

四(β -N-乙酸甲酯)吡啶基卟啉和四(β -N-氰乙基)吡啶基卟啉在水溶液中的酸碱平衡

潘志权*

任建国

秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉)

本文报道了在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KCl}$ 介质中, 水溶性的溴化四(β -N-乙酸甲酯)吡啶基卟啉($\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyPBr}_4$)和溴化四(β -N-氰乙基)吡啶基卟啉($\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ECN}}\text{PyPBr}_4$)的酸碱平衡。并求得 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ 的 $\text{pK}_{a_{3,4}} = 3.81 \pm 0.20$, $\text{pK}_{a_2} = 6.39 \pm 0.03$, $\text{pK}_{a_1} = 13.84 \pm 0.08$; $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ECN}}\text{PyP}$ 的 $\text{pK}_{a_{3,4}} = 3.70 \pm 0.20$, $\text{pK}/a_2 = 6.09 \pm 0.04$ 。

关键词: 四(β -N-乙酸甲酯)吡啶基卟啉 四(β -N-氰乙基)吡啶基卟啉 溶液平衡

卟啉类化合物不仅以其较高的生物活性存在于自然界, 而且还以其特殊性质成为功能材料(如光敏剂、抗癌药物等)^[1-2]的候选者。因此对自由碱卟啉在溶液中的平衡及其平衡常数的测定有一定的意义。本文报道新合成的溴化四(β -N-乙酸甲酯)吡啶基卟啉($\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyPBr}_4$)和溴化四(β -N-氰乙基)吡啶基卟啉($\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ECN}}\text{PyPBr}_4$)在水溶液中酸碱平衡的研究结果。

实 验

$\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ 和 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ECN}}\text{PyP}$ 为本实验室新合成的水溶性卟啉。前者的分子式为 $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_8\text{Br}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 元素分析实测值为 C, 48.69; N, 8.14; H, 3.43; 理论值为 C, 47.95; N, 8.60; H, 4.17。UV(水), $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon \times 10^4)$: 654nm(0.06), 582nm(0.36), 543nm(0.20), 515nm(1.04), 419nm(17.29)。IR, $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3318, 1747, 1239, 1209。

$^1\text{HNMR}$ $\delta_{\text{H}} - 2.78(2\text{H}, \text{环内})$, $3.28(12\text{H}, \text{CH}_3)$, $3.80(8\text{H}, \text{CH}_2)$ 。后者的分子式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_{12}\text{Br}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 元素分析实测值为: C, 49.43; H, 3.62; N, 13.68; 理论值: C, 49.26; H, 3.61; N, 14.35。UV(水), $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon \times 10^4)$: 657(0.05), 583(0.28), 549(0.15), 516(0.80), 420(11.67)。IR, $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3325, 2270。 $^1\text{HNMR}$ $\delta_{\text{H}}: -2.78(2\text{H}, \text{环内})$, $3.40(8\text{H}, \text{CH}_2)$ 。实验所用的其他试剂均为 A.R. 级, 溶剂为去离子水。光度滴定所用仪器为 pHs-3 型精密数字式酸度计和 UV-240 型自动记录式分光光度计(带恒温装置); 测定过程在

本文于1987年11月30日收到。

* 八七届研究生, 现在湖北化工学院工作

氮气保护下进行,并维持离子强度($\mu=0.5$, KCl)和卟啉总浓度(约 $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)不变,测量波长为 $500 \sim 400 \text{nm}$ 。

