

维生素K₃-酚钾类电荷转移络合物的研究*

英柏宁 郭允奎 徐贤恭
(化学系)

摘要

具有凝血作用的维生素K₃(2-甲基-1,4-萘醌)与苯酚钾及其衍生物—p-MeC₆H₄OK、p-MeOC₆H₄OK、p-PhC₆H₄OK和p-ClC₆H₄OK—在DMF溶液中生成了电荷转移络合物AD和AD₂。以紫外可见分光光度法测定了络合体系的生成常数和速度常数,计算了络合体系的自由能变化、热焓和熵的变化。结果表明,维生素K₃与苯酚钾类可以生成稳定性较大的电荷转移络合物,它们的稳定性与电荷给予体的供电子能力有关。

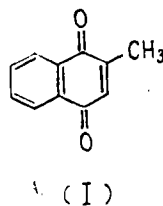
关键词 电荷转移络合物, 维生素K₃, 酚钾

1 前言

早在1956年 Kosower 曾指出,发生在生物体内的很多分子间的相互作用,可能是生成电荷转移络合物的过程^[1]。

醌类化合物是一类好的电荷接受体,它们可以和多种电荷给予体生成电荷转移络合物^[2]。带有醌式结构的化合物广泛存在于生物体中^[3],其中具有萘醌结构的维生素K是动物体内不可缺少的化学物质,它们和血液凝固有关,作用是促进凝血酶原的合成,但是作用机理还不清楚^[4]。由于酶的化学本质是蛋白质,而构成蛋白质的氨基酸在形成电荷转移络合物时,多数是起电荷给予体的角色^[5,6],因此,带有萘醌结构的维生素K的生理作用,有可能是由生成电荷转移络合物开始的。

维生素K₁和K₂是天然产品,结构复杂价格昂贵,而结构简单,容易合成的维生素K₃(2-甲基-1,4-萘醌)(I)在生理作用上和天然的维生素K₁、K₂是相同的^[7]。本文以紫外可见分光光度法研究了维生素K₃和苯酚钾类的电荷转移络合物,测定了它们的组成,观察了它们的热力学和动力学的行为。



* 本文1987年7月收到,中国科学院科学基金资助课题。吴周新参加部分工作

2 实验部分

2.1 试剂

维生素K₃为生化级试剂(Merk公司产品),以石油醚重结晶两次,得黄色针状结晶, m.p.90~91°C.

苯酚钾及其衍生物按文献[8,9]的方法制备和检测.

溶剂DMF提纯是用粒状NaOH干燥后,减压蒸馏,收集72~74°C/36mmHg馏份.

2.2 仪器

日本岛津UV-240紫外可见光分光光度计.

2.3 生成常数(K)和速度常数(k)的测定

K按文献[9]测定,测定波长为450nm,以DMF为参比.

k的测定方法,分别配制不同浓度的维生素K₃-DMF和酚钾-DMF溶液,在恒温下迅速吸取2ml酚钾溶液及1ml维生素K₃溶液同时加入石英吸收池中,摇匀,在恒温下测量不同时间、波长为450nm的吸光强度,以DMF为参比.

3 结果与讨论

3.1 电荷转移光谱和组成

根据分子轨道理论,两个可以发生络合的分子互相作用时,电荷给予体(D)的HOMO与电荷接受体(A)的LUMO发生作用,导致生成两个新的分子轨道,新生成的电荷转移络合物的分子轨道的基态具有较低的能级,因此电子从这个基态跃迁到较高能级轨道时,在电子光谱中会显示出一个新的吸收^[10].

分别将苯酚钾、对位苯基苯酚钾、对位甲氧基苯酚钾、对位甲基苯酚钾和对位氯代苯酚钾的DMF溶液与维生素K₃的DMF溶液相混和,可以得一淡绿色的溶液,它们在波长为450nm处有一最大吸收(图1),而且这是酚钾和维生素K₃的DMF溶液所没有的.这表明酚钾与维生素K₃在DMF溶液中形成了电荷转移络合物.

