

卟啉钴配合物与含氮有机碱的 加合反应研究

李铁生

(郑州工业大学化工系, 450002)

吴养洁

(郑州大学化学系, 450052)

孙雨安

(郑州轻工业学院化工系, 450002)

程玉凤

(河南省化工厅, 450003)

摘 要 金属卟啉能与有机碱咪唑、吡啶等配合^[1], 而单纯的卟啉却无此性质, 这是由于过渡金属卟啉具有平面结构和轴向不饱和性, 容易与有机碱形成加合物, 增强了配体活性, 提供了有利于反应的空间条件和结构条件。本文研究了一系列卟啉钴配合物与咪唑、吡啶的加合反应与紫外可见光谱的变化规律, 求得了加合分子数与平衡常数。

关键词 金属卟啉; 加合反应; 轴向效应

中图分类号 O627.8

0 引言

金属卟啉的轴向加合效应是金属卟啉的一个重要性质。自然界金属卟啉的生物功能与轴向效应密切相关, 近年来人们对血红蛋白和肌红蛋白的研究取得一定成果, Hoffman 等^[2]用 Co^{2+} 取代血红蛋白和肌红蛋白的铁(II) 生成钴蛋白。Jones^[3]发现只有钴卟啉能够可逆载氧, 因此对研究卟啉配合物的加合反应有着重要意义。

1 基本原理

所用金属卟啉(MP) 浓度为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ (M), 在此范围内遵从 L-B 定律, 此时可用吸光值 A 表示其浓度。



$$K_n = \frac{[\text{CoPB}_n]}{[\text{CoP}][\text{B}]^n}$$

$$\text{Log} \frac{A - A_0}{A_\infty - A} = n \text{Log} [\text{B}] + \text{Log} K_n$$

式中 A_0 和 A_∞ 分别表示无配体 B 时和 MP 与 B 完全生成加合物时体系的吸光值, A 是配体浓度下体系的吸光值, 以 $\text{Log} [(A - A_0) / (A_\infty - A)]$ 对 $\text{Log} [\text{B}]$ 作图可以求得加合分子数 n 和加合平衡常数 K_n 。

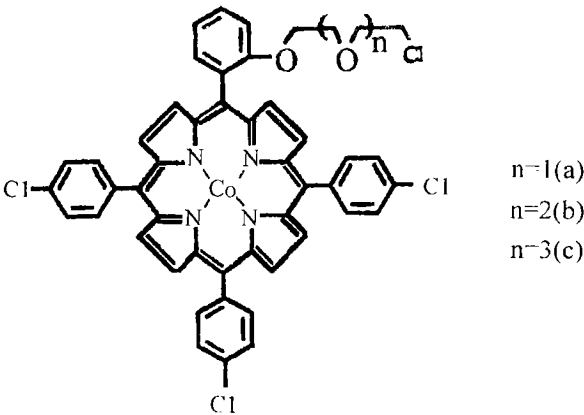
收稿日期: 1997-04-10

第一作者: 男 1963 年 3 月生 硕士学位 讲师

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Shimadzu UV-2100 型紫外分光光度计。氯仿、咪唑为分析纯,吡啶经 KOH 干燥后重蒸。所研究卟啉钴配合物的结构如下^[4]



2.2 实验方法

在 12℃、于一定浓度的 MP 的氯仿溶液中分别定量地加入有机碱,测定其可见光谱,并在一定波长下记录其吸光值的变化用于平衡常数计算。

3 结果与讨论

3.1 紫外可见吸收光谱

图 1-6 分别是卟啉钴配合物(a,b,c)与咪唑和吡啶加合时的紫外可见吸收光谱。从图中可以看出:咪唑与卟啉钴系列配合时,随着咪唑浓度的增加,吸收峰的位置发生红移,在 539nm 处出现一个等吸光点,以此为界,短波处的吸光值随着咪唑浓度的增加,而吸光值减少;长波处的吸光值随着咪唑的浓度增加而增加,甚至超出无咪唑加合时卟啉钴的最大吸收峰值。当与吡啶加合时,随着吡啶浓度增加在 514nm 和 543nm 处出现了两个等吸光点,且在 514nm 至 543nm 范围内吸光值随着吡啶浓度的增加而减少,此范围以外的吸光值则是随着吡啶浓度的增加而增加,且吸收峰的位置发生红移,但总的吸光度的变化减少。这种紫外可见光谱发生的变化,表明有机碱与卟啉钴在轴向位置发生了加合作用。

