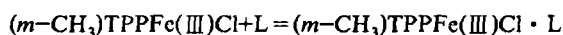


间位取代四苯基卟啉铁(III)的紫外可见光谱 及其与二乙胺轴配反应的研究

朱志昂* 黄小群 江冬青 于鸿毅 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

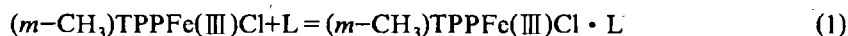
研究了二氯甲烷溶液中二乙胺(L)与氯合(*meso*-四-间甲基苯基卟啉)铁(III)的轴向配位反应。用光谱法测得不同温度下反应的平衡常数, 求得



反应的标准摩尔焓和摩尔熵。同时, 对反应的动力学与反应机理进行了研究。也研究了反应物和产物的紫外可见光谱, 并讨论了取代基及轴向配体对铁卟啉紫外可见光谱的影响。

关键词: 氯合间位取代四苯基卟啉铁(III) 平衡常数 紫外可见光谱 动力学

金属卟啉在生命过程中起着重要的作用, 为了进一步揭示金属卟啉的作用机理, 本文在前文^[1,2]的基础上, 合成系列氯合间位取代四苯基卟啉铁(III), 系统地研究其紫外可见光谱及二氯甲烷中氯合(*meso*-四-间甲基苯基卟啉)铁(III)[(*m*-CH₃)TPPFe(III)Cl]与二乙胺(L)的轴向配位反应(1)的热力学与动力学。



实 验 方 法

一.合成 间位取代四苯基卟啉((*m*-X)TPP)和氯合间位取代四苯基卟啉铁(III)((*m*-X)TPPFe(III)Cl, X=Cl, H, CH₃, OCH₃, NO₂)均按文献^[3,4]方法合成。产品经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1,2-二氯乙烷与己烷的混合溶剂重结晶, 得到暗紫色的铁卟啉产品, 元素分析结果合格。

二.紫外可见吸收光谱 分析纯的二氯甲烷先用氯化钙干燥数天, 重蒸馏后作为光谱测量的溶剂。配体二乙胺按文献^[5]方法进一步纯化。紫外谱测量用美国贝克曼DU-8B紫外可见分光光度计。狭缝宽度0.5nm, 温度为25.0±0.1℃。以IBM-PC微机与分光光度计联机采集数据, 由(2)式计算振子强度 f 值^[6]。

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_a^b \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2)$$

根据 $\epsilon(\tilde{\nu}) = A / (Cl)$, $\tilde{\nu} = 1 / \lambda$, $d\tilde{\nu} = -\frac{1}{\lambda^2} d\lambda$, (2)式可表示为

本文于1991年11月15日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

$$f = \frac{4.32 \times 10^{-9}}{Cl} \int_a^b \frac{A}{\lambda^2} d\lambda \quad (3)$$

式中 $\epsilon(\nu)$ 为摩尔消光系数, λ 为波长, ν 为波数, C 为样品浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), A 为吸光度, l 为比色池厚度。每一样品进行三次以上测量, 波长的相对误差为 $\pm 0.15\%$, 振子强度 f 的相对误差为 $\pm 1.5\%$ 。

三. 平衡常数的测定 使用日本 Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计。根据平衡移动法, 利用式^[1a] (4) 求得二乙胺与氯合 (四-间甲基苯基吡啶) 铁(III) 轴向配位反应(1) 中二乙胺的化学计量数 n 值, 利用式 (5) 求得不同温度下该配位反应平衡常数 β 值。

$$\ln \frac{A_e - A_0}{A_\infty - A_0} = n \ln C_L + \ln \beta \quad (4)$$

$$\frac{A_0}{A_e - A_0} = \frac{E}{\beta C_L^n} + E \quad (5)$$

四. 动力学实验 反应 (1) 的动力学实验在二乙胺浓度大大过量于铁吡啶浓度的假一级条件下进行, 使用 Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计, 在 506.0nm 下记录不同时刻体系的吸光度值 A_t , 由 Guggenheim 方法^[7] 得:

$$\ln(A_t - A_t') = -k_{\text{obs}} \cdot t + \text{常数} \quad (6)$$

式中 A_t , A_t' 分别为 t 及 $t+\Delta$ 时刻体系的吸光度, 其中 Δ 一般取二倍至三倍反应半衰期的时间。利用 (6) 式求得反应的表观速率常数 k_{obs} , 其测量误差在 $\pm 2\%$ 以内。

