

氢氧化 2,9,16,23-四羧基酞菁合铁(Ⅲ)与硫醇轴配反应

周毅 张智慧 朱志昂 冯海霞 阮文娟 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

用分光光度法研究了酞菁合铁 $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{Pc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ 与 β -羟基乙硫醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$)的轴向配位反应热力学,求得了配位数(n),稳定常数(β_n)及热力学参数 ΔH_m° 、 ΔS_m° 。用停流法研究了 $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{Pc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ 与 β -羟基乙硫醇及苯硫酚的轴配反应动力学,讨论了反应机理,求得了预平衡步的平衡常数(K)和速控步的速率常数(k);研究了温度等诸因素对反应动力学的影响,得到了预平衡的 ΔH_m° 、 ΔS_m° 和速控步的活化参数 $\Delta^\ddagger H_m$ 、 $\Delta^\ddagger S_m$ 。

关键词:

氢氧化 2,9,16,23-四羧基酞菁合铁(Ⅲ)
轴配反应热力学及动力学

停流法

硫醇

分光光度法

轴向配位反应

金属酞菁配合物由于其结构和金属卟啉相似,早已引起人们极大的关注^[1]。而金属酞菁配合物对于硫醇氧化反应具有良好的催化作用^[2],这在石油脱硫等方面上有十分重要的意义^[3]。金属酞菁配合物与硫醇的轴向配位反应是硫醇发生催化氧化反应的第一步^[2],研究此类反应的催化性能,为寻求最佳反应条件提供了一定的理论依据。

研究了 2,9,16,23-四羧基酞菁合铁 $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{Pc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ 在碱性溶液中与硫醇类配体的轴向配位反应热力学及动力学规律。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

合成所用试剂均为 A. R. 级,有机溶剂经重蒸后使用,溶液均由二次蒸馏水配制。紫外可见光谱使用 UV-240 紫外可见分光光度计(日本岛津)测定。2,9,16,23- $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{Pc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按文献方法合成^[4],元素分析结果为:实验值:C, 54.10%; H, 2.96%; N, 14.09%;理论计算值:C, 54.22%; H, 2.65%; N, 14.06%。红外吸收光谱(KBr 压片):3360, 1700, 1329, 1080, 779, 739 cm^{-1} 。铁酞菁的钾盐结构式如图 1 所示。

图 1 $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{Pc}(\text{COO})_4]^{3-}$ 的结构Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{Pc}(\text{COO})_4]^{3-}$

• 收稿日期:1997-07-07。 收修改稿日期:1997-12-16。

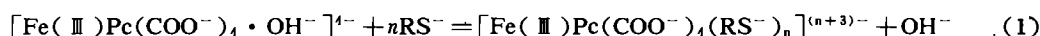
国家自然科学基金,天津市自然科学基金,南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者:周毅,男,35岁,南开大学化学系访问学者,现为包头市师范高等专科学校教师。

1.2 实验方法

用紫外可见分光光度计测定稳定常数 β_n 和配位数 n , 温度控制用岛津 TB85 型恒温槽, 样品池用 1 厘米密封式石英池。反应方程式如下:



维持酞菁铁浓度为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 配体浓度范围为: $4.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 溶剂为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KOH 水溶液。先将反应物快速复合后, 在吸光度变化最明显的波长(乙硫醇-酞菁铁体系: $\lambda = 710 \text{ nm}$; β -羟基乙硫醇-酞菁铁体系: $\lambda = 705 \text{ nm}$)下跟踪体系吸光度随时间的变化, 根据式(2)^[5],

$$\ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_e)] = n \ln C_L + \ln \beta_n \quad (2)$$

通过 $\ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_e)]$ 对 $\ln C_L$ 作线性回归, 求得轴向配位数 n 和稳定常数 β 。式中 A_0 表示未加配体时体系的吸光度, A_e 表示反应达平衡时体系总的吸光度, C_L 表示配体的总浓度, A_∞ 表示酞菁铁完全生成轴配物时体系的吸光度。本文采取加入大量配体, 直至再加入配体反应体系的吸光度不再改变为止, 此时体系的吸光度近似等于完全反应时体系的吸光度 A_∞ 。

动力学测量使用日本 Union Giken RA-401 型停流分光光度计, 在选定的波长(β -羟基乙硫醇-酞菁铁体系: 705 nm ; 苯硫酚-酞菁铁体系: 457 nm)下跟踪反应体系的吸光度随时间的变化规律, 由仪器联机直接得到假一级反应的表现速率常数 k_{obs} 。反应中酞菁铁的浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 配体浓度为: $3.5 \times 10^{-4} \sim 8.1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。实验数据在 PC-486 微机上处理。

