

维生素K的电荷转移性质研究*

英柏宁 洪丽萍
(中山大学化学系)

摘要 本文报导用分光光度法测定了维生素K₁, K₃及其母体化合物1,4-萘醌分别与N-取代苯胺生成的电荷转移络合物的光谱和热力学参数(K, ΔH , ΔS , ΔG)。计算了维生素K₁和K₃的电子亲合能。结果表明,维生素K与N-取代苯胺作用生成的电荷转移络合物有较小的生成常数,并且由于其萘醌结构上的侧链数目增加而降低。

关键词 维生素K₁, 维生素K₃, 电荷转移络合物, 电子亲合能

维生素K₁是天然存在的维生素K,而维生素K₃是人工合成的维生素K的类似物,具有和天然维生素K相同的生理作用,而且比天然的维生素K₁有更好的生理活性⁽¹⁾。

具有醌式化学结构的化合物,它们在非键的化学作用中可以充当电荷接受体的角色,和多种电荷供给体形成电荷转移络合物(CTC)⁽²⁾。本文以一个天然的维生素K₁(K₁)和一个合成的维生素K₃(K₃)以及其母体化合物1,4-萘醌(NQ)作为电荷受体(A),以正己烷为溶剂,分别和三个电荷给体(D)N,N-二甲基苯胺(DMA),N-甲基苯胺(MA)和二苯胺(DPA)作用,用分光光度法研究生成的CTC的吸收光谱和测定CTC的热力学常数。

1 实验部分

1.1 实验试剂、溶剂和仪器

维生素K₁,德国Merck公司产品,粘稠黄色油状物。经高效液相色谱测定其纯度为93.5%。

维生素K₃,Merck公司产品,经石油醚(60~90℃)重结晶两次。黄色针状晶体,mp,90~91℃。

1,4-萘醌,上海试剂三厂产品,分析纯试剂。乙醚重结晶后再经升华,黄色晶体,mp,125~125.5℃。

N,N-二甲基苯胺和N-甲基苯胺均为广州试剂厂产品,分析纯试剂。经固体氢氧化

本文1991年10月4日收到

• 国家自然科学基金资助项目

钾干燥后减压蒸馏。沸点分别为84℃/15mmHg和81~82℃/14mmHg。

二苯胺, 广州试剂厂产品, 分析纯试剂。石油醚(60~90℃)重结晶两次, mp. 62~62.5℃。

正己烷, 广州试剂厂产品, 分析纯试剂。按常规方法进行提纯。

日本岛津UV-240紫外可见光分光光度计, 带超级恒温槽。

1.2 生成常数K的测定

将电荷受体配成适合浓度的储备溶液, 同时配制浓度为受体浓度25倍以上的电荷给体的储备溶液。吸取相同体积的受体储备液置于数支比色试管中, 再分别加入不同体积的给体储备液, 用溶剂稀释至相同体积(10ml)。摇匀后静置于干燥避光处10小时。然后用相同浓度的受体溶液作参比, 以CTC的最大吸收波长分别测定各不同浓度CTC溶液在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时的吸光强度。

2 结果和讨论

2.1 CTC的吸收光谱

电荷给体DMA, DPA和MA的正己烷溶液在波长300nm以上没有吸收, 但NQ, K_1 和 K_3 本身都带黄色, 在485nm以下波长有吸收, 这个区间恰好是它们与DMA, DPA和MA生成的CTC的吸收光谱的范围(453—415nm), 因而这类CTC的吸收光谱的特征是在受体本身的吸收范围内大大增加其吸收强度。因此, 为了扣除受体本身吸收的干扰以测量CTC的吸收光谱, 我们使用相同浓度的受体溶液作为参比, 测得了各个CTC的最大吸收波长(表1), 表1还同时列出各CTC的电子转移能($h\nu_{CT}$)以及运用比较的方法⁽³⁾, 与文献(4)查到的NQ的电子亲和能($E_A = 1.710\text{eV}$)相比较, 计算出 K_1 和 K_3 的电子亲和能的平均值。从所得的结果表明, 个别算出来的 E_A 值与平均 \bar{E}_A 值之差均在 \bar{E}_A 值的5%以下, 因而用这个方法测得的 E_A 值实质上是一常数。表1的结果还说明, 没有任何取代基的NQ有最大的电子亲和能, 随着取代基的增加, 其电子亲和能会变小, 即 K_1 的 E_A 值较 K_3 的为小, 我们认为这主要是分子的位阻作用带来的影响, 但两者的数值接近。

表1 NQ, K_3 , K_1 分别与DMA, DPA, MA在正己烷中的电荷转移(CT)光谱和NQ, K_3 和 K_1 的电子亲和能

Tab.1 The CT bands of NQ, K_1 , K_3 that reacted with DMA, DPA, MA in n-hexane and the electron affinity of K_1 and K_3

