

辅酶 B₁₂ 模型化合物生成与解离电化学研究 (II)*

郑国栋 阎雁 王英 黄楚宝

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

高德

(湖南大学化工系, 长沙 410082)

安庆大

(大连轻工业学院, 大连 116034)

摘要 用电化学方法研究了钴卟啉与多种直链溴代烷的相互作用, 表明 I 价钴卟啉可以与溴代烷形成有 σ 钴-碳键的辅酶 B₁₂ 模型化合物. 计算了 I 价钴卟啉与各种直链溴代烷的加合速率常数. 详细讨论了直链烷烃的链长与模型化合物生成速率及烷基钴卟啉负离子稳定性的关系. 讨论了几种模型化合物的优劣.

关键词: 辅酶 B₁₂ 模型化合物, 钴卟啉, 电化学

辅酶 B₁₂ 为天然有机化合物, 它具有与卟啉类似的平面共轭大环结构, 以其平面轴向的 σ 钴-碳键为特征^[1,2]. 正是 σ 钴-碳键在断裂与生成的循环过程中传递着电子, 起到酶的辅助作用, 促进生物体内某些分子重排反应的进行^[3]. 在已知的酶反应中, 至少有十种酶需要辅酶 B₁₂ 同时参加反应^[4]. 因此在辅酶 B₁₂ 的模拟研究中搞清 σ 钴-碳键的生成与解离是极为重要的. 最近, 我们研究发现, 钴卟啉催化卤代烷与 CO₂ 电羧化反应中, 正是依赖于卤代烷与钴卟啉形成 σ 钴-碳键, 并通过 σ 钴-碳键的断裂, 产生游离基, 使催化反应进行. 在电解条件下, 形成的 σ 钴-碳键不能迅速解离的卤代烷, 不发生电羧化反应^[5]. 因此, 深入研究模型化合物的 σ 钴-碳键性质, 对认识辅酶 B₁₂, 并最终实现化学模拟, 有着非常重要的意义. 本文以电化学方法研究了几种卤代烷与钴卟啉的相互作用, 探讨了含 σ 钴-碳键化合物的生成和解离, 并计算了模型化合物的形成速率常数. 这在国内外极少报道.

1 实验

试剂和仪器 钴四苯基卟啉由本实验室合成, 经硅胶柱层析纯化; 四丁基高氯酸铵 (TBAP) 由四丁基氯化铵和高氯酸制备, 用丙酮和乙醚重结晶三次; 二甲亚砜 (DMSO) 使用前用活化的 5A 分子筛干燥过夜, 然后加少量 CaH₂ 回馏 3h, 减压蒸馏, 收集中间馏分, 最后用 5A 分子筛干燥保存. 各种溴代烷为分析纯, 使用前用 5A 分子筛干燥.

1993-08-16 收到初稿, 1994-05-03 收到修改稿. 联系人: 郑国栋. * 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目

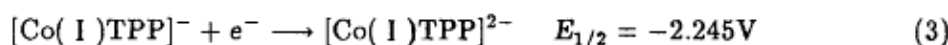
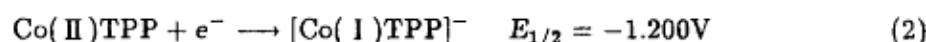
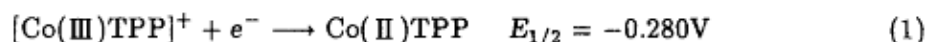
伏安分析仪由 JSH-1 恒电位仪和 DCG-2 型多功能程序给定器 (吉林龙井电讯器材厂) 组成, TYPE3088 型函数记录仪 (四川仪表四厂), 工作电极为铂微球, 对电极为铂片, 参比电极为 Ag/Ag⁺ 电极 (支持电解液: CH₃CN+0.1 mol·L⁻¹TBAP+0.01mol·L⁻¹AgNO₃).

步骤 配制 1.0×10⁻³mol·L⁻¹CoTPP+0.2mol·L⁻¹PBAP 的 DMSO 溶液, 用氦气除氧, 以不同扫速做循环伏安.

在上述溶液中加入不同浓度的卤代烷, 以不同扫速记录循环伏安曲线, 并选择不同扫描范围详细记录不同电对的伏安曲线. 实验温度 20±2 °C.