实验结果与讨论

一. 配位数及平衡常数

表 1 列出 25.0℃, 二氯甲烷中, 实验测得的铁吡啶的吸收峰波长 λ (nm), 频率 ν (s^{-1}), 摩尔消光系数 ϵ , 振子强度 f 以及取代基 Hammett 取代常数 σ 。实验测得 $(m\text{-CH}_3)\text{TPPFc(III)Cl}$ 与二乙胺轴配反应中配体二乙胺的化学计量数 n 值为 1.04, 约为 1。测得不同温度下轴配反应的平衡常数 β 值列于表 2, 每个 β 值均为三次以上测量的平均值, 相对误差小于 3%。根据式 (7) 用 $\ln \beta$ 对 $\frac{1}{T}$ 作线性回归, 求出反应 (1) 的标准摩尔焓及标准摩尔熵, 列于表 2。表中 r 为回归的线性相关系数。

$$\ln \beta = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (7)$$

表 1 25.0℃, CH₂Cl₂ 中(*m*-X)TPPFe(III)Cl 和(*m*-CH₃)TPPFe(III)LCI 的紫外可见光谱数据Table 1 UV-Vis Spectrum Data of (*m*-X)TPPFe(III)Cl and (*m*-CH₃)TPPFe(III)LCI

in CH ₂ Cl ₂ at 25.0℃						
	σ	λ_1 ν_1 $\epsilon_1 / 10^3$	λ_2 ν_2 $\epsilon_2 / 10^3$ $f_2 / 10^{-3}$	λ_3 ν_3 $\epsilon_3 / 10^3$ $f_3 / 10^{-2}$	λ_4 ν_4 $\epsilon_4 / 10^4$ $f_4 / 10^{-1}$	λ_5 ν_5 $\epsilon_5 / 10^5$ f_5
(<i>m</i> -CH ₃)TPPFe(III)Cl	-0.27	693.8	667.1	575.4	510.0	416.1
		4.324	4.497	5.214	5.882	7.210
		3.53	3.02	3.80	1.47	1.13
TPPFe(III)Cl	0		4.94	0.972	0.91	1.04
		691.3	665.3	575.6	509.2	415.8
		4.340	4.509	5.212	5.892	7.215
(<i>m</i> -OCH ₃)TPPFe(III)Cl	0.12	3.19	2.98	3.36	1.32	1.05
			4.76	0.822	0.830	0.864
		688.9	662.5	577.9	509.2	418.2
(<i>m</i> -Cl)TPPFe(III)Cl	0.37	4.355	4.528	5.191	5.892	7.174
		3.13	2.88	3.59	1.37	1.06
			5.38	0.800	0.836	0.806
(<i>m</i> -NO ₂)TPPFe(III)Cl	0.71	680.8	652.3	575.9	507.7	416.7
		4.407	4.599	5.209	5.909	7.199
		3.78	3.91	5.00	5.46	1.03
(<i>m</i> -CH ₃)TPPFe(III)LCI			4.52	0.836	0.850	0.854
		672.7	647.5	575.8	507.9	419.0
		4.460	4.633	5.210	5.907	7.160
		3.51	3.93	4.96	1.38	1.02
			2.50	0.892	0.824	0.796
				610.3	570.1	417.3
				4.916	5.262	7.189

* unit of ν : 10^{14} s^{-1} ; unit of ϵ : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ 表 2 CH₂Cl₂ 中轴配反应的热力学数据Table 2 Thermodynamic Data of Axial Coordination Reaction in CH₂Cl₂

$t / ^\circ\text{C}$	15.0	20.0	25.0	30.0	34.0
$\beta / (10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	9.81	8.67	6.35	5.46	4.15
$\Delta_r H_m^\ominus$	-33.3 kJ · mol ⁻¹	$\Delta_r S_m^\ominus$	-57.9 kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹	r	0.987

轴配反应中二乙胺化学计量数为 1, 这使产物成为在铁卟啉轴向位置带有二个相异配体的配合物, 分子的准对称性仍为 C_{4v} 群, 这可说明二乙胺轴配产物的紫外可见光谱 (见表 1) 与咪唑轴配产物的紫外可见光谱^[1a] 相异的原因。

由表 2 的数据可知, 轴配反应的平衡常数随温度的升高而降低, 说明轴配反应是焓降低的过程。这是因为亲核配体二乙胺与五配位的 Fe(III) 离子配位, 二乙胺的部分电荷转移到中心离子 Fe(III) 的空轨道上, 从而使体系能量降低并释放出来。又由于反应是两物种生成一个物种, 反应是熵降低的过程。

