卟啉化合物电化学性质研究

1.5,10,15,20-四-(4-乙酰氧基苯) 卟吩

及其 Cu、Zn、Fe、Co、Ni 配合物的合成及循环伏安研究

何亚楠** 邰子厚* 喻 诚 余学海 (南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210008)

本文报道了 5, 10, 15, 20-四-(4-乙酰氧基苯) 叶吩[T(4AOP)P]及其 Cu、Zn、Fe、Co、Ni 配合物的 合成及其在 CH₂Cl₂-0.1mol/1 TBAP 体系中的循环伏安(CV)研究结果, CV 实验表明: Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 离子以稳定的+2 价存在于 T(4AOP)P 中,电子转移反应在卟啉环上进行,而Fe³⁺、Co²⁺离子在氧化还 原过程中发生价态变化,实验发现:不同金属卟啉在卟啉环上氧化还原顺序及其非均相电子转移反应速 率常数与环上 π 电子云密度成规律性变化,

关键词: 卟啉 电化学反应 电子转移

卟啉化合物的电化学性质研究是近年来十分活跃的研究领域,原因在于卟啉化合物的氧 化还原性质对于阐明它们的生物功能起着关键性的作用。Kadish 等在该领域做了大量工 作⁽¹⁾,国内则报道甚少。近来,我们实验室合成了几种不同系列的卟啉配体及其金属配合 物,并对它们的电化学性质进行了研究。现报道 T(4AOP)P 及其 Cu、Zn、Fe、Co、Ni 配合 物的合成及循环伏安研究结果,进一步的工作正在进行中。



- 实验部分
- 一. T(4AOP)P 及其金属配合物的合成及表征

本文于1992年6月5日收到。 国家自然科学基金资助项目。

* 联系人。

**镇江医学院。

1.T(4AOP)P的合成:在 500ml 三颈瓶中,将 21.3g 对乙酰氧基苯甲醛溶于 300ml 丙酸中,加热至微沸,滴加 8.7g 吡咯,回流 2 小时,放置过夜,过滤,得紫色晶体,氯仿一甲醇重结晶两次。

2. T(4AOP)PFcCl的合成: 取 0.2g T(4AOP)P, 加入 0.05g 还原铁粉和 0.1g NaCl, 再加 人 50ml 冰乙酸, 加热回流 2 小时, 冷却, 抽滤, 乙醇洗涤, 水洗, 硅胶柱分离提纯.

3. T(4AOP)PCu、 T(4AOP)PZn、 T(4AOP)PCo、 T(4AOP)PNi 的 合 成: 取 0.2g T(4AOP)P 加入约 3~4 倍过量的金属醋酸盐, 溶于 30ml 丙酸中, 加热回流 1 小时, 冷却, 倾入 150 冰水中, 过滤, 硅胶柱分离提纯.

表1 T(4AOP)P 及其金属配合物元素分析数据

compounds	molecular formula	С%	Н%	N%	
T(4AOP)P	C ₅₂ H ₃₈ N ₄ O ₈	74.10 73.77	4.44 4.49	6.70 6.62*	
T(4AOP)PCu	C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₈ Cu	68.84 68.75 [•]	4.26 4.00	6.55 6.17*	
T(4AOP)PZn	C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₈ Zn	68.04 68.62°	4.18 3.99*	6.01 6.16	
T(4AOP)PFcCl	C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₈ FcCl	67.03 66.77°	4.00 3.88*	5.72 5.98*	
T(4AOP)PCo	C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₈ Co	69.07 69.10 [•]	4.23 4.02*	6.80 6.20°	
T(4AOP)PNi	C ₅₂ H ₃₆ N ₄ O ₈ Ni	69.34 69.12°	4.11 4.02*	6.55 6.20°	

* theoretical value

表 2 T(4AOP)P 光谱数据

Table 2 Spectra Data of T(4AOP)P

NMR (ppm, CDCl ₃)	UV (CHCl ₃ , nm)	IR (KBr, cm ⁻¹)		
-2.79(2H, N-H) 2.44(12H, CH ₃)	644 588	3315(N-H)		
7.44~8.16 (16H, benzene)	548 512	1753(C=O)		
8.53~8.82 (8H, pyrrolc)	416	1583(C = C)		
		1473(C = N)		
		993°, 966°		

