

四(2-咪唑基)卟啉在水溶液中的性质及其在乙酸 中与 Co(II)(OAc)_2 的反应动力学研究

王景桃 朱志昂* 卜显和 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

合成了水溶性四(2-咪唑基)卟啉(H_2TImP); 研究了它在水溶液中的聚合性质。实验发现 H_2TImP 水溶液在 $\text{pH}=0, 6$ 时遵守 Beer 定律, 并呈单体形式存在。用光谱滴定法测定了 H_2TImP 加质子的平衡常数。用紫外可见分光光度计研究了在乙酸溶剂中 H_2TImP 与 Co(II)(OAc)_2 反应的动力学。提出与实验结果相吻合的反应机理, 并求得预平衡步的 K , $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 以及速控步的 k , $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 。讨论了溶剂化对标准摩尔焓 $\Delta_r S_m^\ominus$ 及活化焓 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的影响。

关键词: 四(2-咪唑基)卟啉 聚合性质 平衡常数 四(2-咪唑基)卟啉钴(II) 反应机理

水溶性卟啉及其金属配合物在生物的生命运动过程中占有重要的地位。生物体内环境是水溶液, 因此, 研究卟啉在水溶液中的性质具有重要的意义。对水溶性四(2-咪唑基)卟啉(H_2TImP)的研究, 文献报道较少^[1,2], 对其在水溶液中聚合形态的研究, 尚未见文献报道。本文研究了 H_2TImP 在水溶液中的性质, 指出其在酸性及中性水溶液中符合 Beer 定律, 是以单体形式存在。用光谱滴定法研究了酸性溶液中的加质子平衡, 得到了平衡常数。对 H_2TImP 在乙酸溶剂中与乙酸钴反应的动力学进行了研究, 提出反应机理, 并根据温度的影响, 求得前置平衡步的标准摩尔焓, 标准摩尔熵, 以及速控步的摩尔活化焓及摩尔活化熵, 讨论了温度对反应动力学的影响。

实 验 部 分

H_2TImP 按文献^[1]方法合成, 其 UV-vis、IR 等数据与文献一致。

市售冰乙酸(AR)及四水合乙酸钴均按文献^[3]方法处理。乙酸钴溶液浓度用 EDTA 标定。测量仪器为日本 Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计。温度控制用 Shimadzu TB 85 型恒温槽, 精度为 0.1°C 。酸度用美国 Beckman $\Phi 71$ 型酸度计测量。分别用 $\text{pH}=0$ 的稀硝酸溶液及 $\text{pH}=6$ 的二次蒸馏水配制卟啉溶液。25 $^\circ\text{C}$ 下, 同一波长下研究其吸光度与浓度之间的关系。配制相同浓度、不同酸度的 H_2TImP 溶液, 研究体系在水溶液中的酸碱平衡性质。

动力学实验以乙酸作溶剂, 在金属盐浓度大大过量于卟啉浓度(> 50 倍)的假一级条件下进行。在卟啉的特征吸收峰 509nm 处, 观察体系吸光度随时间的变化。根据 Guggenheim^[4]方

收稿日期: 1994-09-13。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王景桃, 女, 28 岁, 博士生, (现在北京大学技术物理系), 研究方向: 金属卟啉热力学及动力学。

法, 对假一级反应有:

$$\ln(A_1 - A_1') = -k_{\text{obs}}t + \text{常数} \quad (1)$$

实验测得体系在 t , $t' (= t + \Delta)$ 时刻的吸光度 A_1 , A_1' 值, Δ 为反应半衰期的 2 至 3 倍, 以 $\ln(A_1 - A_1')$ 对 t 线性回归即可求得表观速率常数 k_{obs} , 其线性相关系数均为 0.999 以上. 实验检测时间为反应半衰期的 5-6 倍.

