

金属离子与卟啉的嵌入反应动力学研究 VIII

meso-四对羟基苯卟啉与铜 II 在 DMF 中的配位反应

魏祖期 王运宏* 任建国* 秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

在 $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、离子强度 $0.1 (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4)$ 条件下, 研究了在 N, N' -二甲基甲酰胺溶液中 *meso*-四对羟基苯卟啉与 Cu II 的配位反应动力学。根据在此体系中 CuCl_2 的缔合状态, 溶液氢离子浓度对反应速率的影响, 得到铜 II 卟啉生成反应的动力学方程, 测量了该反应的活化参量。结果表明反应遵循缔合-离解机理, 活性中间体的离解是反应的决速步骤。

关键词: *meso*-四对羟基苯卟啉 嵌入反应动力学 铜 II 卟啉的生成反应

分类号: O614.212 O626.13 O643.12

我们对本课题的前期研究, 主要是集中于探讨水溶液中不同介质环境影响下金属离子与卟啉的嵌入反应动力学与机理^[1], 本工作报道在 N, N' -二甲基甲酰胺(DMF) 溶液中 Cu II 离子与氯离子的缔合常数的测定, Cu II 与 *meso*-四对羟基苯卟啉(简记为 $\text{T}_{\text{P-OH}}\text{PP}$) 形成配合物的生成反应速率与介质环境的关系以及该反应的活化参量, 由此拟合出该反应的动力学方程及其反应机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。PHS-3 型数字酸度计(武汉电工仪表厂)。CS-501 型恒温水槽(重庆实验设备厂)。

meso-四对羟基苯卟啉($\text{T}_{\text{P-OH}}\text{PP}$) 按文献^[2] 制备提纯。DMF(分析纯) 新蒸并用 5A 分子筛干燥。其余试剂均为分析纯。

1.2 动力学测量

在 DMF 溶剂中 $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 (\text{NaClO}_4)$, 自由卟啉初始浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CuCl_2 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的假一级条件下, 用分光光度法进行动力学测量。

测定了痕量水对 DMF 中金属卟啉生成速率的影响, 发现当水含量小于 $0.180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下表观速率常数测定结果的误差小于 2%。

反应体系的酸度用发烟硝酸调节。用酸度计测量一系列固定离子强度且已知氢离子分析浓度的 DMF 溶液的 pH 值, 据此拟合出在 DMF 溶液中的 $[\text{H}^+] \propto \text{pH}$ 值标准曲线, 用于将后

收稿日期: 1999-10-15。

国家自然科学基金(No. 29871024) 及湖北省自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

** 现在武汉地质大学应用化学系工作。

第一作者: 魏祖期, 男, 40 岁; 研究方向: 无机化学。

续实验中测定的 DMF 溶液的 pH 值换算为氢离子分析浓度 $[H^+]$ 。

2 结果与讨论

2.1 在 DMF 溶液中 Cu^{II} 离子的存在状态

在 DMF 溶液中, Cu^{II} 与 Cl⁻ 有显著的缔合, 其物种的特定吸收光谱由图 1 所示。当向 Cu(ClO₄)₂ 的 DMF 溶液中加入 NaCl 时, 在 370nm 处有新的吸收峰出现, 267nm 处 Cu^{II} 的吸收峰降低。随着 Cl⁻ 的加入量增多此两个吸收峰均逐渐下降, 当 $[Cl^-]/[Cu^{II}] = 2$ 时它们达到最小值。继续增大氯离子浓度, 在 300nm 和 440nm 处出现新的吸收峰且不断上涨, 直到 $[Cl^-]/[Cu^{II}] = 4$ 以后它们不再有大的变化。经测定, 440nm 处吸收峰的上涨时 370nm 处的吸光度值随之减小且线性相关, 故选定 370nm 波长处测定缔合体系的吸光度。

应用对应溶液法^[3]在固定离子强度下 (NaClO₄, 0.02mol·L⁻¹), 按 $[Cl^-]/[Cu^{II}]$ 不同比例配制系列溶液, 室温下静置 2 天达到平衡。[Cu^{II}] 为 3.50×10^{-4} (C' mol·L⁻¹) 和 1.75×10^{-4} (C'' mol·L⁻¹) 的系列溶液分别用 0.5cm 和 1cm 比色池测量吸光度。测量结果绘于图 2。