* phorphine ring vibration

表 3 T(4AOP)P 金属配合物光谱数据

Table	3	Specta Dat	a of T(4A	OP)P-Mctal	Complexes
	~	DPOUL DAL			Complexes

	T(4AOP)PCu	T(4AOP)PZn	T(4AOP)PFcCl	T(4AOP)PCo	T(4AOP)PNi
UV	537	586 545	580 509	527	527
(CHCl ₃ , nm)	414	416	415 378	408	415
IR	1755(C = O)	1755(C=O)	1756(C = O) 1604(C = C)	1757(C = O)	1757(C=O)
(KBr, cm ⁻¹)	999*	997 *	999*	1001*	1004*

* porphine ring vibration

二. 循环伏安实验方法

美国 Model-270 电化学综合分析仪,四丁基高氯酸铵(TBAP)按文献⁽²⁾合成, CH₂Cl₂(AR)用 P₂O₅ 干燥后重蒸馏二次,做 CV 曲线时金属卟啉浓度在 10⁻³~10⁻⁴mol/1.CV 的工作电极为玻碳电极,直径 3mm,辅助电极为销丝电极,参比电极为带有盐桥的饱和甘汞电 极.玻碳电极用前以抛光机抛光,经二次水洗净后吹干并用 CH₂Cl₂ 荡洗,扫描前通 N₂ 除氧 10 分钟并在 N₂ 气氛中实验.氧化还原半波电位计算式为: E_{1/2}=1/2(E_{Pa}+E_{Pc}),电池未补偿电

结果与讨论

一. T(4AOP)P 及其金属配合物的电化学行为

T(4AOP)P 在 CH₂Cl₂-0.1mol/1 TBAP 中具有四对清晰的氧化还原峰,它和四苯基卟啉 (TPP)具有相似的 CV 图形,但其氧化及还原半波电位较 TPP 向正方向分别移动 78 和 56mV, 这是由于乙酰氧基为一弱吸电子基团(δ_p =0.31),所以 T(4AOP)P 环上电子云密度小于 TPP,较 TPP 易于得到电子而难于失去电子.



图 1 T(4AOP)P 及 TPP 在 CH₂Cl₂-0.1mol/1 TBAP 中 CV 曲线 (v=0.1V / sec)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of T(4AOP)P and TPP in $CH_2Cl_2-0.1mol/1$ TBAP (v=0.1V/scc)

T(4AOP)P 在不同扫速下的 CV 曲线见图 2. 在低扫速时(v<0.1 V/scc), ΔE_p 接近 60 mV,并保持恒定, $(i_p)_a / (i_p)_c$ 不随 v 而变化. 随扫速增加, ΔE_p 逐渐拉开, $i_p = v^{1/2}$ 存在 线性关系,符合受扩散控制的准可逆单电子转移反应特征。T(4AOP)P 金属配合物的 CV 曲线 也表明它们符合准可逆单电子转移反应特征,其中 Cu、Zn、Ni 配合物与 T(4AOP)P 具有相 似图形,而^{*}Fc、Co 配合物图形变化较大。



图 3 T(4AOP)PCu、T(4AOP)PFcCl在CH2Cl2-0.1mol/1TBAP中CV曲线(v=0.1V/sec)

Fig.3 Cyclic voltammograms of T(4AOP)PCu, T(4AOP)PFcCl in

 $CH_2Cl_2=0.1 \text{ mol}/1 \text{ TBAP} (v=0.1 \text{ V}/\text{sec})$

表4 T(4AOP)P 及其金属配合物在 CH2Cl2-0.1mol / 1 TBAP 中的 E1/2 值(v=0.1V / sec, 25C)

Table 4 $E_{1/2}$ Data of T(4AOP)P and Metal T(4AOP)P in CH₂Cl₂-0.1 mol/1 TBAP

	reduction		oxidation			$\Delta E_{1/2}$
	$E_{1/2}^{l}$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{\blacksquare}$	$E_{1/2}^{\text{IV}}$	$E_{1/2}^{\vee}$	$E_{1/2}^{II} - E_{1/2}^{I}$
T(4AOP)P	-1.246	-1.566	1.012	1.262		2.258
T(4AOP)PCu	-1.380	-1.792	0.940	1.186		2.320
T(4AOP)PZn	-1.412	-1.777	0.722	1.018		2.134
T(4AOP)PNi	-1.360	-1.906	1.001	1.730	•	2.361
T(4AOP)PFeC1	-0.462	-1.154	1.096	1.356		1.558
T(4AOP)PCo	-0.930	-1.428	0.672	0.904	1.100	1.602

(v = 0.1V / sec. 25°C)