结 果 与 讨 论

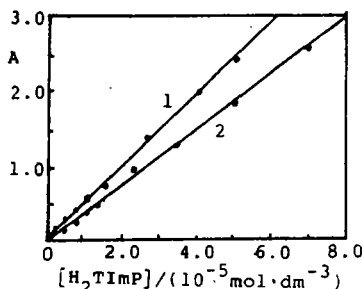
一. 酸性及中性水溶液中 H_2TImP 符合 Beer 定律之性质:

实验测得 $\text{pH} = 0$ 及 $\text{pH} = 6$ 时不同浓度的卟啉溶液的吸光度值, 其吸光度值与浓度呈线性关系, 如图 1 所示. 图中直线的相关系数分别为 0.999 ($\text{pH} = 0$), 0.998 ($\text{pH} = 6$), 直线斜率分别为 4.464×10^4 ($\text{pH} = 0$), 3.620×10^4 ($\text{pH} = 6$). 由此可见, 在酸性及中性水溶液中, 在 $2 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的浓度范围内, H_2TImP 溶液符合 Beer 定律, 其摩尔消光系数分别为 4.46×10^4 (450nm, $\text{pH} = 0$), 3.62×10^4 (413nm, $\text{pH} = 6$) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^2$.

图 1 Beer 定律实验, 25°C

Fig.1 Beer's law experiments at 25°C

1. $\text{pH} = 0$, 2. $\text{pH} = 6$

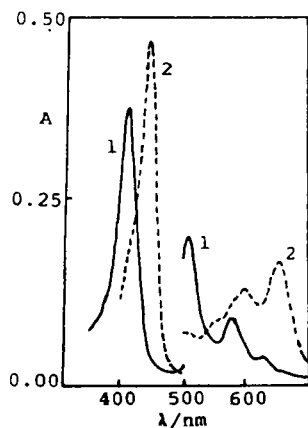


前人研究结果表明^[5-8], 卟啉的不同聚合态在某一波长下的摩尔消光系数不同, 不同的聚合态 (主要是单体, 二聚体) 在水溶液中形成一个聚合、离解平衡. 因此, 若体系中有二聚体形式存在, 则吸光度与体系总浓度将不再呈线性关系. 故此, H_2TImP 在酸性及中性水溶液中是以单体形式存在的. 这个结果与咪唑分子在溶液中易以氢键作用缔合的性质^[9] 并不矛盾, 因为咪唑呈弱碱性 ($\text{p}K_b = 7.1$), 在 $\text{pH} = 0$ 及 $\text{pH} = 6$ 的溶液中, 咪唑上的 $-\text{N} =$ 已质子化, 故氢键缔合的可能性已不存在. 有关 H_2TImP 在水溶液中的聚合形态的研究, 尚未见报道.

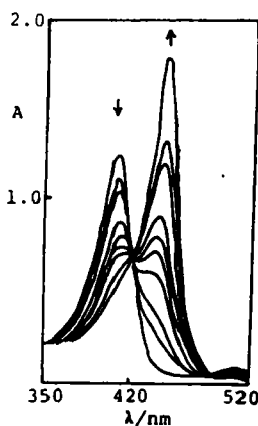
二. 酸碱平衡:

图 2 给出 H_2TImP 在酸性及中性溶液中的吸收光谱. 在 $\text{pH} = 0$ 时, 化合物的吸收谱带位置 (592, 650, 448nm) 与已知的一些水溶性卟啉的二元酸物种的吸收谱带位置相近 (如 $\text{H}_4\text{TImP}^{2+}$ 590, 650, 446nm). 故此推测, $\text{pH} = 0$ 时, H_2TImP 溶液中的主要卟啉物种可能是加两个质子的二元酸形式 $\text{H}_4\text{TImP}^{2+}$. 在中性溶液中则主要以 H_2TImP 形式存在.

pH 在 0-2.5 范围内, 卟啉 Soret 带随溶液酸度的变化如图 3 所示. 由图可见, 随着溶液酸度的增加, 卟啉自由碱物种 H_2TImP 的特征吸收 (410nm) 逐渐减弱, 二元酸物种 $\text{H}_4\text{TImP}^{2+}$ 的特征吸收 (450nm) 逐渐增强, 至 $\text{pH} = 0$ 时, 该处吸收达到最大. 此结果亦可由图 2 中看出: 410nm 处, 表示酸性溶液吸收的值小于表示中性溶液吸收的实线的值; 450nm 处, 情况则相反. 此外, 实验还发现, $\text{pH} = 2.5 \sim 6$ 范围内, 谱带位置基本不变, 表明在此酸度范围内, 卟啉在溶液中的存在形式相同, 均为 H_2TImP .

