

文章编号: 0529-6579 (2000) 05-0131-02

一种非常稳定的二十四元大环—铜配合物的合成及表征

陈 实¹, 鲁统部¹, 李炎武¹, 李晓燕², 计亮年¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 中山大学测试中心)

关键词: pH 滴定; 大环—铜配合物; 稳定常数; 物种分布

中图分类号: O614.12 文献标识码: A

采用大环多胺类化合物作配体模拟金属酶活性中心结构的研究引起人们特别的兴趣, 此类配体对金属离子具有较强的配位稳定性和较高的选择性, 具有生理 pH 值下不分解等优点, 是一类具有较好应用前景的金属酶模型化合物^[1]. 本文报道了一个双核铜大环配合物的合成, 并用 pH 滴定法对大环配体在水溶液中与铜离子的络合行为进行了研究, 发现此配合物的稳定常数很大, 是已报道的双核铜配合物中最高.

1 实验部分

1.1 配合物合成 将 0.05 mmol 配体 L (合成参照文献 [2], 其结构式见图 1) 溶于 2 mL 无水乙醇, 搅拌下加入 2 mL 含有 0.1 mmol CuCl₂·2H₂O 的无水乙醇溶液. 室温下搅拌 2 h, 将所得的蓝绿色沉淀过滤, 少量无水乙醇洗涤后真空干燥. 元素分析(C₃₂H₃₈N₆O₂Cu₂Cl₂·2H₂O, 括号里为理论值, w/%): C 49.53(49.87); H 4.96(5.19); N 10.72(10.91). 红外光谱(KBr 压片, ν/cm⁻¹): 3 402(s), 3 219(m), 3 121(m), 2 917(m), 2 868(w), 1 714(w), 1 609(s), 1 475(s), 1 426(s), 1 300(w), 1 208(s), 1 159(m), 1 096(m), 1 039(s), 941(w), 871(m), 793(m).

1.2 稳定常数的测定 所有的测定在氮气保护的恒温(25±0.1℃)反应池内, 离子强度 μ=0.10 mol/L KCl 的条件下进行. 实验结果经 BEST 计算程序^[3]处理, 计算结果列于表 1. 为了便于比较, 将 Zn²⁺ 与 L 在水溶液中的配位稳定常数也列于表 1 中. 溶液中各物种的分布曲线由 SPE 程序^[3]根据稳定常数数据计算得到, 并由 SPEPLOT 作图程序^[3]画出, 结果示于图 2.

2 结果与讨论

从表 1 中的数据可以看出, 几乎所有铜配合物的稳定常数均比相应的锌配合物大. 特别指出的是, 2Cu²⁺+L²⁻⇌Cu₂L²⁺ 反应的稳定常数 lg K=44.19, 与反应 2Zn²⁺+L²⁻⇌Zn₂L²⁺ 的稳定常数 lg K=29.34 相比, 要高出约 15 个数量级. 据我们所知, 该稳定常数是所有已报道的双核铜配合物中最高.

表 1 Cu-L 和 Zn-L 体系在水溶液中的配位稳定常数(25℃, μ=0.100 mol/L KCl)

Tab 1 Stability constants of Cu(II)-L and Zn(II)-L systems at 25℃ and μ=0.100 mol/L KCl

平衡常数表达式	lg K	平衡常数表达式	lg K
[CuL]/[Cu][L]	23.61	[ZnL]/[Zn][L]	18.44
[CuLH]/[CuL][H]	10.25	[ZnLH]/[ZnL][H]	10.27
[CuLH ₂]/[CuLH][H]	9.47	[ZnLH ₂]/[ZnLH][H]	9.34
[CuLH ₃]/[CuLH ₂][H]	5.88	[ZnLH ₃]/[ZnLH ₂][H]	3.21
[Cu ₂ L]/[CuL][Cu]	20.58	[Zn ₂ L]/[ZnL][Zn]	10.90
[Cu ₂ L]/[Cu ₂ L(OH)][H]	11.75	[Zn ₂ L]/[Zn ₂ L(OH)][H]	8.43

