

类芳香金属配合物- $[\text{Ni}(\text{PnAO})-6\text{H}]^0$ 的生成反应动力学及机理研究

宋 彬* 张启衍 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

R. Kent Murmann

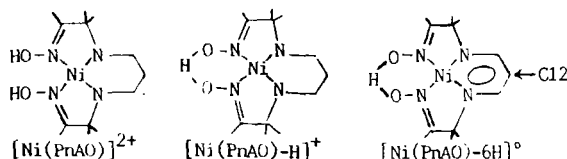
(University of Missouri Columbia, USA)

用紫外可见光谱法研究了在碱性溶液中 $[\text{Ni}(\text{PnAO})-\text{H}]^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{PnAO})-6\text{H}]^0$ 的反应动力学并提出了包含自由基 $\cdot\text{OH}$ 的复杂反应机理。采用经典确定反应机理的方法及 Gauss-Newton-Marquardt 非线性拟合和 Runge-Kutta 解一次微分方程组程序处理数据并获得了良好的结果。改变碱浓度及双氧水浓度所得结果支持所拟机理。

关键词: 类芳香金属配合物 Ni 配合物 动力学和反应机理

类芳香金属配合物(Quasi-Aromatic Metal Ion Complex)是指分子内存在包含金属离子在内的芳香性杂环的一类化合物。这类化合物的特点在于金属直接参与了环 π 键的生成。这种配合物的类芳香环表现出许多与通常有机芳香环相似的特性。 $[\text{Ni}(\text{PnAO})-6\text{H}]^0$ 是一个典型的类芳香金属配合物, 特别是其 C12 位有很高的负电性, 很易发生亲电取代反应, 并由此可合成一系列结构特殊有应用前景的化合物⁽¹⁾。

为进一步加深对这类化合物的结构及性质的了解并开拓其新用途, 我们对这类化合物的各类反应动力学及机理进行了研究。本文报告双氧水氧化生成 $[\text{Ni}(\text{PnAO})-6\text{H}]^0$ 的反应动力学及机理。



实验条件及方法

一. 试剂和仪器: 实验用配合物 $[\text{Ni}(\text{PnAO})-\text{H}]^+$ 由 Ni^{2+} 与 PnAO 直接反应制得 $[\text{Ni}(\text{PnAO})]^{2+}$, 在碱性溶液中则迅速转变为 $[\text{Ni}(\text{PnAO})-\text{H}]^+$ 。配体 PnAO 以文献⁽²⁾的方法合成。双氧水为天津化学试剂厂产优级纯试剂, 其准确浓度用碘量法测定为 $8.736\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。实验用 KOH 为天津化学试剂厂产分析纯试剂, 实验用水为二次蒸馏水。可见光谱及动力学数据用日本岛津 UV-240 分光光度计测定, 配有 TB85 恒温槽。所有数据处理均用 Apple-II 微型计算机进行。

本文于1990年11月27日收到。

* 中山大学生物工程研究中心, 广州 510275.

二. 可见光谱测定方法: 取定量已知浓度的[Ni(PnAO)]²⁺中性溶液于比色池中, 用橡皮塞封严, 抽空充氮数次以除尽池内空气, 然后用注射器加入所需量的已知浓度 KOH 溶液, 放入仪器中恒温一小时, 此时[Ni(PnAO)]²⁺全部转变为[Ni(PnAO)-H]⁺。用微量注射器将定量已知浓度双氧水溶液注入, 迅速混匀后记录其可见光谱变化 (340-450nm), 收集数据。

结 果 与 讨 论

一. 实验数据的取得: 在可见光谱范围内(340-450nm), 反应体系的吸收光谱自始至终与纯[Ni(PnAO)-6H]⁰的光谱完全相同, 而且, 当反应完全后, 362nm 处的最大吸收峰值与加入[Ni(PnAO)-H]⁺全部转化为[Ni(PnAO)-6H]⁰的理论吸光度值几乎相等, 表明反应体系中只有[Ni(PnAO)-6H]⁰在该范围内有吸收而且反应过程中几乎没有其他副反应存在。实验表明, 在双氧水浓度极大过量的条件下 (至少 100 倍于[Ni(PnAO)-H]⁺), 反应可几近完全。因此, 只要在一定波长下, (如最大吸收峰处 362nm), 记录反应过程中体系吸光度随反应时间的变化, 就可以求得不同反应时刻反应体系中产物的相对浓度。