结果与讨论

光度滴定曲线

$\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ 在 pH1-4, pH4-10 及 pH10-14 范围内的光度滴定曲线各出现一个等色点,其位置分别在 426nm, 423nm 和 432nm 处。 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ECN}}\text{PyP}$ 在 pH1-4 和 pH4-9 范围内的光度滴定曲线各出现一个等色点,其位置分别在 425nm 和 428nm 处。在 pH 值 9 以上,溶液中出现紫色沉淀,这可能是由于卟啉的聚合或强碱使季铵盐分解所致。对应于每一个等色点的 pH 范围内,溶液中分别有两种吸光粒子共存^[3]。以 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ 在 pH1-4 范围内的光度滴定曲线为例(图1)。由图1见到,随溶液 pH 值的增加,在 432.5nm 处的吸收峰下降,419nm 处的吸收峰上升,在 426nm 处有一等色点。

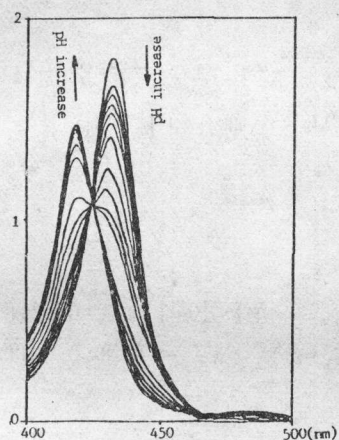


图1 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ 在 pH1-4 范围的光度滴定曲线

Fig.1 Spectrophotometric titration curves of $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ in pH 1-4

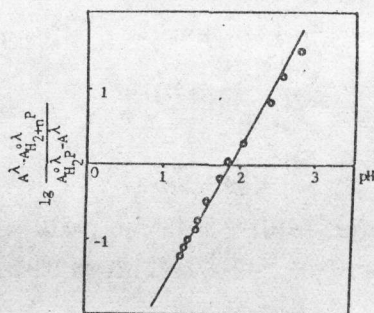


图2 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ 在 pH1-4 的

$$\lg \frac{A^{\lambda} - A_{\text{H}_{2+n}\text{P}}^{\lambda}}{A_{\text{H}_2\text{P}}^{\lambda} - A^{\lambda}} \text{ 对 pH 图}$$

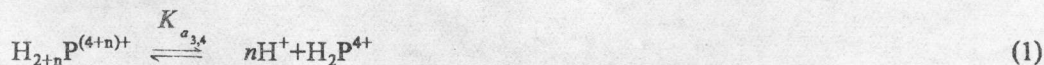
Fig.2 Regression line of

$$\lg \frac{A^{\lambda} - A_{\text{H}_{2+n}\text{P}}^{\lambda}}{A_{\text{H}_2\text{P}}^{\lambda} - A^{\lambda}} \text{ vs. pH with}$$

$\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ in pH 1-4

离解常数的计算

以 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS}}\text{PyP}$ (简记为 H_2P^{4+})为例,计算结果如下。假设在 pH1-4 范围内,存在如下的两粒子平衡:



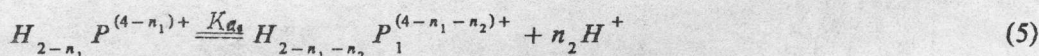
$$\text{则 } K_{a_{3,4}} = \frac{[H^+]^n [H_2P^{4+}]}{[H_{2+n}P^{(4+n)+}]} \quad (2)$$

$$\text{按文献}^{[3]}\text{处理, 则有 } \lg \frac{A^\lambda - A_{H_{2+n}P^{(4+n)+}}^{o\lambda}}{A_{H_2P^{4+}}^{o\lambda} - A^\lambda} = n \cdot \text{pH} - \text{p}K_{a_{3,4}} \quad (3)$$

式中, $A_{H_{2+n}P^{(4+n)+}}^{o\lambda}$ 、 $A_{H_2P^{4+}}^{o\lambda}$ 分别为当 $[H_{2+n}P^{(4+n)+}]$ 和 $[H_2P^{4+}]$ 等于卟啉总浓度 $C_{H_2P}^o$ 时波长 λ 下的单位长度吸光度。