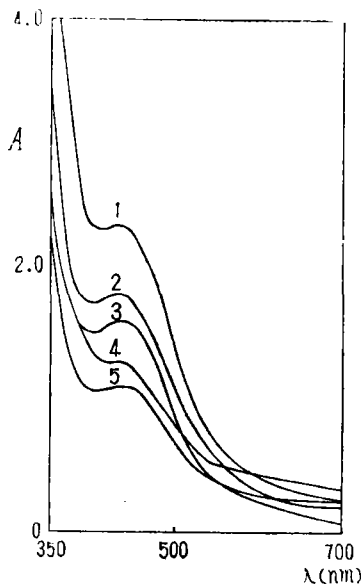


图1 络合物在DMF中的电荷转移光谱

Fig. 1 Charge transfer spectra of complexes in DMF

A: Vitamin K₃

D: 1) p-phC₆H₄OK,

2) p-MeOC₆H₄OK,

3) p-MeC₆H₄OK,

4) p-ClC₆H₄OK,

5) C₆H₅OK

用等摩尔数连续递变法(Job连续变化法)^[11]测定了各络合体系的组成,发现所得

Job图都是不对称的图形(图2)。这意味着在络合溶液中既存在1:1组成的电荷转移络合物AD,也存在1:2组成的AD₂^[12]。这个结论的另一证明是,溶液组份浓度对溶液的吸光强度以Scatchard方程式(1)作图,所得结果都是曲线而不是直线(图3)^[9,13]。

$$\frac{A}{[D]_0[A]_0l} = \frac{-KA}{[A]_0l} + Ke \tag{1}$$

式中[A]₀, [D]₀分别代表A, D的初始摩尔浓度。A为络合溶液对某一测定波长的吸光强度。K和e分别代表电荷转移络合物的生成常数和摩尔消光系数。l为光吸收池的厚度。

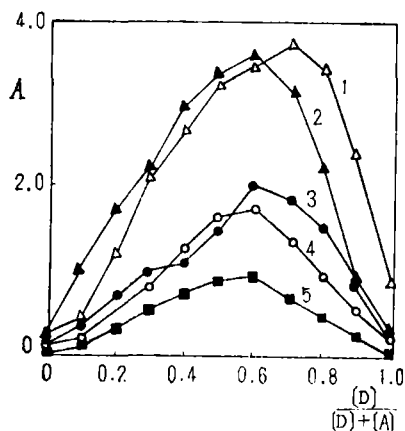


图2 维生素K₃-酚钾-DMF体系的Job图
Fig. 2 Job plot for the system vitamin K₃-potassium phenoxides in DMF

	[D]+[A]
1) C ₆ H ₅ OK	5.28 × 10 ⁻³ M
2) p-MeC ₆ H ₄ OK	5.95 × 10 ⁻³ M
3) p-MeOC ₆ H ₄ OK	2.65 × 10 ⁻³ M
4) p-ClC ₆ H ₄ OK	3.16 × 10 ⁻³ M
5) p-phC ₆ H ₄ OK	2.72 × 10 ⁻⁴ M

λ = 450nm

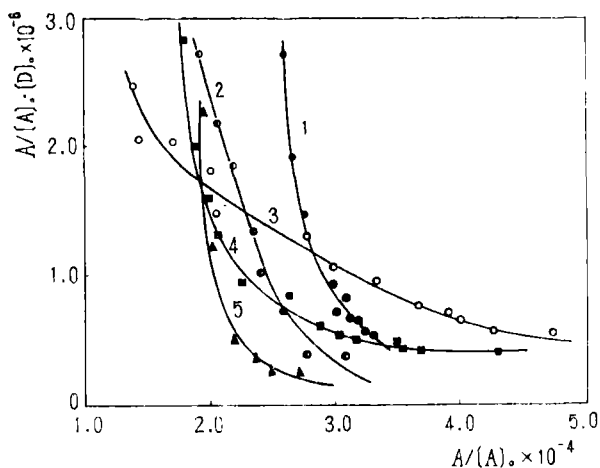


图3 维生素K₃-酚钾-DMF体系的Scatchard图
Fig.3 Scatchard plot for the system Vitamin K₃-potassium phenoxides in DMF

