0614.812

Vol. 15, No. 6 Nov. , 1999

2,9,16,23-**四羧基酞菁钴(Ⅱ)与硫醇、**

硫酚配位反应的热力学研究

(1628、8) 四海霞 朱志昂" 阮文娟 王传忠 严诗楷 刘钦宣 陈荣悌 (南开大学化学系,天津 300071)

我们研究了 2,9,16,23-四羧基酞菁钴(I)与硫醇(2-巯基乙醇)、硫酚(苯硫酚)轴向配位反应 的热力学性质、发现了配位过程中中心离子钴由二价变为一价的现象。用紫外-可见分光光度法和 Miller-Dorough 数据处理方法,确定了体系的配位数和平衡常数;利用温度系数法求得了体系的 4,H^Q, 4,S^Q。探讨了温度对反应的影响。 **长上 台 云**

	V.¥	V V			
	关键词:	2,9,16,23 四羧基酞菁钴(I)	硫醇	硫酚	热力学
配位反应	分类号:	0614. 24			

过渡金属能够呈现不同的氧化态,因而它容易参加氧化-还原反应。生物体几乎完全靠过 渡金属配合物来进行电子转移反应。维生素 B₁₂辅酶是天然存在的最复杂的配位化合物之一, 已知多种需要 B₁₂辅酶的酶,或其亚基含有若干半胱氨酸巯基,或在巯基存在下才显示其活 性¹¹。我们以钴(1)酞菁为 B₁₂的模型化合物,用热力学方法研究了它与硫醇、硫酚配位的反 应,发现了配位中心钻离子化合价变化的现象。我们希望这一结果能够对以钻离子为配位中心 的 B₁₂辅酶等的功能研究提供有益的启示。同时由于钴(1)酞菁被用作硫醇氧化的催化剂^[2]、 这一结果也为探讨催化机理提供了证据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

2,9,16,23-四羧基钴(I)酞菁 Co(I)Pc 按文献^[3,4]合成,提纯后通过元素分析及红外、紫 外光谱鉴定。CoC₃₆H₁₆N₈O₈、4H₂O 元素分析(%)结果如下(理论值):C:52.40(52.76),H:2. 32(2.70),N:14.27(13.67)。

1.2 实验仪器

日本 Shimadzu UV-240 紫外-可见分光光度计,1 cm×1 cm 具塞石英比色皿、Shimadzu TB-85 恒温槽;FELLOW PHS-10A 型数字酸度/离子计;北京 GT2A 精密分析天平。

1.3 实验方法

溶液采用称量法配制。Co(I)Pc 与 2-巯基乙醇的配位反应,溶液用 0.1 mol・dm⁻³ NaOH

+通讯联系人。

收稿日期:1998-12-22。 收修改稿日期:1999-03-22。

国家自然科学基金(No. 29871018)、天津市自然科学基金(No. 953602811)资助项目。

第一作者、冯海霞、女、28岁,现在哈尔滨民航检测中心工作。研究方向、金属酞菁的热力学、动力学及催化。

和 Britton-Robinso^[5]广泛缓冲溶液配制,离子强度用 KNOs 控制;Co(1)Pc 与苯硫酚的配位反应,溶剂二甲基亚砜(DMSO)采用文献方法提纯^[6]。两种溶液钴酞菁浓度均为 1.5×10⁻⁵ mol · dm⁻³,配体浓度过量 100 倍以上。温度波动控制在±0.1℃以内,pH 波动控制在±0.1以内,典型的钴酞菁与巯基乙醇及与苯硫酚配位的吸光度随浓度变化的吸收光谱见图 1 和图 2。

1.4 平衡常数的计算方法

金属酞菁(MPc)与配体(L)的轴向配位反应的反应式可简单表示为如下形式:

$$MPc + nL \Longrightarrow MPcL_{a} \qquad K_{a}^{\mathfrak{S}} \tag{1}$$

分光光度法测定反应的平衡常数,有:

$$\ln K_{\star}^{\Theta} + n \ln \left(C_{\rm L} / C^{\Theta} \right) = \ln \left[\left(A_{\bullet} - A_{\theta} \right) / \left(A_{\infty} - A_{\bullet} \right) \right]$$
⁽²⁾

