

氯代(对位取代四苯基)卟啉铁(III)的轴向 配位反应热力学及光谱研究

朱志昂 马玉新 陈荣梯

(南开大学化学系, 天津 300071)

张一宝 江冬青

(南开大学中心实验室, 天津 300071)

本文对二氯甲烷溶剂中咪唑(Im)与氯代(对位取代四苯基)卟啉铁(III)[Fe(*p*-X)TPPCl, X = Cl, H, CH₃, OCH₃]的轴向配位反应(1)进行了研究。用光谱法测得了反应(1)的平衡常数, 并对反应物和产

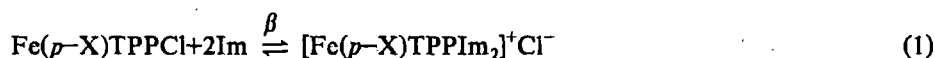


物的电子光谱、FeHTPPCl和[FeHTPPIm₂]⁺Cl⁻的电子自旋共振谱和穆斯堡尔谱进行了测量, 研究了取代基效应和轴向配体的影响。

关键词: 氯代(对位取代四苯基)卟啉铁(III) 平衡常数 紫外-可见光谱 电子自旋共振谱
穆斯堡尔谱

前 言

卟啉金属化合物在生命过程中起着重要的作用, 它广泛存在于多种血红蛋白和酶中^[1]。对这类化合物的研究无论在生物学还是化学领域都非常活跃^[2,3]。前人发现, 在多种血红蛋白中都是组氨酸的咪唑基在轴向与卟啉环中的铁配位。因此, 研究卟啉化合物的轴向配位反应有其重要价值。在非水溶剂中, 咪唑(Im)与氯代(对位取代四苯基)卟啉铁(III)[Fe(*p*-X)TPPCl, X = Cl, H, CH₃, OCH₃]的轴向配位反应为



其动力学规律我们已进行了研究^[4]。本文用光谱法测得不同温度下二氯甲烷溶剂中反应(1)的平衡常数β值。并测量了不同取代基的反应物与产物的可见吸收光谱, FeHTPPCl及[FeHTPPIm₂]⁺Cl⁻的电子自旋共振谱和穆斯堡尔谱。对反应(1)的热力学规律及取代基影响进行了研究。

实 验 方 法

1.合成 对位取代四苯基卟吩和氯代(对位取代四苯基)卟啉铁(III)按文献方法合成^[5,6]。产品用200~300目硅胶填充的色谱柱以分析纯氯仿为淋洗剂提纯三次, 然后再用氯仿重结晶。得到的产品为暗紫色粉末, 元素分析结果见表1。

表 1 Fe(*p*-X)TPPCl 的元素分析结果Table 1 Data of Elemental Analysis of Fe(*p*-X)TPPCl

<i>p</i> -X	C%		H%		N%	
	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found
<i>p</i> -Cl	62.78	61.35	2.87	2.74	6.66	5.85
H	75.07	74.14	4.01	3.76	7.96	8.22
<i>p</i> -CH ₃	75.85	76.43	4.77	4.72	7.37	7.42
<i>p</i> -OCH ₃	69.34	69.14	4.17	4.25	7.50	7.26

2. 可见吸收光谱 分析纯二氯甲烷经纯化处理^[7]后作为光谱测量的溶剂。配体咪唑经乙醇重结晶。吸收光谱用 Beckmann DU-8B 紫外可见分光光度计测得, 温度范围为 15~30±0.1℃。以 IBM-PC 微机与光度计联机计算振子强度 *f* 值^[8]。

3. 电子自旋共振谱 电子自旋共振谱用 JES-FEIXG 电子自旋共振谱仪在 -160±0.2℃ 测得。穆斯堡尔谱用 Oxford MS-500 谱仪在 20℃ 测得, 用 IBM-XT 微机进行拟合。