2 结果与讨论

图 1 是 CoTPP 在 DMSO 中的循环伏安曲线, 结果表现为如下三对可逆氧化还原反应:



反应 (1)、(2) 是中心钴的变价反应, 反应 (3) 是卟啉环电子得失反应, 这些结果与文献值基本一致 [6]. 这些电极反应属于准可逆反应 [7].

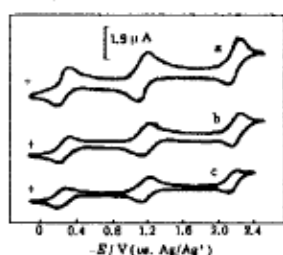


图 1 CoTPP 在 DMSO 溶液中的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammogram of CoTPP in DMSO solution
1.0×10⁻³mol·L⁻¹CoTPP+
0.1mol·L⁻¹TBAP,
a. v=100mV·s⁻¹;
b. v=50mV·s⁻¹
c. v=25mV·s⁻¹

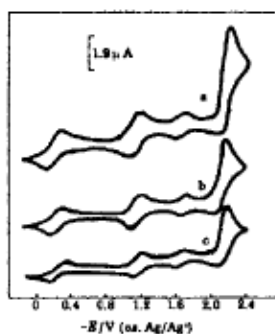
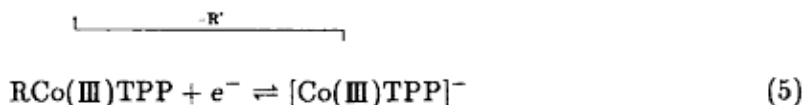
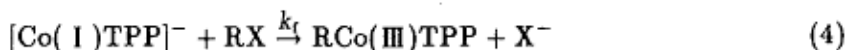
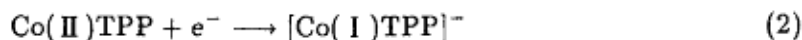


图 2 溴辛烷存在下 CoTPP 在 DMSO 溶液中的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammogram of CH₃(CH₂)₇Br
1.0×10⁻³mol·L⁻¹CoTPP +
1.0×10⁻³mol·L⁻¹CH₃(CH₂)₇Br
+0.1mol·L⁻¹TBAP, DMSO solution
a. v=100mV·s⁻¹; b. v=50mV·s⁻¹
c. v=20mV·s⁻¹

图 2 是在溴辛烷存在下, 不同扫速的循环伏安曲线, 与图 1 比较, 在电位约 -1.70V 附近多了一对峰, 此对峰随着溴辛烷含量增加而增高, 表明此对峰与溴辛烷有关, 但峰电流并不按与其成正比的关系变化, 表明此对峰并不是溴辛烷直接参与电化学反应的结果. 扫描速度降低, 反应 (2) 还原峰电流与新出现的还原峰电流之比值逐步减小. 上述现象正

是 CoTPP 电化学反应偶联反应的结果 [8].



在钴卟啉还原为 $[\text{Co(I)TPP}]^-$ 后, 具有强亲核能力, 它将和 RX 发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 形成含 σ 钴-碳键的烷基钴卟啉, 烷基钴卟啉在 -1.70V 附近开始发生还原反应生成烷基钴卟啉负离子, 该负离子不稳定, 将发生分解反应.

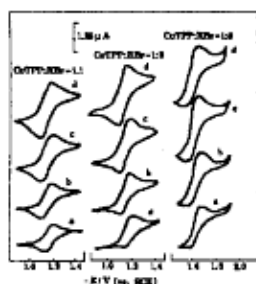


图 3 不同扫速下溴辛烷的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ at different scan speed

$1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co TPP} + 1.0 \times 10^{-3} (8.0 \times 10^{-1}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br} + 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TBAP}$
 a. $v = 30 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; b. $v = 60 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
 c. $v = 120 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; d. $v = 180 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

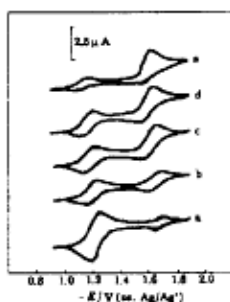


图 4 各种溴代烷的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammogram of different RBr