二. 轴向配位的反应机理

在 25℃ 下二乙胺超过量时, 根据式 (6) 对实验数据进行线性回归, 在五个半衰期内线性

相关系数达 0.999 以上,说明反应对(*m*-CH₃)TPPFc(III)Cl 呈一级反应。实验所得表观速率常数 k_{obs} 随二乙胺浓度的变化呈现良好的线性关系(见图 1 中的 A 线。线性相关系数为 0.9996,且直线的截距不为零,即有:

$$k_{\text{obs}} = a + b[L] \quad (8)$$

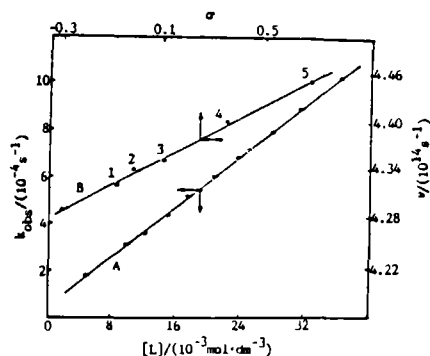


图 1 A. 25℃, 二乙胺(L)与铁卟啉在 CH₂Cl₂ 中反应的 k_{obs} 与 [L] 的关系

B. 间位取代四苯基卟啉铁(III)的 v_1 对 σ 的关系

Fig.1 A. Plot of k_{obs} vs. [L] in CH₂Cl₂ at 25.0℃, $r = 0.999$

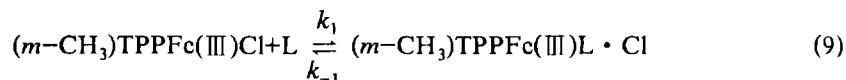
B. Plot of v_1 of (*m*-X)TPPFc(III)Cl vs. σ , $r = 0.980$

1. *m*-CH₃, 2. *m*-H, 3. *m*-OCH₃, 4. *m*-Cl, 5. *m*-NO₂

实验求得 25.0℃ 下, a, b 值分别为:

$$a = 3.946 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, b = 2.635 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

根据(8)式及实验测得的二乙胺化学计量数为 1 的事实,提出了如下的反应机理:



即此轴配反应是简单的对峙反应。将 (9) 式简写为: $\text{P} + \text{L} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{PL}$ (10)

则速率方程为:

$$-\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_1[\text{P}][\text{L}] - k_{-1}[\text{PL}] \quad (11)$$

由物料平衡及假一级条件分别得:

$$[\text{P}] + [\text{PL}] = [\text{P}]_0 = [\text{P}]_e + [\text{PL}]_e \quad (12)$$

$$[\text{L}] \approx [\text{L}]_e \approx [\text{L}]_0 \quad (13)$$

式(12), (13)中, 下标“0”表示起始时刻, “e”表示反应达平衡。由式 (11), (12) 可得:

$$-\frac{d[\text{P}]}{dt} = (k_1[\text{L}] + k_{-1})[\text{P}] - k_{-1}[\text{P}]_e \quad (14)$$

反应达平衡时, $-\frac{d[\text{P}]}{dt} = 0$ 。故有

$$(k_1[\text{L}] + k_{-1})[\text{P}]_e = k_{-1}[\text{P}]_0 \quad (15)$$

由于实验中观察的是反应体系吸光度随时间的变化情况。反应过程中, 配体无吸收, 但反应物 P 及产物 PL 均有吸收。令它们的摩尔消光系数分别为 ε_1 、 ε_2 , 又比色池厚度 $l = 1 \text{ cm}$,

由此有:

$$A_0 = \varepsilon_1[P]_0, A_t = \varepsilon_1[P] + \varepsilon_2[PL], A_e = \varepsilon_1[P]_e + \varepsilon_2[PL]_e \quad (16)$$

由式(14), (15), (16)可得:

$$-\frac{dA}{dt} = (k_1[L] + k_{-1})(A_t - A_e) = k_{obs}(A_t - A_e) \quad (17)$$

$$\text{式中 } k_{obs} = k_{-1} + k_1[L] \quad (18)$$

(18)式即为我们由反应机理推导出的表观速率常数的表达式, 与实验结果(8)式完全一致。比较式(8)和(18)得到 25℃ 下正、逆向反应速率常数为:

$$k_1 = b = 2.635 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}; k_{-1} = a = 3.946 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (19)$$

由动力学结果得到 25℃ 下的平衡常数 $K_{动}$ 为:

$$K_{动} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 6.68 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (20)$$