在 pH 等于 1 时, 溶液中 $H_{2+n}P^{(4+n)+}$ 质点占优势, 这时溶液的吸光度近似等于 $A_{H_{2+n}P^{(4+n)+}}^{o\lambda}$; 同理在 pH 等于 4 时, 溶液的吸光度近似为 $A_{H_2P^{4+}}^{o\lambda}$ 。据此, 利用溶液在 $\lambda = 433\text{nm}$ 的吸收数据和等式(3)得到图 2 所示的直线。用一元线性回归求得 $n = 1.997(\sim 2)$, $\text{p}K_{a_{3,4}} = 3.81 \pm 0.20$ 。相关系数为 0.96。计算结果表明, 在 pH1-4 范围内, 溶液中有 H_4P^{6+} 和 H_2P^{4+} 两种质点共存。

类似处理, 设在 pH4-10 和 pH10-14 范围内, 溶液中的共存质点分别为 H_2P^{4+} 和 $H_{2-n_1}P^{(4-n_1)+}$ 及 $H_{2-n_1}P^{(4-n_1)+}$ 和 $H_{2-n_1-n_2}P^{(4-n_1-n_2)+}$ 则有如下平衡:



取在 429nm(pH4-10)处和 436nm(pH10-14)处的吸收数据, 仿上处理得 $n_1 = 0.841(\sim 1)$, $\text{p}K_{a_1} = 6.39 \pm 0.03$, 相关系数 R_1 为 0.97 以及 $n_2 = 1.08(\sim 1)$, $\text{p}K_{a_2} = 13.84 \pm 0.08$, 相关系数 R_2 为 0.993。

用 $H_2T_{\beta\text{-N-ECN}}$ PyP 的光度滴定数据, 及类似前面的处理, 可得到 $\text{p}K_{a_{3,4}}$ 和 $\text{p}K_{a_2}$ 分别为 3.71 ± 0.20 和 6.09 ± 0.04 。相关系数均在 0.97 以上。

在本实验条件下, 平衡体系中没有 H_3P^{5+} 形式存在, 这与 A. Stone^[4] 和 P. Hambright^[3] 的结论一致。这可能是本文所研究的卟啉侧链带有正电荷, 致使 H_3P^{5+} 很不稳定, 而易于失去质子变为更稳定趋近于平面结构的 H_2P^{4+} 的缘故。

参 考 文 献

- [1] Robinowitch E., Govindgee, Photosynthesis, John Wiley & Sons, New York (1969).
- [2] Macquet, J.P., Theophanides, T., *Can. J. Chem.*, **51**, 219(1973).
- [3] Hambright, P. and Fleischer, E.B., *Inorg. Chem.*, **9**, 1757(1970).
- [4] Stone, A. and Fleischer, E.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2735(1968).

ACID-BASE EQUILIBRIA OF TETRAKIS (β -N-ACETATEMETHYL) PYRIDYLPORPHYRIN AND TETRAKIS (β -N-ETHYLNITRILE) PYRIDYLPORPHYRIN IN WATER SOLUTION

Pan Zhiquan Ren Jianguo Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

The acid-base equilibria of water soluble tetrakis(β -N-acetatemethyl) pyridylporphyrin ($H_2T_{\beta-N-ACMS}PyP$) and tetrakis(β -N-ethylnitrile)pyridylporpyhrin were studied by spectrophotometric titration in $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{KCl}$ solution at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The values of pK_a' s are, $pK_{a_{3,4}} = 3.81 \pm 0.20$, $pK_{a_2} = 6.39 \pm 0.03$, $pK_{a_1} = 13.84 \pm 0.08$, for $H_2T_{\beta-N-ACMS}PyP$; $K_{a_{3,4}} = 3.71 \pm 0.20$, $pK_{a_2} = 6.09 \pm 0.04$, for $H_2T_{\beta-N-ECN}PyP$.

Keywords: tetrakis(β -N-acetatemethylpyridyl)porphyrin

tetrakis (β -N-ethylnitrile)pyridylporphyrin solution equilibria