图2 25℃下, H₂TImP谱图Fig.2 Absorption spectra of H₂TImP at 25℃

1. in neutral solution
2. in acid solution

图3 25℃下, H₂TImP体系Soret带随溶液酸度的变化Fig.3 Soret spectra of H₂TImP when titrated with HNO₃ from pH 2.5 to pH 0 at 25℃

滴定过程中, 在 422nm 及 490nm 处有两个等吸收点 (见图 3)。其产生的原因可能有几种: (1) $C_2=0$, 等吸收点处 $\epsilon_1 C_1 = \epsilon_0 C_0 (A_1 = A_0)$; (2) $C_1=0$, 等吸收点处 $\epsilon_1 C_1 = \epsilon_2 C_2 (A_0 = A_2)$; (3) $C_1 \neq 0, C_2 \neq 0$, 等吸收点处 $\epsilon_1 C_1 = \epsilon_2 C_2 = \epsilon_0 C_0 (A_1 = A_2 = A_0)$ (C_2, C_1, C_0 分别代表叶啉三种形式 H₄TImP²⁺、H₃TImP⁺、H₂TImP 的浓度)。在酸性溶液中, 存在一加质子平衡:



加质子常数为:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^n (A_\infty - A)}{A - A_0} \quad (3)$$

其中, A_∞ 为 $C_{\text{总}}^{\text{叶啉}} \approx [\text{H}_2\text{P}]$ 时的吸光度, A_0 为 $C_{\text{总}}^{\text{叶啉}} \approx [\text{H}_4\text{P}]$ 时的吸光度。在恒定温度下, $[\text{H}^+]^n (A_\infty - A) \cdot (A - A_0)^{-1}$ 应为常数, 随溶液 pH 值的改变而变化。实验发现, 随溶液 pH 值的改变, $[\text{H}^+] (A_\infty - A) / (A - A_0)$ 变化较大 (约 5 倍), 而 $[\text{H}^+]^2 (A_\infty - A) / (A - A_0)$ 变化较小 (约 1.2 倍)。由此可见, 等吸收点的产生, 第 (2) 种原因比第 (1) 种原因的可能性大。由 (3) 式得:

$$\log \frac{A_\infty - A}{A - A_0} = n\text{pH} - \log K \quad (4)$$

在不同酸度下测量体系在特定波长下的吸光度值, 以 $\log \frac{A_\infty - A}{A - A_0}$ 值对 pH 值作图, 结果如图 4 所示。其线性相关系数分别为 0.99997 (413nm), 0.9997 (450nm), 故第 (3) 种情况成立的可能性不存在。即体系中只有一种加质子酸物种。因此, 等吸收点的产生之原因是第 (2) 种情况, 即在酸性溶液中存在二元酸物种形式 H₄TImP²⁺。由图 4 求得 $n=1.73$, $K=15.808$, 即 $\text{p}K(=-1.2)$ 较小, 表明 H₂TImP 不易加质子。这是由于其上所联的咪唑基已质子化而带正电荷造成的, 也说明了为什么只有在 $\text{pH} < 2.5$ 的强酸溶液中, H₂TImP 吡咯上 N 原子才有可能加质子的实验事实。