2 结果与讨论

2.1 稳定常数与光谱变化

不同温度下酞菁铁与乙硫醇及 β -羟基乙硫醇的轴配反应热力学参数列于表 1。实验测得此二种硫醇与四羧基酞菁铁生成 1:1 的轴配物; 例如, 乙硫醇与 $[\text{FePc}(\text{COOH})_4 \cdot \text{OH}^-]$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KOH 溶液中, 30°C : 配位数 $n = 0.90$ (相关系数 $r = 0.995$), 35°C : $n = 0.94$ ($r = 0.998$); 羟基乙硫醇与酞菁铁在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KOH 溶液中, 15°C : 配位数 $n = 0.98$ ($r = 0.992$), 23°C : $n = 1.20$ ($r = 0.990$)。

表 1 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KOH 溶液中不同温度下反应(1)的热力学数据

Table 1 Thermodynamic Data of Reaction (1) in $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH at Different Temperature

compound	β_n				$\Delta_r H_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m^\circ$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	26 $^\circ\text{C}$	30 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$	37	150
	28	35	48	54		
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	15 $^\circ\text{C}$	23 $^\circ\text{C}$	30 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$	82	320
	90	220	460	780		

反应的稳定常数 β_n 随温度的升高而增大。以 $\ln \beta_n$ 对 $1/T$ 线性回归, 求出了反应(1)的标准摩尔焓 $\Delta_r H_m^\circ$ 和标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\circ$ 。从表 1 数据可以看出, 反应(1)是吸热的熵增大过程, 反应(1)左方酞菁铁上羟基的溶剂化远比右方酞菁铁上的 RS^- 基强, 由于溶剂化熵的贡献而使 $\Delta_r S_m^\circ$ 大于零。轴配反应(1)达平衡时体系的吸收光谱如图 2 所示。在 $300 \sim 760 \text{ nm}$ 范围内有 5 个等

吸光点,说明只有一种产物生成。

2.2 轴配反应动力学

由于反应物溶液均由 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液配制,可认为反应过程中体系的离子强度近似不变。实验测得在不同温度下,酞菁铁与不同浓度的羟基乙硫醇轴配反应的 k_{obs} , 结果如图 3 所示。

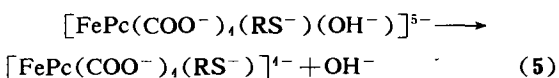
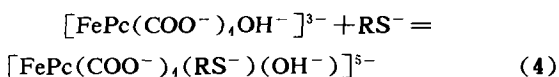
图中曲线为拟合曲线,点为实验点。从图 3 可以看出,当硫醇浓度很大时, k_{obs} 趋于不变。进一步研究发现, k_{obs} 对 $[\text{RSH}]^{-1}$ 作图呈现良好的线性关系,相关系数均在 0.99 以上,此直线关系可表示为:

$$1/k_{\text{obs}} = a + b/C_L \quad (3)$$

式中 a 和 b 分别为直线的截距和斜率。酞菁铁与苯硫酚的反应具有与羟基乙硫醇的反应相同的规律。

2.3 反应机理

根据以上测定结果,提出如下反应机理:



(4) 式为生成六配位中间体的预平衡步, (5) 式为生成轴配物的速控步。由以上机理可推导出:

$$k_{\text{obs}} = kKC_L / (1 + KC_L) \quad (6)$$

整理(6)式可得:

$$1/k_{\text{obs}} = 1/k + 1/k \cdot K \cdot C_L \quad (7)$$

根据(6), (7) 式对实验数据分别进行非线性拟合,求出了预平衡步的平衡常数 K 和速控步的速率常数 k , 结果列于表 2 和表 3 中。表中 S_y 值为拟合曲线与实验点之间相对偏差平方和, S_y 值很小,说明二者吻合得很好。

2.4 溶液的酸碱性对反应动力学的影响

硫醇类化合物在碱性溶液中有如下的反应:



由(8)式可知,溶液中 RS^- 离子浓度的大小依赖于溶液的酸碱性。溶液的碱性增强有利于 RS^- 离子的形成,因而可加速反应的进行,当溶液的酸性增强时, RS^- 离子的浓度相对减小, RSH 的浓度相对增高,而 RSH 的亲核性较 RS^- 弱,配位能力相应的较小,故使反应速率减慢。