利用 $\ln[(A_n - A_0)/(A_\infty - A_n)]$ 对 $\ln(C_L/C^{\Theta})$ 作线性回归,便可求出轴向配位数 n 和平衡常数 K^{Θ} 。本实验配体无吸收, A,只需由溶剂作参比测得; A_∞ 则采用加入大大过量的配体,直至再加入配体时,反应体系的吸光度基本不再改变为止,认为此时体系的吸光度近似等于完全反应时体系的吸光度。当反应处于平衡状态时,体系中始终存在着未配位的金属酞菁,因此测量金属酞 菁完全反应时的吸光度 A_∞ ,往往带有较大误差。所以,测定了 n 值以后,可以采用 Miller-Dorough 方法^[7],来计算平衡常数 K^{Θ} ,以避免测量 A_∞ 时所带来的误差:

$$A_0/[(A_{\bullet}-A_{\perp})-A_0] = E/[K_{\bullet} \in (C_{\perp}/C_0)^n] + E$$
 (3)
根据(3)式以 $A_0/[(A_{\bullet}-A_{\perp})-A_0]$ 对(C_{\perp}/C_0)"线性回归,由直线的斜率和截距、即可求得平衡常
数 K^{Θ} 。

体系的热力学函数 4.H_m^{\eff}和 4.S_m^{\eff}是通过温度系数法获得。根据 Van't Hoff 方程,

$$\ln K_{\rm s}^{\Theta} = -\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\Theta} / (RT) + \Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\Theta} / R \tag{4}$$

以 ln KP 对 1/T 作图,通过线性回归,可求得体系的焓变和熵变。

2 结果与讨论

2.1 配位数

实验测得不同 C_1 下的 A_0 、 A_* 、 A_{∞} ,根据(2)式线性回归,所得配位数 n 列于表 1、2 中。结果 表明,钻酞菁与巯基乙醇、苯硫酚配位的配位数均为 1。

— 表 1 不同温度下钴酞菁与巯基乙醇配位的配位数

Table 1 Coordination Number of Axial Coordination Reaction of Co(I) Pc

with 2-mercaptonol in Aqueous at Different Temperature

$[Co(I)Pc] = 1.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot dm^{-3}, pH = 13.0, l = 0.1 \text{ mol} \cdot dm^{-3}, \lambda = 464 \text{ nm}$									
	300. 2K	305. 2K	310. 2K	315. 2K					
ň	0. 87	1.05	0. 95	0. 99					
,	0. 993	0. 993	0. 985	0. 990					

r is correlation coefficient

T	able 2 Coordination Num	aber of Axial Coordinat	tion Reaction of Co(1) Pc
	with Thiophen	ol in DMSO at Differer	tt Temperature	
	[Co(1)Pc] = 1.50	$\times 10^{-5}$ mol • dm ⁻³ , T	= 315. 2 K. DMSO	
λ.	712. 6 nm	672.6 החת	609 nm	487.3 nm
n	1.09	1.06	1.01	1.06
<i>т</i>	0. 994	0. 990	0. 992	0.990

表 2 不同波长下钴酞菁与苯硫酚配位的配位数

2.2 配位形式

我们认为钴酞菁与硫醇、硫酚配位后,中心离子钴的价态发生变化,即由 Co(1) 变为 Co (1),

$$C_{0}(I)Pc+RS^{-}=RSC_{0}(I)Pc \qquad K_{\bullet}^{\Theta}$$
(5)

由图 1、图 2 可知,配位后 460~480 nm 处有明显的新吸收带出现。它与 Co(I)Pc 原有的 吸收带完全不同,也不同于钴卟啉与咪唑类配位的光谱变化^(*)。后者发生谱带的红移是由于配 位后对称性能级改变而导致能级分裂和能级差减少造成的。钴酞菁与硫酚配位后,对称性也下降,因此也出现谱带红移(672 nm 处的谱带移至 720 nm 处)。此外,460~480 nm 处产生一新的 吸收带。H. Shirai 等^[*]在对钴酞菁催化巯基乙醇氧化反应动力学研究中,通过紫外可见吸收光 谱及 ESR 光谱的研究,对 460~490 nm 处的宽谱带进行了归属,确认此吸收谱带是由 Co(I) 而产生的。还有人在研究四磺酸基钴酞菁与半胱氨酸配位的反应时发现,中心离子钴的价态发 生变化,由正二价还原为正一价^[10]我们得到的钴酞菁与巯基乙醇配位后的吸收光谱,与他们 的结果极为接近。为验证轴配产物中的中心离子钴由二价变为一价,我们作了以下实验工作,