此值与由平衡移动法得到的热力学平衡常数 $K_{热} = 6.35 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ (见表 2) 符合得较好, 这进一步说明我们提出的反应机理是合理的。

三. 轴向配体及取代基对铁卟啉紫外可见光谱的影响

金属卟啉化合物的 IEH (Iterative Etended Huckel) 模型理论^[8]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, 包含振动模式可分为 $Q(0,0)$ 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)。(m-X)TPPFc(III)Cl 的 $Q(0,0)$, $Q(1,0)$, $B(0,0)$ 带分别对应于表 1 中的 λ_3 , λ_4 , λ_5 , 表 1 中的 λ_1 , λ_2 是电子从卟啉环的 π 轨道转移到中心离子 Fe(III) 的 $d\pi$ 轨道而产生的, 称为电荷转移跃迁谱带 (CT 带)。这一点也可以从表 1 中的取代基效应所证实, 相对于 TPPFc(III)Cl, 吸电子取代基 (m-OCH₃, m-NO₂, m-Cl) 均使 CT 带发生蓝移, 而给电子取代基 (m-CH₃) 使 CT 带发生红移。这说明此 CT 带是电荷从配体卟啉环转移到中心金属离子而产生的。

轴配产物 (m-CH₃)TPPFc(III)LCl 的 $Q(0,0)$, $Q(1,0)$ 和 $B(0,0)$ 带分别对应于表 1 中的 λ_3 , λ_4 , λ_5 。由表 1 中的数据可知, 轴配反应后, $B(0,0)$ 带基本不变, 而 $Q(0,0)$, $Q(1,0)$ 带发生了明显的红移。这是由于轴配反应后, 配体二乙胺中 N 原子上部分电荷通过中心离子 Fe(III) 转移到了卟啉环上, 使卟啉环的电子云密度增加, 导致分子激发态与基态之间能量间隔减小, 吸收峰波长发生红移。此时, CT 带移到了红外区, 故产物的可见光谱中未能见到 CT 带。

从表 1 数据可知, 随着取代基按 NO₂, Cl, OCH₃, H, CH₃ 的顺序给电子能力逐渐增大, 反应物铁卟啉的 CT 带逐渐红移, 即 $\lambda_{NO_2} < \lambda_{Cl} < \lambda_{OCH_3} < \lambda_H < \lambda_{CH_3}$, 这是因为给电子能力越强, 卟啉环电子云密度增加越多, 使从配体卟啉到中心离子 Fe(III) 的电荷转移能也越低。进一步分析表明, CT 带的频率 ν_1 与 Hammett 取代基常数 σ 之间存在很好的线性关系 (见图 1 中 B 线), 此线性关系表明取代基效应中电子效应起主导作用。

参 考 文 献

- [1] a) 朱志昂、马玉新、陈荣梯, 无机化学学报, 7, 153(1991).
b) 朱志昂、马玉新、陈荣梯, 高等学校化学学报, 10, 1030(1989).
[2] 张智慧、朱志昂、黄小群、陈荣梯, 南开大学学报, (2), 41(1989).
[3] Adler, A.D., *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
[4] Adler, A.D., Longo, F.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443(1970).
[5] Perrin, D.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, p.208(1980).
[6] Meot-Ner, M., Adler, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5107 (1975).
[7] Moore, J.W., *Kinetics and Mechanism*, 3rd. ed., p.71(1981).
[8] Dolphin, D., *The Porphyrins Vol. V*, Academic Press, New York, p.12(1978).

STUDY ON AXIAL COORDINATION OF META-SUBSTITUTED
(TETRAPHENYL-PORPHINATO) IRON(III) CHLORIDE
AND THEIR UV-VIS SPECTRA

Zhu Zhiang Huang Xiaoqun Jiang Dongqing Yu Hongyi Chen Rongti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The axial coordination reaction of tetra(meta-methylphenyl) porphinatoiron(III) chloride with diethylamine(L) in dichloromethane was reported in this paper. The equilibrium constants were measured by spectral technique and the standard change of molar enthalpy($\Delta_r H_m^\ominus$) and molar entropy($\Delta_r S_m^\ominus$) of the reaction were calculated. On the other hand, the kinetics of the reaction was also studied and the mechanism was supposed as follows:



Last, the UV-Vis spectra of meta-substitute tetraphenylporphinato iron(III) chloride were measured by means of Beckman Du 8B Spectrophotometer and the effects of the substituents in the porphyrin and axial ligand to the spectra were discussed.

Keywords: tetraphenylporphinato iron(III) chloride equilibrium constant
UV-Vis spectra kinetics