4. 平衡常数的测定 反应(1)的平衡常数 β 值、Im 的化学计量数均采用平衡移动法^[9]测得。保持 Fe(*p*-X)TPPCl 浓度不变, 测量吸光度随 Im 浓度的变化。令 C_0 、 L_0 分别表示反应初始时 Fe(*p*-X)TPPCl 和 Im 的浓度, C_e 表示平衡时 $[\text{Fe}(\textit{p}\text{-X})\text{TPPIIm}_2]^+\text{Cl}^-$ 的浓度。则反应 (1) 的 β 为

$$\beta = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)(L_0 - 2C_e)^2} \quad (2) \quad \text{在 } L_0 \gg C_0 \text{ 条件下, (2) 式可近似为}$$

$$\beta = \frac{C_e}{(C_0 - C_e) \cdot L_0^2} \quad \text{即 } \frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{\beta \cdot L_0^2} + 1 \quad (3) \quad \text{在测量波长范围内, Im 无吸收。}$$

Fe(*p*-X)TPPCl 和 $[\text{Fe}(\textit{p}\text{-X})\text{TPPIIm}_2]^+\text{Cl}^-$ 均服从 Lambert-Beer 吸收定律。则在一定波长下, 有

$A_0 = \varepsilon_a C_0$ (4) 和 $A_e = \varepsilon_a (C_0 - C_e) + \varepsilon_b C_e$ (5) 式中 A_0 、 A_e 分别表示反应初始时和达到平衡时测得的反应体系的吸光度。 ε_a 和 ε_b 分别表示检测波长下反应物和产物的摩尔吸光系数。由 (4)、(5) 式可得

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{A_0}{A_e - A_0} \cdot \frac{1}{E} \quad (6) \quad \text{式中 } E = \varepsilon_a / (\varepsilon_b - \varepsilon_a), \text{ 将 (6) 式代入 (3) 式得}$$

$$\frac{A_0}{A_e - A_0} = \frac{E}{\beta \cdot L_0^2} + E \quad (7) \quad \text{在一定温度和波长下, } E \text{ 为常数。实验测出 } A_0 \text{ 和}$$

同 L_0 下的 A_e , 以 $A_0 / (A_e - A_0)$ 对 $1/L_0^2$ 线性回归, 求出斜率 $k = E/\beta$ 和截距 E 即可求得 β 值。实验中 Fe(*p*-X)TPPCl 浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Im 浓度范围为 $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度范围为 15.0-30.0±0.1℃。

实验结果

表 2 列出 20℃, CH₂Cl₂ 中, 实验测得的 Fe(*p*-X)TPPCl 和 $[\text{Fe}(\textit{p}\text{-X})\text{TPPIIm}_2]^+\text{Cl}^-$ 的吸收峰波长 $\lambda(\text{nm})$, 频率 $\nu(\text{s}^{-1})$, 摩尔吸光系数 $\varepsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$, 振子强度 *f* 等数值。在 20℃ 时, 用平衡移动法测得的 FeHTPPCl 在不同咪唑浓度下, 反应 (1) 达平衡时体系的吸收

光谱如图 1 所示。在咪唑浓度变化范围内, 等吸光点没有变化, 说明只有一种产物生成。实验测得 $\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPCl}$ 与 Im 的反应计量系数之比为 $1:2.06 \approx 1:2$ 。测得反应 (1) 的平衡常数 β 值列于表 3, 每个 β 值均为三次以上测量的平均值, 误差 $< \pm 5\%$ 。以 $\ln \beta$ 对 $1/T$ 线性回归, 求出了反应 (1) 的标准摩尔焓变 $\Delta H_m^\ominus$ 和标准摩尔熵变 $\Delta S_m^\ominus$, 回归的线性相关系数 r 及 Hammett 取代常数 σ 均列于表 3。

表 2 20℃, CH_2Cl_2 中 $\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPCl}$ 和 $[\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPIIm}_2]^+\text{Cl}^-$ 的吸收光谱数据