Acceptor Donor	NQ			K_3			K_1		
	DMA	DPA	MA	DMA	DPA	MA	DMA	DPA	MA
$\lambda_{max}(\text{nm})$	449.7	438.0	426.0	435.1	422.3	419.3	433.5	420.3	415.5 (sh)
$h\nu_{CT}(\text{eV})$	2.76	2.83	2.91	2.85	2.94	2.96	2.86	2.95	2.98
$E_A(\text{eV})$		1.71 ⁽⁴⁾		1.62	1.61	1.66	1.61	1.59	1.64
$\bar{E}_A(\text{eV})$		-----			1.63			1.61	
$(E_A - \bar{E}_A)_{max} / \bar{E}_A$		-----			0.018			0.018	

根据Mulliken的理论,CTC的电荷转移能($h\nu_{CT}$)和给体的电离势(I_p)和受体的电子亲和能(E_A)之间有如式(1)的关系⁽⁵⁾:

$$h\nu_{CT} = I_p - E_A - C \quad (1)$$

式中 ν_{CT} 为CTC的电荷转移光谱频率, h 为布朗克常数。对于较弱的CTC而言, 式中的 C 通常为一常数, 可以由式(1)计算出来。于是我们根据由文献(6)查得的DMA, DPA和MA的 I_p 值, 和我们所测得的他们和NQ, K_3 , K_1 作用的 $h\nu_{CT}$ 和 E_A 值而计算的 C 值常数列于表2,

表2 NQ, K_3 , K_1 和DMA, DPA, MA作用生成CTC的 C 值

Tab.2 C values of CTC formed between NQ, K_3 , K_1 and DMA, DPA, MA.

	DMA $I_p = 7.14\text{ev}^*$	DPA $I_p = 7.25\text{ev}^*$	MA $I_p = 7.34\text{ev}^*$	\bar{C}	$\frac{(C - \bar{C})_{\max}}{\bar{C}}$
NQ	-2.67	-2.71	-2.72	-2.70	0.01
K_3	-2.66	-2.69	-2.75	-2.70	0.02
K_1	-2.69	-2.69	-2.77	-2.71	0.02

* 参看文献(6)。

从表2的结果看出,化学结构基本相同的NQ, K_3 和 K_1 有十分相似的 C 值($C \approx 2.70$), 而且从个别的 C 值与平均的 \bar{C} 值之差均在3%以下看到, 它们确实是为常数。用DMA, DPA和MA的 I_p 值对他们和NQ, K_3 , K_1 生成CTC的 $h\nu_{CT}$ 值作图, 可获相关系数 r 大于0.96的直线(图1)。这些结果说明, 本文所测定的CTC吸收光谱以及所计算的 E_A 值和 C 值是很适合式(1)的关系, 也就是说这些数值是合理的。

2.2 CTC的热力学参数

由NQ, K_1 , K_3 和N-取代苯胺在正己烷溶液中生成的CTC是稳定的。应用光学的方法测定CTC热力学参数, 通常是使用Benesi-Hildebrand方法⁽⁷⁾, 这个方法认为, 在稀溶液中, 电荷受体A和电荷给体D互相作用形成的CTC的组份是以1:1为主, A, D和CTC(AD)有如下的化学平衡:



其平衡常数也称之为生成常数为:

$$K = \frac{[AD]}{[A][D]} = \frac{[AD]}{([A]_0 - [AD])([D]_0 - [AD])}$$

式中 $[A]_0$, $[D]_0$ 分别代表A, D的初始浓度, 在实验中令 $[D]_0 \gg [A]_0$, 则

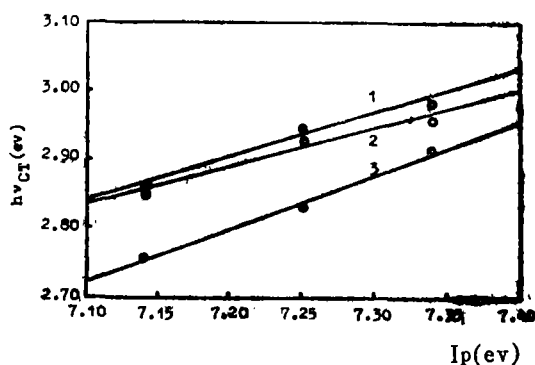


图1 CTC的 $h\nu_{CT}$ 对电荷给体的 I_p 值关系图

Fig.1 The plots of the CTC's $h\nu_{CT}$ vs I_p values of the donors
1. K_1 , 2. K_3 , 3. NQ

$$[D]_0 - [AD] = [D]_e$$

在电子光谱中, 根据朗伯一比耳定律

$$d = \epsilon l [AD]$$

式中d为CTC溶液的吸光强度, ϵ 为摩尔消光系数, l为光吸收池的厚度, 在实验中, 一般使用l = 1cm的光吸收池, 于是有Benesi-Hildebrand公式为:

$$[A]_0/d = 1/K\epsilon \cdot 1/[D]_0 + 1/\epsilon \quad (3)$$

在我们的实验中, 选择CTC的最大吸收波长作为测量波长, 用相同浓度受体溶液作为参比, 分别测定温度为25℃和35℃时CTC溶液的吸光强度。根据式(3)用作图的方法求取CTC的生成常数K和摩尔消光系数 ϵ , 并按公式(4), (5), (6)计算CTC的生成热(ΔH)、熵的变化(ΔS)和自由能变化(ΔG)。所得数据均列于表3之中。