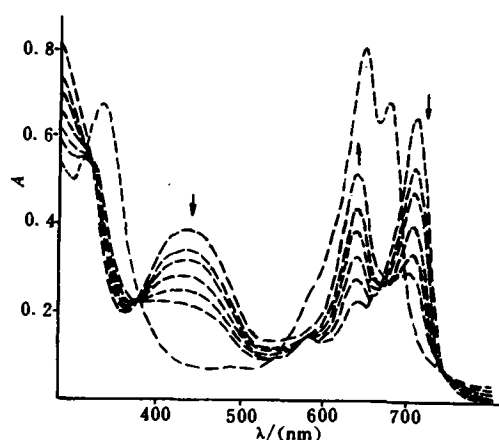


图 2 15°C , $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}]$ ($C = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 与不同浓度的 2-羟基乙硫醇轴配反应的光谱变化

Fig. 2 Absorption spectra of $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}]$ ($C = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) with different concentration of 2-mercaptoethanol

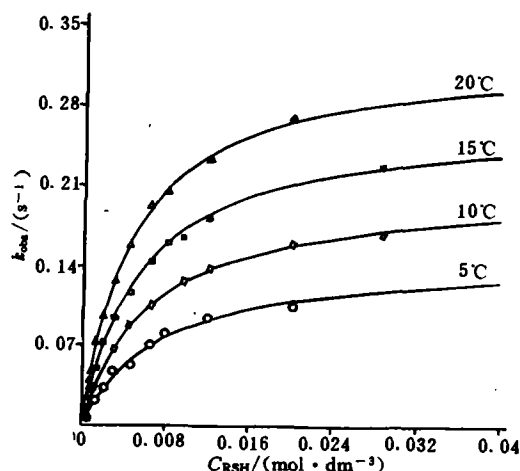


图 3 在不同温度下, $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}]$ 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 轴配反应的 k_{obs} 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 浓度的关系曲线

Fig. 3 Plots of k_{obs} of the reaction of $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}]$ with $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ vs $C_{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}}$ at different temperatures

表2 $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 轴配反应的动力学参数Table 2 Kinetic Parameters of the Reaction of $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ with $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ at Different Temperature

	5℃	10℃	15℃	20℃
$K/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	132	159	184	210
k/s^{-1}	0.153	0.209	0.269	0.329
$Sy/10^{-2}$	5.13	9.27	1.90	0.910
$\Delta^\ddagger H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	31.0		$\Delta^\ddagger S_m/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-148
$\Delta_r H_m^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	20.2		$\Delta_r S_m^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	113

H. Shiral 等^[6]在研究过氧化氢的催化分解机理时指出,在 $\text{pH}=5.5$ 时,过氧化氢首先以分子的形式与金属酞菁生成配合物,而后再发生一系列的其他反应,直至最后分解;在 $\text{pH}>7$ 时,则是以阴离子 HOO^- 的形式首先和金属酞菁生成配合物,也就是说,介质的酸碱性不同,配位反应的机理也发生改变。H. Shiral 等^[7]在研究硫醇的催化氧化机理时指出,在 $\text{pH}=7$ 时,硫醇以阴离子 RS^- 的形式首先与金属酞菁配位,而后发生氧化反应。在我们研究的反应体系中,以苯硫酚为例,当 $[\text{OH}^-]=0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,经计算知 $[\text{RS}^-]/[\text{RSH}]=5.0 \times 10^4$ 即苯硫酚主要以阴离子的形式存在。这说明,在我们的机理中这一点是和计算结果一致的。

2.5 温度对反应动力学的影响

根据动力学 Eyring 公式:

$$\ln(k/T) = (-\Delta^\ddagger H_m/R) \times 1/T + \Delta^\ddagger S/R + \ln(R/N_A h)$$

(式中 N_A 为俄佛加德罗常数, h 为普朗克常数)

以速控步的 $\ln(k/T)$ 对 $1/T$ 进行线性回归,可求得该步反应的摩尔活化焓变 $\Delta^\ddagger H_m$ 和摩尔活化熵变 $\Delta^\ddagger S_m$ 。由预平衡步的 $\ln K$ 对 $1/T$ 线性回归,

$$\ln K = -\Delta_r H_m^\circ/RT + \Delta_r S_m^\circ/R$$

求得了预平衡步的 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$, 结果列于表 2 和表 3 中。

表3 $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ 与苯硫酚轴配反应动力学数据Table 3 Kinetic Parameters of the Reaction of $[\text{FePc}(\text{COOH})_4\text{OH}^-]$ with $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ at Different Temperatures