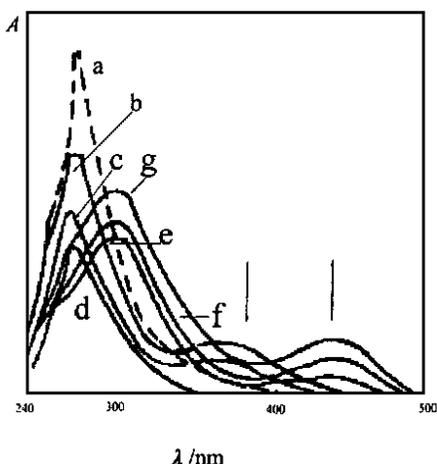


图 1 在 DMF 溶液中 Cl⁻ 离子浓度对 Cu(ClO₄)₂ 吸收光谱的影响

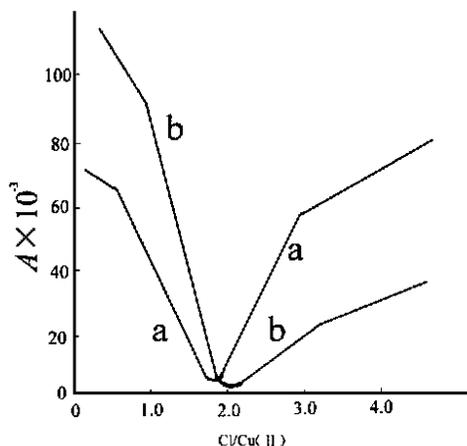


图 2 在 DMF 溶液中 Cu(II)-Cl⁻ 体系在 370nm 处的吸光度与浓度比 $[Cl^-]/[Cu(II)]$ 的关系

Fig. 1 Effect of chloride ion on the spectrum of Cu(ClO₄)₂ in DMF

Fig. 2 Absorption at 370nm of Cu(II)-Cl⁻ system in DMF vs $[Cl^-]/[Cu(II)]$ ratio

$[Cu(ClO_4)_2] = 3.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

a for $[Cl^-]/[Cu^{II}] = 0.0$

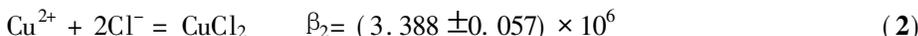
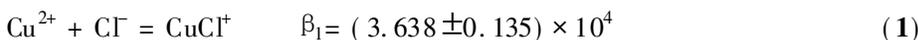
b, c, d for one ≤ 2

e, f, g for one ≥ 4

a: $[Cu(II)] = 3.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.5cm cell

b: $[Cu(II)] = 1.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1cm cell

用自编程序^[4]在微机上处理上述不同 $[Cl^-]/[Cu^{II}]$ 的体系, 表明缔合物以 CuCl⁺ 及 CuCl₂ 占优势, 计算得到 β_1, β_2 值:



用 β_1, β_2 进而以迭代法计算实验中 CuCl₂ 总浓度 $[CuCl_2]_T$ 条件下, Cu²⁺、CuCl⁺ 和 CuCl₂ 的分布系数 δ (表 1), 又表明 CuCl⁺ 占绝对优势。

2.2 铜 II 卟啉形成反应的表现速率常数 k_{obs}

由自由碱卟啉和铜 II 卟啉配合物在 DMF 中的电子吸收光谱(图 3)可见, 当向自由碱卟

表 1 在 DMF 溶液中 Cu(II) 的分布系数
Table 1 Distribution Coefficient of Cu(II) in DMF

[CuCl ₂] _T / (10 ⁻³ mol · L ⁻¹)	1. 258	1. 723	2. 192	2. 695	3. 211	3. 758
δ(Cu ²⁺)	0. 0218	0. 0151	0. 0124	0. 00977	0. 00844	0. 00712
δ(CuCl ⁺)	0. 886	0. 860	0. 841	0. 818	0. 796	0. 776
δ(CuCl ₂)	0. 0922	0. 125	0. 146	0. 172	0. 193	0. 214

淋溶液中加入铜盐后, 在 516、556、594、652nm 处的吸收峰不断下降, 在 540、585nm 处逐渐形成新的吸收峰且不断上涨, 在 527、550、575nm 处出现三个等色点, 直至自由碱卟啉的吸收峰消失, 铜 II 卟啉的吸收带 (b) 形成。根据 Guggenheim 方法^[5], 选择 540nm 测定铜 II 卟啉的生成速率。令 Cu II 盐浓度大于卟啉浓度 50 倍以上, 由测得的反应动力学曲线, 以 ln(A_{t+τ}-A_t) (τ 为时间间隔) 对 t 进行一元线性回归, 其相关系数均在 0. 99 以上, 表明反应体系对自由卟啉的瞬时平衡总浓度 [P]_T 为一级反应, 直线斜率是 k_{obs}, 速率方程为:

$$d[\text{Cu II P}] / dt = k_{\text{obs}} [P]_{\text{T}} \quad (3)$$

2. 3 k_{obs} 和 CuCl⁺ 浓度的关系

在反应体系的离子强度为 0. 1mol · L⁻¹、pH 值在 2. 4~ 3. 5 条件下, 固定溶液的一系列 pH 值, 改变 CuCl₂ 的分析总浓度, 可测得一系列 k_{obs} 值。由 2. 1 可知, 在 DMF 溶液中 CuCl⁺ 占绝对优势, 以不同 pH 值下的 k_{obs} 对 [CuCl⁺] 作图 (图 4), 均得到极好的直线。用线性最小二乘法进行直线拟合, 各直线的相关系数均在 0. 99 以上, 截距近似为零。因此得到

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}} [\text{CuCl}^+] \quad (4)$$

式中 k_H 为直线斜率。

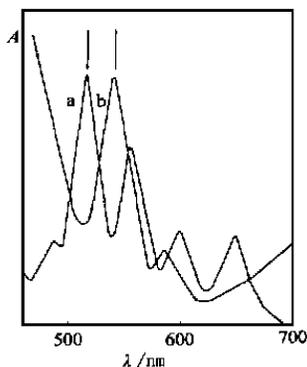


图 3 在 DMF 溶液中 Cu II- TP_{POH}TPP 反应体系的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of Cu II- TP_{POH}TPP reaction system in DMF
a: H₂TP_{POH}TPP
b: Cu II TP_{POH}TPP

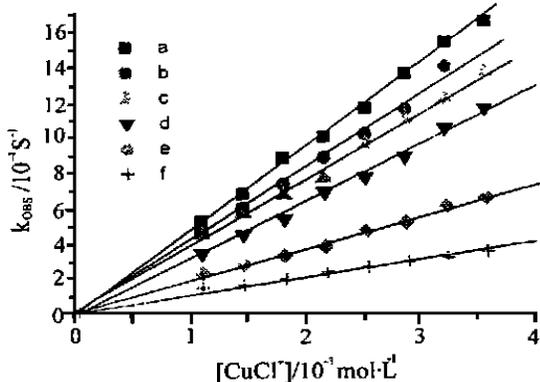


图 4 嵌入反应的表现速率常数 k_{obs} 与 [CuCl⁺] 的关系

Fig. 4 k_{obs} of the incorporation reaction vs [CuCl⁺] at pH: a: 3. 65 b: 3. 45 c: 3. 17 d: 2. 94 e: 2. 65 f: 2. 47

2. 4 k_{obs} 与 H⁺ 离子浓度的关系

从图 4 可见, 不同 pH 值的直线有不同的斜率, 可见 k_H 是 H⁺ 离子浓度的函数。令

$$k_{\text{H}} = (dk_{\text{obs}} / d[\text{CuCl}^+]) = f([\text{H}^+]) \quad (5)$$

参照文献^[6]的处理, 以 1/k_H 对 [H⁺] 作图 (图 5), 得到典型的二次曲线。以 1/k_H 对 [H⁺] 进行

线性最小二乘法二次多项式拟合得:

$$1/k_H = 2.141 + 9.62 \times 10^2 [H^+] + 2.605 \times 10^6 [H^+]^2 \quad (6)$$

整理上式得:

$$k_H = \frac{0.4671}{1.00 + 4.493 \times 10^2 [H^+] + 1.217 \times 10^6 [H^+]^2} \quad (7)$$

2.5 Cu(II)-T_{P-OH}PP 的生成反应的实验动力学方程

合并式(4)至(7)得

$$K_{obs} = \frac{k[CuCl^+]}{1.0 + 4.493 \times 10^2 [H^+] + 1.217 \times 10^6 [H^+]^2} \quad (8)$$

其中, $k=0.4671$ 。恒定氢离子浓度时可得到 k_H , 例如, 当恒定离子强度 $I = 0.1$ ($NaClO_4$) 及恒定 $pH = 3.17$ 时得到 $k_H = 0.3492$ 。

将式(8)代入式(4)和式(3), 得到实验动力学方程

$$\frac{d[Cu(II)P]}{dt} = \frac{k[CuCl^+][P]_T}{1 + 4.493 \times 10^2 [H^+] + 1.217 \times 10^6 [H^+]^2} \quad (9)$$