Table 2 Absorption spectrum Data of $\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPCl}$ and $[\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPIIm}_2]^+\text{Cl}^-$ in CH_2Cl_2 at 20.0℃								
$p\text{-X}$	$\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPCl}$					$[\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPIIm}_2]^+\text{Cl}^-$		
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_{I}	λ_{II}	λ_{III}
	$\nu_1/10^{14}$	$\nu_2/10^{14}$	$\nu_3/10^{14}$	$\nu_4/10^{14}$	$\nu_5/10^{14}$	$\nu_{\text{I}}/10^{14}$	$\nu_{\text{II}}/10^{14}$	$\nu_{\text{III}}/10^{14}$
	$\varepsilon_1/10^3$	$\varepsilon_2/10^3$	$\varepsilon_3/10^3$	$\varepsilon_4/10^4$	$\varepsilon_5/10^5$	$\varepsilon_{\text{I}}/10^3$	$\varepsilon_{\text{II}}/10^3$	$\varepsilon_{\text{III}}/10^3$
	$f_1/10^{-2}$	$f_2/10^{-2}$	$f_3/10^{-2}$	$f_4/10^{-1}$	f_5	$f_{\text{I}}/10^{-2}$	$f_{\text{II}}/10^{-2}$	f_{III}
$p\text{-Cl}$	690.8	658.3	575.8	509.2	415.8	577.5	549.2	416.7
	4.340	4.554	5.207	5.888	7.210	5.191	5.459	7.195
	1.718	1.465	1.731	0.702	0.605	4.124	6.871	1.410
	0.834	0.737	1.182	0.623	0.633	1.900	5.441	1.132
H	691.7	659.2	577.5	509.2	416.7	578.3	549.2	417.5
	4.334	4.548	5.191	5.888	7.195	5.184	5.459	7.181
	3.237	2.761	3.282	1.362	1.130	6.122	9.928	1.747
	1.431	1.279	2.029	1.085	1.071	2.553	7.121	1.221
$p\text{-CH}_3$	696.7	662.5	575.8	510.8	417.5	579.2	550.8	418.3
	4.303	4.525	5.207	5.869	7.181	5.176	5.443	7.167
	3.336	2.697	3.203	1.296	1.008	6.447	9.144	1.619
	1.481	1.346	1.994	1.064	1.081	2.546	7.264	1.319
$p\text{-OCH}_3$	700.0	665.0	575.0	512.5	421.7	581.7	552.5	420.0
	4.283	4.508	5.214	5.850	7.109	5.154	5.426	7.138
	3.660	2.616	3.006	1.292	0.994	7.696	9.660	1.561
	2.067	1.642	1.791	1.144	1.170	2.899	7.635	1.325

表 3 在 CH_2Cl_2 中反应(1)的热力学数据

Table 3 Thermodynamic Data of Reaction (1) in CH_2Cl_2								
$p\text{-X}$	σ	$\beta/(10^3 \text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6)$				$\Delta H_m^\ominus$	$\Delta S_m^\ominus$	r
		15℃	20℃	25℃	30℃	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
$p\text{-Cl}$	0.23	18.7	9.72	4.84	2.66	-95.1	-0.210	0.9993
H	0	20.8	11.0	6.30	3.31	-88.2	-0.185	0.9995
$p\text{-CH}_3$	-0.17	21.2	11.8	7.06	4.08	-79.3	-0.154	0.9999
$p\text{-OCH}_3$	-0.27	22.2	12.7	7.92	4.63	-75.2	-0.139	0.9996

表 4 列出了实验测得的 FeHTPPCl 和 $[\text{FeHTPPIm}_2]^+\text{Cl}^-$ 的电子自旋共振波谱的数据和自旋值 S 。穆斯堡尔谱的同质异能位移 δ 和四极裂距 Δ 也列于表 4。从实验结果得知, $\text{Fe}(\text{III})$ 在反应物中处于高自旋, 在产物中处于低自旋。图 2 为 FeHTPPCl 和 $[\text{FeHTPPIm}_2]^+\text{Cl}^-$ 的穆