在非水体系中, 卟啉和金属卟啉的电子转移反应在卟啉环和金属离子上均可发生, 用光 诸电化学和 ESR 方法可以鉴别, 也可通过它们氧化还原半波电位的规律性变化来判断. 表 4 中 T(4AOP)P 及其 Cu、Zn、Ni 配合物的 $\Delta E_{1/2}$ 值在 2.27±0.10V 范围, 与通常用于鉴定卟 啉环发生氧化还原反应的 $\Delta E_{1/2}$ 值 2.25±0.15V⁽³⁾ 相一致, 也与 Zerner 等的分子轨道理论计 算值 2.18V⁽⁴⁾ 相一致, 而且 Cu、Zn、Ni 金属卟啉与自由卟啉 CV 图形相似, 所有这些说明 它们与自由卟啉具有相同的电极反应过程, 电子转移反应在卟啉环上进行, 卟啉环以两个单 电子转移步骤被氧化成 n 阳离子基团, 或以两个单电子转移步骤被还原成 n 阴离子基团⁽³⁾:

还原:	I. $T(4AOP)PM(I) + e \rightleftharpoons [T(4AOP)PM(I)]^{-1}$	(ring)
	$II: [T(4AOP)PM(II)^{-}+e \rightleftharpoons [T(4AOP)PM(II)]^{2-}$	(ring)
氧化:	$\blacksquare . T(4AOP)PM(\blacksquare) - e \rightleftharpoons [T(4AOP)PM(\blacksquare)]^{\dagger}$	(ring)
	IV. $[T(4AOP)PM(II)^+ - c \rightleftharpoons [T(4AOP)PM(II)]^{2+}$	(ring)
	其中 M = Cu、Zn、Ni	

卟啉环氧化还原顺序与环上 π 电荷密度有关⁽⁵⁾.表4中 T(4AOP)P 及其 Cu、Zn、Ni 配 合物第一还原半波电位 $E_{1/2}^{I}$ 顺序为:自由卟啉< < $N^{2+} \approx Cu^{2+} < Zn^{2+}$,这一实验结果与它们在 卟啉环上净电荷增加的顺序⁽⁴⁾相一致,说明环上 π 电荷密度的增加使得卟啉环难以获得电 子,还原电位负移;另一方面,环上 π 电荷密度增加使得卟啉环易于失去电子,氧化电位变 小,所以表4中第一氧化半波电位 $E_{1/2}^{I}$ 与 $E_{1/2}^{I}$ 顺序恰好相反。

表 4 中 Fe、Co 配合物的 $\Delta E_{1/2}$ 值明显小于 2.25±0.15V 范围,而且它们的 CV 图形与自由卟啉相差较大,说明它们的第一氧化或还原反应发生在金属离子上而不是在卟啉环上。 TPPFe(III)Cl 在 CH₂Cl₂ 体系中存在 Fc(I)~Fe(IV)变价⁽⁶⁾,本实验发现 T(4AOP)PFcCl 与TPPFeCl 在同样体系中的 CV 图形一致,仅 $E_{1/2}$ 值存在一整体位移。这一发现说明同一卟啉母体上取代基的改变对 $E_{1/2}$ 值虽有一定调节作用,但对电极反应机理影响不大,故T(4AOP)PFcCl 的电极过程为:

还原:	I. $[T(4AOP)PFc(\Pi)]^++c \rightleftharpoons [T(4AOP)PFc(\Pi)]^\circ$	(metal)
	$[[(4AOP)PFc([])]^{\circ}+c \rightleftharpoons [T(4AOP)PFc([])]^{-}$	(mctal)
氧化:	$\mathbb{I} [T(4AOP)PFc(\mathbb{I})]^{+} = c \rightleftharpoons [T(4AOP)PFc(\mathbb{I})]^{2+}$	(mctal)
	$\mathbb{IV} [T(4AOP)PFc(\mathbb{IV})]^{2^+} - \mathbf{c} \rightleftharpoons [T(4AOP)PFc(\mathbb{IV})]^{3^+}$	(ring)

我们同样也发现 T(4AOP)PCo 与 TPPCo 在 CH_2Cl_2 体系中具有相似 CV 曲线,而 $E_{1/2}$ 有一定位移,所以 T(4AOP)PCo 与 TPPCo 应具有相同的电极过程, Co(II)首先被氧化或还原,随后的氧化还原步骤均发生在卟啉环上⁽⁷⁾:

还原:	$I \cdot [T(4AOP)Co(II)] + c = [T(4AOP)PCo(II)]^{-1}$	(mctal)
	$[[T(4AOP)PCo(1)]^{-}+c = [T(4AOP)PCo(1)]^{2-}$	(ring)
氧化:	$III. [T(4AOP)PCo(II)]-c = [T(4AOP)PCo(II)]^{+}$	(mctal)

