂(Br); C) L₂(H);

D) L₂(OCH₃)

从以上两图可看出,该体系三元配合物的稳定常数与第一配体 L₁、第二配体 L₂ 的酸碱强度之间均存在着良好的直线自由能关系,用线性回归可得如下关系式:

三元体系	回归方程	相关系数
Cu(II)-L ₁ -L ₂ (2Br)	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 8.89 - 0.161 \log \beta_{\text{HL}_1}$	$r = -0.998$
Cu(II)-L ₁ -L ₂ (Br)	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 10.53 - 0.119 \log \beta_{\text{HL}_1}$	$r = -0.998$
Cu(II)-L ₁ -L ₂ (H)	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 11.10 - 0.170 \log \beta_{\text{HL}_1}$	$r = -0.994$
Cu(II)-L ₁ -L ₂ (OCH ₃)	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 11.35 - 0.170 \log \beta_{\text{HL}_1}$	$r = -0.992$
Cu(II)-L ₁ (CH ₃)-L ₂	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 7.97 + 1.08 \log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$	$r = 0.998$
Cu(II)-L ₁ (H)-L ₂	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 7.93 + 1.08 \log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$	$r = 0.999$
Cu(II)-L ₁ (Cl)-L ₂	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 7.84 + 1.07 \log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$	$r = 0.999$
Cu(II)-L ₁ (NO ₃)-L ₂	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 7.71 + 1.08 \log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$	$r = 0.999$
Cu(II)-L ₁ (Bipy)-L ₂	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 6.09 + 1.31 \log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$	$r = 0.995$

三元配合物的稳定常数对第二配体的 $\log \beta_{\text{HL}_2}$ 回归,其相关系数 $r = 0.92 - 0.96$. 对 $\log \beta_{\text{H}_3\text{L}_2}$ 回归的相关系数在 $0.74 - 0.79$ 之间. 这是因为第一、第二级质子化常数较大,对三元配合物稳定性的影响也大. 第三级质子化常数较小,对三元配合物稳定性的影响很小,在所测 pH 范围内 (4-11) 的误差也较第一、第二级质子化常数大. 故三元配合物的稳定性与 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 之间的线性关系最好,而与 $\log \beta_{\text{H}_3\text{L}_2}$ 之间的线性关系最差. 上述关系说明,当第一配体 L₁ 相同时随着第二配体 L₂ 质子化常数的增加, $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 值也增大 (图 1 斜率为正),即这种大环多胺配体对三元配合物稳定性的影响与普通配体相同. 但第一配体对

三元配合物稳定性的影响与普通配体不同, 出现反常现象, 即随着第一配体质子化常数的增加, $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 值减小 (图 2 斜率为负). 这是因为第一配体邻菲罗啉不仅能以充满的轨道与金属的空轨道重叠成键, 而且它的空轨道又能与充满的金属 d 轨道成键, 接受来自金属的电子 [6], 从而在 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 L_1 之间形成了 $d-p$ 反馈 π 键, 且 $d-p$ 反馈 π 键的强弱取决于 5- 取代邻菲罗啉的取代基的诱导效应, 诱导效应越强, 第一配体 L_1 取代基的吸电子能力越强, 其接受铜 (II) d 电子的能力越强, 同时诱导效应的增强减弱了 $\text{Cu}(\text{II})$ 上电子云与第二配体配位氧原子上孤对电子间的斥力, 这样便有利于第二配体 L_2 的酚羟基与铜 (II) 配位, 使三元配合物的稳定性增强. 因此对于存在 $d-p$ 反馈 π 键的邻菲罗啉体系, 当第二配体相同时, 第一配体对三元配合物稳定性的影响, 主要取决于 Hammett 取代常数 σ_1 值, σ_1 越大, 三元配合物的稳定性越强. 而第一配体的碱性 $\log \beta_{\text{HL}_1}$ 却随着 σ_1 变大而减小, 故表现出三元配合物的稳定常数 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 值随着 $\log \beta_{\text{HL}_1}$ 增大而减小的现象. CH_3 、 H 、 Cl 、 NO_2 的 Hammett 取代基常数 σ_1 [7] 分别为 -0.05 、 0 、 0.47 、 0.63 , 用线性回归分析得如下关系式:

三元体系	回归方程	相关系数
$\text{Cu}(\text{II})-\text{L}_1-\text{L}_2(2\text{Br})$	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 8.114 + 0.328\sigma_1$	$r = 0.972$
$\text{Cu}(\text{II})-\text{L}_1-\text{L}_2(\text{Br})$	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 9.953 + 0.244\sigma_1$	$r = 0.979$
$\text{Cu}(\text{II})-\text{L}_1-\text{L}_2(\text{H})$	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 10.275 + 0.351\sigma_1$	$r = 0.983$
$\text{Cu}(\text{II})-\text{L}_1-\text{L}_2(\text{OCH}_3)$	$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1} = 10.542 + 0.346\sigma_1$	$r = 0.965$

以 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 对 Hammett 取代基常数 σ_1 作图可得图 3.

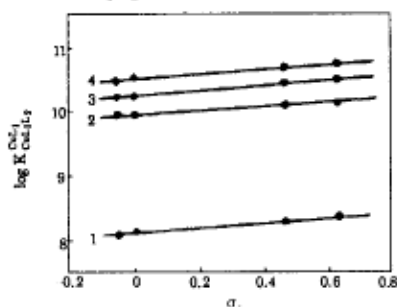


图 3 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Xphen}(\text{L}_1)-\text{L}_2$ 体系三元配合物稳定常数 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 对第一配体 L_1 的 Hammett 取代基常数 σ_1 作图

Fig.3 Plot of stability constants $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ of $\text{Cu}(\text{II})-\text{Xphen}(\text{L}_1)-\text{L}_2$ system vs Hammett parameters σ_1 of L_1

- 1) $\text{L}_2(2\text{Br})$; 2) $\text{L}_2(\text{Br})$; 3) $\text{L}_2(\text{H})$;
- 4) $\text{L}_2(\text{OCH}_3)$

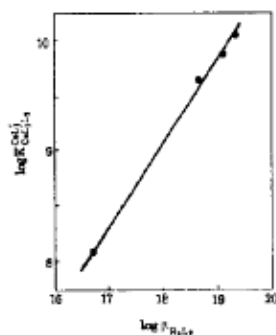


图 4 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Bipy}(\text{L}'_1)-\text{L}_2$ 体系三元配合物的稳定常数 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}'_1}$ 对配体 L_2 的二级积累常数 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 作图

Fig.4 Plot of stability constants $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}'_1}$ of $\text{Cu}(\text{II})-\text{bipy}(\text{L}'_1)-\text{L}_2$ system vs $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$

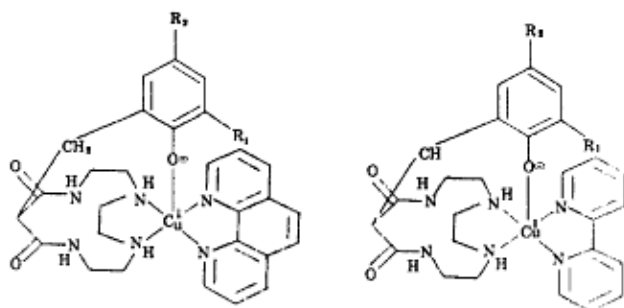
由图 3 看出, 三元配合物的稳定常数 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}_1}$ 与 σ_1 也存在着良好的线性关系. 本实验还研究了 $\text{Cu}(\text{II})-\text{bipy}-\text{L}_2$ 的三元体系, 该体系三元配合物的稳定常数与大环配体的

质子化常数有关, 即 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}'_1}$ 随着 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 的增加而增大. 用线性回归分析可得一线性方程:

$$\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}'_1} = 6.092 + 1.31 \log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2} \quad r = 0.995$$

以 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}'_1}$ 对 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 作图可得图 4.