1) p-phC ₆ H ₄ OK,	2) p-ClC ₆ H ₄ OK,
3) p-MeOC ₆ H ₄ OK,	4) p-MeC ₆ H ₄ OK,
5) C ₆ H ₅ OK	λ = 450nm

3.2 电荷转移络合物的热力学数据

以光学的方法测定电荷转移络合物的 K 值,常用Benesi-Hildebrand方法(B-H方法)^[14]。使用这个方法的前提条件是,络合物组分D的浓度必须远大于A的浓度,此外还假设溶液中只存在1:1组成的络合物AD。这时络合溶液的吸光强度与组分浓度有如下直线关系:

$$\frac{[A]_0 l}{A} = \frac{1}{K\epsilon} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon} \quad (2)$$

以 $[A]_0 l/A$ 对 $1/[D]_0$ 作图求得 K 和 ϵ 值。

为了使所测溶液符合B-H方法假设只存在络合物AD的要求,本文以较稀的溶液,用B-H方法测定了各络合体系在30°C和35°C时的 K 和 ϵ ,并计算了它们的 ΔG , ΔH 和 ΔS 值(表1)。实验证明,维生素K₃-酚钾的DMF稀溶液的B-H作图均有较好的直线关系,其相关系数 r 均在0.94以上。说明在这样的条件下是可以满足B-H方法的前提要求的。

表1 维生素K₃-酚钾-DMF络合体系热力学数据和 ϵ

Tab. 1 Thermodynamic data and ϵ of the complexes formed from vitamin K₃ with potassium phenoxides in DMF

络合物体系	$[A]_0 \times 10^5$ (M)	$[D]_0 \times 10^4$ (M)	$K \times 10^{-3}$ (1/mol)		$\epsilon \times 10^{-3}$ (1/mol·cm)	
			30°	35°	30°	35°
p-PhC ₆ H ₄ OK	6.16	4.76—14.15	13.72	5.15	2.79	3.03
p-MeOC ₆ H ₄ OK	8.31	2.76—6.92	6.93	4.22	1.72	1.82
C ₆ H ₅ OK	7.62	4.28—17.14	5.01	3.47	2.48	2.26
p-MeC ₆ H ₄ OK	9.00	6.26—15.66	4.87	3.72	2.26	2.44
p-ClC ₆ H ₄ OK	6.23	4.78—17.66	3.04	2.85	2.77	2.76

$-\Delta G(30^\circ)$ (KJ/mol)	$-\Delta H$ (KJ/mol)	$-\Delta S$ (J/mol K)	r	
			30°	35°
24.0	152.3	422.2	0.95	0.99
22.3	77.0	180.5	0.99	0.95
21.5	45.3	78.5	0.94	0.99
21.4	41.1	65.0	0.99	0.99
20.2	9.8	34.3	0.99	0.99

从所获的热力学数据看到, 苯酚钾及其衍生物与维生素K₃在DMF溶液中生成的电荷转移络合物有比较大的 K 值和 ϵ 值。各种酚钾与维生素K₃的络合物具有较为接近的自由能变化。而从 $\Delta H, \Delta S$ 的数值看到, 络合物的稳定性和电荷给予体的供电子能力有关。在所研究的体系中, 甲基是一个具有微弱吸电子作用的基团。

3.3 电荷转移络合物的生成速度

测定络合溶液在最大吸收波长光吸收强度随时间的变化, 可以观测电荷转移络合物的生成速度。本文只是测定了络合物AD的 k 值用二级反应公式(3)。

$$t = \frac{1}{\left([A]_0 + \frac{1}{K} \right) k} \ln \left\{ [A]_0 [D]_0 - \left([A]_0 + \frac{1}{K} \right) \frac{A}{\epsilon l} \right\} \quad (3)$$

式中 t 代表反应时间。

以 t 对 $\ln \left\{ [A]_0 [D]_0 - \left([A]_0 + \frac{1}{K} \right) \frac{A}{\epsilon l} \right\}$ 作图, 由所得直线的斜率计算 k 。表2列出在温度30℃时, 维生素K₃与苯酚钾及其衍生物在DMF溶液中生成电荷转移络合物的 k 值。由公式(3)作图的直线关系良好, 其相关系数 r 在0.97以上。

