

研究简报

脉冲光声量热法测量 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 的 Co–C 键离解能

张飞飞¹ 李 刚² 尹宏峰² 陈慧兰² 张淑仪^{1,*}

(¹ 近代声学国家重点实验室, 南京大学声学研究所, 南京 210093)

(² 配位化学国家重点实验室, 南京大学化学系, 南京 210093)

关键词: 光声量热法 辅酶 B₁₂ 模型化合物 键离解能

分类号: O614.81 O641.13

时间可分辨的脉冲光声量热法 (Time resolved pulsed photoacoustic calorimetry, PAC) 是一种能在纳秒至微秒的时间尺度内研究由激光诱导的光化学和光生物学反应的有效方法^[1~5]。我们利用光声量热检测系统测量了席夫碱类型的辅酶 B₁₂ 模型化合物 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 的 Co–C 键离解能, 得到了有意义的结果。

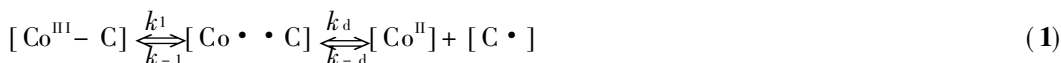
1 实 验

实验中激发源为波长 355nm 的脉冲激光 (脉冲宽度 8ns, 重复频率 10Hz), 采用的量热参比为二茂铁 (Ferrocene) 甲醇溶液, 它在 355nm 处的吸光度与样品一致, 且能在极短的时间 (~1ns) 内将吸收的光能全部转化为热能释放出来。样品和参比交替测量, 并保持同样的实验条件, 其光声信号经过中心频率约为 1.5MHz 的 PZT 换能器接收后, 经前置放大而传送至计算机, 并进行数据处理。

化合物的合成参照过去的工作^[6], 溶液的吸光度为 0.20 ± 0.02 。

2 结果和讨论

辅酶 B₁₂ 是具有生物活性的天然有机金属化合物, 在生物体内的多种分子内重排反应及核苷酸还原反应中起重要作用, 其 Co–C 键均裂是酶催化反应的关键步骤, 因而测定 Co–C 键离解能及研究其影响因素具有重要的意义。烷基钴席夫碱类化合物是一类重要的辅酶 B₁₂ 模型物, 已得到了广泛研究, 但是尚缺乏 Co–C 键离解能的定量数据。本工作合成了 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$, 由于该化合物存在苯环配体及 σ 类型 Co–C 键, 因此受激光辐射后, 其 Co–C 键将均裂而产生一个 Co(II) 化合物和烷基自由基^[7],



收稿日期: 1999-09-13。收修改稿日期: 1999-10-18。

国家自然科学基金资助项目 (No. 19774013 和 29823001)。

* 通讯联系人。

第一作者: 张飞飞, 男, 21 岁, 硕士; 研究方向: 声学。

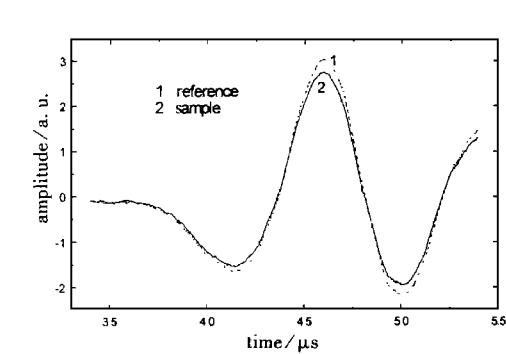


图 1 样品和参比的光声波形

Fig. 1 Photoacoustic waveforms of reference and sample

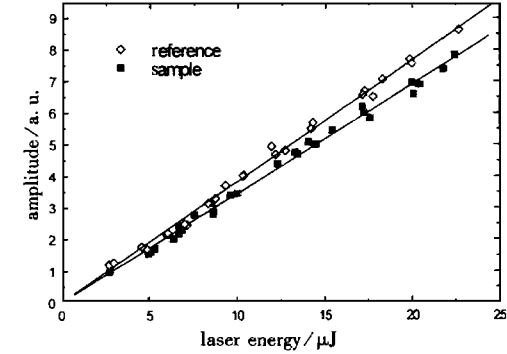


图 2 信号幅度与激光能量关系

Fig. 2 Plot of amplitudes with varied laser energies

光声量热实验通过测量光诱导化学反应所释放的热量, 可获得该光化学过程的动力学和热力学信息。对于本实验所研究的 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 体系是在甲醇溶液中进行, 由于反应体积变化项影响较小, 因而样品与参比信号振幅之比即为样品的热转换系数 α_{th} ^[8]。因此, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 的 Co- C 键断裂的反应焓变(即键离解能) ΔH_{R} 为:

$$\Delta H_{\text{R}} = (1 - \alpha_{\text{th}}) \cdot E_{\text{hv}} / \Phi$$

(2)

其中 E_{hv} 为摩尔光子能量, $E_{\text{hv}} = 337.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Φ 为量子产率。实验中样品与参比在同一能量下的光声信号以及光声信号振幅与光能的线性关系如图 1 和图 2 所示, 两条直线斜率之比即为 α_{th} , 已有的研究得到 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 的光解量子产率为 0.29^[7], 从实验中得到 $\alpha_{\text{th}} = 0.90 \pm 0.01$ 。因此, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 的 Co- C 键离解能为:

$$\Delta H_{\text{R}} = 116 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3)

该值与传统的热分解动力学方法所测得的 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ 的 Co- C 键均裂反应活化焓 $116.2 \pm 2.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[9] 十分接近, 这说明利用光声量热法测量光化学反应的焓变是可靠的, 同时它还具有无需高温、操作简便等传统方法所不具备的优点。利用光声量热法测量其它烷基金属配合物的 Co- C 键离解能的工作正在进行之中。

参 考 文 献

[1] Peters K. S., Snyder G. J. *Science*, **1988**, **241**, 1053.

[2] Churio M. S., Angermund K. P., Braslavsky S. E. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 1776.

[3] LI Gang (李 刚), CHEN Huīlan (陈慧兰), ZHANG ShūYi (张淑仪) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(2), 133.

[4] Fu S. W., Zhang S. Y., Li G. et al *Spectroscopy. Lett.*, **1997**, **30**, 1395.

[5] Luo L. B., Li G., Chen H. L., Fu S. W., Zhang S. Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2103.

[6] CHEN Huīlan (陈慧兰), CHEN GuānJīng (陈冠菁) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1991**, **17**(4), 373.

[7] Blaauw R., Kingma I. E., et al *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **269**, 203.

[8] FU ShaorWei (傅少伟), LUO LaiBin (罗来斌) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Phys. Chem.)*, **1997**, **13**, 193.

[9] Wolowiec S., Balt S., De Bolster M. W. G. *Inorg. Chem. Acta*, **1991**, **181**, 131.

Determination of Co–C Bond Dissociation Energy for $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$ Using Photoacoustic Calorimetry

ZHANG Fei-Fei¹ LI Gang² YIN Hong-Feng² CHEN Hu-Lan² ZHANG Shu-Yi¹

(¹ State Key Lab of Modern Acoustics and Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² State Key Lab of Coordination Chemistry and Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

By using photoacoustic calorimetry, a photoacoustic measurement system is applied to determine the Co–C bond dissociation energy of $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{Salen})\text{H}_2\text{O}$, which is $116 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. This value is in agreement with the activation enthalpy of the Co–C bond homolytic cleavage reaction that obtained by the kinetic method.

Keywords: photoacoustic calorimetry model compounds of coenzyme B₁₂
bond dissociation energy