由图 4 和 r 值看出 $\log K_{\text{CuL}_1\text{L}_2}^{\text{CuL}'_1}$ 与 $\log \beta_{\text{H}_2\text{L}_2}$ 表现出良好的直线自由能关系. 由表 1 数据还可知, 当第二配体 L_2 相同时, 以 bipy 为第一配体的三元配合物的稳定性均小于 phen 为第一配体的三元配合物的稳定性, 这是因为 bipy 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 之间也能形成 $d-p$ 反馈 π 键, 但该 π 键要弱于 phen- $\text{Cu}(\text{II})$ 之间的 $d-p$ 反馈 π 键^[8], 使其接受 $\text{Cu}(\text{II})$ d 电子的反馈能力减弱, 所以就降低了 $\text{Cu}(\text{II})$ 与大环配体酚羟基的配位能力, 使三元配合物的稳定常数减小. 从计算结果看, 三元体系中只能生成 $[\text{CuL}_1\text{L}_2]$ 物种, 并且只有用 $\log \beta_{110}$ 的模型来模拟, 实验误差最小. 二氧四胺大环不仅能以四齿配体与金属环内配位, 也能以二齿形式环外配位^[9], 故 $\text{Cu}(\text{II})$ -Xphen- L_2 、 $\text{Cu}(\text{II})$ -Bipy- L_2 两个三元体系形成的配合物具有以下结构:



由这种结构也可以看出, 对于第一配体与 $\text{Cu}(\text{II})$ 存在 $d-p$ 反馈 π 键, 所以 phen(Bipy) 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位能力较强, 说明该配合物很稳定. 从另一方面看, 新型大环多胺配体除了两个胺基与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位外, 苯环上的酚羟基也参与了配位, 这样就大大地增加了该三元配合物的稳定性, 因此大环多胺配体的酚羟基参加配位就更另有新意, 它与 $\text{Cu}(\text{II})$ 生成的三元配合物是相当稳定的, 与那些低分子量配体如氨基酸、水杨酸、肽等的铜(II)配合物相比有较强的稳定性, 可望是模拟生物界功能、超氧歧化酶的较理想的模型.

参 考 文 献

- 1 Zhu Shourong, Xian Jingchun, Liu Huakuan, et al. *J. Chinese Chem. Lett.*, 1993, 4:669
- 2 罗勤慧, 沈孟长, 彭庆芸. *化学学报*, 1990, 48: 1164
- 3 吴益和, 蔡惠芝, 徐鸿祥. *计算机与应用化学*, 1989, 6(2): 138
- 4 陈荣梯, 林华宽, 朱俊英. *无机化学学报*, 1990, 6(2): 171
- 5 Sahai R, Jushwaha S. *Indian J. Chem.*, 1981, 20(A): 817
- 6 高忆慈, 霍富贵. *中国化学会第四届无机化学讨论会论文摘要集*, B-4-026
- 7 Jr. Taft R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79: 1045
- 8 刘树祥, 林华宽, 陈荣梯. *物理化学学报*, 1990, 6: 495
- 9 Kimura E, Korenari S, Shionoya M, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988: 1166

Linear Free Energy Relationships of Complexes(XIX)

Studies on the Stability of Copper(II)-5-Substituted Phenanthroline-12-(2'-Hydroxy-5-Substituted Benzy1)-1, 4, 7, 10-Tetraazacyclotridecane-11, 13-Dione Ternary Complexes

Xian Jingchun Zhu Shourong Lin Huakuan Chen Yunti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The stability constants of 5-substituted phenanthroline-12-(2'-hydroxy-5-substituted benzy1)-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane-11,13-dione and copper(II) ternary mixed ligand complex compounds were determined by pH method at 25.0 ± 0.1 °C in the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KNO}_3$. The form of coordination macrocyclopolyamine ligand-copper(II)-5-substituted phenanthroline in aqueous solution were studied. The formation of $d-\pi$ back bonding between copper(II) and nitrogen heteronuclear aromatic base has been proved. The tendency of stability of the ternary complexes have been explained by electron effects and $d-\pi$ back bonding.

Keywords: Stability of complexes, Macrocyclic dioxotetraamine, 5-Substituted phenanthroline, Linear free energy relationships