从所得结果看到, 维生素K₃与酚钾生成电荷转移络合物的速度和络合物的稳定性一致, 即电荷给予体的供电子能力愈大, 反应速度愈快, 络合物也愈稳定。这和陈志行, 吴周新以CNDO/2法计算络合物组成分子维生素K₃和酚钾的 $E_{\text{HOMO}}, E_{\text{LUMO}}$ 以及酚氧负离子氧原子上的电荷 Q_0 的结果基本一致(见表2)。根据化学反应微扰理论, 两互相作用轨道能量之间差值最小, 其轨道的相互作用也最大, 新生成的轨道的能量也最低。从计算得到的 $E_{\text{LUMO}}^A - E_{\text{HOMO}}^D$ 的差值和 Q_0 值看到, 维生素K₃与酚钾的作用大小顺序, 除对位苯基苯酚钾外, 其余结果均与实验结果一致。苯基苯酚钾的异常表现, 可能和苯环取代基有更多的离域轨道有关。因此, 维生素K₃确实具有接受电子的能力, 可以和电荷给予体形成电荷转移络合物。

表2 维生素K₃-酚钾络合物的 k 和前线轨道能量*

Tab. 2 The k and the HOMO-LUMO's energies of the complexes

络合物体系	$k(r)$ ($\text{min}^{-1}\text{M}^{-1}$)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{LUMO}}^A - E_{\text{HOMO}}^D$ (eV)	$Q(e)$
p-PhC ₆ H ₄ OK	1.94(.99)	-3.14	7.18	2.836	-0.556
p-MeOC ₆ H ₄ OK	1.33(.98)	-2.57	9.55	2.266	-0.584
C ₆ H ₅ OK	1.31(.99)	-2.72	9.93	2.416	-0.584
p-MeC ₆ H ₄ OK	0.32(.97)	-2.75	9.72	2.446	-0.577
p-ClC ₆ H ₄ OK	0.14(.99)	-3.10	9.29	2.796	-0.571

* 能量数据由陈志行、吴周新提供
温度 30℃, $\lambda = 450\text{nm}$

参 考 文 献

- [1] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, 78(1956), 3497.
 [2] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952), 801.
 [3] R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones*, Butterworth Scientific Publications, London, 1957, 55.
 [4] 沈同、王镜岩、赵邦梯, 生物化学, 高等教育出版社, 1980, 330.
 [5] Moxon, G. H. and Slifkin, M. A., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1972, 1159.
 [6] Slifkin, M. A. and Heathcote, J. G., *Spectrochim. Acta*, 23 A (1967), 2893.
 [7] [英]A. S. V.伯格, J. F. 米切尔著, 彭仁琇等译, 加氏药理学, 科学出版社, 1981, 244.
 [8] 徐贤恭、英柏宁, 中山大学学报(自然科学版), 1980, 4, 39.
 [9] 英柏宁、徐贤恭、云逢存, 中山大学学报(自然科学版), 1985, 1, 90.
 [10] William Kemp, *Organic Spectroscopy*, Macmillan, London, 1978, 176.
 [11] 复旦大学, 物理化学实验, 上册, 人民教育出版社, 1979, 74.
 [12] 徐葆筠, 化学通报, 1958, 1, 8.
 [13] B. Dodson and R. Foster, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 1283.
 [14] H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949), 2703.

Study on the Charge Transfer Complexes Formed from Vitamin K₃ with Potassium Phenoxide and Its Derivatives

Ying Baining

Guo Yunkui

Xu Xiangong

Abstract

Vitamin K₃ (2-methyl-1,4-naphthoquinone), an antihemorrhagic vitamin, may form charge transfer complexes AD and AD₂ with potassium phenoxide and its derivatives p-MeC₆H₄OK, p-MeOC₆H₄OK, p-PhC₆H₄OK and p-ClC₆H₄OK in DMF solution. The formation constants K and the rate constants k , as well as the changes of free energy ΔG , enthalpy ΔH , and entropy ΔS were determined spectrophotometrically. The results showed that the stability and the formation rate of these complexes had a correlation with the electron donating ability of the donors.

Keywords charge transfer complex, vitamin K₃, potassium phenoxides