$1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTPP} + 4.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{RBr} + 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TBAP}; v = 60 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
 a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
 b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, c. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br}$,
 d. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Br}$, e. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Br}$

由于 -1.70V 附近的反应为烷基钴卟啉的反应, 而烷基钴卟啉是由反应 (4) 生成的, 且反应 (4) 比电化学反应慢 (见下文), 在扫描速度低时, 从发生反应 (2) 的电位扫描到反应 (5) 的电位时间增长, 则有足够量的烷基钴卟啉生成并参与反应, 所以表现出扫速降低时, 反应 (2) 还原电流与反应 (5) 还原电流之比减小的趋势. 同样, 由于生成烷基钴卟啉, $[\text{Co(I)TPP}]^-$ 浓度减小, 扫描速度越低, 减小量越多, 表现出随扫描速度减小反应 (2) 的氧化峰电流逐步减小的趋势, 且卤代烷浓度越大, 这种趋势越明显. 反应 (5) 的氧化峰电流与还原峰电流的比值在高扫速下接近 1, 随着扫速降低, 比值将远小于 1, 表明辛基钴卟啉负离子不很稳定. 但与已研究过的苄基钴卟啉负离子比较, 稳定性相对较高, 苄基钴卟啉负离子极不稳定, 能迅速分解, 即使在高扫速下, 氧化峰电流与还原峰电流之比也远小于 1. 因此苄基氯与 CoTPP 相互作用, 明显遵循着 ECE 催化循环 [9]. 由上述讨论可知, 溴代烷与 CoTPP 作用也遵循着 ECE 催化过程, 但催化作用不很明显.

为了进一步观察溴辛烷存在下, 反应(2)受可逆性偶联化学反应带来的影响和辛基钴卟啉负离子稳定性, 给出如图3伏安曲线. 由图3可看出, 随着扫速降低, 反应(2)的 i_{pa}/i_{pc} 明显减小. 当 $CoTPP:RX=1:1$ 时, 减少趋势相对较小, 这是由于偶联化学反应速率不很高, 低的 RX 浓度下, $[Co(I)TPP]^-$ 参与反应减少的量不多. 当 $CoTPP:RX=1:8$ 时, 减少趋势明显增大. 上述现象更清楚地说明偶联化学反应的存在. 同时由图可以看出, 反应(5)即辛基钴卟啉反应的可逆性明显不好, 扫速增加可逆性稍有增加, 表明辛基钴卟啉负离子稳定性不好, 负离子存在着明显的分解或转化反应, 即化学可逆性不好. 在极高的扫速下, 预计可达到 i_{pa}/i_{pc} 接近1. 此外, 溴辛烷浓度提高, 反应(5)的峰电流明显增加, 这是辛基钴卟啉浓度增加的结果, 这同样说明了偶联化学反应的存在.

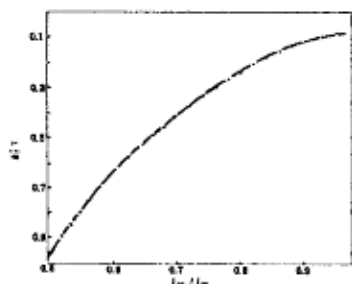


图5 $i_{pa}/i_{pc} \sim \log k_f^0 \tau$ 曲线
Fig.5 $i_{pa}/i_{pc} \sim \log k_f^0 \tau$ Curve

由上述讨论可得如下结论, 电解作用下, 钴卟啉能形成具有很强亲核能力的 $[Co(I)TPP]^-$ 负离子, 并能与卤代烷作用, 生成含 σ 钴-碳键的辅酶 B_{12} 模型化合物, 且稳定性较好. 但模型化合物在更负的电位下将得电子而分解. 因此, 合成直链烷钴卟啉模型化合物, 可用电解法, 也可用化学还原剂, 但必须控制电位或还原剂还原强度在使钴卟啉还原为 I 价钴卟啉又不致于使生成的烷基钴卟啉分解的范围内.