	20℃	25℃	30℃	35℃
$K/[(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3) \times 10^2]$	1.65	2.14	2.73	3.55
k/s^{-1}	1.71	1.96	2.22	2.45
$Sy/10^{-3}$	4.08	10.2	4.78	1.30
$\Delta^\ddagger H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	16.0		$\Delta^\ddagger S_m/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-180
$\Delta_r H_m^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	39.7		$\Delta_r S_m^\circ/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	178

由表 2、表 3 数据可知, $\Delta_r H_m^\circ$ 均为正值,说明两种轴配物-羟基乙硫醇与苯硫酚同酞菁铁的轴配反应的预平衡步均为吸热反应,升高温度对中间物的生成有利。酞菁铁和 RS^- 在溶液中都具有较强的溶剂化作用,而生成六配位中间物后,其溶剂化效应相应减弱,溶剂笼效应削弱,轴配中间物运动自由度相对增加,因而 $\Delta_r S_m^\circ$ 为正值。从表 2 和表 3 数据还可以看出,速控步(5)的活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 均较小,分别为 31.0 和 $16.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,说明生成活化配合物时不需要完全破坏旧的化学键,所以活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 是较小的正值,这也是这一轴配反应速率较快的原因。由于过渡态中 OH^- 离子与 Fe^{3+} 的结合逐渐松弛, OH^- 与溶剂间的作用相对增强,酞菁铁由中间物的六配位构型向五配位的稳定构型过渡,此过程为熵降低过程,因而 $\Delta^\ddagger S_m$ 为负值。

2.6 不同轴配体对反应的影响

比较表 2 和表 3 的数据可知,两种轴配反应的速率常数的大小关系为: $k_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{SH})} > k_{(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH})}$,这是由于苯硫酚的亲核性较 β -羟基乙硫醇大所致。从 $\Delta^\ddagger H_{\text{m}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SH})} < \Delta^\ddagger H_{\text{m}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH})}$,也说明 β -羟基乙硫醇的亲核性大小还与其在溶液中形成氢键有关,由于分子中羟基可以和溶剂分子形成氢键,从而使 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}]^-$ 负离子的电荷更加分散,能量降低,因而亲核作用减弱, K 值减小。尽管苯硫酚的亲核能力较强,但由于其空间位阻较大,因而导致预平衡常数 $K_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{SH})} < K_{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}}$,相应的焓变化也较大。

参 考 文 献

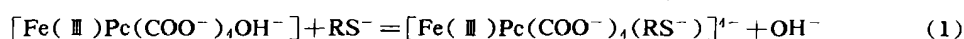
- [1] Shirai, H.; Higaki, S.; Hanabusa, K. et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, **22**, 1309.
- [2] Brouwer, W. M.; Piet, P.; German, A. L. *J. Mol. Catal.*, **1985**, **29**, 335.
- [3] Anderson, G. P. et al. *U. S. Patent*, **1976**, **980582**.
- [4] Shirai, H.; Maruyama, A.; Kobayashi, K. et al. *Makromol. Chem.*, **1980**, **181**, 575.
- [5] 张祥麟、康 衡,配位化学,长沙:中南工业大学出版社,1986,第 234 页.
- [6] Shirai, H.; Maruyama, A.; Takano, J. *Makromol. Chem.*, **1980**, **181**, 565.
- [7] Meng, Q. J.; Gerard, A. T.; Edwards, J. O. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 2269.

AXIAL COORDINATION REACTIONS OF 2,9,16,23-TETRACARBOXYPHTHALOCYNEIRON(Ⅲ) HYDROXIDE WITH THIOLS

Zhou Yi Zhang Zhihui Zhu Zhiang* Feng Haixia Ruan Wenjuan Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The thermodynamic and kinetic properties were studied for the axial coordination reaction (1) of 2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyneiron(Ⅲ) with thiols in potassium hydroxide solution



The equilibrium constant (β_n) and coordination number of reaction (1) were measured by spectrophotometry. The standard molar enthalpy ($\Delta_r H_m^\circ$) and standard molar entropy ($\Delta_r S_m^\circ$) of the reaction (1) were calculated.

Kinetics of the reaction (1) was studied by means of stopped-flow method. The reasonable mechanism of the reaction was postulated, and the pre-equilibrium constant and rate constant were obtained. The standard molar enthalpy and standard molar entropy of the pre-equilibrium step and the activation parameters of the rate controlling step were calculated.

Keywords: 2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyneiron(Ⅲ) hydroxide thiols
thermodynamics and kinetics of axial coordinational reaction stopped-flow method
spectrophotometer