3.2 加合分子数及加合平衡常数的测定

金属卟啉与有机碱加合,由原来的四方平面结构变成五配位或六配位的四方锥或八方锥轴向配合物,也就是可分步生成 1:1 或 1:2 两种加合物^[6]。本文在低浓度下测定了钴配合物与咪唑、吡啶的加合反应,在不同浓度咪唑和不同浓度吡啶的条件下,Log[(A-A₀)/(A_∞-A)]和 Log[B]的数据列于表 1、表 2。以 Log[(A-A₀)/(A_∞-A)]对 Log[B]作图均呈直线关系,相关系数为 0.99(图 7~12)。加合分子数和加合平衡常数列于表 3。从测定的

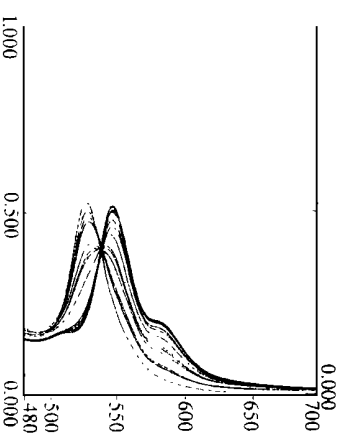


图 1 a 与咪唑加合紫外谱

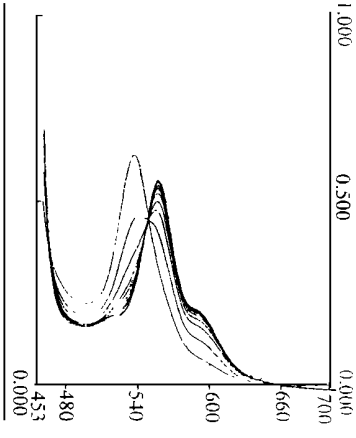


图 2 b 与咪唑加合紫外谱

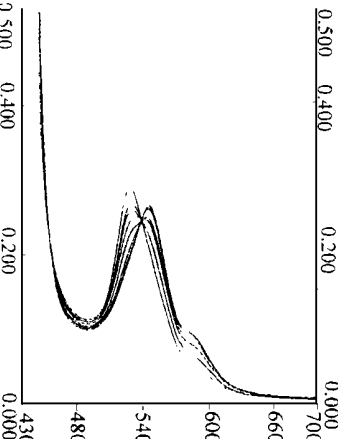


图 3 c 与咪唑加合紫外谱

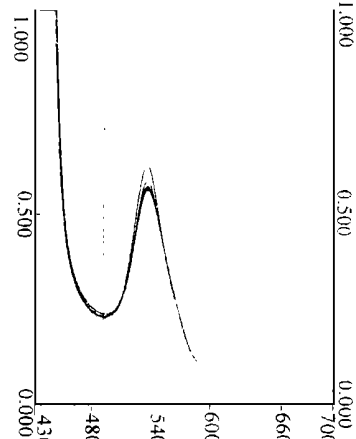


图 4 a 与吡啶加合紫外谱

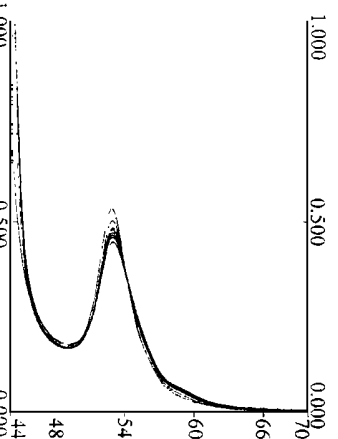


图 5 b 与吡啶加合紫外谱

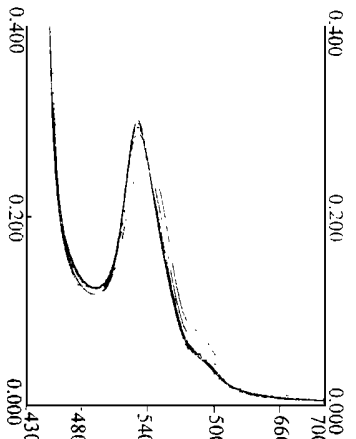


图 6 c 与吡啶加合紫外谱