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

表3 NQ, K₃, K₁和DMA, DPA, MA在正己烷溶液中
作用生成的CTC的热力学参数和摩尔消光系数

Tab.3 Thermodynamic data and molar absorptivities of the CTC formed
between NQ, K₃, K₁, and DMA, DPA, MA in n-hexane

Donor	DMA			DPA			MA		
	NQ	K ₃	K ₁	NQ	K ₃	K ₁	NQ	K ₃	K ₁
K (25°C)									
(1/mol)	5.590	3.534	2.195	4.954	3.118	1.786	3.124	2.424	1.419
K (35°C)									
(1/mol)	5.042	3.265	2.002	4.465	2.917	1.649	2.925	2.329	1.366
-ΔH(kJ)	7.873	6.041	7.023	7.930	5.085	4.036	5.022	3.050	2.904
-ΔS (25°C)									
(J/K)	12.13	9.775	17.03	13.31	7.611	8.721	7.382	2.876	6.836
-ΔG (25°C)									
(kJ)	4.263	3.128	1.948	1.948	3.964	2.817	2.822	2.193	0.867
ε (25°C)									
(1/mol.cm)	154.0	136.8	236.8	153.7	221.5	333.7	340.6	287.9	300.9

从所得的数据表明, NQ, K₁, K₃和N-取代苯胺作用生成的CTC有较小的生成常数, 是一类较弱的CTC。用给体的I_p值分别对CTC的生成常数K(25℃)作图, 它们有很好的直线关系(r = 0.95以上, 图2)。

因此, 不论是从维生素K和N-取代苯胺生成的CTC的吸收光谱数据还是它们的热

力学数据, 都表明它们可以生成弱的电荷转移络合物, 而且所得的数据也充分地反映了维生素K₃的接受电子的能力和它们的化学结构上的关系。因为无论是从结构上的电性关系还是从立体化学上的考虑, 维生素K₃的接受电子的能力都会大于维生素K₁。

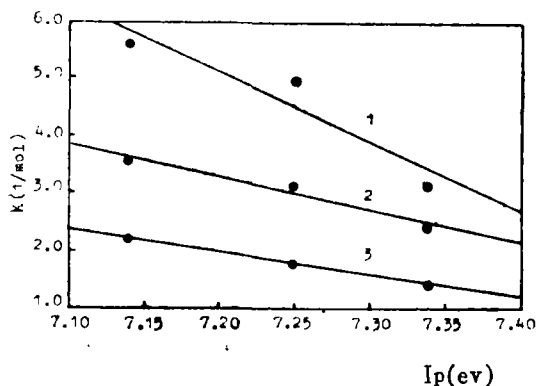


图2 CTC的生成常数对电荷给体的Ip值的作图(25℃)

Fig.2 The plots of formation constants of CTC vs Ip values of the donors in 25℃
1. NQ, 2. K₃, 3. K₁

参 考 文 献

- 1 郑集. 普通生物化学(第二版). 北京: 人民教育出版社, 1982. 288
- 2 Mulliken R S, J Phys Chem, 1952, 56: 801
- 3 英柏宁, 欧阳洁翔, 徐贤恭. 高等学校化学学报, 1990, 11: 1256
- 4 Chen E C M, Wentworth W E, J Chem Phys, 1975, 63: 3180.
- 5 Abu-Eittah R H, Hilal R H, El-Shall M S, Gazz Chim Ita, 1985, 115:490
- 6 Nakajima A, Akamatv H. Bull Chem Soc Jpn, 1969, 42:3037
- 7 Benesi H A, Hildebrand J H, J Am Chem Soc, 1949, 71:2703

Study on the Characteristics of Charge Transfer of Vitamin K

Ying Baining* Hong Liping

Abstract The spectra and the thermodynamic data (K , ΔH , ΔS , ΔG) of charge transfer complexes (CTC) formed from vitamin K₁, K₃ and 1, 4-naphthoquinone, the parent compound of K₁ and K₃, with N-substituted anilines had been determined spectrophotometrically. The electronic affinities of K₁ and K₃ also calculated. The results show that these CTC have smaller formation constants and decrease with the increase of number of side chain in the naphthoquinone structure.

Keywords Vitamin K₁, Vitamin K₃, charge transfer complex, electronic affinity.

* Department of Chemistry, Zhongshan University