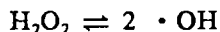
$$[P] / [S]_0 = [P]_t = (A_t - A_0) / (A_\infty - A_0)$$

式中 A_0 , A_t , A_∞ 分别为时刻 0, t 及反应结束 (吸光度基本不变) 时的吸光度, $[S]_0$ 为反应物[Ni(PnAO)-H]⁺的初始浓度, $[P]$ 为产物[Ni(PnAO)-6H]⁰在任一时刻的浓度, $[P]_t = [P] / [S]_0$ 称为相对浓度。除初始条件外, $[P]_t$ 为确定反应机理及求反应动力学参数的唯一信息。

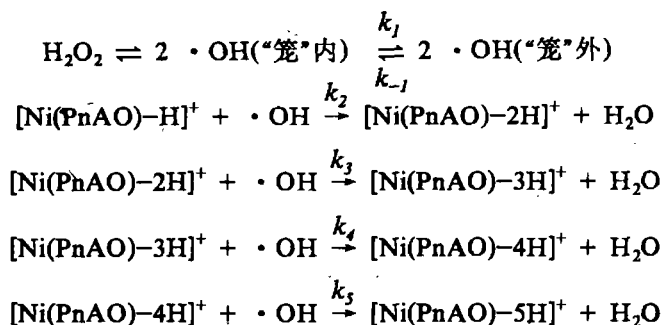
二. 确定反应机理的步骤: 为易于理解我们推测反应机理的思路, 首先介绍我们推测反应机理的基本步骤。从反应物和产物的结构式看, 反应肯定是一个复杂的多步骤反应。在信息比较少的情况下, 我们采用确定反应机理的经典方法^[3]来推测该反应机理。分以下几步进行: (1) 以一定客观事实及前人总结的知识和规律为基础, 结合本反应的特点及可能情况, 拟出可能的反应机理; (2) 通过严格或近似计算, 消去反应速率方程中不稳定中间物的浓度, 得到只包含稳定组分浓度反应速率方程或动力学方程; (3) 将所得速率方程或动力学方程与实验测得的反应产物浓度随时间的变化规律进行拟合, 以拟合曲线与实验点的符合情况来判断所拟机理是否合理; (4) 设计进一步实验, 改变实验条件, 进一步确证反应机理的正确性。

三. 反应机理的确定

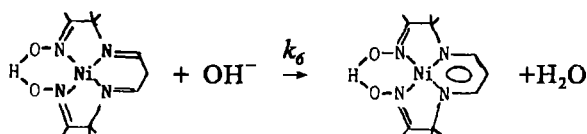
3.1 反应机理的提出: 氧化反应包含电子转移过程, 据文献报道, 以双氧水作为氧化剂的氧化反应中都存在自由基^[4], 尤其是当溶液中有金属离子或其配合物存在时, 可催化产生大量自由基^[4,5]。因此我们认为在此反应中也包括自由基反应过程。在结果处理中, 我们设计了四种包含自由基的反应机理, 并根据这些机理推出不同的反应速率方程然后与实验测得的产物浓度时间曲线进行非线性拟合, 发现只有一种反应机理导出的速率方程与实验数据拟合较好。这里我们只讨论这一机理。首先假定溶液中存在下列平衡:



由于自由基存在于水溶液中, 自由基的数量相对于水分子要小得多, 因而每一个自由基都被大量水分子所包围, 形成所谓“笼效应”^[5]。大部分自由基都在“笼”中复合为分子, 只有少量可从“笼”中逃出而与底物发生反应。这种自由基从“笼”中逃出以及再回到“笼”中的速率决定了可与底物发生反应的自由基的有效浓度。在“笼”内, 双氧水的分解为快速平衡, 因而“笼”内自由基的浓度在双氧水总浓度一定的条件下为一常数。自由基与底物反应过程如下:



$[\text{Ni}(\text{PnAO})-5\text{H}]^+$ 中有两个双键存在, 再失去一个质子就可以形成稳定的类芳香环结构:



3.2 反应机理的确定: 根据以上机理, 假定自由基与底物的反应均为快反应过程, 对不稳定中间物及自由基采用稳态近似处理, 得到无量纲方程如下:

$$d[S]_r / dt = -\alpha[S]_r / (\beta + [S]_r) \quad (1)$$

$$d[P]_r / dt = \gamma(1 - [S]_r - [P]_r) \quad (2)$$

式中 $[S]_r = [S] / [S]_0$, $[S]$ 为反应物 $[\text{Ni}(\text{PnAO})-\text{H}]^+$ 在任一时刻 t 的浓度, 参数 α , β , γ 的定义分别为: $\alpha = k_1 / 4[S]_0$, $\beta = k_{-1} / 4k_2[S]_0$, $\gamma = k_d[\text{OH}]^-$. 利用(1), (2)两式即可采用以下步骤对实验数据进行拟合并求出参数 α , β , γ 的值. (1) 假定一组 α , β , γ 值, 用 Runge-Kutta⁽⁶⁾ 法解方程(1)(2), 求出不同时刻 t 相对应的 $[P]_r$; (2) 将求出的 $[P]_r$ 与实验测定的 $(A_t - A_0) / (A_\infty - A_0)$ 相比较, 求出标准差 S ; (3) 改变 α , β , γ 值, 以 Gauss-Newton-Marquardt 法⁽⁷⁾ 进行非线性回归, 求得 S 最小时的 α , β , γ 值. (4) 将理论曲线和实验点画出.

理论方程与实验点的拟合曲线见图 1. 可以看到, 实验数据与所拟机理计算得的结果非常吻合.

表 1 改变双氧水初浓度测得反应的

α , β , γ 值 (45°C , $[\text{KOH}] = 1.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Table 1 Values of α , β , γ of the Reaction

When Change the Initial Concentration of H_2O_2

$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^3$	α / min^{-1}	β	γ / min^{-1}
1.82×10^{-2}	0.262	0.185	1.56
9.12×10^{-3}	0.191	0.191	1.44
4.56×10^{-3}	0.110	0.177	1.58
2.28×10^{-3}	0.0465	0.176	1.40

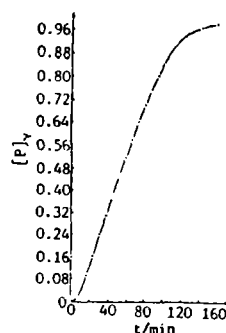


图 1 理论速率方程与实验点的拟合曲线

Fig. 1 Fitting curve of the calculation and the experiment points

3.3 反应机理的进一步确证: 如上所述, 虽然根据我们拟定的反应机理导出的速率方程与

验数据拟合得到了很好的结果,但要最后确定机理,还必须设计新的实验,进一步证实所拟机理。

从前面推导结果可知,三个参数 α , β , γ 中只有 α 所含参数 k_1 与“笼”内自由基浓度,即双氧水总浓度有关。因此,如果在保持双氧水浓度极大过量的条件下,改变双氧水初浓度做一系列实验,通过拟合求得 α , β , γ 值应有如下规律: α 值随双氧水初浓度的增加而增加, β 值及 γ 值都不随双氧水初浓度的变化而变化。实验结果恰如我们所预期的那样,从表1可见, α 值的确随双氧水初浓度的增加而明显增加,而 β 及 γ 值则基本不随双氧水初浓度变化。这是对我们所拟机理的一个有力支持。