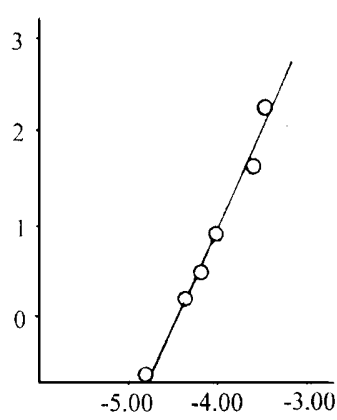


图 7 a+咪唑($\lambda=528$)

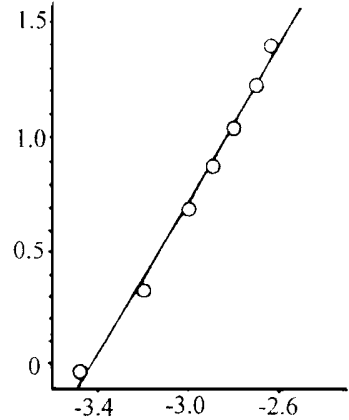


图 8 b+咪唑($\lambda=570$)

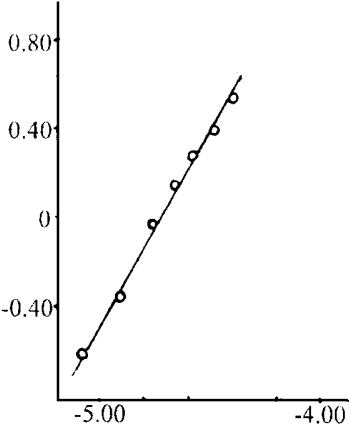


图 9 c+咪唑($\lambda=540$)

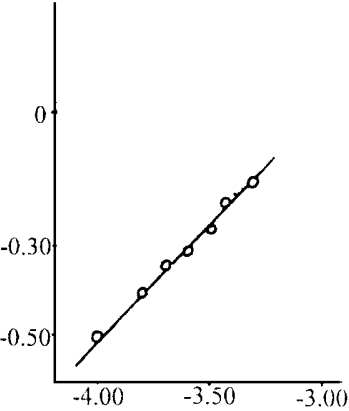


图 10 a+咪唑($\lambda=530$)

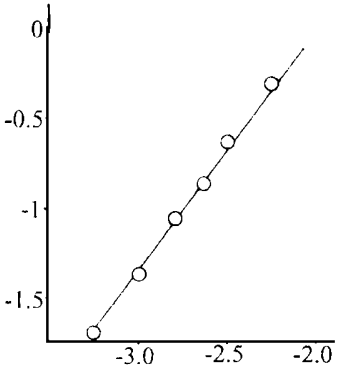


图 11 b+咪唑($\lambda=530$)

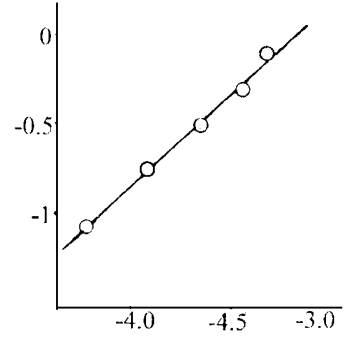


图 12 c+咪唑($\lambda=490$)

果可见(表 3),由于咪唑、吡啶的浓度较低,主要生成 1:2 和 1:1 的加合物;对于咪唑和吡啶而言,加合平衡常数很大,但是其碱性较弱,这是由于吡啶、咪唑这类杂环有机碱具有 π^* 反键轨道,可以通过反馈键来分散中心离子的电荷,所以有利于加合。卟啉钴配合物与咪唑加合的平衡常数大于吡啶与钴配合物的平衡常数,是由于咪唑的碱性($pK_a=6.95$) 大于吡啶的碱性($pK_a=5.53$)^[6]。

