

尾式卟啉铁(III)电化学性质研究

II. 二甲氨基 / 二乙氨基尾式卟啉铁轴向效应的循环伏安行为

王清民 师同顺 赵东源 陶建忠* 张树国 曹锡章

(吉林大学化学系, 长春 130023)

本文用循环伏安法研究了一类新型生物模型化合物-氯化-间-[邻-(4-二甲氨基 / 二乙氨基丁酰胺基苯基)三苯基]卟啉铁(III)在不同抗衡阴离子、NO 及轴向含 N 有机碱存在下的电化学行为。结果表明: (1)抗衡阴离子对电对 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 半波电位的影响顺序为 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{OAc}^- > \text{ClO}_4^-$, 对电对 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$ 的影响则相反。(2)NO 的配位改变了尾端叔胺的配位状态, 由于 NO 与铁卟啉配位而被活化。(3)由于含 N 有机碱的轴向配位, 使 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 和 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$ 电对的半波电位发生了很大的位移, 位移的变化不仅通过轴向配位, 而且通过配位还原来实现。本文还简要地讨论了尾端叔胺的电位调谐作用。

关键词: 尾式卟啉铁(III) 轴向效应 循环伏安

由于金属卟啉在生物体中参与重要的电子交换及传递反应, 因此研究金属卟啉电化学, 对理解生物体系很有益处。近十多年来, 人们对金属卟啉的电化学行为做了较为全面的研究^[1]。但对生物模型化合物除 Lexa 研究小组^[2]报道了篱笆式和篮式卟啉电化学外, 尚未见其他报道。本文对另一类模型化合物-氯化-间-[邻-(4-二甲氨基 / 二乙氨基丁酰胺基苯基)三苯基]卟啉铁(III)(简称: 二甲氨基 / 二乙氨基尾式卟啉铁(III)), 分别缩写为 PmFe(III)Cl 和 PeFe(III)Cl , 在溶剂效应研究的基础上^[3], 对其轴向效应的电化学行为进行了研究。

实 验 部 分

一. 仪器与试剂

JH-2B 恒电位仪(上海无线电一厂), DCG-2 型多功能程序给定器(吉林龙井电讯器材厂), 3806 型 X-Y 记录仪(四川仪表总厂)。尾式卟啉铁的合成见文献[4], 高氯酸四丁基胺(TBAP)按常规方法合成。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、Im(咪唑)、py(吡啶)、*n*-PrNH₂(正丙胺)、Et₂NH(二乙胺)和 Et₃N(三乙胺)均为分析纯试剂, 用前蒸馏或重结晶精制。NO 按常规方法制备。

二. 实验方法

循环伏安采用三电极系统, 工作电极为铂片(面积 2mm^2)、辅助电极为铂丝、参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。测定循环伏安曲线时, 以 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 为溶剂, 配合物浓度为 10^{-3} – 10^{-4}mol/l , TBAP 浓度为 0.1mol/l , 有机碱过量, NO 通入电解池中并保持 1atm。扫描范围: 6–600mV/s。测定前工作电极与辅助电极均用新配制的王水浸泡 10 分钟, 二次水

本文于1992年10月15日收到。

* 在河南技术师范学院工作。

水洗, 干燥。扫描前用 Ar 气除去体系中少量 O_2 , 并在 Ar 气氛下进行循环伏安测定。

结 果 与 讨 论

一. 尾端叔胺的电位调谐作用及抗衡阴离子效应

化合物 $PmFe(III)X(X = Cl^-, Br^-, OAc^-, ClO_4^-)$ 及 $PeFe(III)Cl$ 的分子结构见文献[4]。 $PeFe(III)Cl$ 的循环伏安曲线如图 1 所示。 $PmFe(III)Cl$ 的循环伏安曲线见文献[3], 有关电对半波电位列于表 1 中。由表可见, 与 $TPPFeCl$ 相比, $PmFeCl$ 及 $PeFeCl$ 的 $Fe(III)/Fe(II)$ 的半波电位(峰 II)分别向阳极移动 70mV 和 60mV; 同时 $Fe(II)/Fe(I)$ 的半波电位(峰 III)向阴极移动 40mV, 且电极反应可逆性差。由于 $C_4H_4Cl_2$ 为非配位性溶剂, 因此上述电位移动是 $PmFeCl$ 和 $PeFeCl$ 本身的分子结构引起的。在 $PmFeCl$ 和 $PeFeCl$ 分子中分别有 $(CH_3)_2N(CH_2)_3CO-NH-$ 及 $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CO-NH-$ 长链基团, 其中尾端叔胺有 *R* 和 *T* 二种配位状态⁽⁴⁾。尾端叔胺对 $Fe(III)$ 卟啉影响较小, 但对 $Fe(II)$ 卟啉来说, 通过分子内轴向配位大大地稳定了 $Fe(II)$ 卟啉, 导致 $Fe(II)$ 卟啉氧化电位向阳极移动, 由于 $Fe(I)$ 卟啉不能与任何含 N 配体配位⁽⁵⁾, 所以导致 $Fe(II)$ 卟啉还原电位向阴极移动。由此可见, 尾端叔胺通过与 $Fe(II)$ 配位具有调谐电位作用。由氧化还原电位位移的数值似乎可看出, 二甲胺基对 $Fe(II)$ 卟啉的稳定作用稍大于二乙胺基。在忽略尾端基团取代基效应的前题下, 对电对 $Fe(II)/Fe(I)$ 而言, 由下面的公式⁽¹⁾