Fig. 2 Spectral change of axial coordination of Co(I) Pc with thiophenol in DMSO

(1) 向钴酞菁的 NaOH 水溶液中加入硼氢化钠、记录吸收光谱、在 460~480 nm 处产生新 的吸收谱带,630、670 nm 处的吸收峰下降,如图 3(a)中的曲线 2、这与钴酞菁与巯基乙醇配位

后的情况相同。向钴酞菁被硼氢化钠还原的体系中加入巯基乙醇,生成的新峰升高。若向钴酞 菁与巯基乙醇配位达到平衡后的体系(图 3(b)中的曲线 2)中加入硼氢化钠,生成的新峰亦升 高(图 3(b)中的曲线 3)。在这两种情况中,峰的位置相同,仅仅是峰的高低发生变化。

向钴酞菁被硼氢化钠还原的体系(图 3(a)中的曲线 2)中通入氧气,体系的吸收光谱逐渐 恢复到钴酞菁原来的状态(图 3(a)中的曲线 3);向钴酞菁与巯基乙醇配位达到平衡的体系中 通入氧气,亦得到相同的结果。如图 3(b),吸收曲线经 4 至 5 逐渐恢复至钴酞菁原有的形状。

由以上实验结果可以判定,在钴酞菁与硼氢化钠构成的体系中,硼氢化钠无疑将钴酞菁中 心二价钴离子 Co(I)还原为一价钴离子 Co(I),而氧的通入又将 Co(I)氧化为 Co(I)。在钴 酞菁与巯基乙醇构成的体系中也出现了 Co(I)的吸收峰,说明巯基乙醇在与钴酞菁配位的同 时,将中心离子 Co(I)还原为 Co(I)。氧气的通入使 Co(I)又被氧化为 Co(I),同时,配位反 应被破坏,光谱显示为钴酞菁本身的紫外可见吸收光谱。



图 3 0.1 mol・dm ^{- 3} NaOH 水溶液中钴酞菁光谱变化

Fig. 3 Spectral change of Co([)Pc in 0.1 mol • dm⁻³ NaOH aqueous

(2) 向钴酞菁的 DMSO 溶液中加入苯硫酚后,体系的紫外-可见吸收光谱随时间发生变化,如图 4(a):曲线 1 为 Co(1)Pc 的 DMSO 溶液;2 为加入 500 倍苯硫酚后,立即记录所得;3 为平衡前记录,4 为体系达到平衡时记录。由图可知曲线 2 与曲线 4 明显不同,应代表不同的物种。曲线 4 与前面提及的图 3(a)中曲线 2 类似。因此我们推测图 4(a)中曲线 2 至曲线 4 的变化可能是由于先配位后变价造成的。

向钴酞菁的 DMSO 溶液中加入固体硼氢化钠,如图 4(b)曲线 2。在 711 nm、475 nm、435 nm 处产生新峰,其中 435 nm 为肩峰;在 667 nm、609 nm 处的峰下降。这两个新峰及肩峰的峰位置同钴酞菁与苯硫酚配位后产生的新峰十分接近。

向钴酞菁的 DMSO 溶液中加入苯硫酚达平衡后(图 5 曲线 2),再加入固体硼氢化钠,如图 5 曲线 3,487.3 nm 和 712.6 nm 两处的峰都升高,只是 487.3 nm 处的峰发生小的蓝移,移至 475 nm。而 435 nm 附近始终有肩峰。加入硼氢化钠前后,吸收光谱的形状没有发生变化。

以上实验同样可以说明钴酞菁与苯硫酚配位后,二价钴确实还原为一价钴。

维普资讯 http://www.cqvip.com



分别向 1.5×10⁻⁵ mol·dm⁻³钴酞菁 DMSO 溶液、苯硫酚浓溶液中通氢气 20 分钟,以充分 除氧,然后再取相当于 500 倍钴酞菁浓度的苯硫酚与其混合,并立即记录。如图 6。经曲线 2 达 3,快速达到平衡。4 为通 O₂ 后记录,5 为体系达到新的平衡。5 和 3 相比仅峰高不同,可认为是 同物,因此轴配物不含氧。