斯堡尔谱图。

1. 反应前后光谱的变化 关于金属卟啉化合物的 IEH(Iterative Extended Huckel)模型理论^[10]认为, 卟啉环的 π 电子由基态跃迁到第一激发态, 吸收谱带为 Q 带, 包含振动模式可分成 $Q(0,0)$ 和 $Q(1,0)$ 带。由基态跃迁到第二激发态, 吸收谱带为 B 带 (Soret 带)。Fe(*p*-X)TPPCl 的 $Q(0,0)$, $Q(1,0)$ 和 $B(0,0)$ 带分别对应于表 2 中的 λ_3 , λ_4 和 λ_5 。表中的 λ_1 , λ_2 是卟啉环的 π 轨道到 Fe(III) 的 $d\pi$ 轨道的电荷转移谱带 (CT 带)。[Fe(*p*-X)TPPI_m]⁺Cl⁻ 的 $Q(0,0)$, $Q(1,0)$ 和 $B(0,0)$ 带分别对应于表 2 中的 λ_I , λ_{II} , λ_{III} 。由表 2 数据可看出, 反应后, $Q(0,0)$ 带和 $B(0,0)$ 带基本不变, $Q(1,0)$ 带红移。这说明反应后, 由于 Fe(III) 由五配位变为六配位, 自旋降低, 使得第一振动激发态的能量降低, Fe(III) 的 $d\pi$ 轨道能量与卟啉环 π 轨道的能级差减小。CT 带移到红外区。所以产物的可见光谱未能见到 CT 带。从图 2 可见, FeHTPPCl 的穆斯堡尔谱基本上是一个单峰, 而 [FeHTPPIm₂]⁺Cl⁻ 是四极距较大的双峰。这是因为反应物中 Fe(III) 处于高自旋态, d 电子分布比较均匀, 所以对配体场的影响不敏感^[11]。而产物中 Fe(III) 处于低自旋态, d 电子分布很不对称, 受配体场影响较大。

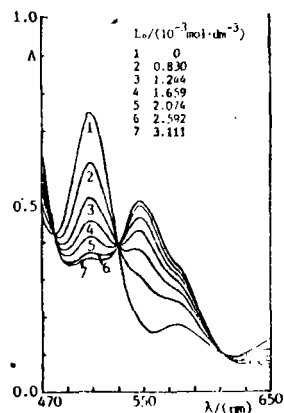


图 1 20℃, CH₂Cl₂ 中不同 Im 浓度时 FeHTPPCl 吸收光谱 ($C_0 = 5.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
Fig.1 Absorption spectra of FeHTPPCl in CH₂Cl₂ at 20℃ ($C_0 = 5.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) with different concentrations of imidazole

表 4 FeHTPPCl 和 [FeHTPPIm₂]⁺Cl⁻ 的电子自旋共振谱和穆斯堡尔谱数据

Table 4 Data of ESR Spectra and Mossbauer Spectra of FeHTPPCl and [FeHTPPIm ₂] ⁺ Cl ⁻						
compound	ESR ^(a)				Mossbauer ^(b)	
	g_1	g_2	g_3	s	$\delta / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$
FeHTPPCl	5.763	2.030		5/2	0.06	0.38
[FeHTPPIm ₂] ⁺ Cl ⁻	2.910	2.311	1.579	1/2	0.26	2.09

(a): $-160.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$

(b): 20°C

2. 反应的热力学 根据表 3 数据可知, 反应(1)是熵降低, 焓也降低的过程。根据晶体场理论, 高自旋的反应物是 C_{4v} 对称性, 低自旋的产物是 D_{4h} 对称性。二者的能级及 d 电子排布如图 3 所示。反应后, 电子由高能级跃迁到低能级, 体系的能量降低, 所以是放热 (焓降低) 反应。反应是二个物种生成一个物种。因此体系的熵降低。