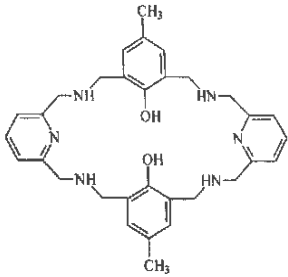


图 1 配体 L 的结构式
Fig.1 The structure of L

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (970167)
收稿日期: 2000-07-20; 作者简介: 陈实 (1975~), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 鲁统部.
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从图 2 中可以看出, $[\text{Cu}]/[\text{L}] = 2/1$ 体系中存在的物种比较简单. 由于双核铜配合物 Cu_2L^{2+} 的特殊稳定性, 在 $\text{pH} = 3.5 \sim 10$ 如此宽的范围内, 溶液中存在的主要物种只有 Cu_2L^{2+} 一种. 而 $[\text{Cu}]/[\text{L}] = 1/1$ 体系中, 也有部分铜离子与配体生成双核铜配合物. 本文合成的大环配体之所以对双核铜有特殊的配位稳定性, 与其结构的特殊性有关. 该大环配体含有 2 个苯酚环和 2 个吡啶环, 具有较强的平面刚性结构 (见文献 [2] 配体的晶体结构图), 更易与二价铜离子形成比较稳定的平面正方形结构, 从而使配合物的稳定性大大增强. 本文合成的大环配体预期在模拟铜蛋白的结构和功能方面会显示出某些特殊的性质. 有关研究工作正在进行之中.

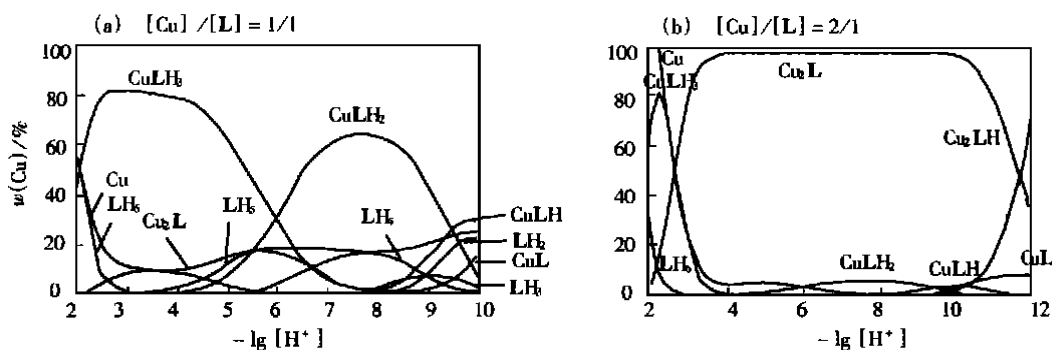


图 2 不同 pH 值下 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 L 在水溶液中的物种分布

Fig.2 Species distribution for Cu-L system as a function of pH

参考文献:

- [1] PIERRE J L, CHAUTEMPS P, REFAIF S, et al. Imidazolate-bridged dicopper(II) and copper-zinc complexes of a macrobicyclic ligand(cryptand). A possible model for the chemistry of Cu-Zn superoxide dismutase[J]. J Am Chem Soc. 1995, 117: 1965 ~ 1973.
- [2] WANG Z, REIBENSPIES J, MARTELL A E. Design, synthesis, and X-ray structural characterization of new dinucleatin macrocyclic ligands and a novel phenolate-bridged dylanthanum(III) complex[J]. Inorg Chem. 1997, 36: 629.
- [3] MARTELL A E, MOTEKAITIS R J. The determination and use of stability constants[M]. New York: VCH Publishers, 1992.

Unusual High Stability of Dinuclear Copper (II) Complexes with a Dinucleating-24-Macrocyclic Ligand

CHEN Shi^{*}, LU Tong-bu, LI Yan-wu, LI Xiao-yan, JI Liang-nian

Abstract: The macrocyclic dinuclear copper (II) complex $\text{Cu}_2\text{LCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared in anhydrous ethanol and characterized by means of element analysis, IR. The stepwise stability constants of the 1:1 and 2:1 ($[\text{Cu}]/[\text{L}]$) complexes were determined by potentiometric titration in KCl supporting electrolyte (0.100 mol/L) at 25 °C. The results indicate that L shows unusual high stability to dinuclear copper (II) ions.

Keywords: potentiometric titration; macrocyclic copper (II) complexes; stability constant; species distribution

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China