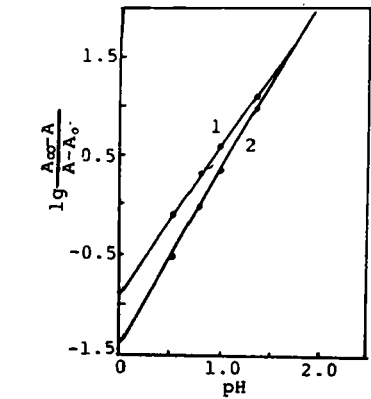


图4 $\lg \frac{A_{\infty}-A}{A-A_0}$ 对 pH 图

Fig.4 Plot of $\lg \frac{A_{\infty}-A}{A-A_0}$ vs pH, 25℃

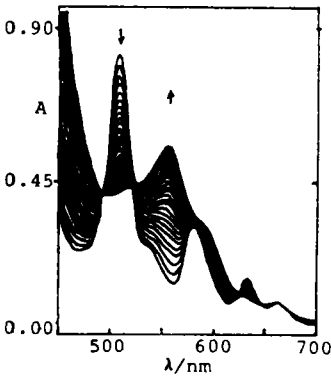


图5 体系吸光度随时间变化, 25℃
Fig.5 Absorption of H₂TImP when reacting with Co(OAc)₂ at 25℃

三、乙酸中 H₂TImP 与 Co(OAc)₂ 反应动力学

由于乙酸具有较低的介电常数($D=6.18, 20^{\circ}\text{C}$), 故在无水乙酸中, 乙酸钴主要以未解离的 Co(OAc)_2 形式存在⁽¹⁰⁾, 因此, 离子强度对反应影响可不予考虑。在乙酸钴浓度($1.8 \times 10^{-3} \sim 1.1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)大大过量于 H_2TImP 浓度($3.6 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的条件下, 对反应过程中体系吸光度随时间的变化进行监测, 如图 5 所示。从中选取吸光度值变化最大的波长 (509nm) 作为检测波长。用方程 (1) 求出某一指定浓度下的表观速率常数 k_{obs} 分别在 35°C 、 40°C 、 44°C 、 48°C 条件下, 测定 k_{obs} 随 Co(OAc)_2 浓度的变化规律, 其结果如图 6 所示。以 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{Co(OAc)}_2]$ 作图, 呈很好的线性关系, 即

$$1/k_{\text{obs}} = b/[\text{Co(OAc)}_2] + a \tag{5}$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{[\text{Co(OAc)}_2]}{b + a[\text{Co(OAc)}_2]} \tag{6}$$

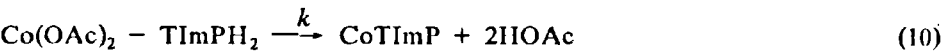
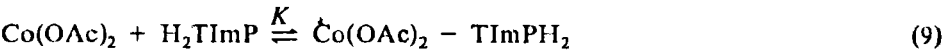
令 $k = \frac{1}{a}, K = a/b$, 则

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK[\text{Co(OAc)}_2]}{1 + K[\text{Co(OAc)}_2]} \tag{7}$$

而 $K[M]/(1+[M])$ 正是下列平衡步中产物 MB 的分布系数 (此处, MB 代表 $\text{Co(OAc)}_2\text{-TImPH}_2$):



据以上分析, 提出如下反应机理:



由该机理推导出表观速率常数表达式为:

$$k_{\text{obs.}} = kK[\text{Co}(\text{OAc})_2] / (1 + K[\text{Co}(\text{OAc})_2]) \quad (11)$$

此式与(7)式一致, 说明所设机理的合理性。

据(11)式, 用非线性阻尼最小二乘法对实验数据进行拟合。在图 6 中, 曲线为拟合曲线, 点为实验点。同时得到前置平衡步常数 K 与速率常数 k 值, 列于表 1。表中 S_y 值为拟合点与实验点之间相对偏差平方和, S_y 值很小, 可见二者之间的吻合较好。

图 6 $k_{\text{obs.}} \sim [\text{Co}(\text{OAc})_2]$ 关系
Fig.6 Plot of $k_{\text{obs.}}$ vs $[\text{Co}(\text{OAc})_2]$

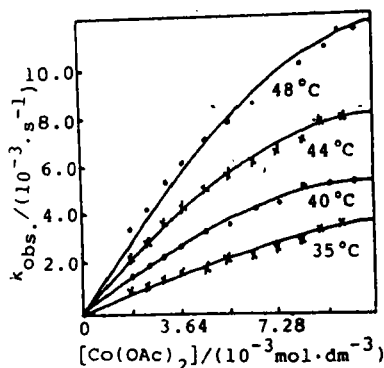


表 1 乙酸中 H_2TiImP 与 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 反应的动力学参数

Table 1 Kinetic Parameters for $\text{Co}(\text{OAc})_2$ Reacting with H_2TiImP in Acetic Acid

	35℃	40℃	44℃	48℃
$K / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	37.649	60.594	78.025	91.187
$k / (10^{-2} \text{s}^{-1})$	1.1937	1.4413	1.8372	2.3574
$S_y / 10^{-2}$	3.2850	0.9665	1.4040	0.7625
$\Delta^\ddagger H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	40.638	$\Delta^\ddagger S_m / (\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1})$:		-150.34
$\Delta^\ddagger H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	56.231	$\Delta^\ddagger S_m / (\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1})$:		213.20

从(11)式可看出, 在 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 浓度较低时, $k_{\text{obs.}}$ 与 $[\text{Co}(\text{OAc})_2]$ 成正比。对所测前五个实验数据进行线性回归, 相关系数接近于 1 (如 35℃ 时为 0.9949, 40℃ 时, 为 0.9947)。高 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 浓度时, 由 (11) 式可得 $k_{\text{obs.}} \approx k$, 由图 6 可看出 $k_{\text{obs.}}$ 随 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 浓度增加而趋于常数。可见提出的反应机理与实验事实相符。