其它直链溴代烷具有与溴辛烷类似的性质, 但链长不同, 与 $[Co(I)TPP]^-$ 的反应速率及烷基负离子稳定性有一定差异. 图4是不同溴代烷存在下, 钴卟啉的循环伏安图. 比较可以发现, 反应(5)的峰电流随溴代烷链长的增加而增加; 反应(4)的速率也随链长的增加而加快. 同时看到反应(5)的 i_{pa}/i_{pc} 随溴代烷链增长而减小; 表明链越长, 相应的烷基钴卟啉负离子越不稳定. 乙基钴卟啉负离子可以较长时间地稳定存在, 而十六烷基钴卟啉负离子则很难存在, 这就说明在整个 ECE 催化循环中, 烷基的链增长, 钴卟啉对它们的催化作用加强, 亦即烷基钴卟啉负离子越易分解, 催化作用越强. 可以预计, 在钴卟啉催化卤代烷参与那些只有烷基游离基才能进行的反应中, 只有长链的卤代烷才能被较好地催化而参与反应, 短链卤代烷则可能不发生反应. 从模拟辅酶 B_{12} 化合物考虑, 长链烷基钴卟啉 σ 钴-碳键在生成与断裂的循环中有利于进行, 所以长链烷基钴卟啉将是一种更好的模型化合物, 如用于实际反应, 这种模型化合物反应活性也将更好. 我们曾发现 $CoTPP$ 催化溴丁烷与 CO_2 反应中, 溴丁烷并不与 CO_2 发生转化成戊酸的电羧化反应, 因为发生电羧化反应需要有丁基游离基的生成, 而丁基钴卟啉较难生成丁基游离基. 相反, 苄基氯则与 CO_2 发生了电羧化反应, 生成了相应的苯乙酸, 因为苄基氯能被迅速催化生成苄基游离基. 这些现象正是上述讨论的例证之一.

Nicholson 等人对电化学反应后续不可逆化学反应体系进行了理论处理^[10].



$$R \xrightarrow{k_f} Z \quad (7)$$

表 1 卤代烷存在下钴卟啉电化学参数 (电位范围: -0.9 – $-1.5V$, 半波电位 $E_{1/2}=-1.2V$)
 Table 1 The electrochemical parameters of CoTPP in the presence of alkyl bromide
 (Potential: -0.9 – $-1.5V$, $E_{1/2}=-1.2V$)

CoP/A	$\nu/mV \cdot s^{-1}$	i_{pa}/i_{pc}	CoP/B	$\nu/mV \cdot s^{-1}$	i_{pa}/i_{pc}	CoP/C	$\nu/mV \cdot s^{-1}$	i_{pa}/i_{pc}
1:1	240	0.976	1:1	240	0.954	1:1	240	0.950
	180	0.972		180	0.926		180	0.932
	120	0.960		120	0.918		120	0.876
1:8	240	0.956	1:8	240	0.812	1:8	240	0.756
	180	0.940		180	0.780		180	0.684
	120	0.920		120	0.698		120	0.586
1:16	240	0.950	1:16	240	0.730	1:16	240	0.624
	180	0.938		180	0.680		180	0.551
	120	0.914		120	0.587		120	0.474

CoP/D	$\nu/mV \cdot s^{-1}$	i_{pa}/i_{pc}	CoP/E	$\nu/mV \cdot s^{-1}$	i_{pa}/i_{pc}
1:1	240	0.918	1:1	240	0.880
	180	0.874		180	0.850
	120	0.868		120	0.778
1:8	240	0.700	1:8	240	0.524
	180	0.620		180	0.583
	120	0.542		120	0.646
1:16	240	0.572	1:16	240	0.530
	180	0.510		180	0.470
	120	0.434		120	0.400

A=CH₃CH₂Br; B=CH₃(CH₂)₃Br; C=CH₃(CH₂)₇Br; D=CH₃(CH₂)₁₁Br;
 E=CH₃(CH₂)₁₅Br, ν =Scanning speed, Cop=CoTPP, i_{pa}/i_{pc} =Peak current ratio between
 Co(II)TPP and [Co(I)TPP]⁻