表 1 卟啉钴配合物与咪唑反应平衡时的 $\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$ 与 $\text{Log}[B]$ 值(12℃,氯仿)

No Complex		1	2	3	4	5	6	7
I	$\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$	-0.741	0.173	0.473	0.949	1.60	2.304	
	$\text{Log}[B]$	-4.78	-4.38	-4.23	-4.08	-3.60	-3.48	
II	$\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$	-0.170	0.331	0.702	0.993	1.156	1.329	1.552
	$\text{Log}[B]$	-3.481	-3.18	-3.00	-2.87	-2.70	-2.65	-2.60
III	$\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$	-0.367	-0.614	-0.02	0.15	0.27	0.40	0.55
	$\text{Log}[B]$	-5.08	-4.91	-4.78	-4.68	-4.60	-4.50	-4.42

表 2 卟啉钴配合物与咪唑反应的 $\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$ 与 $\text{Log}[B]$ 值(12℃,氯仿)

No Complex		1	2	3	4	5	6	7
I	$\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$	-0.50	-0.41	-0.37	-0.31	-0.26	-0.20	-0.16
	$\text{Log}[B]$	-4.00	-3.80	-3.70	-3.60	-3.50	-3.43	-3.34
II	$\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$	-1.70	-1.27	-1.01	-0.88	-0.60	-0.31	
	$\text{Log}[B]$	-3.30	-3.01	-2.80	-2.60	-2.46	-2.25	
III	$\text{Log} \frac{A-A_0}{A_\infty-A}$	-1.06	-0.76	-0.50	-0.27	-0.14		
	$\text{Log}[B]$	-4.30	-3.96	-3.71	-3.47	-3.36		

表 3 加合分子数和平衡常数(12℃、氯仿溶液)

有 机 碱	咪 唑			吡 啶		
配合物	a	b	c	a	b	c
n	2. 02	2. 10	1. 95	1. 16	1. 10	1. 03
LogK	9. 1	7. 4	9. 00	3. 25	2. 5	3. 25

4 结 论

用分光光度法研究了三种卟啉钴配合物(a, b, c) 与含氮有机碱咪唑、吡啶的加合作用以及电子吸收光谱的变化规律。以 $\text{Log}[(A - A_0)/(A_\infty - A)]$ 对 $\text{Log}[B]$ 作图求得了加合比及加合平衡常数。卟啉钴配合物与咪唑、吡啶加合比分别为 1 : 2 和 1 : 1; 加合平衡常数 LogK 范围分别是 7. 40—9. 10 和 2. 5—3. 30。

参 考 文 献

1 J. R. Miller , and G. D. Dorough , J. Am Chem . Soc , 74, 3977(1952)
2 B. M. Hoffman, et al , Proc , Natl . Acad , Sci. USA . , 67, 637(1970)
3 J. P. Collman , et al , J. Am. Chem , Soc. , 100, 2761(1978)
4 李铁生· 郑州大学化学系硕士研究生毕业论文. 93
5 高福, 蒲宝珊· 第四届王冠化合物学术讨论会论文集 E01. 275(1986)
6 曹锡章, 修正坤· 化学学报. 43. 1043(1985)

Studies on the Adduct Reactions of Cobalt(II)
Porphyrins with Nitrogenous Bases

Li Tiesheng
(Zhengzhou University of Technology)
Sun Yu'an
(Zhengzhou Light Industrial institute, 450002)

Wu YangJie
(Zhengzhou University , 450052)
Cheng Yufeng
(Henan Chemical Industrial Bureau, 450003)

Abstract In the paper , the adduct reactions of co(II) porphyrins with nitrogenous bases were researched by visible spectral techniques · when the reaction reached equilibrium , UV — spectrum was determined and the adduct constants were calculated ·
Experiment results demonstrate that complexes (a, b, c) react with imidazole , pyri-
dine to form 1 : 2 and 1 : 1 adduct in chloroform , respectively , the equilibrium constants
range from 7. 40—9. 10 and 2. 50—3. 30 .
Keywords metalloporphyrin ; adduct reaction ; axial effect