另外,从 α , β , γ 值的意义可以看到,改变溶液中碱浓度也将对其产生影响。尤其是对 γ 值,在保持溶液中碱浓度极大过量的条件下改变碱浓度,所得一系列 γ 值对碱浓度作图,应得直线。如此设计实验测得的一系列 α , β , γ 值见表2。从表中数据可见, α , β , γ 值都随碱浓度的增加而明显增加。一系列 γ 值对 $[\text{OH}^-]$ 作图,得到了良好的线性关系(图2),相关系数为0.999。

表2 改变碱浓度测得 α , β , γ 值

Table 2 Values of α , β , γ of the Reaction

When Change the Concentration of OH^-

(45°C, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.82 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[\text{OH}^-] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	α / min^{-1}	β	γ / min^{-1}
1.94	0.645	0.911	2.44
1.67	0.387	0.593	2.01
1.33	0.262	0.185	1.56
1.00	0.157	0.0379	1.14

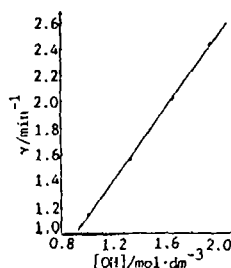
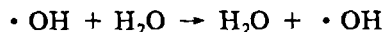


图2 参数 γ 与 $[\text{OH}^-]$ 之间的线性关系图

Fig.2 Straight line by plotting parameter γ against the concentration of OH^-

从 α , β , γ 的定义式看, α , β 并不直接与碱浓度相关联。但经仔细分析,我们认为:自由基从“笼”中逃出的速率 k_1 和自由基回到笼中的速率 k_{-1} 实际上都与溶液的性质密切相关。由于自由基的反应性很强,因而其从“笼”中逃出及回到“笼”中的过程实际上都是电子转移的反应过程。在碱性溶液中有以下两种形式:



前一种方式包含键的断裂和生成过程,而后一种方式只是一个电子的传递过程。因此,后一种方式较前一种方式更易于进行。溶液中 OH^- 浓度增加,发生后一种方式的电子传递几率增加,自由基从“笼”中逃出和回到“笼”中的速率增加,即 k_1 和 k_{-1} 增加,因而 α , β 值增加。

以上这些结果都为进一步确定反应机理提供了有力的证据。因此可以说我们对该反应所拟机理是合理的。

参 考 文 献

- [1] Schlemper, E.O., Hussian, M.S., Murmann, R.K., *Inorg. Chem.*, **19**, 1445(1980).
[2] Murmann, R.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4174(1958).
[3] 赵学庄, 化学反应动力学原理, 上册, 高等教育出版社, 北京 112 页(1984).
[4] Twigg, M. V., *Mechanism of Inorganic and Organometallic Reaction*, Vol.4, New York, p.73 (1986).
[5] H.H. 谢苗诺夫, 论化学动力学和反应能力的几个问题, 中译本, 213 (1958).
[6] 蔡宣三, 最优化与最优化控制, 清华大学出版社, 北京, 174 页(1983).
[7] 张巨洪、朱军等, *Basic 语言程序库*, 清华大学出版社, 北京, 132 页 (1983).

STUDY OF THE KINETICS AND THE MECHANISM OF THE
FORMATION REACTION OF QUASI-AROMATIC METAL
COMPLEX- $[\text{Ni}(\text{PnAO})-6\text{H}]^0$

Song Bin Zhang Qiyan Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

R.K.Murmann

(University of Missouri Columbia, U.S.A.)

The reaction of $[\text{Ni}(\text{PnAO})-\text{H}]^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow [\text{Ni}(\text{PnAO})-6\text{H}]^0$ was studied in a basic solution with UV-Vis spectra and a complicated mechanism which included the free radical $\cdot\text{OH}$ was suggested. The classical method for determining reaction mechanism was used and Gaus-Newton-Marquardt nonlinear fitting program and Runge-Kutta program for solving the first order differential equations were used for treating the data and a good result was obtained. The effect of the concentration of base and H_2O_2 also were discussed and the result supports the mechanism.

Keywords: quasi-aromatic metal complex nickel complex kinetics and reaction mechanism