 1_2 Co(1)Pc = 2_3 thisphenol+Co(1)Pc

 3_{2} Co(1)Pc+thiophenol+NaBH₄

图 5 钴酞菁 DMSO 溶液中加入苯硫酚、NaBH, 后 的吸收光谱变化

Fig. 5 Spectral change which occur on the addition thiophenol and NaBH, to the system of Co(1) Pc in DMSO



- 1, Co(1)Pc 2, Co(1)Pc+thiophenol
- $\mathbf{3}_1$ addition \mathbf{O}_2 in $\mathbf{2} = \mathbf{4}_3$ addition \mathbf{O}_2 in $\mathbf{3}_2$
- 5_3 addition enough O_2 in 4
- 图 6 钴酞菁配位后体系通 O2 光谱变化
- Fig. 6 Spectral change which occur on the addition O₂ to coordination system of Co(I)Pc in DMSO

咪唑类配体与卟啉配位,配体提供 N 原子参与配位;硫醇、硫酚与钴酞菁配位,配体提供 S 原子参与配位。S 原子和 N 原子相比,S 原子半径大,原子核对核外电子的吸引力相对较弱,给 出电子的能力较强;配位原子为 N 时,配体对中心离子的作用以 o 作用为主;配位原子为 S 时,配体容易与中心离子形成反馈 π 键。在我们研究的反应中,RS⁻离子在反应中起到电子给 予体的作用,因而影响中心离子钴的价态。这一影响对于讨论酞菁作为电子转移试剂及所谓的 第五配体的作用提供了新的证据。

2.3 热力学参数

2,9,16,23-四羧基酞菁钴(I)与巯基乙醇、苯硫酚配位的热力学参数列在表 3、表 4 中。

表 3 钴酞菁与巯基乙醇配位反应的热力学参数

Table 3	Thermodynamic	Parameter	for	Axial	Coordiantion	Reaction	ot
---------	---------------	-----------	-----	-------	--------------	----------	----

	Co(])Pc	with	2-1	nercapto	ethnol	iп	Aqu	eous		
- / / XD-7-	- 1	<i>.</i> 0 •	~ 10	-5		dan 3	-4-1	2	a 1	- 0	1 1	

	300.2K	305.2K	31 0. 2K	315. 2 K
A₽/(dm³ • mol)	662	772	906	1040
7	0.995	0.992	0. 993	0. 994
$d_i H_{\rm fil}^{2i}/(kJ \cdot {\rm mol}^{-1})$		23	. 83	
J ₄ 8ਊ/(J • mol ^{−1} • K ^{−1})		13	3. 4	
*		0, 9	995	

r is correlation coefficient

表 4 不同检测波长下钴酞菁与苯硫酚配位的热力学参数
Table 4 Thermodynamic Parameter for Axial Coordiantion Reaction of
Co(I)Pc with Thiophenol in DMSO at Different Wavelength

		K⊖/(dm³	• mol ¹)		., <i>H</i> ਊ		
λ -	300. 2K	305. 2K	310.2K	315. 2K	/(kJ • mol~1)	/(J•mol ⁻¹ •K ⁻¹)	7
712.6 mm	230	284	432	570	49. 4	209	0.992
672.6 nm	236	294	449	585	49. 4	209	0.992
487.3 nm	254	320	438	602	45.6	198	0.996

由表 3、表 4 可知;配位反应的焓变、熵变都为正值。配位反应的焓变与配位后中心离子电 子构型的改变有关。Co(1)外层电子为 d'构型,Co(1)为 d'电子构型,前者有较大的配体场稳 定化能,因此电子构型的改变需要吸收能量,焓变为正。配位反应熵变的多少取决于配合物的 溶剂化熵与反应物溶剂化熵之差。它可以衡量配体置换溶剂分子的程度。它与配体同金属离 子间相互作用的大小等有关。在我们研究的反应中,配位后价态改变,说明配体与金属离子相 互作用很大,金属离子轴向溶剂层破坏程度大,配合物的运动自由度较大,因而熵变大于零。由 于反应的焓变为正值。因此推动反应前进的自由能的负值主要来自熵变。