由 Eyring 公式

$\ln(k/T) = -\Delta^\ddagger H_m / (RT) + \Delta^\ddagger S_m / R + \ln(R / (NAh))$ 以速控步的 $\ln(k/T)$ 对 $1/T$ 进行线性回归, 可求得该步的摩尔活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 和摩尔活化熵 $\Delta^\ddagger S_m$ 。由热力学公式

$$\ln K = -\Delta H_m^\circ / (RT) + \Delta S_m^\circ / R$$

以预平衡步的 $\ln K$ 对 $1/T$ 线性回归, 求得该步的标准摩尔焓 ΔH_m° 及标准摩尔熵 ΔS_m° , 其结果一并列于表中。

由表 1 可见, ΔH_m° 及 $\Delta^\ddagger H_m$ 均为正值, 表明前置平衡步及反应的速控步均为吸热反应, 升高温度利于反应进行, 这与图 6 的实验结果一致。反应过程中熵的变化受溶剂的影响很大。在无水乙酸中, 钴盐实际上是以溶剂化分子 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{HOAc}$ 形式存在^[11], 乙酸分子对前置平衡产物的溶剂化作用相对地减弱, 因而产物具有较大的运动自由度, 反应前后体系的熵

增加, $\Delta S_m^\ddagger$ 正值。在速控步 (10) 式中, 过渡态中, Co 与卟啉上 N 之间的配位键进一步形成, 卟啉环的变形性减小, 同时 OAc^- 与溶剂分子之间的作用相对增强, 这两种因素导致过渡态的熵减小, 因而速控步的摩尔活化熵 $\Delta^\ddagger S_m$ 为负值。

参 考 文 献

- [1] 黄 枢等, 有机化学, 3, 189(1987).
- [2] 丁 力等, 应用化学, 4(6), 1(1987).
- [3] (澳)佩林, D. D. 等, 实验室化学药品的制备与提纯, 化学工业出版社, 北京, p.55(1987).
- [4] Moore, J. W. et al, Kinetic and Mechanism, 3rd. ed. p.70(1981).
- [5] Dolphin, D., The Porphyrins, Vol. 5, New York, p.306(1978).
- [6] Pasternak, R.F. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 599(1974).
- [7] Hambright, P. et al, *Inorg. Chem.*, 9, 1757(1970).
- [8] Pasternack, R. F. et al, *Inorg. Chem.*, 12, 2606(1973).
- [9] 花文廷, 杂环化学, 北京大学出版社, 北京, p.174, (1990).
- [10] Dannhauser, W. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 6105(1952).
- [11] Sawada, K. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2455(1973).

PROPERTIES OF TETRAKIS-(2-IMIDAZOYL) PORPHYRIN IN AQUEOUS SOLUTION AND STUDIES ON THE KINETICS OF REACTION WITH Co(II)(OAc)_2

Wang Jingtao Zhu Zhiang Pu Xianhe Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing 300071)

The water-soluble tetrakis-(2-imidazolyl)-porphyrin(H_2TImP) was synthesised and its polymerization properties in aqueous solution was investigated. It was found that H_2TImP obeyed Beer's law at $\text{pH} = 0, 6$, and remained monomeric. The equilibrium constant for the addition of the protons to the free base form of H_2TImP was determined by spectrophotometric titration. The kinetics of the reaction of H_2TImP with Co(II)(OAc)_2 in acetic acid was studied by means of Shimadzu UV-240 spectrophotometer. A mechanism in consistent with experimental results has been proposed. The parameters K , $\Delta_r H_m^\ddagger$, $\Delta_r S_m^\ddagger$ of a pre-equilibrium step and k , $\Delta_r^\ddagger H_m$, $\Delta_r^\ddagger S_m$ of a rate-determining step were evaluated. The effects of the solvation on the change of standard molar entropy $\Delta_r S_m^\ddagger$ and activation entropy $\Delta_r^\ddagger S_m$ were discussed.

Keywords: tetrakis-(2-imidazolyl) porphyrin polymerization property equilibrium constant
tetrakis(2-imidazolyl)-porphinatocobalt(II) reaction mechanism