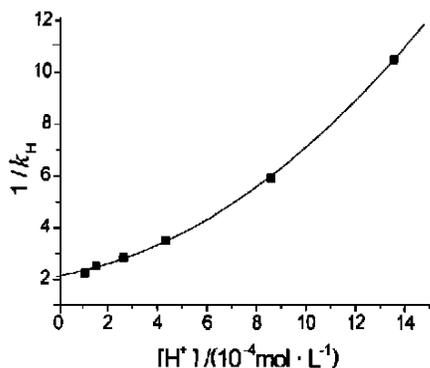


图 5 在 DMF 反应体系中 $1/k_H$ 对 $[H^+]$ 曲线图

Fig. 5 Curve of $1/k_H$ vs. $[H^+]$ reaction system in DMF ionic strength 0.1 ($NaClO_4$)

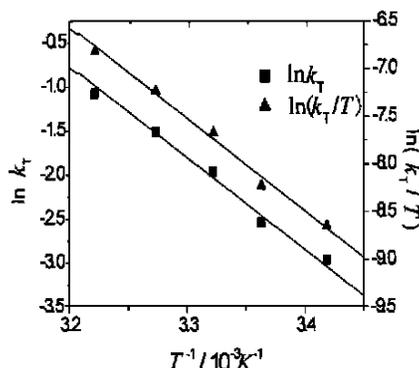


图 6 活化参数的拟合

Fig. 6 Fitting of active parameters

2.6 Cu(II)-T_{P-OH}PP 生成反应的活化参量

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaClO_4$ 作为支持电解质, 溶液 $pH = 3.20$, 在 $24.0 \sim 38.0^\circ\text{C}$ 范围测定 $Cu(II)-T_{P-OH}PP$ 生成反应的 k_{obs} 值, 用最小二乘法拟合各温度条件下 k_{obs} 与 $[CuCl^+]$ 的关系, 得线性方程, 截距近似为零, 相关系数均在 0.997 以上, 其斜率

$$k_T = \left(\frac{\partial k_{obs}}{\partial [CuCl^+]} \right)_{[H^+]} \quad (10)$$

以 $\lg k_T'$ 对 $1/T$ 作图(图 6)得一直线, 用一元线性回归求得斜率为 9.825×10^3 , 相关系数为 0.995, 由此得 $Cu(II)-T_{P-OH}PP$ 生成反应的活化能

$$E_a = 81.68 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

再由 Eyring 关系式^[4]

$$k = (k_B T / h) \exp(\Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT) \quad (11)$$

式中 k_B 为波耳兹曼常数, h 为普朗克常数。式(11)变形为

$$\ln(k/T) = \ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT \quad (12)$$

将 k_T' 代替上式的 k , 以 $\ln(k_T'/T)$ 对 $1/T$ 作图得一直线, 用一元线性回归求得斜率为 -9.670×10^3 , 截距为 30.08, 相关系数为 0.996, 由此得

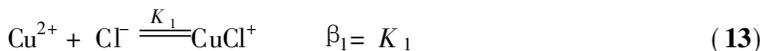
$$\Delta H^\ddagger = 80.39 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 52.55 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\Delta G^\ddagger = 64.20 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

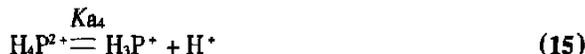
2.7 反应机理和理论动力学方程

在 DMF 中 Cu II 离子与 Cl^- 的络合作用表明



计算表明在 CuCl_2 的 DMF 体系中以 CuCl^+ 占优势且 $[\text{CuCl}^+]$ 与 k_{obs} 线性相关, 可见 CuCl^+ 是 Cu II 卟啉生成反应的活性物质。

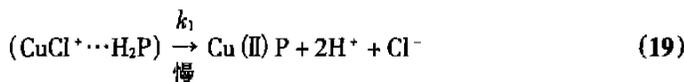
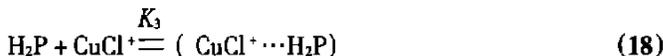
根据 Edwards-Greene-Ross 定则^[5]和式(5), 表明在反应的决速步骤前有一个前期平衡, 假定为



其中, 自由碱卟啉 H_2P 是金属卟啉生成反应的活性组分^[7], 在该体系中其分布系数为

$$\delta_{\text{H}_2\text{P}} = \frac{1}{1 + [\text{H}^+]/K_{a3} + [\text{H}^+]^2/(K_{a3}K_{a4})} \quad (17)$$

然后遵循络合-离解机理



式(19)是决速步骤。活化参量 ΔS^\ddagger 为一不小的正值支持了这一假定, 这与在水溶液中的反应不同^[6]。故

$$d[\text{Cu(II)P}]/dt = k_1[\text{CuCl}^+ \cdots \text{H}_2\text{P}] = k_1 K_3 [\text{H}_2\text{P}][\text{CuCl}^+] \quad (20)$$