3. 取代基效应 由表 2 数据可知, 随着取代基按 Cl, H, CH₃, OCH₃ 的顺序给电子能力逐渐增大, 反应物发生红移, $\lambda_{\text{Cl}} < \lambda_{\text{H}} < \lambda_{\text{CH}_3} < \lambda_{\text{OCH}_3}$ 。其振子强度也逐渐增大, $f_{\text{Cl}} < f_{\text{H}} < f_{\text{CH}_3} < f_{\text{OCH}_3}$ 。这是由于给电子能力强的取代基增加了卟啉环上的电子云密度, 使配体卟啉环到中心离子 Fe(III) 的电荷转移能降低, 跃迁几率增加, 振子强度 f 增大。能量降低则使 CT 带红移。以 CT 带的频率 ν_1 , ν_2 , 振子强度 f_1 , f_2 分别对 Hammett 取代常数 σ 作图, 如图 4、5、6 所示, 均得到直线关系。由表 3 数据可看出, 取代基给电子能力愈强, 平衡常数 β 愈大。由于铁(III)是正电性的, 在同一轴向配体 Im 配位的条件下, 给电子基团使卟啉环的负

电性增加,使产物更趋于稳定。以 $\ln\beta$ (25℃ 时) 对 σ 作图如图 7 所示,得到很好的直线关系。从表 3 还可看出,随取代基给电子能力增大,反应的 $|\Delta H_m^\ominus|$ 和 $|\Delta S_m^\ominus|$ 均减小。这是由于给电子基团使体系更加稳定,则图 3 所示的能级差减小,电子由高能级跃迁回低能级放出的能量减小,故 $|\Delta H_m^\ominus|$ 减小。根据方程 $\Delta G_m^\ominus = -RT\ln\beta = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$, 则有

$$\Delta S_m^\ominus = \frac{\Delta H_m^\ominus}{T} + R\ln\beta \quad (8)$$

$|\Delta S_m^\ominus|$ 随取代基给电子能力增大而逐渐减小。以不同取代基的 $\Delta H_m^\ominus$ 和 $\Delta S_m^\ominus$ 分别对 Hammett 取代常数 σ 作图均得到直线关系。分别如图 8、9 所示。每个图中的 r 均为线性相关系数。

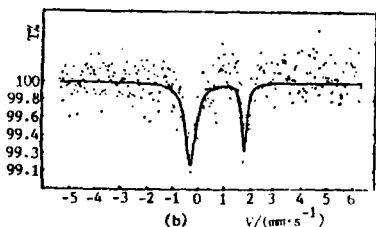
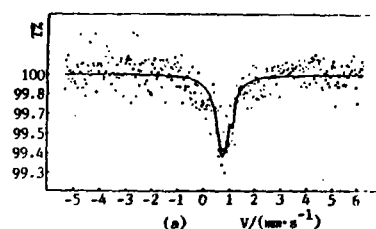


图 2 20℃ 时,穆斯堡尔谱图

Fig.2 Mossbauer spectra at 20℃

(a) FeHTPPCl (b) [FeHTPPIm₂]⁺Cl⁻

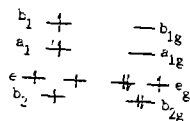
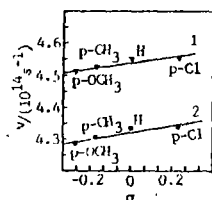
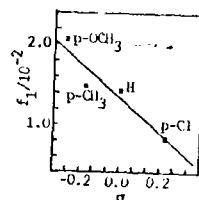
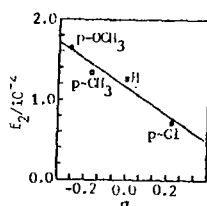
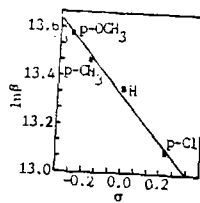
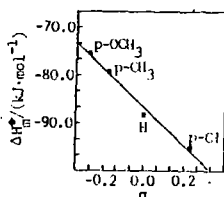
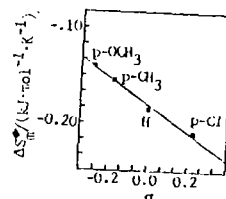