IV. $[T(4AOP)PCo(\mathbb{II})]^+ - c = [T(4AOP)PCo(\mathbb{II})]^{2+}$ (ring)

V. $[T(4AOP)PCo(III)]^{2+}-c = [T(4AOP)PCo(III)]^{3+}$ (ring)

二. 中心离子对金属卟啉非均相电子转移反应速率常数 K, 的影响

 K_s 的测定采用 Nicholson 的 CV 测定法,将各氧化还原电对的 ΔE_p 值作为扫速的函数, 按下式⁽⁸⁾ 进行计算:

$$K_{\mu} \approx \frac{1}{28.8} \psi v^{1/2}$$

式中 v 为扫速, ψ 为动力学参数,其值与 ΔE_p 有关,实际测得 ΔE_p 后可由 Nicholson 给 出的 $\psi = (\Delta E_p \times n)$ 曲线 ⁽⁹⁾ 求得相应 ψ 值.

表 5 T(4AOP)P 及其金属配合物在 CH₂Cl₂-0.1mol/1 TBAP 体系中 非均相电子转移反应速率常数值(cm/sec, 25℃)

Table 5 Heterogeneous Electron Exchange Rate Constants of T(4AOP)P and

Mctal-T(4AOP)P in CH_2Cl_2 -0.1mol/1 TBAP (cm/scc 25°C)

	T(4AOP)P	T(4AOP)PCu	T(4AOP)PZn	T(4AOP)PNi	T(4AOP)PCo	T(4AOP)PFeCl
first reduction	2.0×10^{-3}	3.5×10^{-3}	4.8×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}
first oxidation	2.3×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.3×10^{-3}	2.9 × 10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.0×10^{-3}

表 5 表明: (1)所有的 K, 值在(1~5)×10⁻³ 范围, 该范围与其他有关金属卟啉在同样体系 中 K, 的测定值相一致⁽¹⁰⁾. (2). 发生在环上的氧化还原反应 K, 值大于发生在金属离子上的 K, 值, 说明环上 π 电子转移过程的反应速率高于中心离子上电子转移过程的反应速率。(3). 发 生在环上的氧化还原反应速率与环上 π 电荷密度成正比例关系。说明卟啉环上 π 电子云密度 增加有利于提高环上非均相电子转移反应的反应速率。

参考文献

(1) Kadish, K. M., Chem. Rev., 88, 1121(1988).

(2) House, H. O. et al., J. Org. Chem., 36, 2371(1971).

- (3) Kadish, K. M., Prog. in Inorg. Chem., 34, 435(1986).
- (4) Zerner, M., Gouterman, M., Theor. Chim. Acta, 4, 44(1966).
- (5) Giraudcau, A. et al., Inorg. Chem., 18, 201(1979).
- (6) Kadish, K. M., J. Amer. Chem. Soc., 98, 26(1976).
- (7) Truxillo, L. A. et al., Anal. Chem., 47, 2260(1975).
- (8) 高小霞, 电分析化学导论, 科学出版社, 359页(1986).
- (9) Nicholson, R. S., Anal. Chem., 37, 1351(1965).

(10) Kadish, K. M., J. Amer. Chem. Soc., 105, 77(1983).

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PORPHYRINS

I. CYCLIC VOLTAMMETRY INVESTIGATION OF 5, 10, 15, 20-TETRAKIS-(4-ACETOXYPHENYL) PORPHINE AND ITS Cu, Zn, Fc, Co, Ni COMPLEXES

He Yanan Tai Zihou Yu Cheng Yu Xuehai

(Coordination Chemistry State Key Laboratory, Nanjing University, Nanjing, 210008)

The electrochemical characteristics of 5, 10, 15, 20-tetrakis—(4-acetoxypheny1)-porphine and its Cu, Zn, Fe, Co, Ni complexes were investigated by Cyclic Voltammetry in CH_2Cl_2 -0.1mol/1 TBAP. The heterogeneous electron exchange rate constants of above complexes were also calculated by the Cyclic Voltammetry technique of Nicholson. The experimental results demonstrated that Cu, Zn, Ni are stable to electrochemical oxidation or reduction of the porphine ring, while Fe, Co undergo the changing of oxidation state. Furthermore the order of the first reduction and oxidaton half wave potential of the metal porphyrins as well as their K_i is proportional to the negative charge in the porphine ring.

Keywords: porphyrin electrochemical reaction electron transfer