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - \frac{0.059}{n} \lg K_{Fe(II)} - \frac{0.059}{n} \lg [L]^p$$

可以估算出尾端叔胺的分子内配位常数 $K_{Fe(II)} = 3.53 \times 10^3 l/mol$ 。与 Brown 报道的 Im ($K_{Fe(II)} = 1.4 \times 10^4 l/mol$)、 py ($K_{Fe(II)} = 1.0 \times 10^4 l/mol$) 相比要小, 与文献[4]的结果一致。

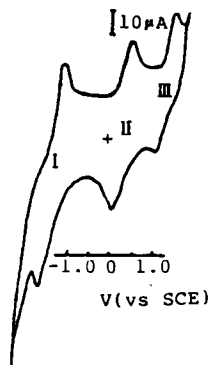


图 1 $PmFeCl$ 的循环伏安曲线

Fig.1 CV curve of $PmFeCl$

$[PmFeCl] = 1.35 \times 10^{-3} mol/l$

solvent: $C_2H_4Cl_2$

scan rate: 180mV/s

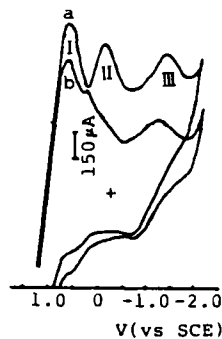


图 2 NO 存在下 $PeFeCl$ 的循环伏安曲线

Fig.2 CV curve of $PeFeCl$ in the presence of NO

$[PeFeCl] = 1.13 \times 10^{-3} mol/l$

$[TBAP] = 0.1 mol/l$

solvent: $C_2H_4Cl_2$

scan rate: a. 60mV/s

b. 360mV/s

表 1 PmFeX、PeFeCl 及 TPPFeCl 各电对半波电位

Table 1 Half-Wave Potentials of PmFeX, PeFeCl and TPPFeCl

compounds	$E_{1/2}$ vs SCE	
	Fe(III)/Fe(II)	Fe(II)/Fe(I)
PmFeCl	-0.24	-1.10
PmFeBr	-0.23	-1.13
PmFeOAc	-0.20	-1.15
PmFeClO ₄	-0.15	-1.15
PeFeCl	-0.25	-1.10
TPPFeCl	-0.31	-1.06

对 PmFeX 来讲, 表 1 结果表明抗衡阴离子不同, Fe(III)/Fe(II)和 Fe(II)/Fe(I)的半波电位显著不同, 依 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{OAc}^- > \text{ClO}_4^-$ 顺序, 电对 Fe(III)/Fe(II)半波电位向阴极移动。这与 Fe(III)卟啉-抗衡离子间结合强度顺序 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{OAc}^- > \text{ClO}_4^-$ 一致, 即抗衡阴离子与 Fe(III)卟啉结合越强, Fe(III)卟啉越稳定, 从而在电极上越难还原。这与文献[6]结果一致。对于电对 Fe(II)/Fe(I), 依抗衡阴离子配位能力增强顺序 $\text{ClO}_4^- \sim \text{OAc}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$, 半波电位向阳极移动, 与 PmFeCl 相比, PmFeClO₄ 的 Fe(II)/Fe(I)半波电位向阴极位移 50mV。文献[5]报道, Fe(II)卟啉的还原电位对 Fe(III)卟啉上的初始抗衡阴离子不敏感。由此可见, 这种电极反应的特殊性与 PmFeX 的分子结构有关。当中心铁原子处于二价时, 尾端叔胺处于 T 态, 即叔胺 N 与二价铁配位, 显然尾端叔胺对 Fe(II)卟啉稳定化作用占主导地位。据文献[7]报道, TPPFeX 电子转移后, X⁻可以继续与 Fe(II)配位。由于配位能力 $\text{OAc}^- \sim \text{ClO}_4^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$, 必然导致二价铁卟啉的还原电位依上面顺序向阴极移动, 但多次的实验结果恰恰与之相反, 其原因有待于进一步研究。

二.轴向效应的循环伏安行为

1.NO 轴向配位

图 2 显示了 NO 存在下 PeFeCl 的循环伏安曲线。由图可以看出电极反应的可逆性差, 并且扫描速度改变时, 循环伏安曲线也随着变化。有关氧化还原电位列于表 2 中。

表 2 NO 存在下 PeFeCl 氧化还原电位

Table 2 Half-Wave Potentials of PeFeCl in the Presence of NO

compounds	$E_{1/2}$ V vs SCE		ref.
	Fe(III)/Fe(I)	Fe(II)/Fe(I)	
PeFeCl	0.53	-1.12	this work
TPPFe	0.69	-0.90	8
TPPFepy	0.52	-0.98	8