图 3 能级示意图

Fig.3 Energy level diagram

(a) Fe(p-X)TPPCl

(b) [Fe(p-X)TPPIm₂]⁺Cl⁻

图 4 ν 对 σ 作图Fig.4 A plot of ν vs. σ 1. $\nu_1 \sim \sigma, r=0.94$ 2. $\nu_2 \sim \sigma, r=0.93$ 图 5 f_1 对 σ 作图, $r=0.95$ Fig.5 A plot of f_1 vs. σ 图 6 f_2 对 σ 作图, $r=0.97$ Fig.6 A plot of f_2 vs. σ 图 7 25℃, $\ln\beta$ 对 σ 作图,Fig.7 A plot of $\ln\beta$ vs. σ at 25℃, $r=0.995$ 图 8 $\Delta H_m^\ominus$ 对 σ 作图, $r=0.992$ Fig.8 A plot of $\Delta H_m^\ominus$ vs. σ 图 9 $\Delta S_m^\ominus$ 对 σ 作图, $r=0.993$ Fig.9 A plot of $\Delta S_m^\ominus$ vs. σ

参 考 文 献

- [1] Doeff, M.M., Sweigart, D.A., O'Brien, P., *Inorg. Chem.*, **22**, 851(1983).
- [2] Walker, F.A., Man-Wai Lo, Molly Tutran Ree, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5552(1976).
- [3] Hiroshi Kobayashi, Tadatoshiguchi, Youkoh Kaizu, Hisajiro Osada, Masaru Aoki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3137(1975).
- [4] 朱志昂、马玉新、陈荣梯, 高等学校化学学报, **10**(10), 1030(1989).
- [5] Adler, A.D., *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- [6] Adler, A.D., Longo, F.R., Kampas, F., Kim, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443(1970).
- [7] Perrin, D.D., Armarego, W.L.F., Perrin, D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, p.79 and p.295(1980).
- [8] Meot-Ner, M., Adler, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5107(1975).
- [9] 张祥麟、康衡, 配位化学, 中南工业大学出版社, 长沙, 234 页(1986).
- [10] Dolphin, D., *The porphyrins*, Academic Press, New York, p.12-111(1978).
- [11] (西德) U. 贡泽尔, 穆斯堡尔谱学, 科学出版社, 北京, 90 页(1979).

THERMODYNAMIC AND SPECTRAL STUDY OF AXIAL COORDINATION OF PARA-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHINATOIRON(III) CHLORIDE

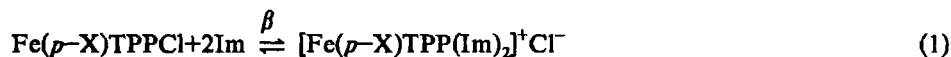
Zhu Zhiang Ma Yuxing Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Zhang Yibao Jiang Dongqing

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin 300071)

A thermodynamic study is reported for the axial coordination of para-substituted tetraphenylporphinatoiron(III) chloride $[\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPCl}]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ with imidazole(Im) in dichloromethane.



Not only the equilibrium constant(β) of reaction (1) by spectral technique, but also the visible absorption spectra of reactants and products, and ESR spectra and Mössbauer spectra of FeHTPPCl and $[\text{FeHTPP}(\text{Im})_2]^+\text{Cl}^-$ were measured. The standard change of molar enthalpy (ΔH_m°) and standard change of molar entropy (ΔS_m°) of reaction(1) were calculated. The experimental results showed that:

1. ΔH_m° and ΔS_m° of reaction(1) are negative values.
2. The spin of the iron(III) in reactants is $s = 5/2$ and in products is $s = 1/2$.
3. The electron-donating substituents make the bathochromic shift of the charge transfer bands and the increase of the oscillator strength(f) for $\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPPCl}$.
4. The stronger the electron-donating ability of substituents, the larger the equilibrium constants are.

5. It is found that linear relationships exist between following pairs: ΔH_m° and the Hammett constant σ ; $\ln \beta$ and σ ; ν of *CT* band and σ ; f of *CT* band and σ .

Keywords: para-substituted tetraphenylporphyrinatoiron(III) chloride equilibrium constant
UV-Vis spectra ESR spectra Mossbauer spectra