再结合式(17), 得到

$$\frac{d[\text{Cu(II)P}]}{dt} = \frac{k_1 K_3 [\text{CuCl}^+]}{1 + [\text{H}^+]/K_{a3} + [\text{H}^+]^2/(K_{a3}K_{a4})} [\text{P}]_T \quad (21)$$

其中, $[\text{P}]_T = [\text{H}_4\text{P}^{2+}] + [\text{H}_3\text{P}^+] + [\text{H}_2\text{P}]$ 。

式(21)与式(9)的实验动力学方程具有相同的形式。比较两者得到: $k = k_1 K_3 = 0.4671$, $1/K_{a3} = 4.493 \times 10^2$, $1/K_{a3} K_{a4} = 1.217 \times 10^6$ 即 $K_{a3} = 2.23 \times 10^{-3}$, $K_{a4} = 3.69 \times 10^{-4}$ 。

综上所述, 在 35.0°C 、离子强度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$ 的 DMF 溶液中 Cu II 与 $\text{TP}_{\text{OH}}\text{PP}$ 生成反应的速率常数 $k = k_1 K_3 = 0.4671$, 自由卟啉 H_4P^{2+} 的离解常数为 $K_{a3} = 2.23 \times 10^{-3}$, $K_{a4} = 3.69 \times 10^{-4}$, 活化能 $E_a = 81.68 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化焓 $\Delta H^\ddagger = 80.39 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化自由能 $\Delta G^\ddagger = 64.20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化熵 $\Delta S^\ddagger = 52.55 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 反应的决速步骤是活化络合物 $[\text{H}_2\text{P} \cdots \text{CuCl}^+]$ 的离解。

参 考 文 献

- [1] PAN Zhi Quan(潘志权), DONG Ping An(董平安), REN Jiar Guo(任建国), Qin Zi Bin(秦子斌) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. of Inorg. Chem.)*, **1994**, **10**(3), 227.
- [2] Little R. G., Anton J. A. et al *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, **12**(2), 343.
- [3] Grabaric B., Piljacl L. et al *Anal. Chem.*, **1973**, **45**, 1922.
- [4] REN Jiar Guo(任建国), ZHANG Yarr Shen(张言慎) *Computing in Corrdination Chemistry(计算配位化学)*, Wuhan: Wuhan University Press, **1992**, p125, p135, p191.
- [5] JIN Jiar Jun(金家骏) *The principle of Rection Kinetics in Liquid Phase(液相反应动力学原理)*, Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1986**, p6, p28.
- [6] CHEN Sheng Yun(陈圣云), REN Jiar Guo(任建国), Qin Zi Bin(秦子斌) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1993**, **51**, 209.
- [7] Dolphin D *The Porphyrins*, Vol. 5, Academic Press: New York, **1978**.

Kinetics Study on the Incorporating Metal Ion into Porphyrin VIII —Formation reaction of Cu II and meso-tetra p hydroxylphenyl porphyrin compound in Dimethylfermamide

WEI Zu Qi WANG Yurr Hong REN Jiar Guo QIN Zi Bin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(National Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Kinetics of the coordination reaction of meso-tetra p hydroxylphenyl porphyrin(abbr. TP-O-HTPP) with Cu II in dimethylformamide(DMF) has been studied under $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ and with ion strength 0.1(NaClO₄). The kinetic equation of the formation reaction of the metalloporphyrin has been obtained as $d[\text{Cu II P}]/dt = k[\text{Cu Cl}^+][\text{P}]/(1.0 + [\text{H}^+]/K_{a_3} + [\text{H}^+]^2/K_{a_3}K_{a_4})$, $k = 0.4671 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{a_3} = 2.226 \times 10^{-3}$, $K_{a_4} = 3.691 \times 10^{-4}$, according to the associated states of CuCl₂ in DMF and the dependence of reaction rate on both $[\text{Cu II Cl}^+]$ and $[\text{H}^+]$. The active parameters of the reaction have been investigated as $E_a = 81.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 80.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 64.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = 52.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The results of the study shows that the reaction follows the mechanism of association-dissociation with its rate-limit step of the dissociation of the activated complex $[\text{Cu Cl}^+ \cdots \text{H}_2\text{P}]$.

Keywords: meso-tetra p hydroxylphenyl porphyrin kinetics of incorporation reaction
formation reaction of copper II porphyrin