显然氧化还原峰 I、Ⅲ分别归属于电极反应 Fe(III)/Fe(II)和 Fe(II)/Fe(I)。与 TPPFe 相比, PeFe(II)的氧化电位向阴极位移 160mV, 这与尾端叔胺的配位状态有关。NO 分子轨道为 $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(2\pi^*)(5\sigma)^2(2\pi^*)^1$ 。当它与 Fe(III)卟啉配位时, NO 上的 5σ 和 2π* 上的 3 个电子参与成键, 使 Fe(III)近乎成为 Fe(II), 从而导致尾端叔胺由 R 态向 T 态转变, 生成 PeFe(II)NO⁺·L(L 为尾端叔胺)。与 PeFe(II)NO·L 相比, PeFe(II)NO⁺·L 中 PeFe(II)NO⁺的酸性大于 PeFe(II)NO, 因而尾端叔胺 L 对 PeFe(II)NO⁺的稳定性远强于对 PeFe(II)NO 的稳定性, 使 PeFe(II)NO·L 易在电极上氧化, 造成阴极位移。这与 TPPFe(II)NO·py 类似, 但由于尾端叔胺为电子给体, 给电子能力大于 py, 所以尾端叔胺对 NO 铁卟啉配合物的稳定作

和 0.88V, $n\text{-PrNH}_2$ 存在时该氧化还原峰消失。另外与未加有机胺情况相比, $\text{Fc(III)}/\text{Fc(II)}$ 电位大大移向阳极, 且移动大小顺序为 $n\text{-PrNH}_2 > \text{Et}_2\text{NH} > \text{Et}_3\text{N}$ 。这与它们的配位还原能力相吻合^{[4)}。值得一提的是 Et_3N 与 PcFe(III) 的反应, $\text{Fc(III)}/\text{Fc(II)}$ 电位未发生变化, $\text{Fc(II)}/\text{Fc(I)}$ 电位仅有较小的阴极位移。这与 Et_3N 没有 N 上的氢原子, 因而基本上没有还原能力的结论一致^{[4)}。

综上所述, 轴向有机碱对尾式卟啉铁各电对电极反应有很大影响, 这种影响称之为“有机碱的电位调谐效应。”这种效应对三价铁卟啉来讲, 不仅通过配位, 而且通过配位还原来实现。

参 考 文 献

- [1] Kadish, K.M., 吉林大学 1986 年分析化学新技术讲座资料汇编(III), 长春(1986).
- [2] Lexa, D., Maillard, P., Momenteau, M., Savaant, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6321(1984).
- [3] 曹锡章、王清民、张树国, 高等学校化学学报, **11**(1), 36(1990).
- [4] a. 曹锡章、牟西海, 吉林大学自然科学学报, **3**, 101(1985).
b. 赵东源, 硕士论文, 吉林大学(1987).
- [5] Kadish, K.M., Bottomley, L.A., *Inorg. Chem.*, **19**, 832(1980).
- [6] Bottomley, L.A., Kadish, K.M., *Inorg. Chem.*, **20**, 1348(1981).
- [7] Kadish, K.M., Rhodes, R.K., *Inorg. Chem.*, **22**, 1090(1983).
- [8] Lancon, D., Kadish, K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5610(1983).
- [9] 曹锡章、修正坤、牟西海、赵东源, 化学学报, **43**, 1043(1985).

STUDIES OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF NEW TAILED IRON(III) PORPHYRIN

II. AXIAL COORDINATION EFFECTS IN CYCLIC VOLTAMMETRY BEHAVIOR OF TAILED PORPHYRIN IRON(III) COMPLEXES

Wang Qingmin Shi Tongshun Zhao Dongyuan Tao Jianzong
Zhang Shuguo Cao Xizhang

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

The electrochemical behavior of two new biological compounds—tailed porphyrin iron(III), meso-mono(*o*-(4-dimethyl / diethyl amino) butyramidophebyl) triphenyl porphyrin iron(III) (abb.: PmFe(III)X and PcFe(III)Cl, respectively) was investigated by cyclic voltammetry in the presence of different counter ions. The results demonstrated that (1) the sequences of counter ion effect on half-wave electric potentials of Fe(III) / Fe(II) and Fe(II) / Fe(I) electric pairs were as follows, respectively: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{OAc}^- > \text{ClO}_4^-$ and $\text{ClO}_4^- > \text{OAc}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$; (2) the axial coordination of NO molecule could change the coordination state of terminal tertiary amines of tailed porphyrin iron. Furthermore, NO molecule was actuated considerably and (3) the axial coordination of organic bases containing nitrogen atom could make the half-wave electric potentials of Fe(III) / Fe(II) and Fe(II) / Fe(I) electric pairs shift significantly, which was not only relevant to axial coordination of organic bases but also actual coordination reduction reaction under certain circumstances.

Keywords: tailed porphyrin iron(III) axial effect cyclic voltammetry