2.4 記体的影响

钴酞菁与巯基乙醇配位反应的熵效应、焓效应都小于与苯硫酚配位的熵、焓效应。这可以 从配体的碱性和结构因素解释。配体的碱性可以衡量其结合质子的能力,即亲核能力。配体的 碱性愈强,它的亲核能力也愈强。巯基乙醇的 pKa=9.88,苯硫酚的 pKa=6.50^[11],因此前者更 容易进行配位反应。蒋明谦等人在分子结构的基础上,找到了一种简单一致的方法。用这种方 法可以计算在非共轭体系中任何σ键上的极性和任何基团的诱导效应数值^[13]。蒋明谦等人的 诱导效应指数,用/表示。/>0,表示该基团具有吸电子性;/<0,表示该基团具有给电子性。 ~CH₂CH₂OH基团的/=1.53×10⁻³,苯基的/=46.10×10⁻³。苯基的吸电子性远大于羟乙基的 吸电子性。给电子性对配位反应是有利的,所以苯硫酚与钴酞菁配位时要吸收更多的热量。另 外,从空间位阻来看,苯硫酚体积较大,不利于反应进行,因而配合物的稳定常数在相同温度时 较钴酞菁与巯基乙醇配合物的稳定常数小。

参考文献

- [I] Ochiai E. I. translated by LUO Jix-Xin(罗锦新), ZHANG Nai-Zheng(张乃正) Businergame Chemistry An Introduction (生物元机化学导论), Beijing: Chemical Industry Press, 1987, p315.
- [2] Fisher H., Schulz-Ekloff G., Buck T. et al Erdoel Erdgas Kohle, 1994, 110, 128.
- [3] Shirai H., Maruyama A., Kobdyashi K. et al Makromol. Chem., 1980, 181, 575.
- [4] Shirai H., Yagi S., Suzuki A. et al Makromol. Chem., 1977, 178, 1889.
- [5] Department of Chemistry in Hangzhou University(杭州大学化学系) Handbook of Analytic Chemistry (Vol. 1)(分析 化学手册(第二分册), Beijing, Chemical Industry Press, 1982.
- [6] Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R. translated by SHI Yu(时 兩) Perafacation of Laboratory Chemicals, 2nd Edition (实验室化学药品的提纯方法,第二版),Beijing: Chemical Industry Press, 1987, 87.
- [7] Miller J. R., Dorough C. D., J. Am. Chem. Soc., 1052, 74, 3977.
- [8] SHAO Ying(邵 迎), ZHU Zhi-Ang(朱志昂) et al Gaodeng Xuernao Huanne Xuebao (Chem. J. Chim. Unav.) 1997, 18(10), 1571.
- [9] Shirai H., Tsuiki H., Masuda E. et al J. Phys. Chem., 1001, 95, 417.
- [10] яцимирский А. к., Коляк Е. И., Ерохин А. С., Кинетикан Каталив, 1988, 29(2), 352.
- [11]Dean J. A. translated by SHANG Jiu-Fang(尚久方), CAO Shi-Jie(操时杰) et al Lange's Handbood of Chemistry, Thirteeth Edition(兰氏化学手册,第十三版), Beijing, Science Press, 1991.
- [12]LIANG Shi-Yi(梁世懿), CHENG Ben-Cheng(成本诚) Advance Organic Chemistry: Structure, Reaction and Synthetize (高等有机化学结构、反应、合成), Beijing: Advanced Education House, 1993, p95.

THERMODYNAMIC STUDIES ON THE AXIAL COORDINATION REACTION OF Co-2,9,16,23-TETRACABOXYPHTHALOCYANINE WITH 2-MERCAPTOETHANOL AND THIOPHENOL

FENG Hai-Xia ZHU Zhi-Ang RUAN Wen-Juan WANG Chuan-Zhong YAN Shi-Kai LIU Qin-Xuan CHEN Rong-Ti (Department of Chemistry, Nanka University, Tianjia 300071)

The thermodynamics of axial coordination reaction of Co (1)-2, 9, 16, 23- tetracaboxyphthalocyanine with 2-mercaptoethanol in aqueous and with thiophenol in DMSO were studied. It was found that the centre metal ion Co(1) was reduced to Co(1). Coordination number and equilibrium constants of axial coordination reaction were measured by visible spectra techniques and the method of Miller-Dorough. The changes of standard molar enthalpies $A_{i}H_{m}^{\Theta}$ and standard molar entropies $A_{i}S_{m}^{\Theta}$ of reaction were obtained from the plots of $\ln K_{i}^{\Theta}$ vs 1/T. The influence of temperature was discussed.

Keywords: Co(1)-phthalocyanine thiol axial coordination reaction thermodynamic