发现化学反应速率常数 k_f 与时间参数 τ (从半波电位 $E_{1/2}$ 扫描回 E_a 的时间) 的乘积恒定时, 阳极峰与阴极峰电流的比值也恒定, 并通过大量计算后, 给出了 i_{pa}/i_{pc} 与 $\log k_f \tau$ 关系的曲线. 我们研究的体系也是电化学后续不可逆化学反应, 但化学反应由两种物质 RX 和 [Co(I)TPP]⁻ 生成一种物质 RCoTPP 的反应. 如果将体系中 RX 过量, 使其在反应中基本保持浓度不变, 则该反应可看成拟一级反应, 即与 Nicholson 处理的体系完全一致. 根据 Nicholson 工作曲线的数据, 作出 $i_{pa}/i_{pc} \sim \log k_f \tau$ 曲线 (图 5). 结合对本体系各化学反应进行详细研究给出的数据 (见表 1), 即可计算出各种溴代烷与 [Co(I)TPP]⁻ 的反应速率常数, 结果见表 2. 由表 2 数据可以看出溴乙烷与 [Co(I)TPP]⁻ 的反应速率最小, 随着烷基的链长增加, 反应速率迅速加大, 链长达到一定程度, 反应速率增加趋缓. 溴代烷与 [Co(I)TPP]⁻ 反应的这种速率变化规律, 与一般有机化学中的 S_N2 机理相反, 说明平面共轭的卟啉以某种特殊方式参与反应. 但引起这种特殊性的原因尚不清楚, 有待于进一步研究.

表 2 RX 与 $[\text{Co(I)TPP}]^-$ 反应速率常数Table 2 The kinetic constants of alkyl bromides with $[\text{Co(I)TPP}]^-$

RBr	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Br}$
	$(v=240\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}, \tau=1.25\text{s})$				
k'_f	4.08×10^{-2}	2.75×10^{-1}	4.50×10^{-1}	5.65×10^{-1}	6.82×10^{-1}
k_f	2.55	17.20	28.10	35.30	42.60
	$(v=180\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}, \tau=1.6\text{s})$				
k'_f	3.84×10^{-2}	2.62×10^{-1}	4.64×10^{-1}	5.57×10^{-1}	6.74×10^{-1}
k_f	2.40	16.39	28.99	34.80	42.11
	$(v=120\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}, \tau=2.5\text{s})$				
k'_f	3.73×10^{-2}	2.66×10^{-1}	4.44×10^{-1}		
k_f	2.33	16.60	27.80		
\bar{k}_f	2.43	16.73	28.30	35.05	42.36

* k'_f : Quasi 1st order reaction constant, in s^{-1} ; k_f : 2nd order reaction constant, in $\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$; CoTPP: RBr = 1:16 (CoTPP = $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

参 考 文 献

- 1 Johnson W, Mervyn L. *J. Chem. Soc.*, 1963: 4146
- 2 Schrauzer G N, Grate J H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103:541
- 3 Halpern J. *Pure Appl. Chem.*, 1986, 58:575
- 4 Abeles R H, Dolphin D. *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9:114
- 5 郑国栋, 阎雁, 高赛等. 催化学报, 待发表.
- 6 Ruxillo L A, Davis D G. *Anal. Chem.*, 1975, 47:2260
- 7 Nicholson R S. *Anal. Chem.*, 1965, 37:1351
- 8 Anson F. 讲授. 《电化学和电分析化学》. 黄慰曾等编译. 北京大学出版社, 1983年, 24
- 9 郑国栋, 孙浩然, 高德等. 化学学报, 1992, 50:937
- 10 Nicholson R S, Shain I. *Anal. Chem.*, 1964, 36 (4):706

**Studies on the Production and Dissociation of Coenzyme B₁₂ Models by
Electrochemistry and Spectroelectrochemistry(II)**

Zheng Guodong Yan Yan Wang Ying Huang Chubao
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Gao De
(Department of Chemical Engineering, Hunan University Changsha 410082)

An Qingda
(Dalian Institute of Light Industry Dalian 116034)

Abstract The reaction of CoTPP (cobalt tetraphenylporphyrin) with various alkyl bromides [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Br}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Br}$] were studied by cyclic voltammogram. The reaction of $[\text{Co}(\text{I})\text{TPP}]^-$ with alkyl bromide formed coenzyme B₁₂ model compound containing σ cobalt-carbon bond. The formation rate constants are 2.43; 16.73; 28.30; 35.05; 42.36 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ respectively. The relation between the chain length of alkyl bromide the rate constants and the stability of alkyl cobalt porphyrin negative ion were discussed.

Keywords: Coenzyme B₁₂ model compound, Electrochemistry, Cobalt porphyrin